

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 533 912**

21 Número de solicitud: 201331318

51 Int. Cl.:

C07D 235/06 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

10.09.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

15.04.2015

Fecha de la concesión:

29.01.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

05.02.2016

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070691

73 Titular/es:

UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓ (100.0%)

Av. de Vicent Sos Baynat, s/n

12006 Castelló de la Plana (Castellón) ES

72 Inventor/es:

PERIS FAJARNÉS, Eduardo;

POYATOS DE LORENZO, Macarena y

GONELL GÓMEZ, Sergio

74 Agente/Representante:

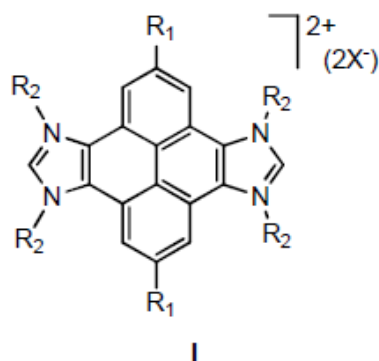
PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **SALES DE PIRENO-BIS-IMIDAZOLIO**

57 Resumen:

Salas de pireno-bis-imidazolio.

Derivados de pireno-bis-imidazolio de fórmula I, donde el significado para los sustituyentes está descrito en la descripción. Estos compuestos se pueden coordinar a un metal resultando útiles como dispositivos electroópticos y biosensores, para la fabricación de celdas solares y como catalizadores altamente efectivos.



ES 2 533 912 B1

SALES DE PIRENO-BIS-IMIDAZOLIO

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a derivados de pireno-bis-imidazolio, su procedimiento de preparación y su uso para la fabricación de dispositivos electroópticos, biosensores, fabricación de celdas solares y fabricación de catalizadores altamente efectivos. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la química, los líquidos iónicos, polímeros organometálicos, catalizadores
10 homogéneos mejorados, catalizadores tipo tándem y redes metalo-orgánicas (MOFs, según las siglas en inglés).

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 En los últimos años ha aumentado considerablemente el interés en el diseño de macromoléculas que sean sensibles a estímulos externos, y que estén unidas por enlaces covalentes. El creciente uso de carbenos N-Heterocíclicos (NHC, en sus siglas en inglés), ha abierto un nuevo campo para la fabricación de este tipo de macromoléculas, en las que se ha propuesto la obtención de polímeros conjugados
20 (CPs)(Neilson, B. M.; et al. *J. Phys. Org. Chem.* 2012, 25, 531) y redes metalo-orgánicas (MOFs) (Oisaki, K.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2010).

Los polímeros conjugados (CPs) que incluyen homopolímeros, copolímeros alternados y metalopolímeros, han permitido importantes avances en diferentes campos de
25 aplicación. Por ejemplo, han sido empleados como biosensores (McQuade, D. T.; et al. *Chem. Rev.* 2000, 100, 2537) y también para la preparación de materiales optoelectrónicos (Beaujuge, P. M.; Reynolds, J. R. *Chem. Rev.* 2010, 110, 268) y fotovoltaicos. (Cheng, Y. J.; et al. *Chem. Rev.* 2009, 109, 5868). Por otro lado, entre las numerosas aplicaciones de las redes metalo-orgánicas podemos destacar su
30 empleo para el almacenamiento de H₂, como catalizadores y como materiales de intercambio de iones (Yaghi, O. M.; et al. *Nature* 2003, 423, 705).

La obtención de este tipo de compuestos requiere del diseño de sistemas moleculares sencillos de partida (*scaffolds*) que permitan la obtención de forma sencilla y
35 controlada del polímero deseado. Sin embargo, a pesar de las evidentes aplicaciones

que este tipo de materiales puede derivar, actualmente sólo se conocen sales de bis-imidazolio capaces de proporcionar polímeros lineales (monodimensionales) (Guerret, O.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 6668), cuyas propiedades electrónicas dependen de la naturaleza del *scaffold*, siendo muy apreciados los sistemas en los que se produzca una deslocalización efectiva de la carga a través del polímero. Normalmente esta deslocalización se consigue a través del diseño de sistemas con una alta deslocalización π .

La obtención de NHCs multitópicos (o multifuncionales) es esencial para el desarrollo de nuevos materiales. Asimismo, se han desarrollado dos sistemas de bis-NHC que pueden ser utilizados para el desarrollo de polímeros, metalopolímeros y catalizadores altamente eficaces en una gran variedad de transformaciones orgánicas (Bielawski, C. W. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, 127, 12496; y Peris, E. et al. *Angew. Chem.-Int. Ed.* 2007, 46, 3729).

En el campo de la catálisis, se ha demostrado que la obtención de moléculas heterometálicas basadas en un puente dicarbeno-NHC, proporciona eficacias catalíticas muy superiores a las mostradas por sistemas monometálicos independientes y, en este sentido, se ha desarrollado el término ‘cooperatividad catalítica’, referida a la acción cooperativa de dos catalizadores unidos por una molécula (ligando) puente (Peris, E.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 14531).

Por otra parte, la alta capacidad coordinativa de los NHCs, abre las puertas a la preparación de sistemas y redes metalo-orgánicas (MOFs). De hecho, se han descrito MOFs basados en ligandos NHC. Además, este tipo de ligandos NHC multitópicos puede permitir la obtención de una gran variedad de sistemas moleculares discretos aplicables en una amplia variedad de procesos catalíticos.

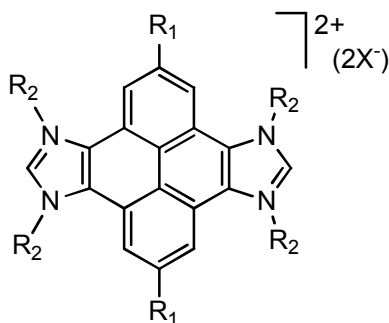
Asimismo, los ligandos NHC y los complejos metálicos que los contienen se han utilizado en el diseño de diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs, en sus siglas en inglés) (US8114533, US7956192, US8007926, US7491823 y US7393599), como fase estacionaria en cromatografía de gases (WO2008095064), en catálisis homogénea (US7250510) y en la preparación de complejos homo- y hetero-dimetálicos (EP1022282). Entre las aplicaciones de las sales de bis-imidazolio susceptibles de ser

explotadas destaca su empleo como sensores para la detección de CO₂ (Bielawski, C. W.; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 12693).

