

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
12 de enero de 2017 (12.01.2017)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
WO 2017/005956 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C07D 471/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)  
C09B 7/02 (2006.01) F21V 9/16 (2006.01)  
G01N 21/64 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2016/070504
- (22) Fecha de presentación internacional:  
6 de julio de 2016 (06.07.2016)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:  
P 201530966 6 de julio de 2015 (06.07.2015) ES
- (71) Solicitante: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES];  
C/ Serrano, nº 117, 28006 Madrid (ES).
- (72) Inventor: GARCIA FRUTOS, Eva María; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (icmm), C/ Sor Juana Ines de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES).
- (74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén Dario, 4, 28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:  
— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))



WO 2017/005956 A1

(54) Title: ORGANOGEL BASED ON MOLECULES DERIVED FROM 7,7'-DIAZAIISOINDIGO

(54) Título : ORGANOGEL BASADO EN MOLÉCULAS DERIVADAS DE 7,7'-DIAZAIISOINDIGO

(57) Abstract: The invention relates to: a compound derived from 7,7'-diazaisoindigo; an organogel, formed by these compounds, having an aggregation-induced emission (AIE) in the red region of the visible spectrum (600-800nm); and a xerogel produced by drying said organogel. Due to these properties, said organogel or xerogel can be applied to optoelectronic devices or fluorescent sensors.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un compuesto derivado de 7,7'-diazaisoindigo, a un organogel formado por estos compuestos que presenta una emisión inducida por agregación (AIE) en la región del rojodel espectro visible (600-800nm) y a un xerogel obtenido por desecación de dicho organogel. Dadas estas propiedades, este organogel o xerogel puede ser aplicable a dispositivos optoelectrónicos o a sensores fluorescentes.

## ORGANOGELEL BASADO EN MOLÉCULAS DERIVADAS DE 7,7'-DIAZAIISOINDIGO

### DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un compuesto derivado de 7,7'-diazaisoíndigo soluble en disolventes orgánicos polares que, al generar un organogel, presenta una emisión inducida por agregación (AIE) en la región rojo del espectro visible (600-800 nm). Dadas estas propiedades, este organogel puede ser aplicable a dispositivos optoelectrónicos o a sensores fluorescentes.

10

### ESTADO DE LA TÉCNICA

En los últimos años, ha habido un inmenso interés en el autoensamblaje de organogelificantes de bajo peso molecular (LMOG por sus siglas en inglés). Su organización supramolecular única permite gran variedad de posibles aplicaciones. Una enorme cantidad de diferentes organogelificantes ha sido descrita, poseyendo diversos grupos funcionales como amidas, hidroxilos, ureas, ácidos carboxílicos, péptidos, azúcares, colesterol, cadenas alifáticas largas quirales/aquirales (Chem. Rev. 2014, 114, 1973–2129), etc. Estos grupos ayudan a la formación de organogeles mediante la generación de interacciones no covalentes, tales como apilamientos  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno, interacciones hidrófobas, de Van der Waals, etc.

Por otro lado, se han realizado grandes esfuerzos científicos en el desarrollo de una variedad de sistemas  $\pi$ -conjugados orientados a la preparación de organogeles, ya que estos restos aromáticos permiten modular sus propiedades físicas. Se han descrito organogeles con movilidad por transferencia de carga, conductividad eléctrica y propiedades de luminiscencia para diferentes aplicaciones, tales como dispositivos de optoelectrónica, sensores de fluorescencia, formación de imágenes celulares y estados lógicos, entre otras. Entre todas estas aplicaciones, aquellas centradas en la fotónica han sido las más extensamente estudiadas, debido a que el procesamiento de organogelificación conlleva cambios significativos en la emisión fluorescente. La mayoría de los compuestos agregados poseen una característica común conocida como disminución en la emisión por "apagamiento causado por la agregación" (ACQ), siendo este efecto destructivo para las aplicaciones prácticas. También se ha observado el efecto opuesto, conocido como "emisión inducida por agregación" (AIE) o "emisión

potenciada inducida por agregación” (AIEE). En este supuesto, los materiales potencialmente luminiscentes son nada o escasamente emisores en soluciones muy diluidas, pero se vuelven altamente emisores en disoluciones concentradas. Las razones para este fenómeno son debidas a restricciones en las rotaciones intramoleculares (IMR),  
5 la formación de agregados, una planaridad fortalecida, la supresión de transferencia de carga intramolecular con torsión (TICT) o la existencia de transferencia de protón intramolecular en estado excitado (ESIPT).

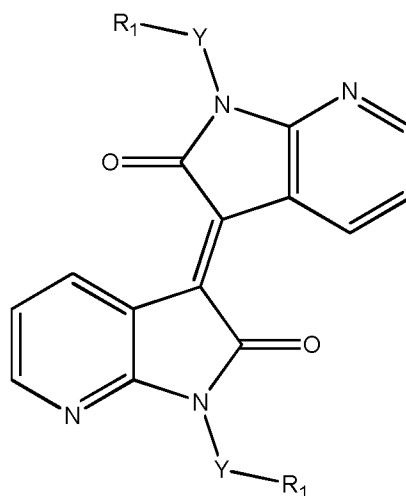
Una enorme variedad de moléculas con AIE han sido desarrolladas, con una gran diversidad estructural: luminógenos con AIE clásicos tales como siloles, tetrafeniletano (TPE) y derivados de cianoestilbeno o no clásicos tales como derivados de 1,3,4-oxadiazol, carbazoles y sistemas dendríticos (Zhao, Z.; Lam, J. W. Y.; Tang, B. Z. *Soft Mater.* 2013, 9, 4564).

