

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 523 948**

21 Número de solicitud: 201300523

51 Int. Cl.:

C07D 209/88 (2006.01)

C07D 487/04 (2006.01)

C08G 61/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

31.05.2013

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.12.2014

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

27.02.2015

Fecha de la concesión:

07.08.2015

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.08.2015

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(100.0%)**

**Avenida de Séneca, 2
28040 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**MENÉNDEZ RAMOS, José Carlos;
GONZÁLEZ MATILLA, Juan Francisco y
ROCCHI, Damiano**

74 Agente/Representante:

PLUMET ORTEGA, Joaquín

54 Título: **Compuestos orgánicos semiconductores, procedimiento para su obtención y su uso en dispositivos como semiconductores orgánicos**

57 Resumen:

Compuestos orgánicos semiconductores, procedimiento para su obtención y su uso en dispositivos como semiconductores orgánicos.

La invención se refiere a compuestos con estructura carbazol e indolocarbazol con alto nivel de sustitución en su estructura así como a polímeros y copolímeros que los contienen. El alto nivel de sustitución se consigue al emplear un método que permite la obtención de compuestos portadores de derivados altamente funcionalizados en una o dos etapas de reacción, con formación de un anillo de ciclohexadieno y posterior formación del esqueleto carbazol a través de un proceso redox de ciclación intramolecular.

Los compuestos obtenidos tienen aplicación como materiales semiconductores en dispositivos electroluminiscentes y electrónicos.

ES 2 523 948 B2

DESCRIPCIÓN

Compuestos orgánicos semiconductores, procedimiento para su obtención y su uso en dispositivos como semiconductores orgánicos.

5 **Sector de la Técnica**

La invención se refiere a nuevos compuestos orgánicos de tipo oligoarenos con sistemas polícíclicos heteroaromáticos polifuncionalizados y los polímeros o copolímeros que los contienen. La presente invención también se refiere a un nuevo proceso para la preparación de oligoarenos portadores de sistemas polícíclicos heteroaromáticos y polifuncionalizados. Más concretamente, la invención es relativa a la preparación de indoles e indolcarbazoles, así como polímeros y copolímeros que los contengan. Finalmente, la invención es relativa al uso de estos nuevos compuestos orgánicos como semiconductores orgánicos.

15

Estado de la técnica

Desde los primeros trabajos sobre polímeros semiconductores desarrollados por H. Shirakawa, A. Heeger y A. MacDiarmid en 1978, el uso de compuestos orgánicos como agentes semiconductores ha sufrido una rápida evolución. Así, los semiconductores orgánicos poseen características similares a sus homólogos inorgánicos; sin embargo son más flexibles, ligeros, sus procesos de fabricación son más sencillos y sus costes menores. Además, el uso de materiales orgánicos en dispositivos emisores de luz es ventajoso frente a los materiales inorgánicos usados tradicionalmente debido a su amplia variedad y la relativa facilidad con que se logra el control de su composición modificando químicamente sus propiedades. Todos estos factores han provocado su explotación en el campo de la electrónica. De forma general, los compuestos orgánicos con propiedades semiconductoras se pueden clasificar en moléculas orgánicas de pequeño tamaño que contienen uniones conjugadas π y materiales poliméricos con uniones π extendidas.

30

Destaca su utilización en óptica electrónica, la cual se basa principalmente en el fenómeno de electroluminiscencia. Esto es, la emisión de luz por parte de

un material o un compuesto cuando es sometido a la aplicación de una fuente externa de energía. Los materiales orgánicos con propiedades semiconductoras se pueden encontrar en diversos dispositivos como: diodos orgánicos emisores de luz (OLED), celdas solares orgánicas (OSC) y en
5 fabricación de transistores orgánicos (OFET). De especial interés para esta invención es su uso en OLED.

La estructura básica de un Dispositivo Electroluminiscente, OLED (diodo orgánico emisor de luz), consiste en una o más capas orgánicas
10 semiconductoras situadas entre dos electrodos. Estos materiales orgánicos pueden ser, o bien polímeros, o bien moléculas de pequeño tamaño. Por otro lado, el electrodo negativo, cátodo, está constituido por un metal o aleación de metales, mientras que el ánodo o electrodo positivo es un conductor ópticamente transparente, de forma que la luz generada por el dispositivo
15 pueda detectarse a través de su superficie. Así, de forma general un dispositivo puede estar formado, al menos, por una película situada entre el ánodo y cátodo (electrodo inyector de cargas positivas y negativas, respectivamente). Cuando se aplica un campo eléctrico externo al dispositivo, el cátodo inyecta electrones a la película orgánica mientras que de forma
20 simultánea el ánodo extrae electrones o, lo que es lo mismo, inyecta "cargas positivas", denominadas comúnmente "huecos", a la película. Cuando en el interior de esta película orgánica se encuentran un electrón y una carga positiva pueden recombinarse para formar un estado excitado el cual puede desactivarse de forma radiativa emitiendo un fotón. La energía que posea el
25 fotón generado será la responsable del color de la luz emitida que se detecta a través del electrodo transparente (en general el ánodo). Para que el fenómeno anterior pueda producirse es necesario que el material orgánico que forma esa película sea fluorescente o fosforescente. Otra condición indispensable es que las energías relativas de ese compuesto respecto a la
30 energía de ambos electrodos sean favorables ya que, en caso negativo, estos electrodos no serían capaces de introducir o quitar electrones a la película. Un dispositivo de una sola película entre dos electrodos es el caso más

sencillo que podemos encontrar. Sin embargo, a menudo las energías relativas antes mencionadas no son muy favorables y es necesario introducir un transportador de carga a los electrodos para que la inyección de cargas sea efectiva. Con este fin, se sitúan otras películas orgánicas que separan físicamente los electrodos de la película emisora y que hace que, gracias a las energías de los materiales que las forman, la inyección de cargas sea más efectiva.

Los transistores orgánicos utilizan compuestos orgánicos en lugar de silicio como material activo siendo su proceso de fabricación más sencillo.

Así, las ventajas de los semiconductores orgánicos han conducido a su empleo en un gran número de productos tecnológicos tales como pantallas planas de televisión, ordenadores portátiles y teléfonos móviles. Esto ha generado un creciente interés por el desarrollo de nuevos compuestos orgánicos con propiedades semiconductoras. Aunque ya en 1965 Helfrich y colaboradores describieron el primer dispositivo emisor de luz a partir de antraceno (W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229), fue en 1987 cuando los compuestos orgánicos con propiedades electroluminiscentes cobraron un mayor interés gracias al trabajo desarrollado por la empresa Kodak (C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913). Así, la necesidad de nuevos dispositivos que presenten altas eficiencias, mayor brillo y tiempos de vida más largos ha generado un creciente interés en el desarrollo de nuevas estructuras (L. S. Hung, C.H. Chen, *Mat. Sci. Engineer.*, **2002**, *39*, 143 y M. M. Richter, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3003). De especial relevancia para este invento son las propiedades electroluminiscentes encontradas para los compuestos poliaromáticos (oligoarenos) y particularmente derivados de anilina (M. Oyama, M. Mitani, S. Okazaki, *Electrochem. Commun.* **2000**, *2*, 363), así como el empleo de carbazoles e indolcarbazoles en dispositivos de óptica electrónica, como fotorreceptores (K. Y. Law, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 449) y dispositivos OLED

(G. Casalbore-Miceli, A. Degli Esposti, V. Fattori, G. Marconi, C. Sabatini, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3092).

Los métodos sintéticos empleados en la producción de compuestos con
 5 estructuras de carbazol o indolocarbazol se encuentran limitados por el
 número y el tipo de sustituciones que pueden estar presentes en la molécula.
 Además, en muy pocas ocasiones se consigue la obtención de carbazoles o
 indolocarbazoles con un alto nivel de sustitución en su estructura, ya que
 éstos se suelen obtener por sustitución electrofílica sobre el esqueleto
 10 aromático de carbazol o indolocarbazol, la cual está limitada a las posiciones
 3 y 6, siendo difícil en muchas ocasiones el control de la regioselección, lo
 que conduce en la mayoría de los casos a mezclas de productos (B. J.
 Stokes, B. Jovanović, H. Dong, K. Richert, R. D. Riell, T. G. Driver, *J. Org.*
Chem. **2009**, 74, 3225; H. Yoshimoto, H. Itatani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*
 15 **1973**, 46, 2490; B. Akermark, L. Eberson, E. Jonsson, E. Pettersson, *J. Org.*
Chem. **1975**, 40, 1365; B. Akermark, J. D. Oslob, U. Heuschert, *Tetrahedron*
Lett. **1995**, 36, 1325; H. Hagelin, J. D. Oslob, B. Akermark, *Chem. Eur.*
J. **1999**, 5, 2413; B. Liegault, D. Lee, M. P. Huestis, D. R. Stuart, K.
 Fagnou, *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 5022).

20

Esta invención describe un método novedoso que permite la obtención de
 compuestos con estructura de carbazol e indolocarbazol, altamente compatible
 con gran variedad de sustituyentes sobre dichos esqueletos, así como el
 control de la posición ocupada por los mismos. Por tanto, la metodología
 25 permite la obtención de compuestos portadores de derivados altamente
 funcionalizados de las estructuras mencionadas en un solo paso de reacción.
 La metodología es compatible con grupos tanto aceptores como donadores
 de carga, lo que nos permite variar fácilmente las propiedades químicas y
 físicas de los compuestos sintetizados y, por tanto, competir con ventaja
 30 frente a las metodologías existentes. En otras palabras, la metodología
 permite, de forma sencilla, lograr un elevado grado de control sobre las

energías de los orbitales LUMO y HOMO, fundamentales en el transporte de cargas.

Así, en función de las necesidades, mediante incorporación o eliminación de los sustituyentes presentes en las estructuras de carbazol o indolocarbazol, o bien variando el carácter donador o aceptor de los mismos, puede ser modificada la energía de los orbitales moleculares. Adicionalmente, la metodología permite incorporar grupos amina, alcohol y carboxi sobre la estructura, permitiendo un fácil dopaje con metales. El dopaje mediante el empleo de metales es habitual en los materiales orgánicos empleados como semiconductores con el fin de aumentar su conductividad.