Por tanto, sería deseable disponer de nuevos derivados de estas características y de un procedimiento de preparación alternativo. Asimismo, sería deseable disponer de un método sencillo de preparación de este tipo de derivados de forma que permita introducir grupos N-alquílicos sin necesidad de emplear agentes alquilantes tradicionales tales como haluros de alquilo o trifluorometanosulfonatos que resultan nocivos para la salud al ser potencialmente cancerígenos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Así pues, un aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:



I

donde:

R₁ representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo;

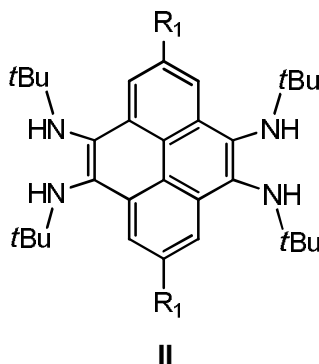
R₂ representa C₁-C₁₂ alquilo o CH₂-Cy;

Cy representa un fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros, donde Cy puede contener de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy está opcionalmente sustituido por uno o más grupos C₁-C₁₂ alquilo; y

X representa Cl, Br, I, PF₆, BF₄, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃, NO₃, CF₃CO₂, MeSO₄ o Me₂PO₄.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente que comprende:

- i) la reacción entre un compuesto de fórmula $\text{HC}(\text{OC}_{1-12} \text{ alquilo})_3$ o $\text{HC}(\text{OCH}_2\text{Cy})_3$ y
 5 un compuesto de fórmula II:



donde Cy y R_1 tienen el significado descrito para un compuesto de fórmula I; o

10

- ii) la transformación de un compuesto de fórmula I en otro compuesto de fórmula I.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula I para coordinarse con un metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica, preferiblemente para coordinarse con Rh, Ir, Pd, Au, Ni, Ru, Ag o Pt, y más
 15 preferiblemente para coordinarse con Rh, Ir, Pd, Au, Ag o Pt.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente coordinado a un
 20 metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica que comprende la etapa de hacerlo reaccionar con un precursor metálico de fórmula MCIL_n donde M representa un metal del grupo 8 a 11 de la tabla periódica; L representa 1,5-ciclooctadieno (COD), η^3 -alilo o SMe_2 ; y n representa 1, 2, 3 ó 4, en función del significado de M, y preferiblemente que comprende la etapa de hacerlo reaccionar con
 25 $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$, $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$, $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-alilo})]_2$ o $[\text{AuCl}(\text{SMe}_2)]$.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, para la fabricación de dispositivos electroópticos, biosensores o celdas solares.

Otro aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, coordinado con un metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica para la preparación de catalizadores, preferiblemente para la preparación de catalizadores homogéneos.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un complejo que comprende un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente coordinado con un metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica, preferiblemente coordinado con Rh, Ir, Pd, Au, Ni, Ru, Ag o Pt, y más preferiblemente coordinado con Rh, Ir, Pd, Au, Ag o Pt.

A lo largo de la invención, el término "C₁-C₁₂ alquilo" como grupo o parte de un grupo se refiere a una cadena alquílica lineal o ramificada que contiene de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos incluyen entre otros metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo y dodecilo.

En un compuesto de fórmula I el grupo "Cy" representa un grupo fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros que se une al resto de la molécula a través de un átomo de C disponible. El heterociclo aromático puede contener de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de O, N y S. El grupo Cy puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos C₁-C₁₂ alquilo tal y como se han definido anteriormente y pueden situarse en cualquier posición disponible. Ejemplos de Cy incluyen entre otros fenilo, tienilo, furilo, tienilo, pirrol, tiazol, isotiazol, oxazol y isoxazol.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde R₁ representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, más preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo o *n*-hexilo, y aún más preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde R₂ representa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo o bencilo, preferiblemente

donde R_2 representa metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo; más preferiblemente donde R_2 representa metilo, etilo, propilo o butilo; aún más preferiblemente donde R_2 representa metilo o etilo; y todavía más preferiblemente donde R_2 representa etilo.

- 5 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde Cy representa fenilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos C_1 - C_{12} alquilo; preferiblemente donde Cy representa fenilo opcionalmente sustituido por uno o dos grupos C_1 - C_{12} alquilo; más preferiblemente donde Cy representa fenilo opcionalmente sustituido por metilo, etilo, propilo,
 10 isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo; y aún más preferiblemente donde Cy representa fenilo.

- En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde X representa Cl, Br, I, PF_6 , BF_4 , SbF_6 , ClO_4 , CF_3SO_3 ,
 15 NO_3 , CF_3CO_2 , $MeSO_4$ o Me_2PO_4 , preferiblemente X representa Cl, Br, I, PF_6 o BF_4 , y más preferiblemente X representa BF_4 .

- En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

- 20 R_1 representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, preferiblemente donde R_1 representa *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, más preferiblemente donde R_1 representa *t*-butilo o *n*-hexilo, y aún más preferiblemente donde R_1 representa *t*-butilo; y

- 25 R_2 representa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo o bencilo, preferiblemente donde R_2 representa metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo, más preferiblemente donde R_2 representa metilo, etilo, propilo o butilo, aún más preferiblemente donde R_2 representa metilo o etilo, y todavía más
 30 preferiblemente donde R_2 representa etilo.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R₁ representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, más preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo o *n*-hexilo, y aún más preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo; y

5

X representa Cl, Br, I, PF₆, BF₄, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃, NO₃, CF₃CO₂, MeSO₄ o Me₂PO₄, preferiblemente X representa Cl, Br, I, PF₆ o BF₄, y más preferiblemente X representa BF₄.

10 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

R₂ representa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo o bencilo, preferiblemente donde R₂ representa metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo, más preferiblemente donde R₂ representa metilo, etilo, propilo o butilo, aún más preferiblemente donde R₂ representa metilo o etilo, y todavía más preferiblemente donde R₂ representa etilo; y

15

X representa Cl, Br, I, PF₆, BF₄, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃, NO₃, CF₃CO₂, MeSO₄ o Me₂PO₄, preferiblemente X representa Cl, Br, I, PF₆ o BF₄, y más preferiblemente X representa BF₄.