15 El documento ES201530187 describe una serie de derivados de 7-azaisoindoles capaces de autoensamblarse para dar lugar a organogeles y xerogeles con importantes propiedades fluorescentes.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

20

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula (I):



(I)

donde Y se selecciona de entre CH<sub>2</sub>, O, NH, C(O), S, S(O), NHC(O), (O)CNH y R<sub>1</sub>, es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

25

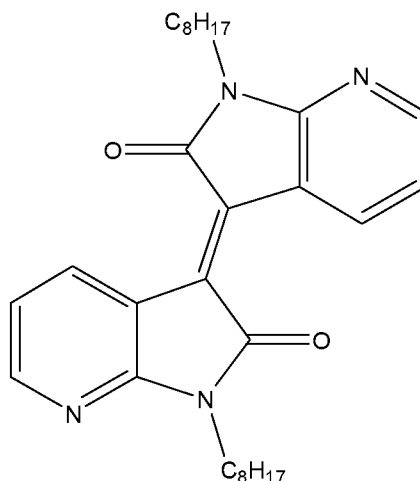
El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, *sec*-butilo, pentilo, dodecilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene de 3 a 11 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar

5 opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico o un grupo sustituido o no sustituido, seleccionado de entre amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido.

10 En una realización preferida, Y es CH<sub>2</sub>.

En una realización más preferida, R<sub>1</sub> es un alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub> y aun más preferiblemente heptilo.

15 En otra realización preferida, el compuesto de fórmula (I) tiene la siguiente fórmula:



20 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula (I) para la fabricación de materiales fluorescentes.

Otro aspecto de la invención se refiere a un organogel que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) según se ha descrito anteriormente.

25

Otro aspecto de la invención se refiere a un xerogel caracterizado porque es el organogel anteriormente descrito desecado.

En la presente invención, se entiende como geles a estructuras viscoelásticas formadas por una red entrecruzada tridimensional y un disolvente, el cual es el componente mayoritario; la apariencia sólida del gel es el resultado de la oclusión y la adhesión del líquido en la superficie de la matriz sólida tridimensional; la formación de esta matriz es el resultado del entrecruzamiento de fibras poliméricas formadas a partir de la unión de las moléculas mediante interacciones físicas o químicas. Se entiende como organogeles si el disolvente usado es de naturaleza orgánica. Se entiende como xerogel un sólido formado a partir de un gel que ha sido sometido a un procedimiento de secado.

El compuesto de fórmula (I) es soluble en disolventes orgánicos polares como cloroformo o diclorometano, dando lugar a disoluciones homogéneas a temperatura ambiente. Sin embargo, precipita en disolventes apolares como ciclohexano a temperatura ambiente. Al calentar estas disoluciones en disolventes apolares y posteriormente enfriar se induce la formación de materiales tipo gel; durante la fase de sol a gel se induce un fenómeno de AIE que hace que el organogel emita fluorescencia en el espectro del rojo. El desplazamiento batocrómico y la emisión en el rojo del organogel de la invención se debe presumiblemente a la autoasociación del 7,7'-diazaisoíndigo.

En estado sólido, el xerogel formado a partir del organogel del compuesto de fórmula (I) exhibe una emisión en el rojo, por lo que podría ser utilizado como un emisor rojo en estado sólido. Debido a esto, el gel de la presente invención es útil para obtener un material emisor para diferentes aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos, sensores fluorescentes, bioimagen, diodo orgánico emisor de luz etc.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material que comprende el gel formado a partir de un compuesto de fórmula (I) tal y como se ha descrito anteriormente.

Otro aspecto de la invención se refiere a un dispositivo que comprende el material anteriormente descrito.

30

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del material que comprende el gel formado a partir de un compuesto de fórmula (I) para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, sensores fluorescentes, etc.

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.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 **FIG. 1.** a) Imagen del organogel obtenido a partir del compuesto **1** (al 2,75 % en p/p) en ciclohexano a temperatura ambiente y del procedimiento de "tubo invertido" b) imágenes de SEM de un gel secado de **1** en ciclohexano.

**FIG. 2.** Absorción **1** en ciclohexano  $2 \times 10^{-5}$  M.

15

**FIG. 3.** Espectro de emisión de **1** ( $\lambda_{exc} = 328$  nm) en ciclohexano, la línea continua es ( $2 \times 10^{-4}$  M), la línea discontinua es el gel a  $4,6 \times 10^{-2}$  M en ciclohexano

20 **FIG. 4.** Espectro de emisión del estado gel y en estado sol de **1** a diferentes temperaturas en ciclohexano.

**FIG. 5.** Microfotografía óptica de los cristales obtenidos mediante enfriamiento de acetona en caliente.

25 **FIG. 6.** Estructura cristalográfica empaquetada del compuesto **1**

**FIG. 7.** Espectro  $^1\text{H}$  NMR espectro de **1** en  $\text{CDCl}_3$ .

**FIG. 8.** Espectro  $^{13}\text{C}$  NMR espectro de **1** en  $\text{CDCl}_3$ .

30

## EJEMPLOS

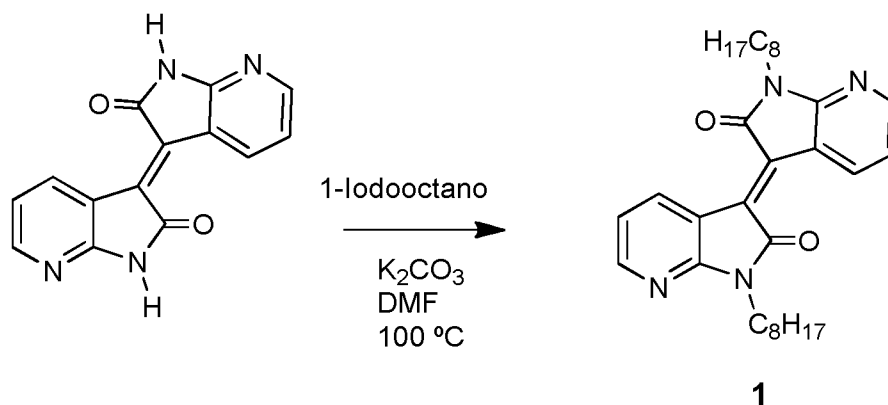
A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos que ponen de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

35

**Ejemplo 1: síntesis del compuesto (1)**

La síntesis del N-dioctil 7,7'-diazaisoindigo (**1**, Esquema 1) ha sido llevada a cabo mediante la alquilación del 7,7'-diazaisoindigo mediante 1-iodooctano en presencia

5  $K_2CO_3$  y DMF a 100°C durante 16 h.