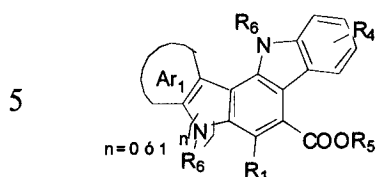
Por otra parte, la metodología descrita en esta invención permite la presencia de halógenos en cualquiera de las posiciones carbonadas, lo que a su vez otorga la posibilidad de formar polímeros o copolímeros de forma sencilla mediante reacciones de acoplamiento cruzado. De esta forma se puede controlar fácilmente las características estructurales y espaciales de los polímeros formados.

Adicionalmente, la presencia tanto de grupos amina, hidroxilo como carboxílicos en las moléculas permite el fácil anclaje de estos compuestos a soportes sólidos, tanto de tipo ácido como básico, lo que permite un fácil y rápido desarrollo sintético de los mismos, permitiendo una mejor separación y purificación.

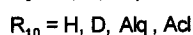
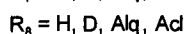
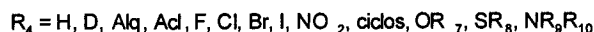
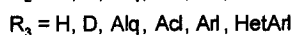
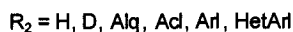
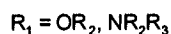
25 Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a una familia de compuestos representados por la formula química I y su modo de obtención. Otro aspecto de la invención se refiere al uso de estos compuestos como materiales semiconductores orgánicos en dispositivos electrónicos, como por ejemplo electroluminiscentes, en transistores o en células solares. Otro aspecto de la

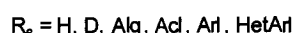
invención es el uso de estos compuestos en polímeros o copolímeros que mejoren sus propiedades como semiconductores orgánicos.



Formula I

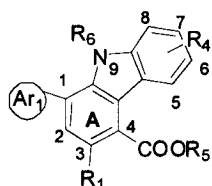


10

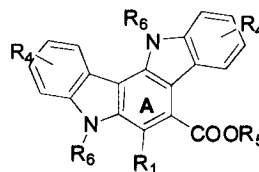


En un primer aspecto, la presente invención se refiere a compuestos de **fórmula I**, caracterizados por poseer un esqueleto con estructura de carbazol con un heteroátomo en la posición 3 (R_1), el cual puede ser nitrógeno u oxígeno opcionalmente sustituidos, con un ácido carboxílico así como sus sales o sus esteres en posición 4, y un anillo aromático (Ar) o heteroaromático (HetAr) opcionalmente sustituidos en posición 1 (Ar_1). Así, cuando el anillo denominado Ar_1 está unido al anillo central A mediante, exclusivamente, un enlace carbono-carbono se obtienen los compuestos con **fórmula II**. Cuando el anillo Ar_1 está unido al anillo central A mediante un enlace carbono-nitrógeno adicional formando esqueletos tipo indolo[3,2-a]carbazol se obtienen los compuestos con **fórmula III**

25



Formula II



Formula III

30 donde R_1 puede contener un átomo de oxígeno de la forma $-OR_2$ o un átomo de nitrógeno de la forma $-NR_2R_3$; R_2 y R_3 se seleccionan de forma independiente entre H, deuterio, radicales alquilo opcionalmente sustituidos

C1 a C20 (Alq, preferiblemente los que comprenden entre 1 y 10 átomos de carbono y más preferiblemente los de cuatro átomos de carbono), radicales acilo opcionalmente sustituidos –COC1 a –COC20 (Acl, preferiblemente metil cetona), heterociclos, (preferiblemente tiofeno), hidrocarburos aromáticos (HetAr) –C6- a –C20- opcionalmente sustituidos (preferiblemente fenilos opcionalmente sustituidos) así como las posibles combinaciones entre estos sustituyentes.

R₄ representa, hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C10) opcionalmente sustituidos (preferiblemente C1), radicales acilo (-COC1- a –COC10-) opcionalmente sustituidos (preferiblemente -COC1), halógenos (F, Cl, Br, I, preferiblemente Br o, en menor grado, Cl), grupos nitro (NO₂), ciclos (-C5- a -C10-) o heterociclos (-C3- a –C10-) fusionados opcionalmente sustituidos (preferiblemente heterociclos -OCO-), heteroátomos tales como OR₇, SR₈, NR₉R₁₀ donde R₇, R₈, R₉ y R₁₀ de forma independiente pueden ser hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C20) opcionalmente sustituidos, acilo (-COC1- a -COC20-) opcionalmente sustituidos, siendo preferente OMe y NH₂, y más preferentemente OMe.

R₅ puede ser hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C20) opcionalmente sustituidos (siendo preferentes C1 a C4 y más preferentemente etilo), radicales acilo (-COC1- a -COC20-) opcionalmente sustituidos (siendo preferente –COMe), radicales arilo (-C6- a -C20-) opcionalmente sustituidos (siendo preferentes fenilo), heteroarilos (HetArI) (-C4- a -C20-) opcionalmente sustituidos (siendo preferente tiofenil), así como sus sales metálicas (Me⁺ siendo preferentes Li, Na, K, Mg, Mn, Cu, Co, y más preferente Na, K). La forma de mayor preferencia de R₅ será etilo.

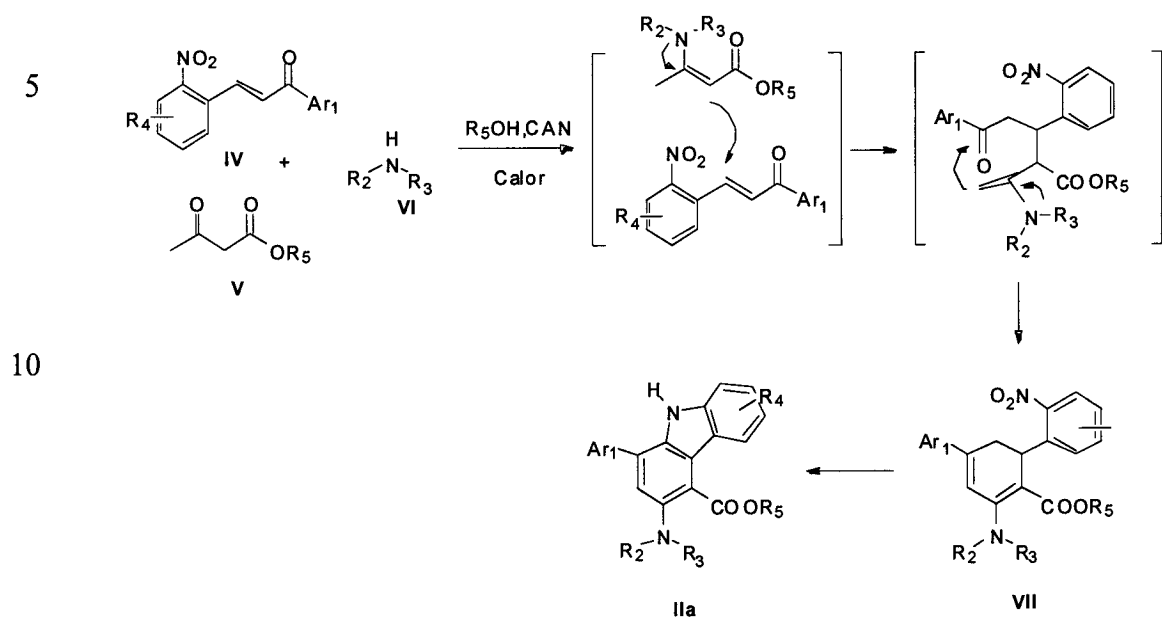
R₆ se selecciona entre hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C20) opcionalmente sustituidos, acilo (-COC1- a -COC20-) opcionalmente sustituidos, arilos (-C6- a -C20-) opcionalmente sustituidos, heteroarilos (-C4- a -C20-) opcionalmente sustituidos. Preferiblemente R₆ es hidrógeno.

Ar₁ se selecciona entre radicales de hidrocarburos aromáticos cíclicos -C6- a C20- (preferiblemente fenilos opcionalmente sustituidos con R₄), anillos heterocíclicos -C4- a -C20- (preferiblemente radicales furilo y tiofenilo) opcionalmente sustituidos.

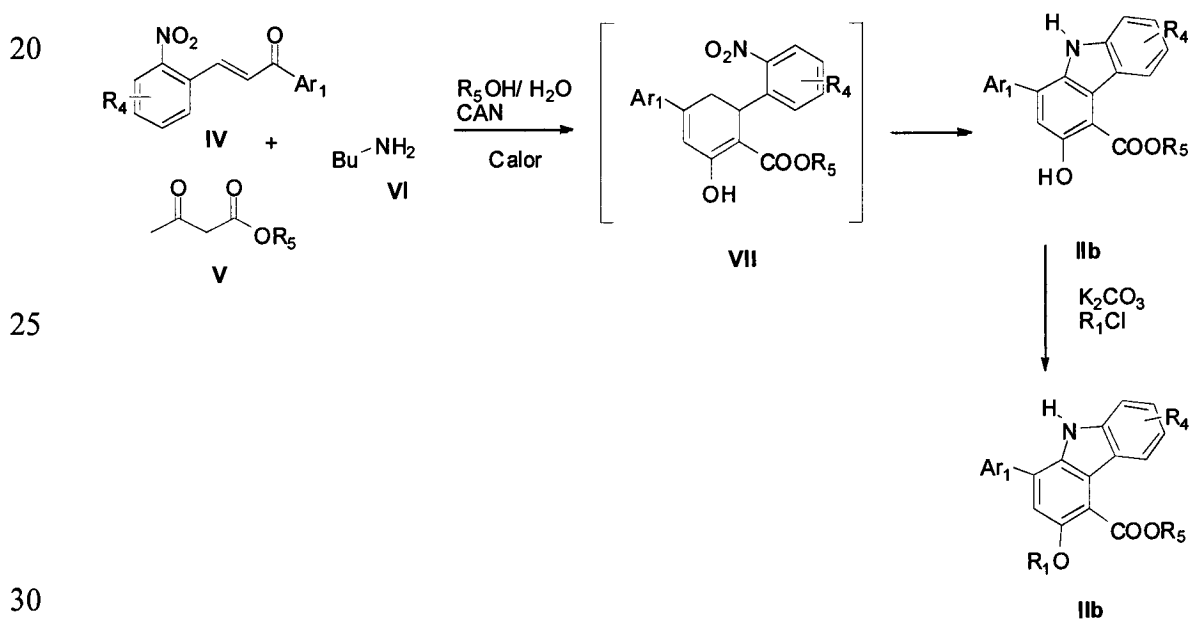
A lo largo de la descripción y las reivindicaciones, el término alquilo se refiere a radicales de cadena de hidrocarburos lineales o ramificadas que comprenden entre 1 y 20 átomos de carbono, pudiendo estar opcionalmente sustituidos. El término arilo se refiere a radicales de hidrocarburos aromáticos cíclicos, preferiblemente fenilos opcionalmente sustituidos, anillos heterocíclicos, preferiblemente radicales furilo y tiofenilo opcionalmente sustituidos.