20

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, donde:

25

R₁ representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo, más preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo o *n*-hexilo, y aún más preferiblemente donde R₁ representa *t*-butilo;

30

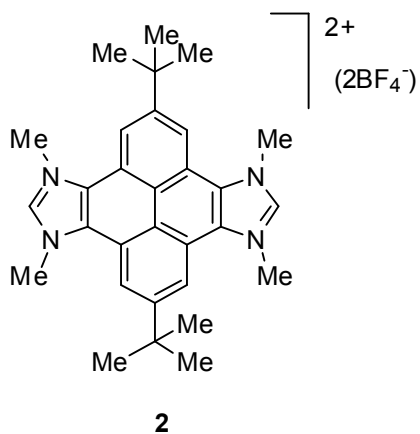
R₂ representa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo o bencilo, preferiblemente donde R₂ representa metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo, más preferiblemente donde R₂ representa metilo, etilo, propilo o butilo, aún más preferiblemente donde R₂ representa metilo o etilo, y todavía más preferiblemente donde R₂ representa etilo; y

35

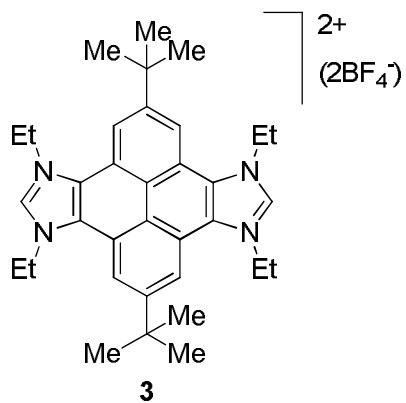
X representa Cl, Br, I, PF₆, BF₄, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃, NO₃, CF₃CO₂, MeSO₄ o Me₂PO₄, preferiblemente X representa Cl, Br, I, PF₆ o BF₄, y más preferiblemente X representa BF₄.

5

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido anteriormente, seleccionado de:

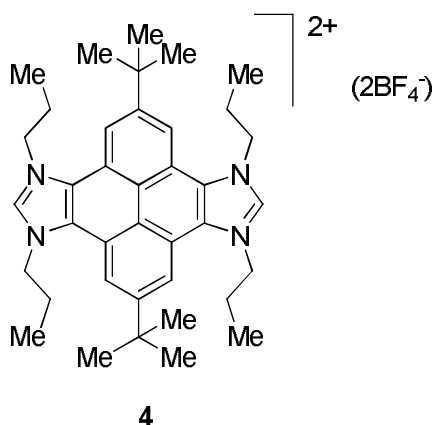


;



; y

10

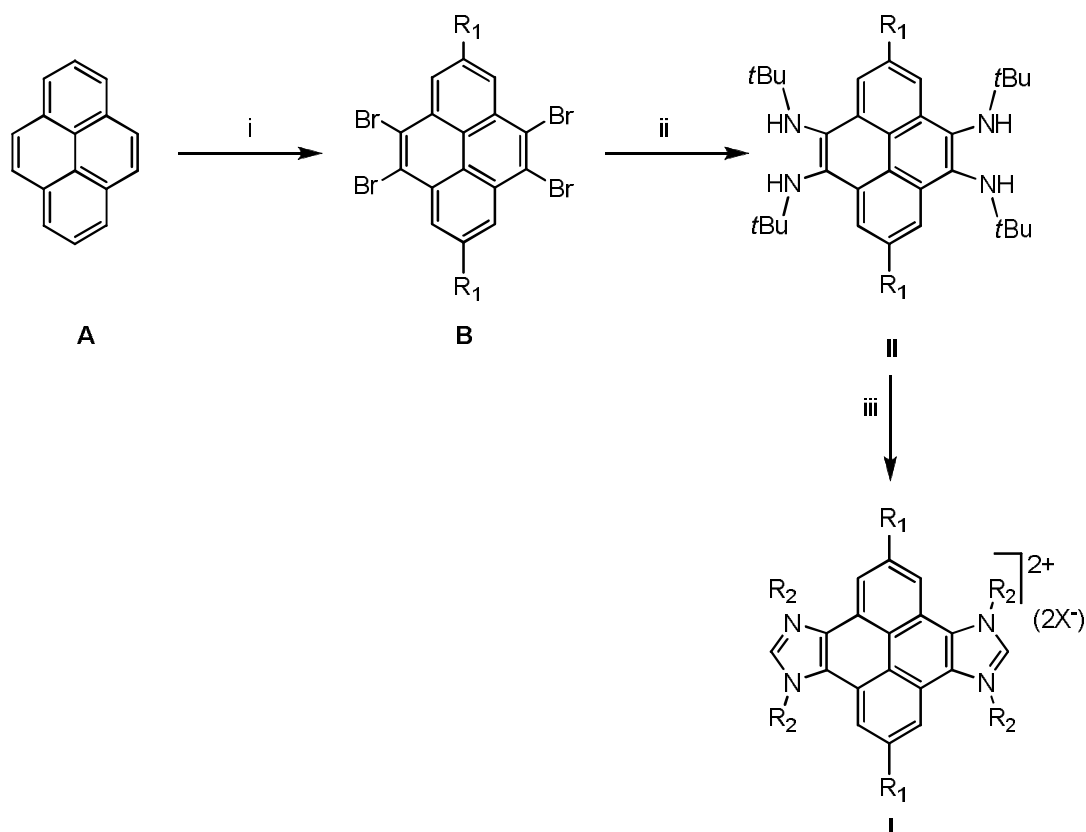


Los compuestos de fórmula I pueden obtenerse siguiendo los procedimientos descritos a continuación. Como será evidente para un experto en la materia, el método preciso
 5 utilizado para la preparación de un compuesto dado puede variar en función de su estructura química. Asimismo, en alguno de los procedimientos que se detallan a continuación puede ser necesario o conveniente proteger los grupos reactivos o lábiles mediante grupos protectores convencionales. Tanto la naturaleza de dichos grupos
 10 protectores como los procedimientos para su introducción y eliminación son bien conocidos y forman parte del estado de la técnica (véase por ejemplo Greene T.W. y Wuts P.G.M, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley & Sons, 4ª edición, 2006). Siempre que esté presente algún grupo protector, será necesaria una posterior etapa de desprotección, que se realiza en las condiciones habituales en síntesis orgánica, como las descritas en la referencia mencionada más arriba.

15

Excepto que se indique lo contrario, en los métodos que se describen a continuación los significados de los distintos sustituyentes son los significados descritos anteriormente en relación con un compuesto de fórmula I.