**Esquema 1**

10

Una mezcla de 7,7'-diazaisoindigo (25 mg, 0,09 mmol), 1-iodooctano (0,04 ml, 0,21 mmol) y  $K_2CO_3$  (39,2 mg, 0,28 mmol) en 2 ml de DMF se calentó a 100 °C durante 16 horas. La disolución roja se disolvió en  $CH_2Cl_2$ , se lavó con agua, y se secó con  $MgSO_4$  anhidro. El disolvente se evaporó y el residuo se cromatografió sobre gel de sílice

15 (hexano:acetona, 5:1) para dar un sólido rojo (**1**) (30 mg, 65%):

**(E)-1,1'-dioctyl-[3,3'-bipyrrolo[2,3-b]pyridinylidene]-2,2'(1H,1'H)-dione (1):**  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  9.46 (d,  $J = 8$ Hz, 2H), 8.24 (d,  $J = 8$ Hz, 2H), 7.02 (dd,  $J = 8$ Hz, 2H), 3.90 (t,  $J = 7.5$ Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.24 (m, 20H), 0.87 (t,  $J = 6.5$ Hz, 6H);  $^{13}C$  NMR (50

20 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  167.6, 157.7, 150.2, 137.5, 132.3, 118.4, 116.1, 39.4, 31.8, 29.2, 29.2, 27.8, 27.0, 22.6, 14.1; UV-vis ( $CH_2Cl_2$ , 25 °C)  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) 283 (30690), 327 (12034), 477 (5069); MALDI-TOF MS  $m/z$  489 ( $M^+$ ); HRMS (MALDI-TOF) calculado para  $C_{30}H_{40}N_4O_2$ : 489.3224, encontrado: 489.3240.

25 **Ejemplo 2: síntesis y estudio de las propiedades del organogel basado en el compuesto (1)**

Para obtener el organogel basado en el compuesto (**1**) se disolvió el polvo de este compuesto (al 2,75 % en p/p) en ciclohexano, utilizado como disolvente apolar, con

calentamiento, formando materiales de tipo gel no fluidos después de enfriar. Además, este organogel de **1** es opaco y de color rojo, en el que se ensayó el ciclo de interconversión sol-gel mediante el procedimiento de "inversión del tubo" (Figura 1a).

5 Para obtener una comprensión visual de la agregación, se examinó microscópicamente la morfología del gel secado (xerogel) mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) (Figura 1b). El xerogel de **1**, preparado mediante evaporación lenta de ciclohexano en el estado de gel, no era homogéneo, encontrándose en él fácilmente fibras largas dentro de las películas, (Figura 1b). En el análisis de SEM,  
10 se transfirió el gel sobre un sustrato de silicio y se evaporó de nuevo lentamente el disolvente para dar un xerogel.

Se estudiaron las caracterizaciones espectroscópicas de **1** tanto en disolución como en estado sólido. El espectro de absorción electrónica de **1** en ciclohexano mostró tres  
15 bandas de absorción en 280, 327, 470 nm ( $10^{-5}$  M) (Figura 2). La banda de absorción del xerogel **1** en película sobre portaobjetos de cuarzo mostró tres bandas de absorción a 287,329 y 507 nm, con un espectro de absorción de banda notablemente más amplio en comparación con el estado en disolución. El espectro de absorción del estado de película del xerogel está más desplazado batocrómicamente respecto a aquel en estado de  
20 disolución, presuntamente debido a las interacciones intermoleculares aumentadas entre moléculas vecinas en el estado sólido.

El espectro de fluorescencia de **1** en disolución de ciclohexano ( $2 \times 10^{-4}$  M) mostró dos  
bandas, con un máximo a 392 y 618 nm ( $\lambda_{exc} = 328$  nm). Sin embargo el compuesto **1** a  
25  $4,6 \times 10^{-2}$  M en ciclohexano forma un organogel, que emite en la región del rojo con un desplazamiento batocrómico con respecto a la solución diluida, que muestra una característica típica AIE. (Figura 3). Sin embargo, cuando este organogel en ciclohexano se va calentando se observa cómo se elimina la emisión que tenía en el estado gel, observando que en el estado sol casi no es fluorescente (Figura 4). La transición del  
30 estado gel-sol es entre 40-45°C.

Por ello, se conjetura que el proceso de gelificación y formación de organogeles supramoleculares indujo un fenómeno de emisión inducida por agregación (AIE). Dicho comportamiento de AIE se encontró durante la transición de fase de sol a gel.

Por otro lado, el espectro de emisión del xerogel de **1**, obtenido a partir del estado de gel en ciclohexano, exhibe también un desplazamiento batocrómico considerable en comparación con la disolución diluida en ciclohexano. El xerogel de **1** expone una banda de emisión a unos 610 nm ( $\lambda_{exc} = 470$  nm) aproximadamente. El xerogel de **1** emite también una fluorescencia en la zona del rojo en sus películas en estado sólido. Este dato es notable teniendo en cuenta que la mayoría de materiales luminofóricos se usan como películas sólidas por sus aplicaciones prácticas. Por ello, el xerogel de **1** podría usarse para la construcción de sensores fluorescentes.

Para un mejor entendimiento de las propiedades fluorescentes y de las interacciones, se llevaron a cabo diferentes experimentos de dependencia de la concentración en RMN de  $^1\text{H}$ , usando ciclohexano- $\text{d}_{12}$  como disolvente deuterado, donde se demuestra que la formación de los organogelificantes ocurre mediante interacciones muy débiles de tipo  $\pi$ - $\pi$ , ya que se observó un ligero desplazamiento de las señales aromáticas.