Otro aspecto de la invención es un novedoso método de obtención de los compuestos de fórmula II anteriormente descritos, a partir de las chalconas IV, 3-oxobutanoato de alquilo o de arilo V y aminas VI, en un proceso catalizado por ácidos de Lewis, preferentemente nitrato cérico amónico (CAN). Así en primer lugar la reacción de condensación de la amina con el carbono carbonílico de tipo cetona presente en los compuestos V da lugar una enamina, la cual reacciona de forma consecutiva con las dos posiciones electrofílicas de las chalconas IV (3-nitrofenilo-1-aril-2-propen-1-ona) opcionalmente sustituidas, para dar lugar a los intermedios VII (2'-nitro-1,2-dihidro-1,1'-difenilos), los cuales pueden ser aislados o transformados en el transcurso de la reacción, mediante un proceso de reducción-oxidación, seguido de ciclación para obtener los carbazoles IIa, como se indica en el esquema 1. La reacción se realiza en alcohol como disolvente, siendo preferente el uso de R₅OH y excluyéndose como disolvente el caso R₅ = H. La reacción transcurre en condiciones térmicas de reacción, siendo preferente el calentamiento por irradiación con microondas focalizadas. En el caso de la obtención de compuestos IIb, la reacción se realiza en presencia

de agua y el proceso de ciclación va seguido de una alquilación o arilación de fenoles, según se muestra en el esquema 2.

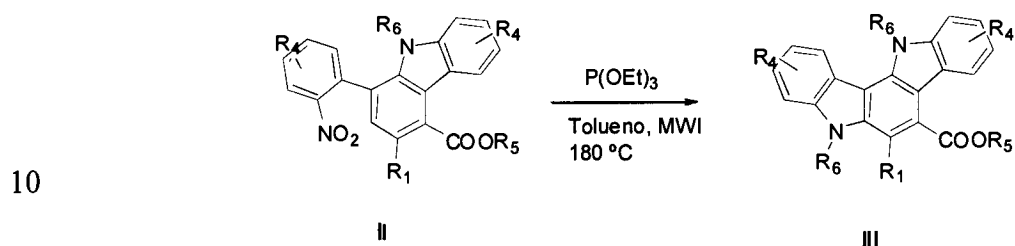


Esquema 1



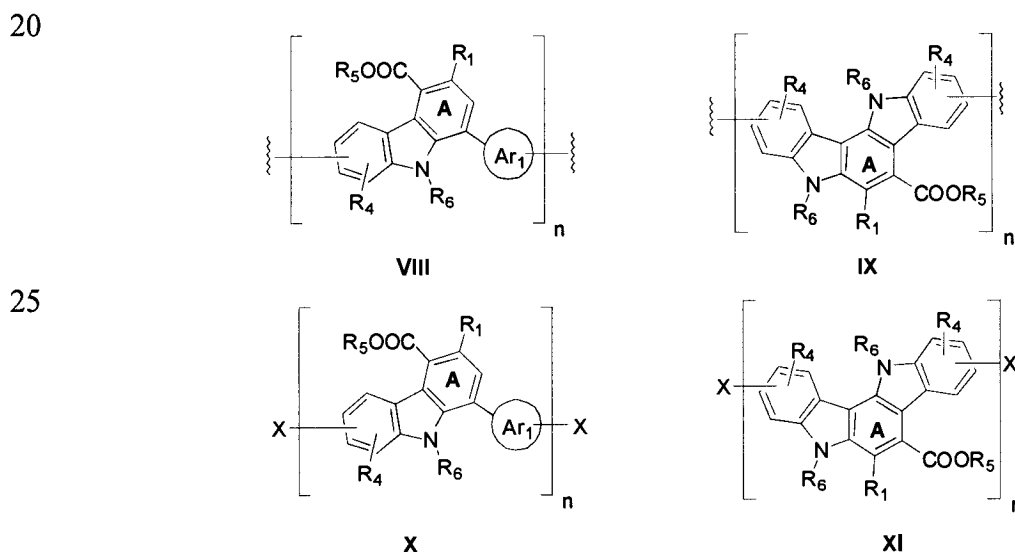
Esquema 2

La obtención de los compuestos de fórmula IIIa (compuesto de fórmula general III siendo $R_1=NR_2R_3$) y de fórmula IIIb (compuesto de fórmula general II siendo $R_1=OR_2$), donde el anillo Ar_1 está unido al anillo central A mediante un enlace carbono-nitrógeno adicional, se realiza por el procedimiento general de Cadogan (Cadogan, J.I.G. et al, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 4831) seguido de una alquilación o arilación como indica el esquema 3.



Esquema 3

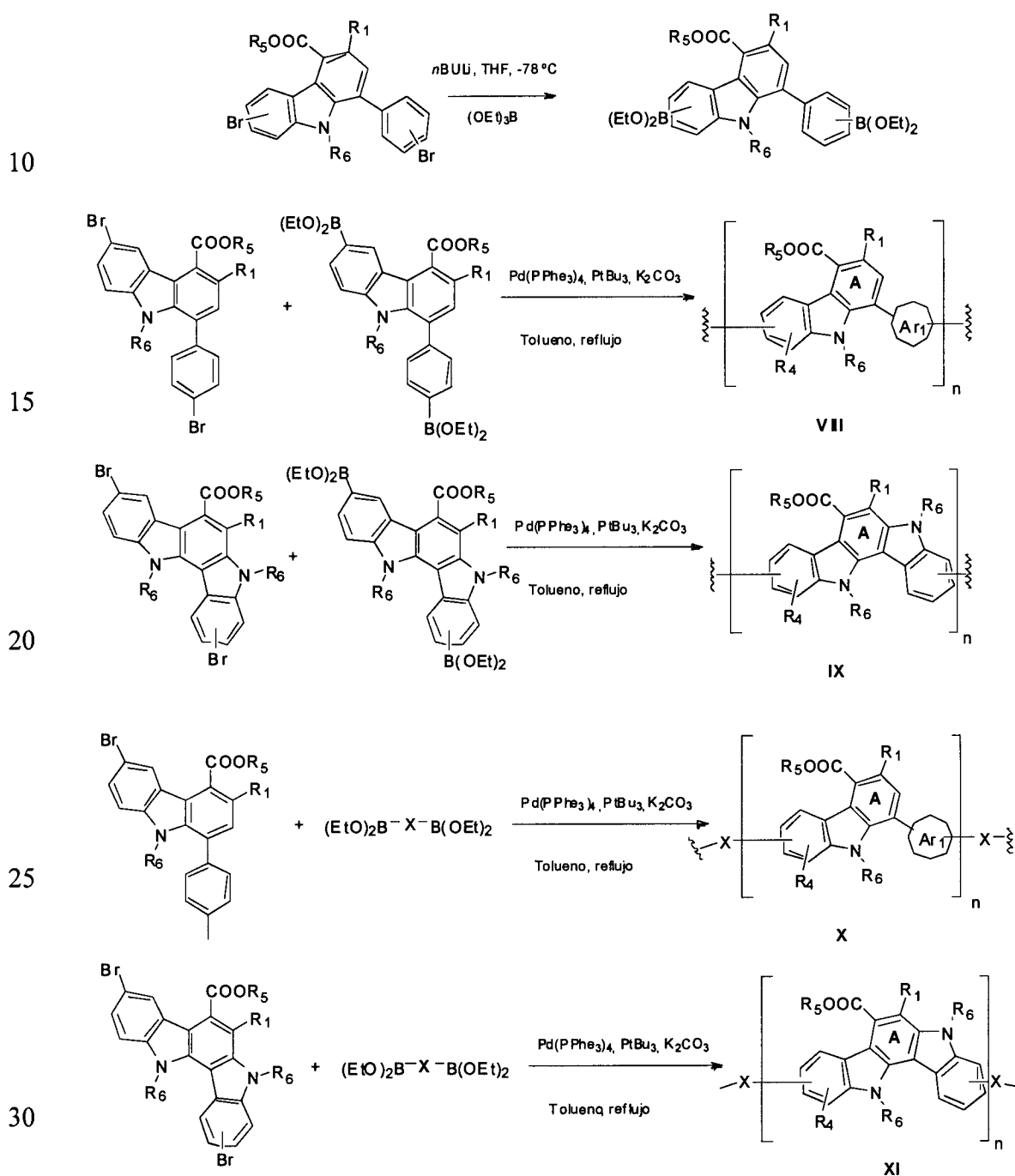
Otro aspecto de la invención son los polímeros de fórmulas general VIII, IX, y los co-polimeros X y XI, donde los términos R_1 , R_4 , R_5 , R_6 y Ar_1 son los definidos anteriormente y X se seleccionan entre radicales de hidrocarburos aromáticos cíclicos –C6- a –C20- (preferiblemente fenilos opcionalmente sustituidos), anillos heterocíclicos –C4- a –C20- (preferiblemente radicales furilo y tiofenilo opcionalmente sustituidos y más preferiblemente tiofenilo) o combinaciones de ambos.



30 La reacciones de dimerización, polimerización o copolimerización entre anillos aromáticos o heteroaromáticos son altamente conocidas, pudiéndose realizar entre haloderivados y trialquil estanoanos mediante acoplamiento de tipo Stille

(*Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1493) o por acoplamiento tipo Suzuki (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723) a partir de haluros aromáticos y ésteres o ácidos borónicos.