20 Así, los compuestos de fórmula I se pueden preparar de forma general por el procedimiento del esquema 1:



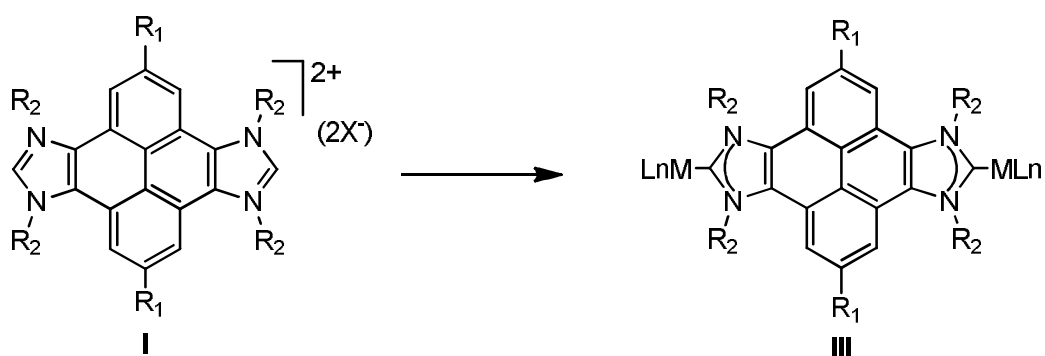
Esquema 1

donde R_1 , R_2 y X tienen el significado descrito anteriormente para un compuesto de
 5 fórmula I.

En la etapa i se lleva a cabo la bromación del compuesto **A**. Previamente, hay que introducir el grupo R_1 en las posiciones 2 y 7 del compuesto de **B** para facilitar que la bromación tenga lugar en las posiciones deseadas.

En la siguiente etapa (etapa ii) se lleva a cabo una reacción catalítica de acoplamiento C-N (J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2046), haciendo reaccionar el compuesto tetra-bromado con *tert*-butilamina en presencia de un catalizador de Pd ([Pd]) y generando un compuesto tetraaminado de fórmula II.

Finalmente, mediante la etapa iii, se produce la ciclación con el trialquil ortoformiato correspondiente $HC(OC_1-C_{12} \text{ alquilo})_3$ o $HC(OCH_2Cy)_3$ y en presencia de un ácido de fórmula HX, tal como HCl, HBr, HI, HPF_6 , HBf_4 , $HSbF_6$, $HClO_4$, CF_3SO_3H o HNO_3 .



Esquema 2

En el esquema 2 se muestra el procedimiento empleado para la coordinación del
 5 ligando bis-NHC derivado de I a diferentes metales de transición tales como Rh, Ir, Ru,
 Au, Pd y Pt. La síntesis se lleva a cabo mediante la suspensión de la sal I en THF o
 tolueno secos, que se hace reaccionar con una base fuerte, tal como
 bis(trimetilsilil)amida de potasio (KHMDs), *tert*-butóxido sódico (NaOtBu) o *tert*-
 butóxido potásico (KOtBu). Preferiblemente se empleará KOtBu. Empleando las bases
 10 fuertes mencionadas, en disolución se genera el ligando bis-NHC libre que se hace
 reaccionar *in situ* con el precursor metálico de fórmula ML_n , tal como $RhCl(COD)$,
 $IrCl(COD)$, $RuCl_2(areno)$, $AuCl(SMe_2)$, $PdCl(alilo)$, $PdCl_2(piridinilo)$ o $PtCl_2(piridinilo)$
 donde COD se refiere al ligando 1,5-ciclooctadieno. La disolución resultante se agita
 durante 10-12 horas. La purificación de los compuestos de fórmula III se lleva a cabo
 15 mediante cromatografía por columna.

Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención se refiere a nuevos
 derivados de pireno bis-imidazolio de fórmula I. Asimismo, la presente invención
 también se refiere al procedimiento de preparación de dichos compuestos en el que,
 20 contrariamente a lo que cabría esperar, los grupos N-alquílicos del compuesto de
 fórmula I provienen del trialquil ortoformiato empleado. Así, este procedimiento permite
 la obtención de una gran variedad de sales de bisimidazolio basadas en la molécula
 de pireno (fórmula I), en las que la modificación del grupo N-alquílico se puede
 modular dependiendo del trialquil ortoformiato empleado. Asimismo, este
 25 procedimiento permite introducir grupos N-alquílicos sin necesidad de emplear agentes
 alquilantes tradicionales tales como haluros de alquilo o trifluorometanosulfonatos. De
 esta forma se pueden incorporar a la sal de bisazolio todo tipo grupos N-alquílicos, con
 un gran potencial en la preparación de líquidos iónicos y cristales líquidos. Por otro
 lado, el procedimiento sintético descrito puede aplicarse a cualquier sistema

poliamínico que contenga un *core* fenantrénico, ya sea para obtener sales de poliimidazolio o para la preparación de sales de monoazolio.

Como se ha mencionado también, la reacción de la sal de bisazolio I con bases fuertes tales como KO^tBu permite la generación del bis-NHC libre, que en principio puede polimerizar para generar el homopolímero mono-dimensional que se muestra en la Figura 1. La deslocalización de carga bidimensional de este polímero puede utilizarse en la fabricación de fotosensibilizadores, filtros electro-ópticos y materiales con propiedades eléctricas avanzadas.

10

Es importante mencionar que III se puede obtener con una gran variedad de restos alquílicos, lo cual puede modificar sensiblemente sus propiedades físicas (solubilidad, cristalinidad, etc.). Los compuestos de fórmula III se puede emplear para la preparación de moléculas discretas (complejos dimetálicos) o estructuras metalo-
orgánicas bidimensionales (conocidas como MOFs) dependiendo de las estrategias sintéticas empleadas.