La difracción de rayos X (DRX) tiene un gran potencial para dilucidar la estructura molecular del organogeles y puede proporcionar información del ensamblaje de las moléculas en la fase de gel. El XRD del xerogel de ciclohexano (2,75% en peso), tiene cuatro reflexiones, tres de ellas en la región de ángulo bajo en 18,01, 9,00 y 6,00, con una relación de empaquetamiento laminar que corresponde a los planos (001), (002), y (003).

Por otra parte se resolvió la estructura cristalina de **1** en acetona/diclorometano (Tabla 1, Tabla 2, Figuras 4, 5 y 6). Se obtuvieron cristales rojizos de **1**, adecuados para análisis de rayos X de monocristal, a partir de la evaporación lenta en acetona/diclorometano. El análisis de rayos X indica que la especie **1** cristaliza en el grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ .

**Tabla 1.** Datos del cristal **1**

<b>Fórmula química</b>	$\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2$
<b>Peso molecular</b>	488,66
<b>Temperatura</b>	296(2) K
<b>Longitud de onda</b>	0,71073 Å
<b>Tamaño del cristal</b>	0,04 x 0,18 x 0,24 mm
<b>Hábito de cristal</b>	Clara placa roja
<b>Sistema cristalino</b>	monoclinico

Grupo espacial	$P2_1/c$
$a = 18,7376(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
$b = 4,8671(3) \text{ \AA}$	$\beta = 106,762(2)^\circ$
Dimensiones de celda unidad	$a = 18,7376(11) \text{ \AA} \quad \alpha = 90^\circ$
	$b = 4,8671(3) \text{ \AA} \quad \beta = 106,762(2)^\circ$
	$c = 15,8639(8) \text{ \AA} \quad \gamma = 90^\circ$
Volumen	$1385,28(14) \text{ \AA}^3$
Z	2
Densidad (calculada)	$1,172 \text{ Mg/cm}^3$
Coefficiente de absorción	$0,074 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	528

Tabla 2. Datos del refinamiento de la estructura 1

5

Rango de theta para los datos recogidos	2,27 a 25,35°
Rangos de Índices $hkl$	$-22 \leq h \leq 17, -5 \leq k \leq 5, -18 \leq l \leq 18$
Reflexiones recogidas	14003
Reflexiones independientes	2493 [R(int) = 0,0506]
Cobertura de reflexiones independientes	98,7%
Corrección de absorción	multi-escaneo
Coefficiente de transmisión max. y min.	0,9970 y 0,9824
Técnica de resolución de la estructura	Métodos directos
Programa para la resolución de la estructura	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Método de Refinamiento	Método de matriz de mínimos cuadrados sobre $F^2$
Programa de refinamiento	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)
Función minimizada	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Datos/ Restricciones / Parámetros	2493 / 0 / 165
Bondad del ajuste en $F^2$	1,056
$\Delta/\sigma$ max	0,001
Índices R finales	1569 datos; $l > 2\sigma(l)$ R1 = 0,0564, wR2 = 0,1270
	Todos los datos R1 = 0,1045, wR2 = 0,1618
Esquema de pesado	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0925P)^2 + 0,0000P]$ donde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Picos positivo y negativo de mayor magnitud	0,392 y -0,337 $e\text{\AA}^{-3}$
Mayor desviación R.M.S	0,147 $e\text{\AA}^{-3}$

La estructura monocristalina de **1** reveló la planaridad del núcleo y una interacción intermolecular bastante importante entre plataformas adyacentes. Los cristales del compuesto **1** formaban cristales en forma de fibras muy delgadas. El compuesto **1** cristaliza en el grupo espacial  $P2_1/c$  monoclinica. Sólo una mitad de la molécula en la

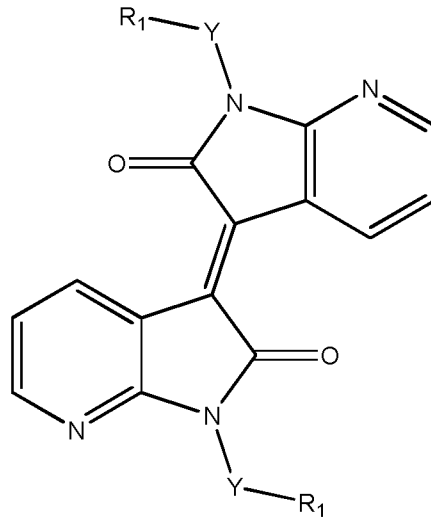
5 unidad asimétrica, con un centro de inversión que se encuentra situado en el centro. El anillo central es totalmente plano, el acoplamiento de las moléculas en el cristal se consigue mediante interacciones- $\pi$   $\pi$  que dan lugar a columnas de escalera paralela a la dirección  $b$ , donde se encuentran las moléculas adyacentes en 3,335 Å de distancia, con un ángulo de deslizamiento de 43,28°. El ángulo de deslizamiento es calculado como el

10 ángulo entre el eje largo de una molécula, y la línea de centros de moléculas adyacentes en la columna. El embalaje de las columnas en el cristal mostró que las columnas vecinas se inclinan en la misma dirección del ángulo, mientras que los núcleos de moléculas en columnas adyacentes en la dirección  $c$  muestran un ángulo casi perpendicular 86,52°.

15

## REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I):



(I)

(I)

5

donde Y se selecciona de entre CH<sub>2</sub>, O, NH, C(O), S, S(O), NHC(O), (O)CNH y R<sub>1</sub>, es un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>.