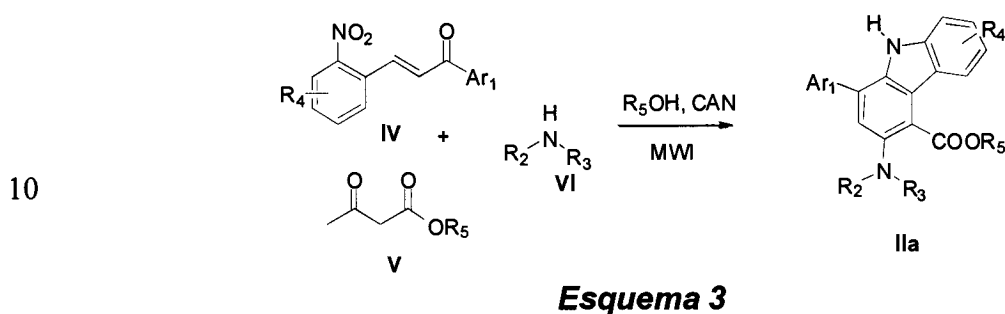
- 5 La obtención de estos compuestos poliméricos se ilustra en las reacciones mostradas en el esquema 4.



Modo de realización de la invención

A continuación se ilustra la invención con la descripción de algunos ejemplos no limitantes de los compuestos de **fórmula II y III**.

5 **Procedimiento general de obtención de los compuestos de fórmula IIa con $R_1 = NR_2R_3$**



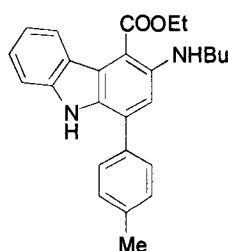
15 Una mezcla de la correspondiente amina **VI** (5.5 mmoles), 3-oxobutanoato de alquilo o de arilo **V** (5 mmoles), la correspondiente *trans*-chalcona **IV** (5 mmoles) y CAN (10%) en 5 ml de alcohol, se calentó por irradiación con microondas a una temperatura constante de 100 °C, en tubo cerrado, con una potencia máxima inicial de 200 W y una rampa de calentamiento de 10 min, durante 2,5 horas con enfriamiento constante de la muestra con aire,

20 entonces la temperatura se incrementó a 150 °C y la mezcla se dejó reaccionar durante 2.5 h más. Tras enfriar la muestra, se concentró a sequedad y los residuos resultantes se purificaron por cromatografía en columna (con una mezcla Hexano/Acetato de Etilo 95/5 como eluyente) para obtener los compuestos de formula **IIa**.

25

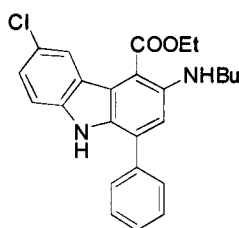
Ejemplo 1: 3-(butilamino)-1-(*p*-tolil)-9*H*-carbazol-4-carboxilato de etilo (1).

30



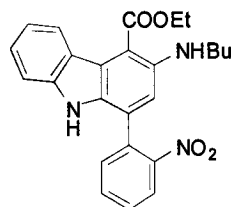
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **1**, con un 82 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3385, 2958, 1667, 1524, 1237 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.26 (1H, d, $J = 7.7$ Hz), 8.11 (1H, s), 7.57 (2H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.42 – 7.32 (5H, m), 7.19 – 7.08 (1H, m),
 5 6.92 (1H, s), 4.60 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.27 (2H, t, $J = 7.1$ Hz), 2.47 (3H, s), 1.81 – 1.62 (2H, m), 1.64 – 1.53 (2H, m), 1.49 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 0.98 (3H, t, $J = 7.2$ Hz). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.5, 140.6, 138.3, 135.7, 131.0, 130.2, 130.1, 128.4, 125.9, 124.7, 122.8, 122.1, 118.7, 110.9, 60.9, 31.7, 21.5, 20.5, 14.5, 14.1.

Ejemplo 2: 3-(butilamino)-6-cloro-1-fenil-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (2).



La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **2**, con un 78 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3372, 2957, 1668, 1236 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.31 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 8.12 (1H, s), 7.69 – 7.62 (2H, m), 7.61 – 7.55 (2H, m), 7.54 – 7.47 (1H, m), 7.30 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 7.26 (1H, d, $J = 8.7$ Hz), 6.94 (1H, s), 4.61 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.27 (2H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.80 – 1.66 (2H, m), 1.54 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.52 –
 25 1.39 (2H, m), 0.98 (3H, t, $J = 7.1$ Hz). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.1, 138.7, 138.3, 131.4, 129.5, 128.6, 128.5, 126.0, 124.7, 124.0, 123.9, 121.3, 111.8, 61.2, 44.5, 31.6, 20.5, 14.4, 14.1.

Ejemplo 3: 3-(butilamino)-1-(2-nitrofenil)-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (3).

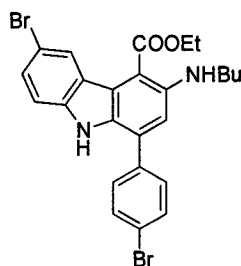


5

La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **3**, con un 83 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3377, 2959, 1668, 1526 1236 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 8.03 (1H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.78 – 7.67 (2H, m), 7.65 – 7.54 (2H, m), 7.36 (1H, ddd, $J = 7.8, 6.6$ and 1.1 Hz), 7.32 – 7.27 (1H, m), 7.15 (1H, ddd, $J = 8.2, 6.6$, and 1.6 Hz), 6.72 (1H, s), 4.60 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.17 (2H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.75 – 1.61 (2H, m), 1.50 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.48 – 1.36 (2H, m), 0.97 (3H, t, $J = 7.2$ Hz); ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.3, 149.7, 140.8, 133.1, 132.6, 132.3, 130.5, 129.5, 126.3, 126.1, 124.8, 124.7, 122.8, 122.6, 119.0, 111.5, 111.1, 61.0, 44.3, 31.6, 20.5, 14.5, 14.1.

15

Ejemplo 4: 6-bromo-1-(4-bromofenil)-3-(butilamino)-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (4)



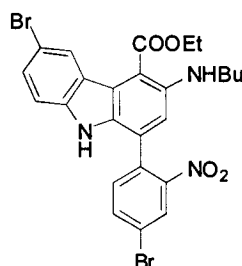
20

La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **4**, con un 72 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3439, 3377, 2930, 1668, 1525, 1236 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.46 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 8.01 (1H, s), 7.68 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.50 (2H, d, $J = 8.4$ Hz), 7.42 (1H, dd, $J = 8.6$ and 1.9 Hz), 7.20 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 7.00 (1H, s), 6.84 (1H, s), 4.59 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.24 (2H, t, $J = 6.9$ Hz), 1.83 – 1.63 (2H, m), 1.55 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.56 – 1.33 (2H, m), 0.98 (3H, t, $J = 7.2$ Hz); ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.1, 146.5, 139.1, 137.2, 132.6, 130.3, 130.1, 130.1, 128.6,

30

127.7, 124.5, 122.7, 121.5, 112.3, 111.6, 104.4, 61.2, 44.1, 31.7, 20.5, 14.3, 14.1.

Ejemplo 5: 6-bromo-1-(4-bromo-2-nitrofenil)-3-(butilamino)-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (5)

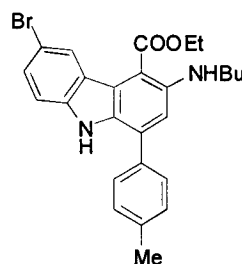


10

La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **5** con un 76 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3348, 2931, 1673, 1526, 1234 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.46 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 7.95 (1H, d, $J = 8.5$ Hz), 7.78 (1H, d, $J = 2.1$ Hz), 7.76 – 7.70 (2H, m), 7.43 (1H, dd, $J = 8.6$ and 1.9 Hz), 7.19 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 6.70 (1H, s), 4.60 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.17 (2H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.75 – 1.61 (2H, m), 1.55 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.52 – 1.37 (2H, m), 0.97 (3H, t, $J = 7.2$ Hz); ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 168.9, 148.2, 139.3, 135.2, 134.3, 132.8, 129.0, 127.8, 126.3, 124.4, 121.8, 112.4, 111.9, 61.3, 44.2, 31.6, 29.8, 20.5, 14.3, 14.1.

20

Ejemplo 6: 6-bromo-1-(p-tolil)-3-(butilamino)-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (6)



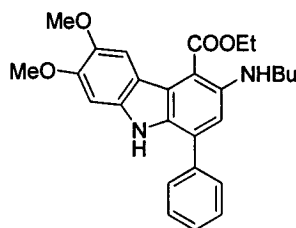
25

La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **6**, con un 87 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3383, 2927, 1668, 1525, 1463, 1236 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.48 (1H, d, $J = 1.9$ Hz),

30

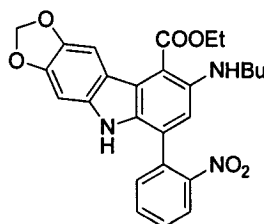
8.10 (1H, s), 7.54 (2H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.42 (1H, dd, $J = 8.6$ and 1.9 Hz), 7.37 (2H, d, $J = 8.1$ Hz), 7.21 (1H, d, $J = 8.6$ Hz), 6.89 (1H, s), 4.59 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.26 (2H, t, $J = 7.0$ Hz), 2.47 (3H, s), 1.79 – 1.64 (2H, m), 1.55 (3H, t, $J = 7.2$ Hz), 1.53 – 1.39 (2H, m), 0.98 (3H, t, $J = 7.2$ Hz); ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.2, 146.7, 139.0, 138.5, 135.4, 131.5, 130.7, 130.2, 128.4, 127.7, 124.6, 121.1, 112.5, 112.2, 111.4, 61.1, 44.2, 31.8, 29.8, 21.5, 20.5, 14.4, 14.1.

Ejemplo 7: 3-butilamino-1-fenil-6,7-dimetoxi-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (7)



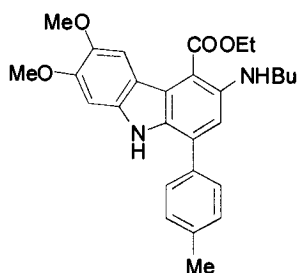
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto 7, con un 81 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.03 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.70 (dd, $J = 8.2$, 1.4 Hz, 2H), 7.62 – 7.52 (m, 2H), 7.52 – 7.44 (m, 1H), 6.85 (s, 1H), 6.83 (s, 1H), 4.64 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (s, $J = 2.0$ Hz, 3H), 3.29 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.75 (dt, $J = 14.4$, 7.0 Hz, 2H), 1.64 – 1.40 (m, 5H), 1.01 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.4, 149.8, 145.9, 143.4, 138.8, 136.2, 130.8, 130.4, 129.3, 128.6, 128.5, 122.7, 115.1, 110.2, 107.2, 104.2, 93.6, 60.7, 56.6, 56.0, 44.4, 31.8, 20.5, 14.7, 14.1.