Por una parte, la coordinación de III como ligando bis-NHC puede dar lugar a compuestos dimetálicos (homo- y hetero-dimetálicos) en los que cada metal se coloca en extremos de la molécula, en una coordinación facialmente opuesta. Los compuestos hetero-dimetálicos son de especial interés puesto que pueden ser aplicados en reacciones catalíticas tándem, en las que cada fragmento metálico podría promover una reacción mecanísticamente distinta.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

30

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1: Polímero obtenido a partir de un compuesto de fórmula III resultante de la coordinación de un compuesto de fórmula I a un metal cuyo entorno de coordinación

35

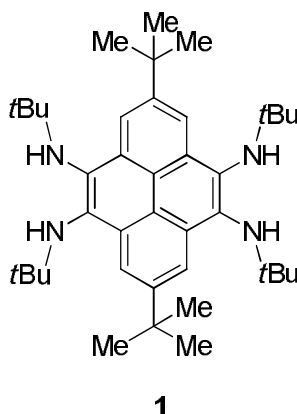
sea lineal (Ag(I) o Au(I)) o cuadrado-plano (Pd(II) o Pt(II)). En la figura se representa el compuesto de fórmula **III** mediante una raya y el metal de coordinación mediante un punto.

- 5 Figura 2: Espectro de emisión de los ejemplos **2**, **3** y **4** (sales **2**, **3** y **4** respectivamente) donde se representa la intensidad de emisión normalizada (u.a.; unidades arbitrarias) frente a la longitud de onda (λ , nm).

EJEMPLOS

10

EJEMPLO 1



- 15 En un tubo Schlenk se introduce Pd(OAc)₂ (24,7 mg, 0,11 mmol), cloruro de 1,3-bis(2,6-diisopropilfenil)imidazolio (93,4 mg, 0,22 mmol) y NaOtBu (31,7 mg, 0,33 mmol), se realizan 3 ciclos vacío/N₂, se introducen 10 mL de tolueno seco y se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. En otro Schlenk se introduce 4,5,9,10-tetrabromo-2,7-di-*tert*-butilpireno (1 g, 1,59 mmol) y NaOtBu (734 mg, 7.63 mmol), se
- 20 realizan 3 ciclos de vacío/ N₂ y se añaden 15 mL de tolueno seco, seguidamente se le añade la disolución del primer Schlenk a través de una cánula. Después se añade *tert*-butilamina (820 mL, 7.63 mmol) y se agita a reflujo durante toda la noche. Pasado este tiempo, la disolución de color marrón oscuro se filtra través de Celite y se elimina el disolvente a presión reducida, obteniéndose el producto deseado como un sólido
- 25 marrón. Rendimiento: 933 mg, 98 %.

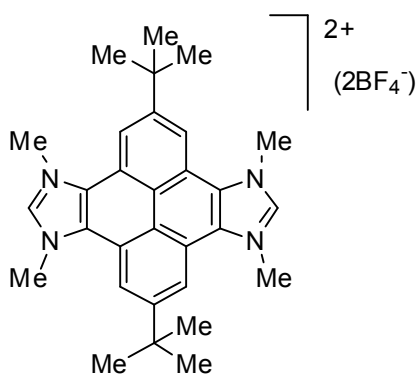
^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8,49 (s, 4H, CH_{Pir}), 4,17 (s, 4H, NH), 1,60 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,28 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 145,9 (C_q), 136,4 (C_q), 131,2 (C_q), 120,2 (C_q), 119,1 (CH_{pir}), 56,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 32,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,8 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Electrospray MS (20V, m/z): 599,5 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

HRMS ESI-TOF-MS (modo positivo): $[\text{M}+\text{H}]^+$ pico monoisotópico 599,5053, calcd 599,5054, $\epsilon_r=0.2$ ppm.

EJEMPLO 2



2

15

En un matraz de fondo redondo se disuelve la tetraamina **1** (400 mg, 0,67 mmol) en 20 mL de $\text{HC}(\text{OMe})_3$. Seguidamente se añade $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (202 μL , 1,47 mmol) y se agita a reflujo durante 12 horas. A continuación, se añaden 50 mL de dietil éter. La sal formada se separa mediante filtración como un sólido rosa. Rendimiento: 350 mg, 84 %.

20

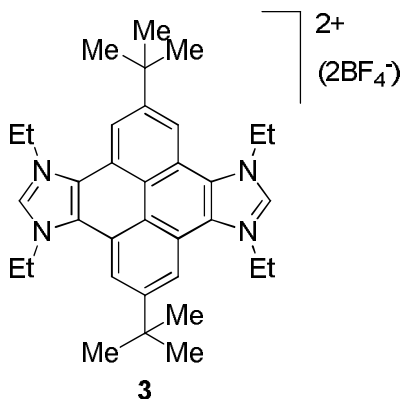
^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9,83 (s, 2H, NCHN), 9,04 (s, 4H, CH_{Pir}), 4,75 (s, 12H, NCH_3), 1,69 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

25

^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 150,9 ($\text{C}_q \text{ Pir}$), 143,7 (NCHN), 127,6 ($\text{C}_q \text{ Pir}$), 121,4 ($\text{C}_q \text{ Pir}$), 120,4 ($\text{C}_q \text{ Pir}$), 118,9 (CH_{Pir}), 38,9 (NCH_3), 36,2 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31,6 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Electrospray MS (20V, m/z): 226,4 [M]²⁺.

EJEMPLO 3



5

En un matraz de fondo redondo se disuelve la tetraamina **1** (400 mg, 0,67 mmol) en 20 mL de HC(OEt)₃. Seguidamente se añade HBF₄·Et₂O (202 µL, 1,47 mmol) y se agita a reflujo durante 12 horas. A continuación, se añaden 50 mL de dietil éter. La sal formada se separa mediante filtración. Tras precipitar con acetonitrilo/dietil éter, el compuesto **3** se obtiene puro como un sólido beige. Rendimiento: 320 mg, 70 %.

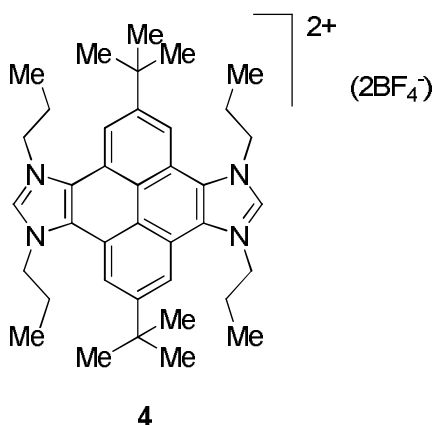
15

¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆): δ 9,93 (s, 2H, NCHN), 8,93 (s, 4H, CH_{Pir}), 5,20 (c, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 8H, CH_{2Et}), 1,82 (t, ³J_{HH} = 7,0 Hz, 12H, CH_{3Et}), 1,69 (s, 18H, C(CH₃)₃).

¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆): δ 151,2 (C_{q Pir}), 142,6 (NCHN), 127,3 (C_{q Pir}), 121,2 (C_{q Pir}), 120,7 (C_{q Pir}), 119,2 (CH_{Pir}), 46,9 (CH_{2Et}), 36,4 (C(CH₃)₃), 32,0 (CH_{3Et}), 31,8 (C(CH₃)₃).

20 Electrospray MS (20V, m/z): 254,3 [M]²⁺.

EJEMPLO 4



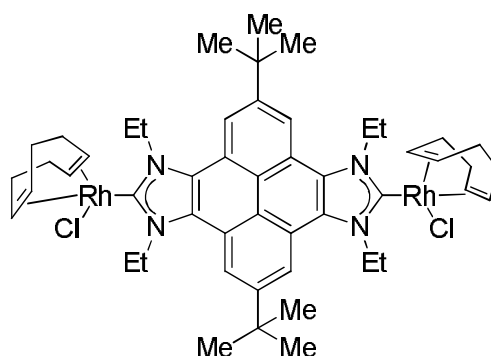
Se introduce la tetraamina **1** (500 mg, 0,84 mmol) en un tubo Pyrex con tapón de rosca y se disuelve en 5 mL de $\text{HC}(\text{OPr})_3$. Seguidamente se añade $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (253 μL , 1,84 mmol), se cierra el tubo y se calienta a 150°C durante 12 horas. A continuación, se añaden 20 mL de dietil éter. La sal formada se separa mediante filtración como un sólido marrón. El compuesto fue purificado mediante precipitación con CH_3CN /dietil éter. Rendimiento: 270 mg, 44 %.

10 ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 9.98 (s, 2H, NCHN), 8.88 (s, 4H, CH_{pir}), 5.13 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.21 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.63 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.11 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 12H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

15 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 152.2 ($\text{C}_{\text{q pir}}$), 142.4 (NCHN), 128.5 ($\text{C}_{\text{q pir}}$), 122.0 ($\text{C}_{\text{q pir}}$), 119.8 (CH_{pir}), 53.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 36.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.9 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 31.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 23.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

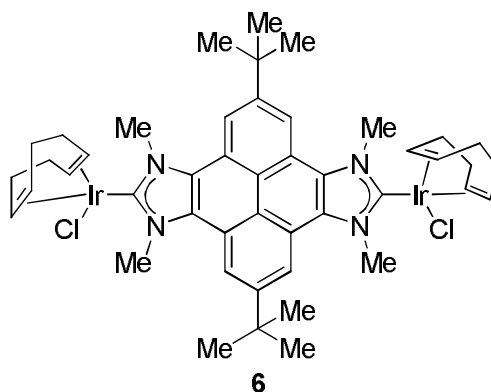
Electrospray MS (20V, m/z): 282,3 $[\text{M}]^{2+}$.

20 EJEMPLO 5

**5**

En un Schlenk se introduce $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (50 mg, 0,1 mmol), KO^tBu (26 mg, 0,22 mmol), el compuesto **3** (69 mg, 0,1 mmol) y se realizan tres ciclos de vacío/ N_2 .
 5 Después se añaden 10 mL de THF seco y se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. Se elimina el disolvente a presión reducida, el residuo seco se disuelve en CH_2Cl_2 y se filtra a través de Celite. El crudo de la reacción se purifica mediante cromatografía por columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria. La elución con una mezcla 95:5 CH_2Cl_2 :acetona permite la separación de una banda amarilla que
 10 contiene el compuesto **5**. La cristalización en una mezcla CH_2Cl_2 /hexano proporciona el compuesto **5** como un sólido amarillo cristalino. Rendimiento: 50 mg, 51 %.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.76 (s, 4H, CH_{pir}), 6,10 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 5,48 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Et}}$), 5,22 (s, 4H, CH_{COD}), 3,49 (s, 4H, CH_{COD}), 2,52 (m, 8H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 2,07 (m, 8H, $\text{CH}_{2\text{COD}}$), 1,85 (m, 12H, $\text{CH}_{3\text{Et}}$), 1,66 (s, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).
 15

EJEMPLO 6**6**

En un Schlenk se introduce $[\text{IrCl}(\text{COD})]_2$ (100 mg, 0,15 mmol), KO^tBu (39 mg, 0,3 mmol), el compuesto **2** (93 mg, 0,15 mmol) y se realizan tres ciclos de vacío/ N_2 . Después se añaden 10 mL de THF seco y se agita a temperatura ambiente durante toda la noche. Se elimina el disolvente a presión reducida, el residuo seco se disuelve en CH_2Cl_2 y se filtra a través de Celite. El crudo de la reacción se purifica mediante cromatografía por columna utilizando gel de sílice como fase estacionaria. La elución con una mezcla 95:5 CH_2Cl_2 :acetona permite la separación de una banda amarilla que contiene el compuesto **6**. La cristalización en una mezcla CH_2Cl_2 /dietil éter proporciona el compuesto **6** como un sólido amarillo cristalino. Rendimiento: 65 mg, 40 %.

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.89 (s, 4H, CH_{pir}), 5,00 (s, 6H, NCH_3), 4,82 (s, 4H, CH_{COD}), 3,15 (s, 4H, CH_{COD}), 2,36 (m, 8H, $\text{CH}_2 \text{ COD}$), 2,07 (m, 8H, $\text{CH}_2 \text{ COD}$), 1,63 (m, 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

EJEMPLO 7

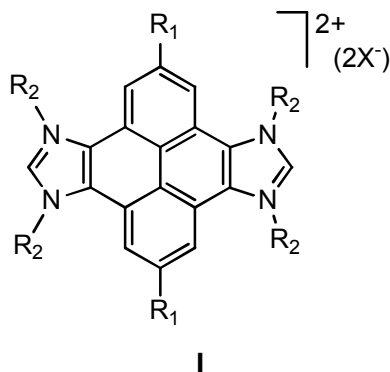
Se registra el espectro de absorción de una disolución 4×10^{-5} M de los ejemplos **2**, **3** y **4** (ver figura 2 sal 2, sal 3 y sal 4 respectivamente) en acetonitrilo empleando un espectrofotómetro UV-visible. Una vez determinadas las longitudes de onda de máxima absorción (λ_{abs} , máxima), se procede a registrar el espectro de emisión excitando cada una de las muestras a la longitud de onda máxima.