10

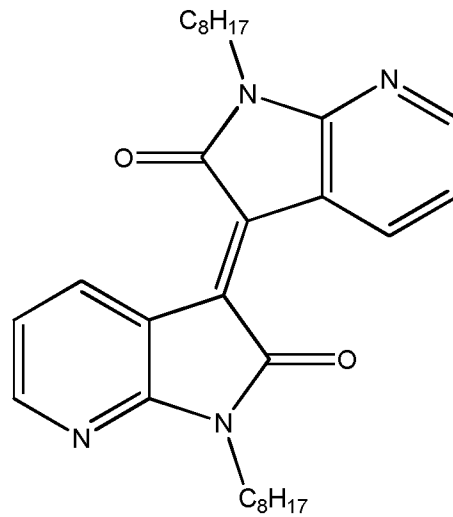
2. Compuesto según la reivindicación 1, donde Y es CH<sub>2</sub>.

3. Compuesto según la reivindicación anterior, donde R<sub>1</sub> es un alquilo C<sub>3</sub>-C<sub>11</sub>.

15

4. Compuesto según la reivindicación anterior, donde R<sub>1</sub> es heptilo

5. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene la siguiente fórmula:



6. Uso de un compuesto de fórmula (I) para la fabricación de materiales fluorescentes.
- 5 7. Organogel que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque emite fluorescencia a una longitud de onda de entre 600 y 800 nm.
8. Xerogel caracterizado porque es el organogel según la reivindicación 7 desecado.
- 10 9. Dispositivo que comprende el xerogel según la reivindicación 8.
10. Uso del xerogel según la reivindicación 8 para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos.
- 15 11. Uso del xerogel según la reivindicación 8 para la fabricación de sensores fluorescentes.