Ejemplo 8: 8-(butilamino)-6-(2-nitrofenil)-5H-[1,3]dioxolo[4,5-b]carbazol-9-carboxilato de etilo (8).



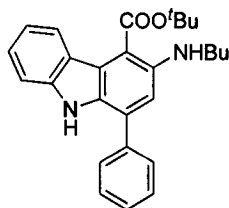
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **8**, con un 72 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.08 – 7.99 (m, 1H), 7.78 – 7.56 (m, 5H), 6.68 (d, $J = 32.0$ Hz, 2H), 6.00 (s, 2H), 4.60 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.23 – 3.14 (m, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.77 – 1.62 (m, 2H), 1.52 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.48 – 1.38 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.2, 149.7, 147.6, 145.6, 142.2, 136.9, 133.0, 132.6, 132.3, 130.5, 129.4, 126.0, 124.7, 122.9, 116.0, 109.8, 104.9, 103.5, 101.2, 91.7, 60.9, 44.2, 31.7, 20.5, 14.5, 14.1.

Ejemplo 9: 3-(butilamino)-6,7-dimetoxi-1-(*p*-tolil)-9*H*-carbazol-4-carboxilato de etilo (9)



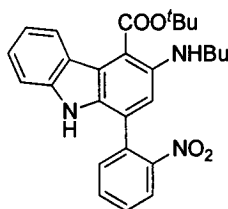
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **9** con un 80 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.06 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.58 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.89 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.86 (s, 1H), 4.64 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.30 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2.48 (s, 3H), 1.84 – 1.68 (m, 2H), 1.60 – 1.39 (m, 5H), 1.00 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.3, 149.9, 143.5, 138.3, 136.2, 130.9, 130.0, 128.4, 122.6, 115.1, 107.2, 93.6, 60.9, 56.7, 56.1, 45.2, 31.5, 21.4, 20.5, 14.7, 14.0.

Ejemplo 10: 3-(butilamino)-1-fenil-9*H*-carbazol-4-carboxilato de *tert*-butilo (10)



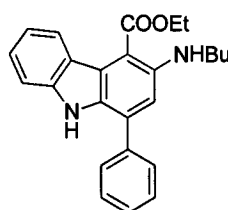
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **10** con un 85 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.42 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 7.72 (d, $J = 6.8$ Hz, 2H), 7.60 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 7.52 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7.44 – 7.34 (m, 2H), 7.20 (ddd, $J = 8.2, 6.0, 2.2$ Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 3.31 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.81 (s, 9H), 1.79 – 1.65 (m, 2H), 1.63 – 1.43 (m, 2H), 1.03 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 168.6, 144.0, 140.6, 138.8, 130.7, 129.7, 129.4, 128.6, 128.2, 126.0, 124.7, 122.7, 122.0, 118.5, 112.3, 110.8, 108.5, 82.2, 44.8, 31.8, 28.7, 20.5, 14.1.

Ejemplo 11: 3-(butilamino)-1-(2-nitrofenil)-9H-carbazol-4-carboxilato de *tert*-butilo (11)



La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **11** con un 76 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.38 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 8.06 (dd, $J = 7.9, 1.1$ Hz, 1H), 7.81 – 7.70 (m, 2H), 7.69 – 7.58 (m, 2H), 7.44 – 7.30 (m, 2H), 7.18 (ddd, $J = 8.2, 6.7, 1.5$ Hz, 1H), 6.84 (s, $J = 10.7$ Hz, 1H), 3.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.78 (s, 9H), 1.76 – 1.64 (m, 2H), 1.58 – 1.40 (m, 2H), 0.99 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H); ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 168.4, 167.0, 149.8, 140.8, 133.3, 132.7, 132.4, 130.9, 129.4, 126.3, 124.8, 124.7, 124.7, 122.7, 122.4, 118.9, 111.8, 110.9, 82.4, 44.7, 31.7, 28.7, 20.5, 14.1.

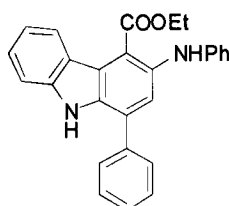
Ejemplo 12: 3-(butilamino)-1-fenil-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (12)



La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **12** con un 83 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ :

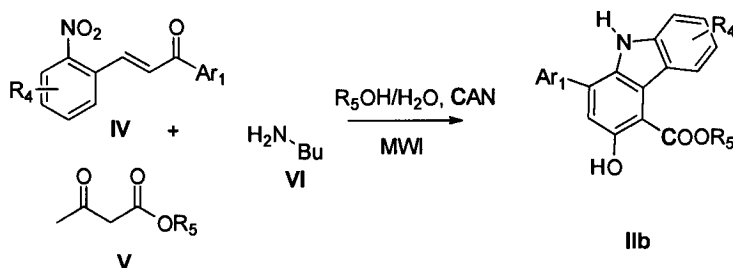
8.25 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.68 (dd, $J = 8.2, 1.4$ Hz, 2H), 7.61 – 7.53 (m, 2H), 7.52 – 7.47 (m, 1H), 7.38 – 7.32 (m, 2H), 7.19 – 7.09 (m, 1H), 6.90 (s, 1H), 4.60 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.71 (q, $J = 7.4, 7.0$ Hz, 2H), 1.61 – 1.54 (m, 2H), 1.49 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.98 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ 169.5, 140.6, 138.7, 130.9, 129.6, 129.4, 128.6, 128.4, 126.0, 124.7, 122.8, 122.2, 118.7, 111.9, 110.9, 60.9, 44.4, 31.8, 20.6, 14.5, 14.1.

Ejemplo 13: 1-fenil-3-(fenilamino)-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo (13)



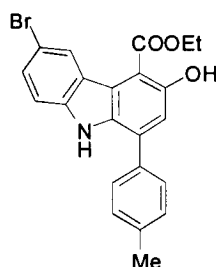
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **11** con un 85 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.28 (s, 1H), 8.17 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.67 – 7.61 (m, 2H), 7.59 – 7.50 (m, 4H), 7.44 – 7.37 (m, 4H), 7.23 (s, 1H), 7.17 – 7.11 (m, 3H), 6.91 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H), 4.60 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 168.2, 143.4, 139.8, 137.4, 136.9, 132.2, 128.9, 128.8, 128.6, 127.9, 127.8, 127.7, 125.7, 123.1, 121.7, 120.2, 118.7, 117.6, 117.4, 110.4, 60.9, 13.7.

Procedimiento general de obtención de los compuestos de fórmula IIb con $R_1 = \text{OR}_2$



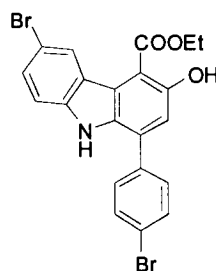
Una mezcla de butilamina VI (5.5 mmoles), 3-oxobutanoato de alquilo o de arilo V (5 mmoles), la correspondiente *trans*-chalcona IV (5 mmoles) y CAN (10%) en 5 ml de una mezcla alcohol/H₂O (4/1), se calentó por irradiación con microondas a una temperatura constante de 140 °C, en tubo cerrado, con una potencia máxima inicial de 200 W y una rampa de calentamiento de 10 min, durante 3 horas con enfriamiento constante de la muestra con aire. Tras enfriar la muestra, se concentró a sequedad y los residuos resultantes se purificaron por cromatografía en columna para obtener los compuestos 5.

Ejemplo 14: 6-bromo-3-hidroxi-1-(4-metilfenil)-9H-carbazol-2-carboxilato de etilo (14)



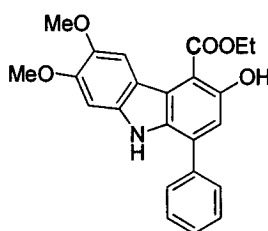
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **14** con un 23 % de rendimiento. ¹H RMN (250 MHz, CDCl₃) δ: 11.36 (s, 1H), 8.83 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.50 – 7.44 (m, 1H), 7.38 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.32 – 7.22 (m, 2H), 7.14 (s, 1H), 4.70 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.47 (s, 3H), 1.67 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). ¹³C RMN (63 MHz, CDCl₃) δ: 171.2, 158.7, 139.0, 139.0, 134.3, 133.3, 132.4, 130.3, 128.9, 128.3, 124.4, 119.5, 117.1, 112.3, 112.0, 105.0, 62.3, 21.5, 14.5.

Ejemplo 15: 6-bromo-3-hidroxi-1-(4-bromofenil)-9H-carbazol-2-carboxilato de etilo (15)



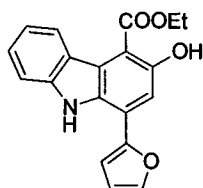
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **15**, con un 32 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 11.32 (s, 1H), 8.83 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.24 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H), 7.56 – 7.43 (m, 3H), 7.29 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 7.12 (s, 1H), 4.71 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.67 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 171.1, 158.5, 139.1, 136.1, 132.8, 132.1, 131.8, 130.1, 129.1, 128.4, 124.3, 123.2, 119.9, 117.1, 112.4, 112.2, 105.6, 62.5, 14.5.

Ejemplo 16: 6,7-dimetoxi-3-hidroxi-1-fenil-9H-carbazol-2-carboxilato de etilo (16)



La reacción se realizó acorde con el procedimiento general, para obtener el compuesto **16**, con un 35 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 11.16 (s, 1H), 8.20 (s, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.65 (dd, $J = 8.1, 1.4$ Hz, 2H), 7.52 (m, 3H), 7.03 (s, 1H), 6.87 (s, 1H), 4.72 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.00 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 1.58 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 171.1, 157.8, 150.1, 143.53, 137.6, 136.5, 132.5, 131.7, 129.2, 128.5, 128.4, 121.0, 114.8, 114.3, 107.8, 104.3, 93.4, 61.6, 6.65, 55.8, 14.8.