Los espectros de emisión se registraron mediante espectroscopia de fluorescencia. El equipo empleado para tales medidas consta de diferentes elementos: un oscilador óptico paramétrico (OPO) bombeado por un láser pulsado Nd-YAG, un monocromador de distancia focal 300 mm y un detector. El acoplamiento del OPO al láser permite cubrir de manera continua un intervalo de longitudes de onda de excitación muy amplio, des de 210 hasta 2400 nm.

Como ilustra la Figura 2, los ejemplos **2**, **3** y **4** (sales 2, 3 y 4 respectivamente) presentan bandas de emisión entre 360 y 500 nm (λ_{em}), lo que corresponde a la zona del ultravioleta-azul del espectro electromagnético. Se trata, por tanto, de sales de bis-imidazolio fluorescentes (con rendimientos cuánticos muy elevados) útiles en el diseño de dispositivos optoelectrónicos.

REIVINDICACIONES

1.- Un compuesto de fórmula I:



donde:

R₁ representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo;

R₂ representa C₁-C₁₂ alquilo o CH₂-Cy;

- 10 Cy representa un fenilo o un heterociclo aromático de 5 ó 6 miembros, donde Cy puede contener de 1 a 3 heteroátomos seleccionados de N, O y S, y donde Cy está opcionalmente sustituido por uno o más grupos C₁-C₁₂ alquilo ; y
X representa Cl, Br, I, PF₆, BF₄, SbF₆, ClO₄, CF₃SO₃, NO₃, CF₃CO₂, MeSO₄ o Me₂PO₄.

- 15 2.- El compuesto según la reivindicación 1, donde R₁ representa metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo.

3.- El compuesto según la reivindicación 2, donde R₁ representa *t*-butilo, *n*-hexilo o *n*-octilo.

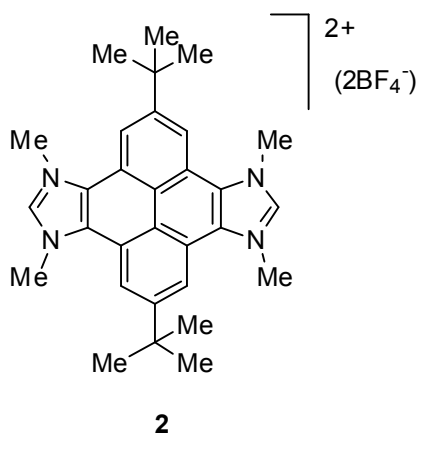
20

4.- El compuesto según la reivindicación 3, donde R₁ representa *t*-butilo o *n*-hexilo.

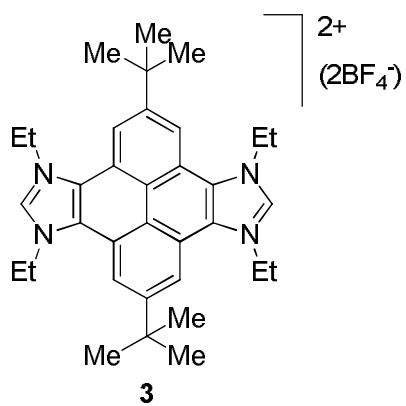
5.- El compuesto según la reivindicación 4, donde R₁ representa *t*-butilo.

- 25 6.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R₂ representa metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo o bencilo.

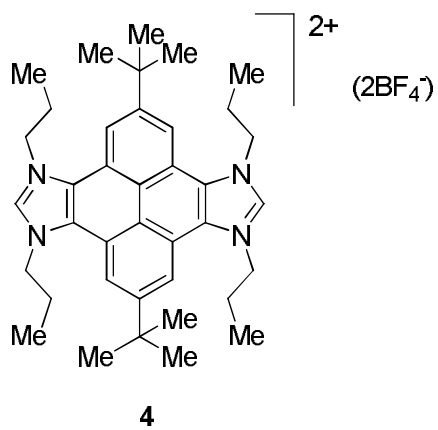
- 7.- El compuesto según la reivindicación 6, donde R_2 representa metilo, etilo, propilo, butilo o pentilo.
- 5 8.- El compuesto según la reivindicación 7, donde R_2 representa metilo, etilo, propilo o butilo.
- 9.- El compuesto según la reivindicación 8, donde R_2 representa metilo o etilo.
- 10 10.- El compuesto según la reivindicación 9, donde R_2 representa etilo.
- 11.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde Cy representa fenilo opcionalmente sustituido por uno o más grupos C_1-C_{12} alquilo.
- 15 12.- El compuesto según la reivindicación 11, donde Cy representa fenilo opcionalmente sustituido por uno o dos grupos C_1-C_{12} alquilo.
- 20 13.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12, donde Cy representa fenilo opcionalmente sustituido por metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo.
- 25 14.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, donde Cy representa fenilo.
- 15.- El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde X representa Cl, Br, I, PF_6 , BF_4 , SbF_6 , ClO_4 , CF_3SO_3 , NO_3 , CF_3CO_2 , $MeSO_4$ o Me_2PO_4 .
- 16.- El compuesto según la reivindicación 15, donde X representa Cl, Br, I, PF_6 o BF_4 .
- 17.- El compuesto según la reivindicación 16, donde X representa BF_4 .
- 30 18.- El compuesto según la reivindicación 1, seleccionado de:



;



; y

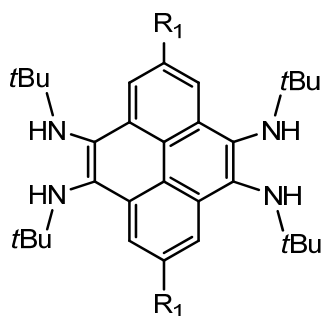


5

.

19.- Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, que comprende:

- 10 i) la reacción entre un compuesto de fórmula $\text{HC}(\text{OC}_{1-12} \text{ alquilo})_3$ o $\text{HC}(\text{OCH}_2\text{Cy})_3$ y un compuesto de fórmula II:



II

donde Cy y R₁ tienen el significado descrito para un compuesto de fórmula I.

5

20.- Uso de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, para coordinarse con un metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica.

10

21.- El uso según la reivindicación 20, para coordinarse con Rh, Ir, Pd, Au, Ni, Ru, Ag o Pt.

22.- El uso según la reivindicación 21, para coordinarse con Rh, Ir, Pd, Au, Ag o Pt.