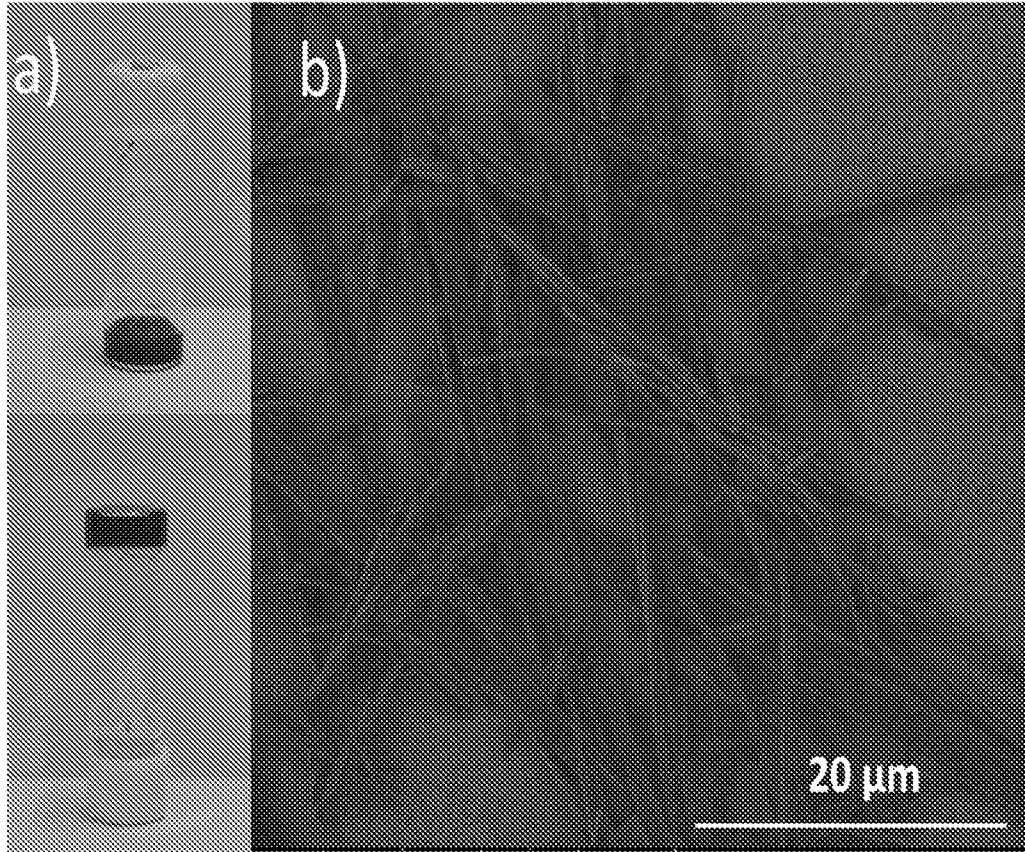


FIG. 1

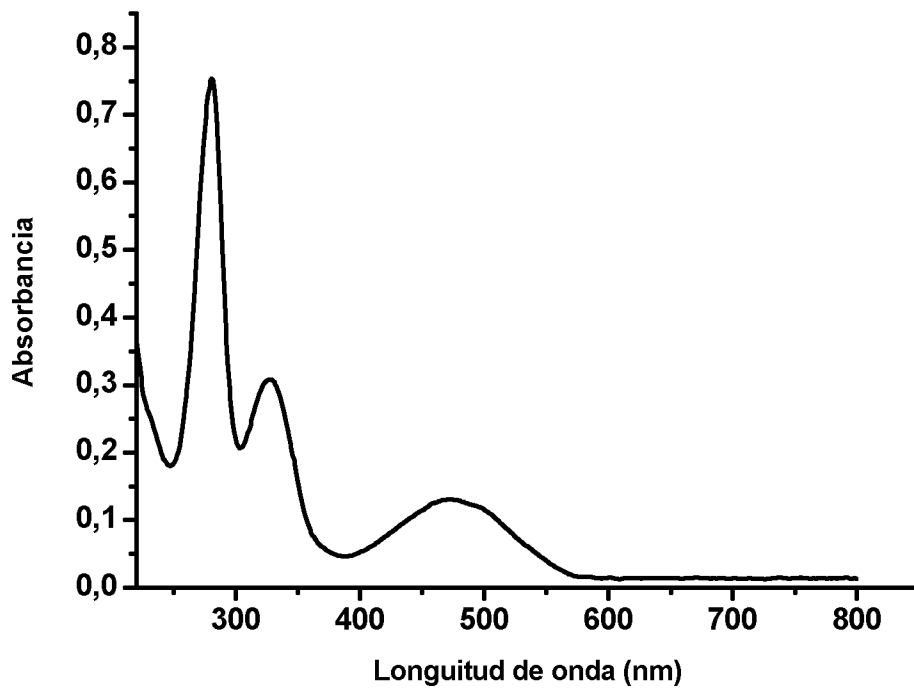


FIG. 2

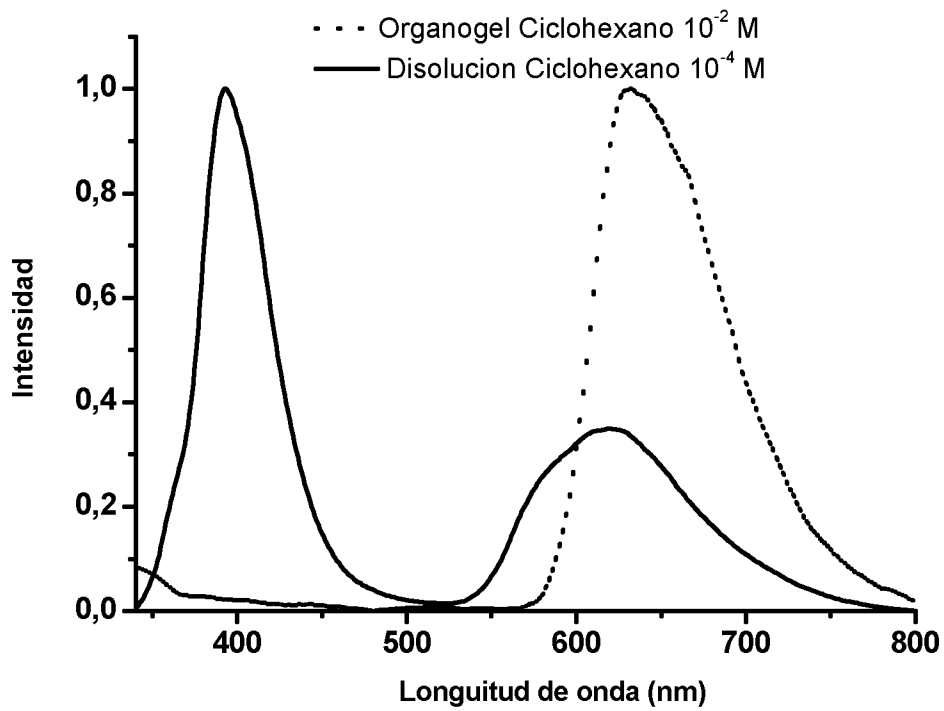


FIG. 3

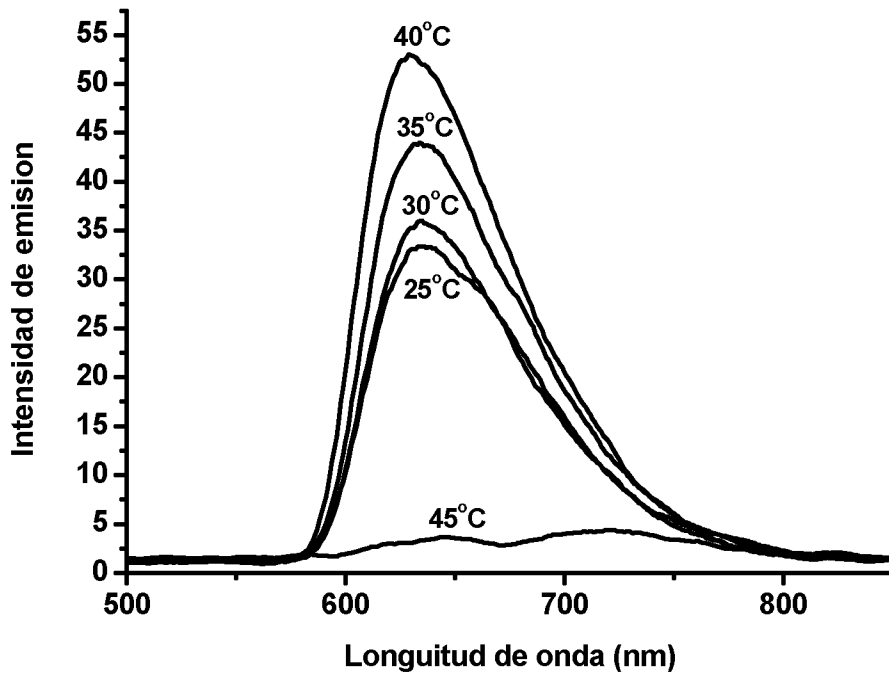


FIG. 4

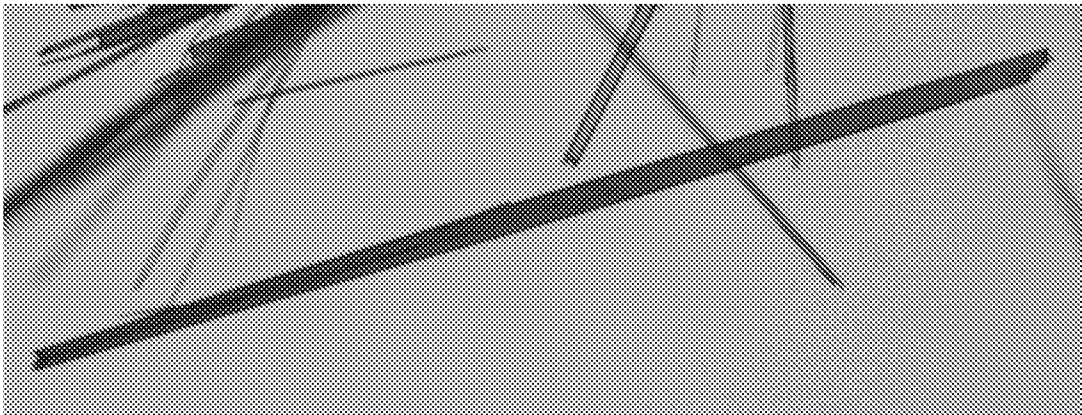


FIG. 5

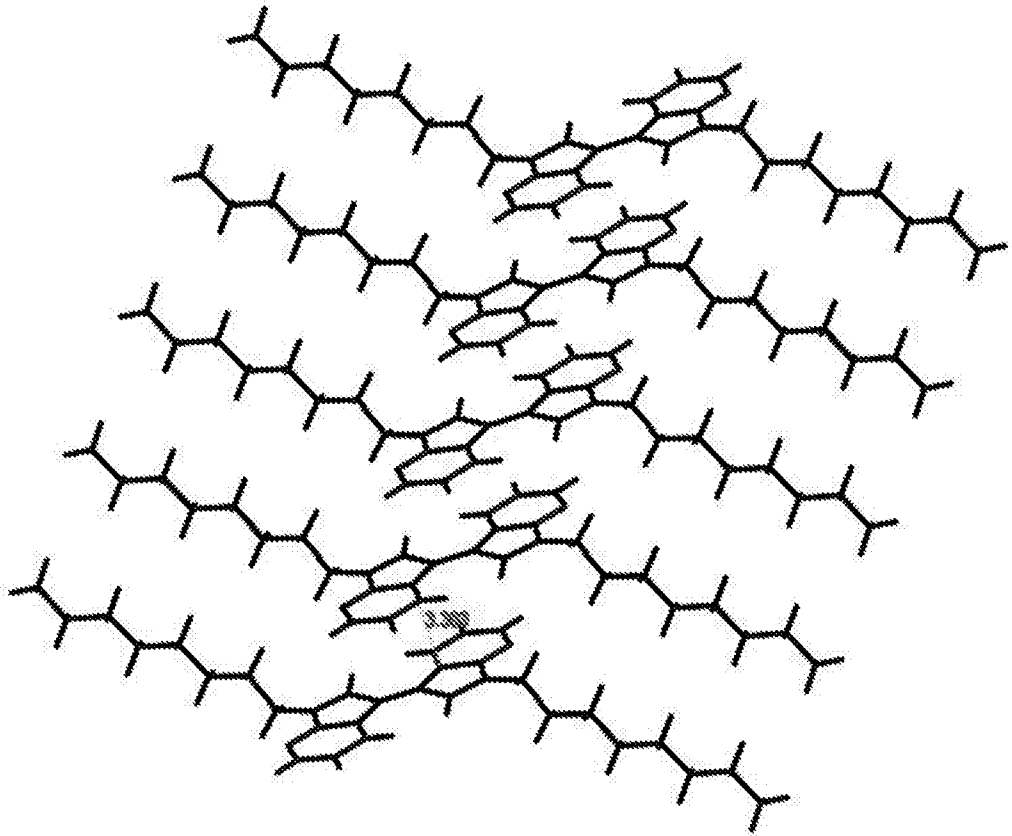


FIG. 6

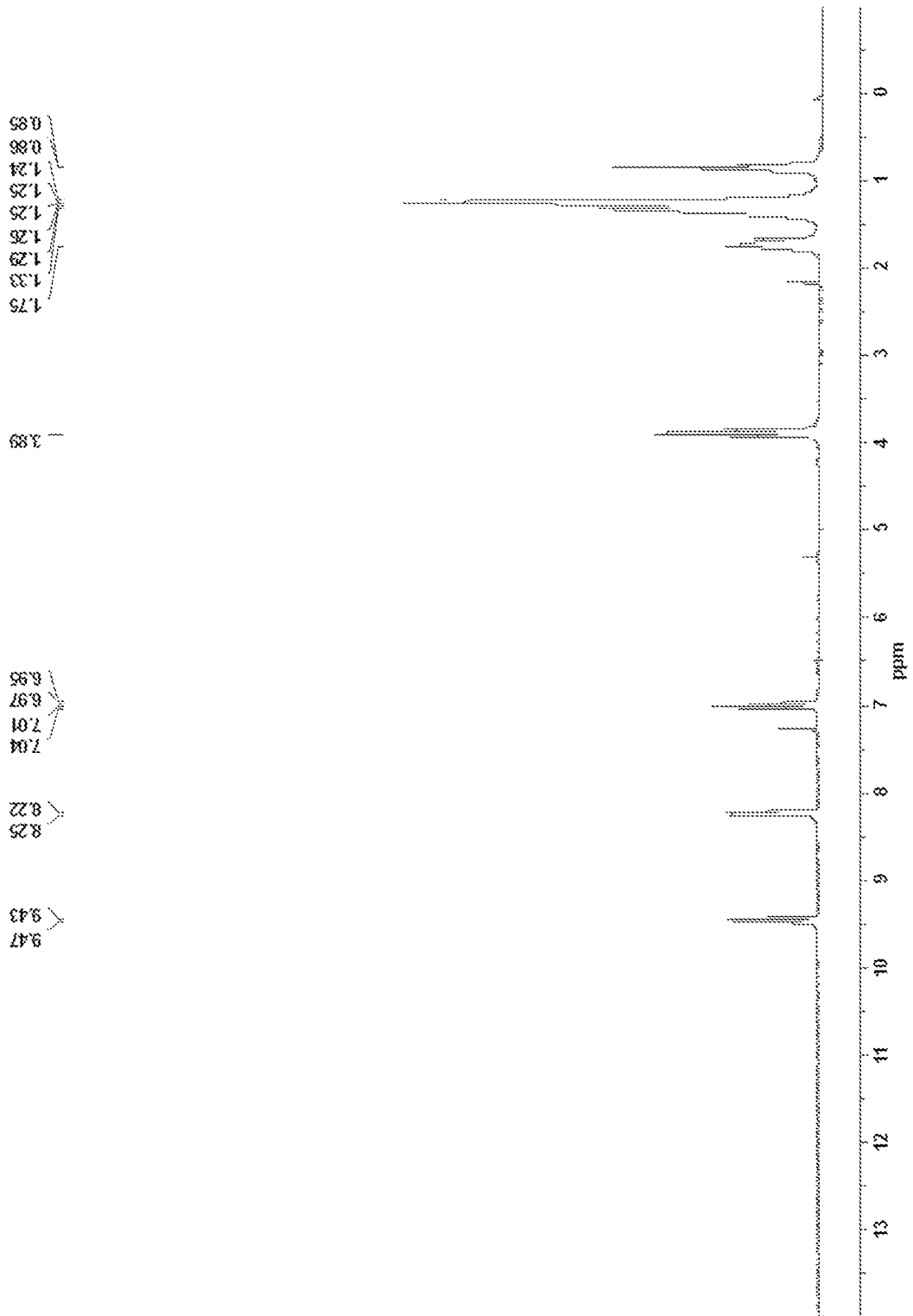


FIG. 7



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070504

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D, C09B, G01N, C09K, F21V

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC,WPI,REGISTRY,HCAPLUS,CHEMSPIDER,SURECHEMBL,PUBCHEM,PUBMED,GOOGLE

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE MIGUEL, G. et al. "7,7'-Diazaindigo: A novel building block for organic electronics". Journal of Materials Chemistry C 2016, Volume 4, pages 1208-1214. [Available online 05.01.2016]. See page 1208, abstract; page 1209, scheme 1, compounds <b>2a-c</b> .	1-6
A	RANDELL, N.M. et al. "7-Azaindigo as a new electron deficient component of small molecule chromophores for organic solar cells". Journal of Materials Chemistry A 2014, Volume 2, pages 1085-1092. Available online 27.11.2013]. See page 1085, introduction; page 1087, scheme 1; page 1091, conclusions.	1-11
A	STALDER, R. et al. "Isoindigo, a Versatile Electron-Deficient Unit For High-Performance Organic Electronics". Chemistry of Materials 2014, Volumen 26, páginas 664-678. [Available online 05.10.2013]. See page 664, abstract; page 665, scheme 1; page 667, figure 2; page 668, figure 4; page 669, figure 5.	1-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C.

 See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means. "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

 Date of the actual completion of the international search  
 29/09/2016