Ejemplo 17: 3-hidroxi-1-(furan-2-il)-9H-carbazol-2-carboxilato de etilo (20)



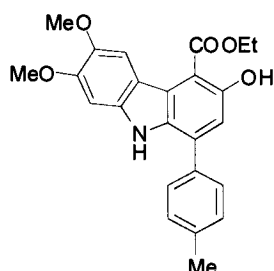
La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **20**, con un 42 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 11.11 (s, 1H), 9.46 (s, 1H), 8.59 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $J = 1.8, 0.6$ Hz, 1H), 7.56 – 7.41 (m, 3H), 7.35 (s, 1H), 7.24 – 7.15 (m, 1H), 6.97 (dd, $J = 3.5,$

0.6 Hz, 1H), 6.65 (dd, $J = 3.5, 1.8$ Hz, 1H), 4.70 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.59 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 157.3, 152.6, 143.1, 140.8, 129.8, 126.6, 125.6, 121.9, 120.4, 119.1, 112.4, 111.3, 111.2, 109.0, 105.9, 99.7, 62.0, 14.6.

5

Ejemplo 18: 6,7-dimetoxi-3-hidroxi-1-(4-metilfenil)-9H-carbazol-2-carboxilato de etilo (18)

10

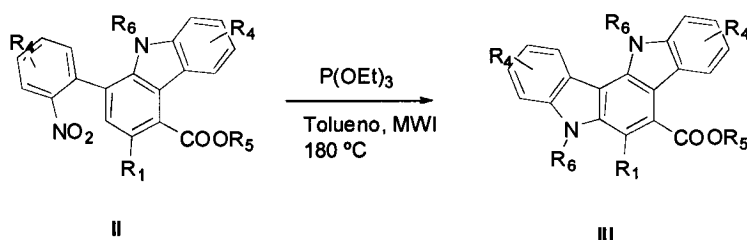


La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **18** con un 36 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 11.21 (s, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.12 (s, 1H), 7.57 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.38 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.04 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 4.75 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 4.03 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.61 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 171.2, 158.0, 150.2, 143.7, 138.6, 136.4, 134.8, 132.7, 131.9, 130.1, 128.4, 121.1, 115.1, 114.4, 108.0, 104.3, 93.4, 61.6, 56.8, 56.0, 21.4, 14.9.

20

Procedimiento general de obtención de los compuestos de formula general III

25

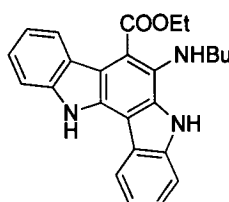


Una disolución 0.1 N del correspondiente carbazol II (1 equivalente) y fosfito de trietilo (5 equivalentes) en tolueno anhidro se calentó por irradiación con microondas a una temperatura constante de 180 °C, en tubo cerrado, con una potencia máxima inicial de 200 W y una rampa de calentamiento de 10 min, durante 2 horas con enfriamiento constante de la muestra con aire. Tras

30

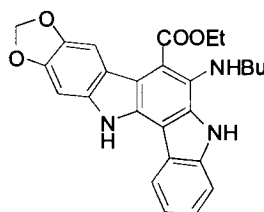
enfriar la muestra, se diluyó con acetato de etilo (20 mL), y la fase orgánica se lavó con agua (10 mL) y una disolución acuosa saturada de cloruro sódico (10 mL), se secó sobre sulfato sódico anhidro, se filtró y se concentró a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía en columna, para obtener los compuestos III.

Ejemplo 19: 6-(butilamino)-5,12-dihidroindolo[3,2-a]carbazol-7-carboxilato de etilo (19).



La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **19** como un aceite, con un 64 % de rendimiento. IR $\nu_{\max}$ (film): 3361, 2927, 1674, 1614, 1524, 1235 cm^{-1} ; ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.25 (1H, d, $J = 8.2$ Hz), 8.12 (1H, s), 7.37 – 7.33 (2H, m), 7.32 – 7.27 (2H, m), 7.14 (1H, m), 6.97 (1H, s), 6.93 (2H, dd, $J = 7.4$ and 1.2 Hz), 6.88 (1H, dd, $J = 7.4$ and 1.2 Hz), 4.61 (2H, q, $J = 7.2$ Hz), 3.25 (2H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.81 – 1.62 (2H, m), 1.50 (3H, t, $J = 7.1$ Hz), 1.47 – 1.42 (2H, m), 0.97 (3H, t, $J = 7.3$ Hz); ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 169.4, 143.8, 140.8, 131.0, 129.7, 128.0, 126.2, 124.7, 123.5, 122.7, 122.1, 119.1, 118.8, 116.1, 111.1, 61.1, 31.6, 29.8, 20.5, 14.5, 14.1.

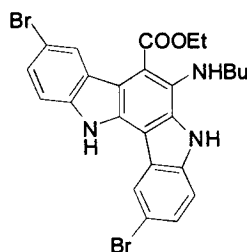
Ejemplo 20: 6-(butilamino)-5,13-dihidro-[1,3]dioxolo[4,5-h]indolo[3,2-a]carbazol-7-carboxilato de etilo (20).



La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **20** como un aceite marrón, con un 62 % de rendimiento. ^1H

RMN (250 MHz, CDCl_3) δ : 8.51 (d, $J = 3.1$ Hz, 2H), 8.05 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.50 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.43 – 7.33 (m, 1H), 7.29 – 7.20 (m, 1H), 7.17 (s, 1H), 6.94 (s, 1H), 4.54 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.19 (q, $J = 6.7, 6.1$ Hz, 2H), 1.49 – 1.36 (m, 5H), 1.27 – 1.23 (m, 2H), 1.02 (d, $J = 7.1$ Hz, 3H). ^{13}C RMN (63 MHz, CDCl_3) δ : 170.3, 146.4, 142.8, 138.6, 137.5, 134.7, 132.4, 125.6, 125.1, 123.8, 122.2, 120.9, 119.881, 116.0, 114.2, 113.2, 111.1, 108.1, 101.1, 99.8, 92.5, 61.8, 31.6, 29.8, 20.7, 14.4, 14.2.

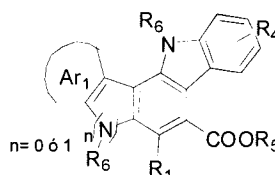
Ejemplo 21: 2,9-dibromo-6-(butilamino)-5,12-dihidroindolo[3,2-a]carbazol-7-carboxilato de etilo (21).



La reacción se realizó de acuerdo con el procedimiento general, para obtener el compuesto **21** como un aceite, con un 58 % de rendimiento. ^1H RMN (250 MHz, CDCl_3) δ 8.49 (d, $J = 1.4$ Hz, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.47 (dd, $J = 8.6, 1.9$ Hz, 1H), 7.44 – 7.35 (m, 2H), 7.26 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 6.91 (s, 1H), 6.79 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 4.64 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.27 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 1.83 – 1.66 (m, 2H), 1.59 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.54 – 1.40 (m, 2H), 1.02 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto orgánico de formula general I,



Formula I

donde

R_1 puede ser $-OR_2-$ o $-NR_2R_3-$, donde R_2 y R_3 pueden ser de forma independiente hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C20) opcionalmente sustituido, acilo ($-COC1-$ a $-COC20-$) opcionalmente sustituido, arilos ($-C6-$ a $-C20-$) opcionalmente sustituidos o heteroarilos ($-C4-$ a $-C20-$) opcionalmente sustituidos;

R_4 representa, hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C10) opcionalmente sustituido, acilo ($-COC1-$ a $-COC10-$) opcionalmente sustituido, halógenos (F, Cl, Br, I), grupos nitro (NO_2), ciclos ($-C5-$ a $-C10-$) o heterociclos ($-C3-$ a $-C10-$) fusionados opcionalmente sustituidos, heteroátomos tales como OR_7 , SR_8 , NR_9R_{10} donde R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} de forma independiente pueden ser hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C20) opcionalmente sustituido, acilo ($-COC1-$ a $-COC20-$) opcionalmente sustituido;

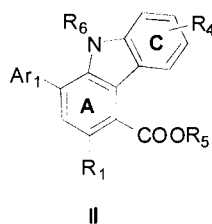
R_5 puede ser hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C1 a C20) opcionalmente sustituido, acilo ($-COC1-$ a $-COC20-$) opcionalmente sustituido, arilos ($-C6-$ a $-C20-$) opcionalmente sustituidos, heteroarilos ($-C4-$ a $-C20-$) opcionalmente sustituidos, así como sus sales metálicas en la posición indicada en la fórmula I;

Ar₁ es un ciclo con estructura de hidrocarburo aromático (-C₆- a -C₂₀-) o de heterociclo (-C₄- a -C₂₀-), los cuales podrán estar opcionalmente sustituidos;

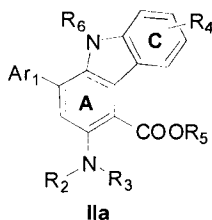
5 R₆ representa hidrógeno, deuterio, radicales alquilo (C₁ a C₂₀) opcionalmente sustituido, acilo (-COC₁- a -COC₂₀-) opcionalmente sustituido, arilos (-C₆- a -C₂₀-) opcionalmente sustituidos, heteroarilos (-C₄- a -C₂₀-) opcionalmente sustituidos.

10 con la excepción del compuesto donde R₃ es n-butilo siendo tanto R₂, R₄ como R₆ hidrógeno, R₅ etilo y Ar₁ *p*-clorofenilo.