15

23.- Procedimiento de preparación de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18 coordinado a un metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica que comprende la etapa de hacerlo reaccionar con un precursor metálico de fórmula MCIL_n donde:

M representa un metal del grupo 8 a 11 de la tabla periódica;

20

L representa 1,5-ciclooctadieno (COD), η^3 -alilo o SMe₂; y

n representa 1, 2, 3 ó 4, en función del significado de M,

24.- El procedimiento según la reivindicación 23, que comprende la etapa de hacerlo reaccionar con [RhCl(COD)]₂, [IrCl(COD)]₂, [PdCl(η^3 -alilo)]₂ o [AuCl(SMe₂)].

25

25.- Uso de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, para la fabricación de dispositivos electroópticos, biosensores o celdas solares.

26.- Uso de un compuesto de fórmula I tal y como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, coordinado con un metal seleccionado entre los grupos 8 a 11 de la tabla periódica, para la preparación de catalizadores homogéneos.

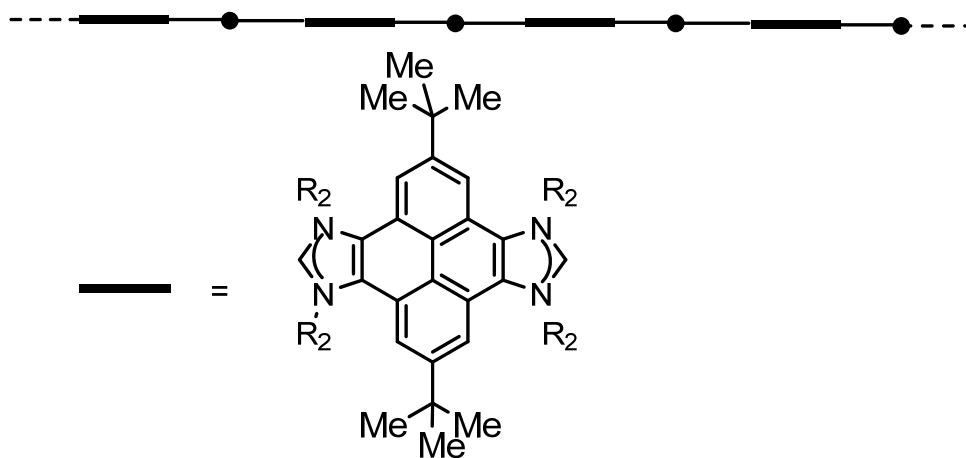


Figura 1

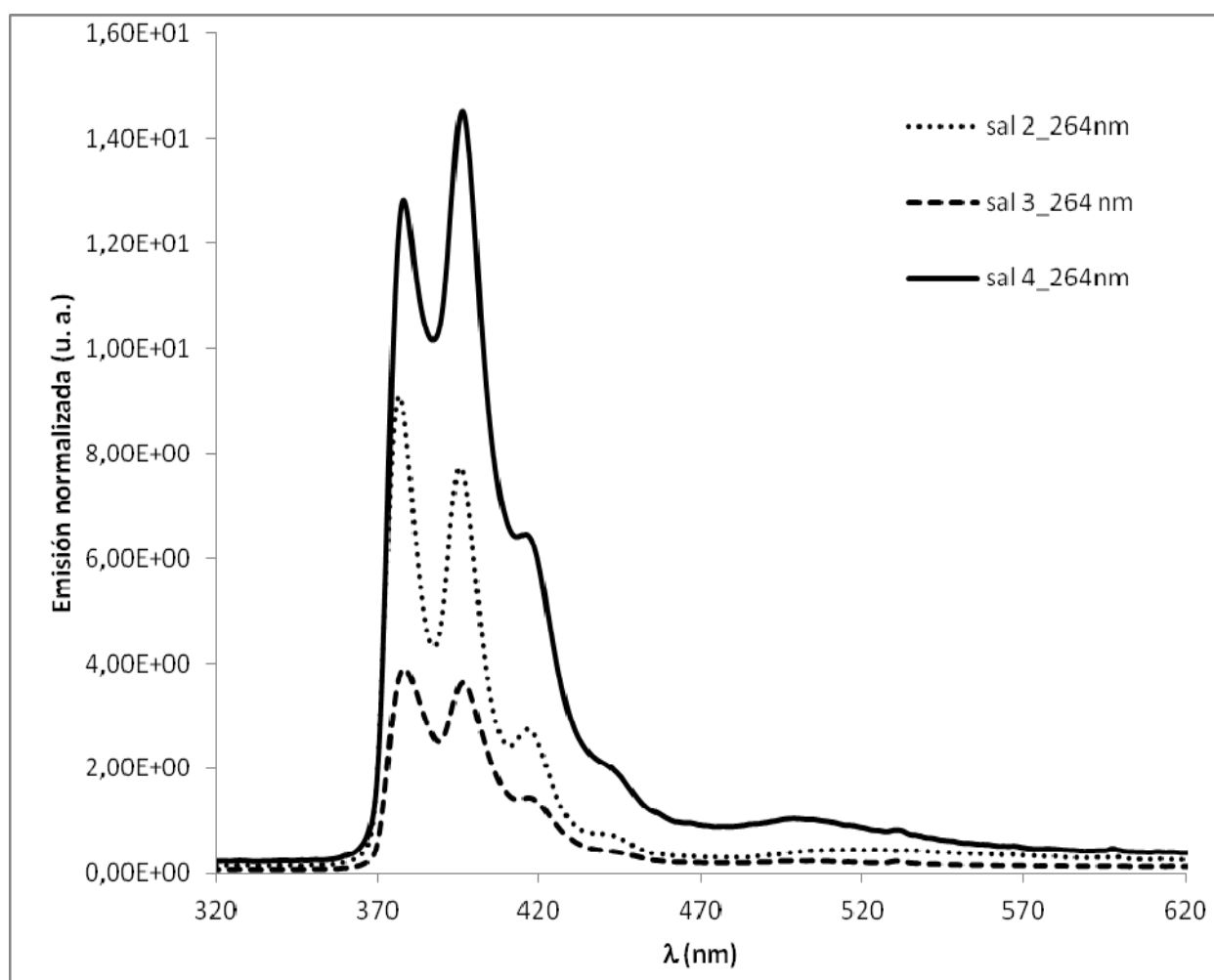


Figura 2