 Date of mailing of the international search report  
**(03.10.2016)**

Name and mailing address of the ISA/

 OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
 Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
 Facsimile No.: 91 349 53 04

 Authorized officer  
 G. Esteban García

Telephone No. 91 3495425

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ES2016/070504

C (continuation).		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	REN, Y. et al. "Structure-Property Relationship Study of Substitution Effects on Isoindigo-Based Model Compounds as Electron Donors in Organic Solar Cells". ACS Applied Materials & Interfaces 2014, Volume 6, pages 14533-14542. [Available online 04.08.2014]. See page 14533, abstract; page 14534, chart I; page 14535, scheme 1.	1-11
A	GŁOWACKI, E.D. et al. "25th Anniversary Article: Progress in Chemistry and Applications of Functional Indigos for Organic Electronics". Advanced Materials 2013, Volume 25, Issue 47, pages 6783-6800. [Available online 22.10.2013]. See abstract and part 5.	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070504

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C07D471/04* (2006.01)

*C09B7/02* (2006.01)

*G01N21/64* (2006.01)

*C09K11/06* (2006.01)

*F21V9/16* (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070504

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C07D, C09B, G01N, C09K, F21V

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, WPI, REGISTRY, HCAPLUS, CHEMSPIDER, SURECHEMBL, PUBCHEM, PUBMED, GOOGLE

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	DE MIGUEL, G. et al. "7,7'-Diazaisoindigo: A novel building block for organic electronics". Journal of Materials Chemistry C 2016, Volumen 4, páginas 1208-1214. [Disponible en línea el 05.01.2016]. Ver página 1208, resumen; página 1209, esquema 1, compuestos <b>2a-c</b> .	1-6