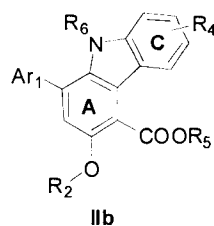
2. Un compuesto orgánico que contiene un esqueleto con estructura de carbazol, según reivindicación 1, donde Ar₁ está unido por un enlace
15 carbono-carbono según la fórmula general II



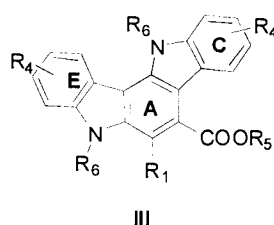
3. Un compuesto orgánico que contiene un esqueleto con estructura de carbazol, según reivindicación 2, donde R₁ es -NR₂R₃ según la **fórmula**
20 **general IIa**,



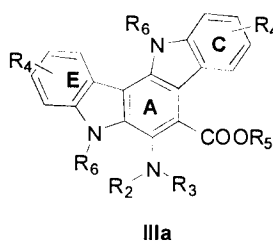
4. Un compuesto orgánico que contiene un esqueleto con estructura de carbazol, según reivindicación 2, donde R₁ es -OR₂ según la **fórmula**
25 **general IIb**



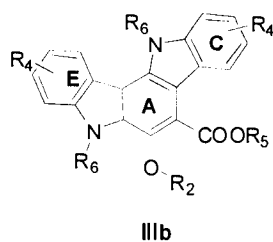
5. Un compuesto orgánico que contiene un esqueleto con estructura de carbazol, según reivindicación 1, donde Ar₁ está unido por un enlace carbono-nitrógeno, según fórmula general III



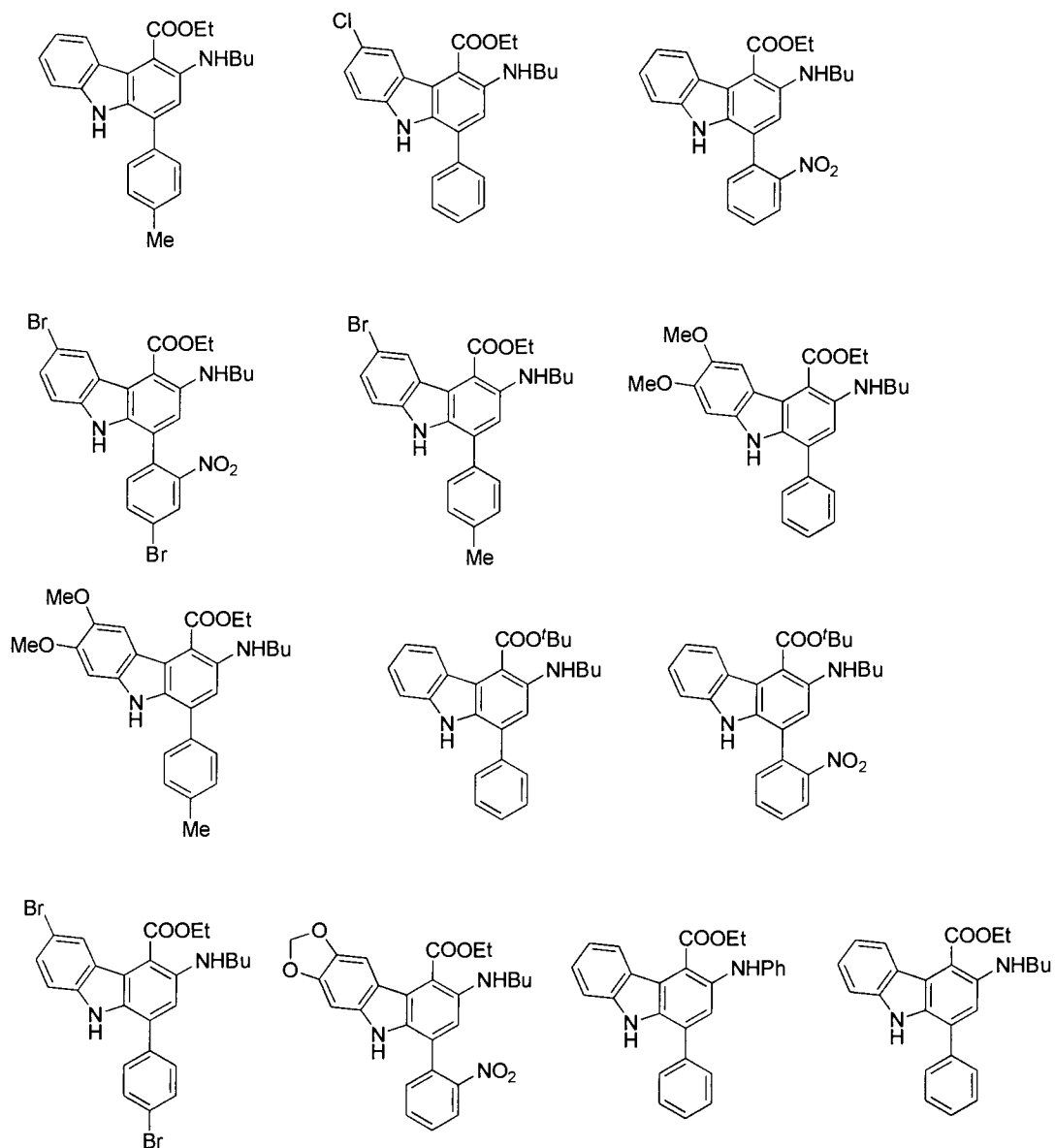
6. Un compuesto orgánico, según reivindicación 5, de **fórmula general IIIa** donde R₁ es -NR₂R₃.



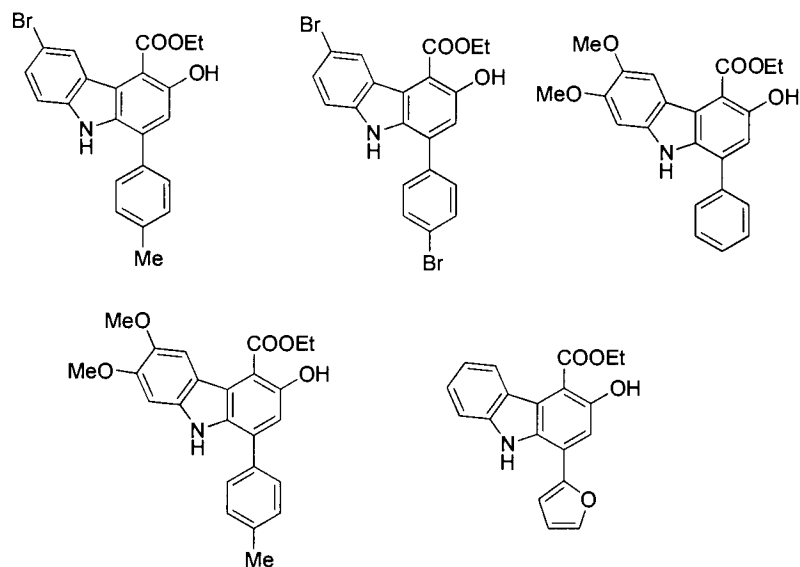
7. Un compuesto orgánico, según reivindicación 5, de **fórmula general IIIb** donde R₁ es -OR₂.



8. Los compuestos orgánicos según reivindicación 3, cuya fórmula se selecciona de entre los siguientes compuestos.

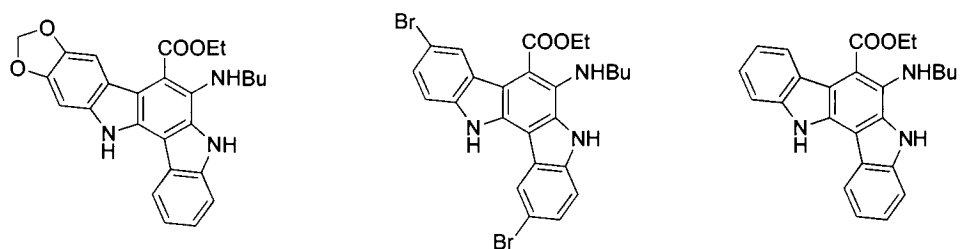


9. Los compuestos orgánicos según reivindicación 4, cuya fórmula se selecciona de entre los siguientes compuestos.



10. Los compuestos orgánicos según reivindicación 6, cuya fórmula se selecciona de entre los siguientes compuestos:

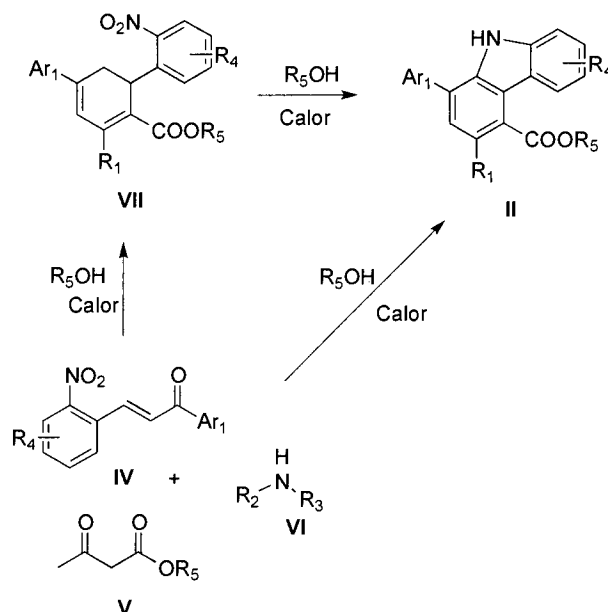
5



11. Procedimiento de preparación de los compuestos orgánicos de fórmula general II a partir de chalconas (IV), 3-oxobutanoato de alquilo o arilo (V) y aminas (VI), en presencia de un catalizador ácido de Lewis, un alcohol y en condiciones térmicas de reacción donde el proceso transcurre con la formación de 2'-nitro-1,2-dihidro-1,1'-difenoles (VII) como intermedio de reacción que puede ser aislado o transformado, mediante un proceso de reducción-oxidación seguido de ciclación, en un carbazol de fórmula general II.

10

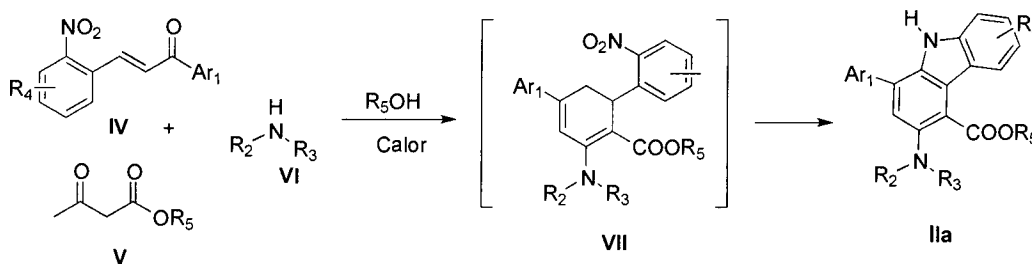
15



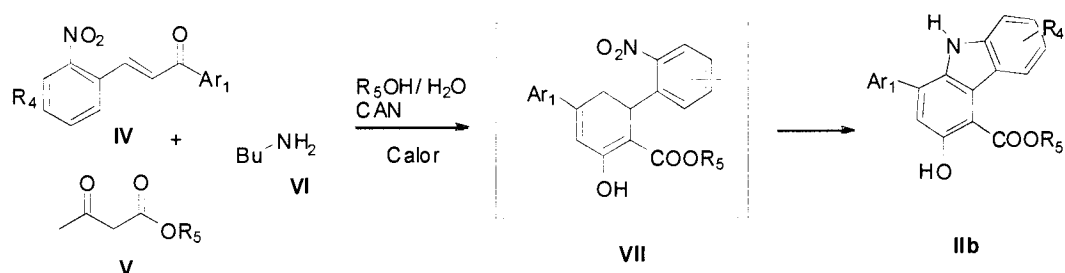
12. Procedimiento de preparación de compuestos orgánicos de fórmula general **Ila**, según reivindicación 11, donde el catalizador es nitrato cérico amónico (CAN).

13. Procedimiento de preparación de compuestos orgánicos de fórmula general **Ila**, según reivindicaciones 11 y 12, donde el calentamiento se realiza por irradiación con microondas focalizadas.

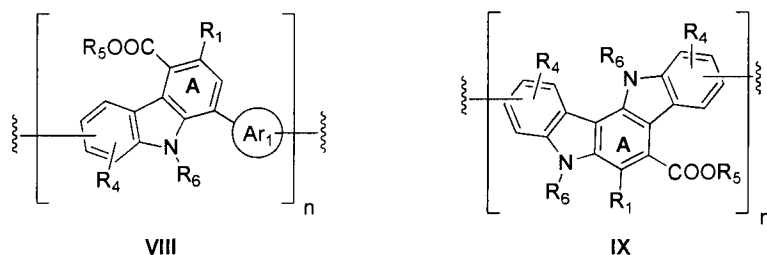
14. Procedimiento de preparación de los compuestos orgánicos de fórmula general **Ila**, según reivindicación 13



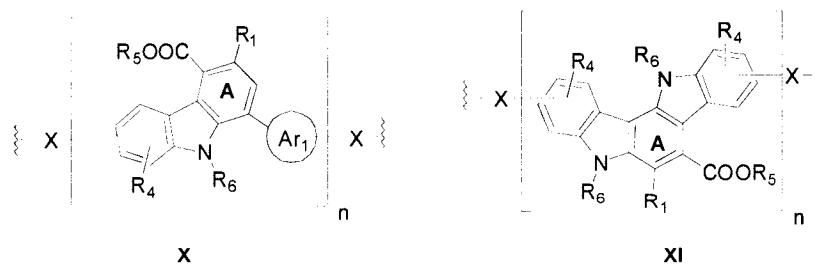
15. Procedimiento de preparación de los compuestos orgánicos de fórmula general **I Ib**, según reivindicación 11, donde la reacción se realiza en presencia de agua según el siguiente esquema de reacción.



16. Polímeros de los compuestos orgánicos de fórmulas IIa, IIb, IIIa y IIIb, según reivindicaciones 1 a 7, con las estructuras indicadas en las fórmulas VIII y IX



17. Copolímeros de los compuestos orgánicos de fórmulas IIa, IIb, IIIa y IIIb, según reivindicaciones 1 a 7, con las estructuras indicadas en las fórmulas X y XI



donde X se define como un radical arilo (-C6- a -C20-) opcionalmente sustituidos, heteroarilos (-C4- a -C20-) opcionalmente sustituidos o combinaciones de ambos.

18. Uso de los compuestos orgánicos de fórmulas IIa, IIb, IIIa y IIIb, según reivindicaciones 1 a 7, como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos.

19. Uso de los polímeros o copolímeros orgánicos de fórmulas VIII, IX, X y XI, según reivindicaciones 16 y 17, como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos.
- 5
20. Uso de los compuestos orgánicos reivindicados de fórmulas IIa, IIb, IIIa y IIIb, según reivindicaciones 1 a 7, como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos.
- 10 21. Uso de los polímeros o copolímeros orgánicos de fórmulas VIII, IX, X y XI, según reivindicaciones 16 y 17, como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos.



- ②① N.º solicitud: 201300523
②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.05.2013
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ALONSO-CRISTÓBAL, P. et al. "Polymeric nanoparticles with tunable architecture formed by biocompatible star shaped block copolymer". Polymer 2012, Volumen 53, páginas 4569-4578. [Disponible en línea el 15.08.2012]. Ver página 4569, resumen; página 4576, figura.	1-3
A	EP 0906947 A1 (XEROX CORPORATION) 03.09.1998, párrafos [0013],[0015].	1-21
A	EP 2650729 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 05.12.2011, párrafos [0006],[0007].	1-21
A	MORI, T. & KIJIMA, M. "Synthesis and electroluminescence properties of carbazole-containing 2,6-naphthalene-based conjugated polymers". European Polymer Journal 2009, Volumen 45, páginas 1149-1157. [Disponible en línea el 13.01.2009]. Ver página 1149, resumen; página 1153, esquema 2; página 1154, esquema 3.	1-21
A	WO 2004072205 A2 (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V.) 26.08.2004, página 1, líneas 3-4; reivindicaciones.	1-21
A	LARONZE-COCHARD, M. et al. "Synthesis and biological evaluation of new penta- and heptacyclic indolo-and quinolinocarbazole ring systems obtained via Pd ⁰ catalysed reductive N-heteroannulation". Organic & Biomolecular Chemistry 2010, Volumen 8, páginas 4625-4636. Ver página 4627, esquema 2, compuesto 8; página 4629, esquema 3.	1-15

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 nº:

Fecha de realización del informe
11.04.2014

Examinador
G. Esteban García

Página
1/5

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D209/88 (2006.01)

C07D487/04 (2006.01)

C08G61/10 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

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

C07D, C08G, C09K, H01L

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, REGISTRY, HCAPLUS, BIOSIS, MEDLINE, EMBASE, XPESP, XPESP2, NPL, PUBCHEM, GOOGLE SCHOLAR, PUBMED

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.04.2014

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 4-21	SI
	Reivindicaciones 1-3	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 4-21	SI
	Reivindicaciones 1-3	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	ALONSO-CRISTÓBAL, P. et al. Polymer 2012, Vol. 53, pp. 4569-4578	15.08.2012
D02	EP 0906947 A1 (XEROX CORPORATION)	03.09.1998
D03	EP 2650729 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)	05.12.2011

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

El objeto de la invención es un compuesto orgánico derivado de **carbazol** de fórmula general **I**, los compuestos tricíclicos de fórmula general **II** y los compuestos tetracíclicos de fórmula general **III**, ambos incluidos en la fórmula general **I**; un procedimiento de preparación de los compuestos de fórmula general **II**; los polímeros de los compuestos orgánicos de fórmulas **II** y **III**, con estructuras **VIII** y **IX**; los copolímeros de los compuestos orgánicos de fórmulas **II** y **III**, con estructuras **X** y **XI**; el uso de los compuestos orgánicos de fórmulas **II**, **VIII**, **IX**, **X** y **XI** como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos; y el uso de los compuestos orgánicos de fórmulas **II**, **VIII**, **IX**, **X** y **XI** como materiales electroluminiscentes en dispositivos electroluminiscentes.

El documento D01 recoge un estudio sobre un copolímero biocompatible anfílico con propiedades para dispersar moléculas poco solubles en agua (ver página 4569, resumen). Uno de estos compuestos es el anticancerígeno 3-butilamino-1-(4-clorofenil)-9H-carbazol-4-carboxilato de etilo, que se incluye dentro de la fórmula general **I** de la invención, en concreto responde a la fórmula general **Ia**, cuando en ésta R_2 es *n*-butilo R_3 y R_4 son H, R_5 es etilo y Ar_1 es *p*-clorofenilo (ver página 4576, figura 6).

Por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones **1-3** no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01 (Artículo 6.1 de la Ley de Patentes 11/1986).

Sin embargo, no se ha encontrado divulgación ni sugerencia alguna que pudiera dirigir al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones dependientes **4**, que se refiere a un compuesto de fórmula **Ib**, que posee R_1 es grupo alcoxilo; **5-7**, relativos a los compuestos pentacíclicos de fórmula **III**; **8-10**, que recogen una serie de compuestos concretos de fórmulas **Ia**, **Ib**, **IIa**, **IIb**; la reivindicación independiente **11** (y las que dependen de ella, **12-15**, que se refieren a un procedimiento de preparación de los compuestos orgánicos de fórmula general **II**; y las reivindicaciones independientes **16** y **17**, relativas a los polímeros (de fórmulas **VIII** y **IX**) y copolímeros (de fórmulas **X** y **XI**) de los compuestos de fórmulas **Ia**, **Ib**, **IIa**, **IIb**, respectivamente.

Por otro lado, las reivindicaciones **18-21** se refieren al uso de los compuestos de la invención como materiales **semiconductores** en dispositivos electrónicos y como materiales **electroluminiscentes** en dispositivos electroluminiscentes.

Aunque en el estado de la técnica se recogen las propiedades electroluminiscentes y semiconductoras de diversos compuestos con esqueleto de carbazol y de polímeros de éstos, ninguno de ellos divulga el uso de los compuestos de la invención en dispositivos electroluminiscentes y electrónicos.

Así, por ejemplo, el documento D02 divulga varias series de compuestos derivados de indolcarbazol que poseen propiedades transportadoras de huecos, por lo que presentan utilidad como componentes en dispositivos electroluminiscentes (ver párrafos [0013]). Los compuestos de fórmula (**IV**) recogidos en este documento se diferencian de la invención en que no poseen un sustituyente carboxilato en posición 7 (ver párrafo [0015]).

Del mismo modo, el documento D03 divulga una serie de copolímeros que contienen dos unidades estructurales, una de ellas derivada de carbazol (ver párrafo [0007]), así como su aplicación en la formación de una película que puede utilizarse en un proceso de litografía para la obtención de un dispositivo semiconductor (ver párrafo [0006]). Como en el caso anterior, los carbazoles divulgados tienen diferentes sustituyentes que los compuestos de la invención.

Se considera que los documentos D02 y D03 no contienen divulgación ni sugerencia alguna que pudiera dirigir al experto en la materia hacia la invención recogida en las reivindicaciones **18-21**, relativas se refieren al uso de los compuestos de la invención como materiales semiconductores en dispositivos electrónicos y como materiales electroluminiscentes en dispositivos electroluminiscentes.

En conclusión, se considera que el objeto de las reivindicaciones **4-21** reúne, respecto al estado de la técnica, los requisitos de patentabilidad (novedad, actividad inventiva y aplicación industrial) recogidos en la Ley de Patentes 11/1986.