A	RANDELL, N.M. et al. "7-Azaisoindigo as a new electron deficient component of small molecule chromophores for organic solar cells". Journal of Materials Chemistry A 2014, Volumen 2, páginas 1085-1092. [Disponible en línea el 27.11.2013]. Ver página 1085, introducción; página 1087, esquema 1; página 1091, conclusiones.	1-11
A	STALDER, R. et al. "Isoindigo, a Versatile Electron-Deficient Unit For High-Performance Organic Electronics". Chemistry of Materials 2014, Volumen 26, páginas 664-678. [Disponible en línea el 05.10.2013]. Ver página 664, resumen; página 665, esquema 1; página 667, figura 2; página 668, figura 4; página 669, figura 5.	1-11

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
29/09/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**03 Octubre 2016 (03.10.2016)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
G. Esteban García  
Nº de teléfono 91 3495425

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2016/070504

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	REN, Y. et al. "Structure-Property Relationship Study of Substitution Effects on Isoindigo-Based Model Compounds as Electron Donors in Organic Solar Cells". ACS Applied Materials & Interfaces 2014, Volumen 6, páginas 14533-14542. [Disponible en línea el 04.08.2014]. Ver página 14533, resumen; página 14534, cuadro I; página 14535, esquema 1.	1-11
A	GŁOWACKI, E.D. et al. "25th Anniversary Article: Progress in Chemistry and Applications of Functional Indigos for Organic Electronics". Advanced Materials 2013, Volumen 25, Número 47, páginas 6783-6800. [Disponible en línea el 22.10.2013]. Ver resumen y apartado 5.	1-11

**CLASIFICACIONES DE INVENCION**

***C07D471/04*** (2006.01)

***C09B7/02*** (2006.01)

***G01N21/64*** (2006.01)

***C09K11/06*** (2006.01)

***F21V9/16*** (2006.01)