

(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
25 de agosto de 2016 (25.08.2016)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2016/132006 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07D 471/04 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2016/070094

(22) Fecha de presentación internacional:
17 de febrero de 2016 (17.02.2016)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 201530187
17 de febrero de 2015 (17.02.2015)

ES

(71) Solicitante: CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC) [ES/ES];
C/ Serrano, 117, 28006 Madrid (ES).

(72) Inventor: GARCÍA FRUTOS, Eva María; Instituto de
Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), C/ Sor Juana
Inés de la Cruz, 3, 28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: PONS ARIÑO, Ángel; Glorieta de Rubén
Darío, 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))

(54) Title: ORGANOGEL BASED ON SELF-ASSEMBLED 5-(4-NONYLPHENYL)-7-AZAINDOLES

(54) Título : ORGANOGEL BASADO EN 5-(4-NONILFENIL)-7-AZAINDOLES AUTOENSAMBLADOS

(57) Abstract: The invention relates to a compound derived from 7-azaindole, to an organogel formed by said compounds, which presents an aggregation-induced emission (AIE) in the blue region of the visible spectrum (450-495 nm), and to a xerogel produced by the desiccation of said organogel. Said properties allow said organogel or xerogel to be applicable to optoelectronic devices or to fluorescent sensors.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un compuesto derivado de 7-azaindol, a un organogel formado por estos compuestos que presenta una emisión inducida por agregación (AIE) en la región azul del espectro visible (450-495 nm) 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.



WO 2016/132006 A1

ORGANOGELO BASADO EN 5-(4-NONILFENIL)-7-AZAINDOLES
AUTOENSAMBLADOS

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un compuesto derivado de 7-azaindol, soluble en disolventes orgánicos polares que, al generar un organogel, presenta una emisión inducida por agregación (AIE) en la región azul del espectro visible (450-495 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 π - π , enlaces de hidrógeno, interacciones hidrófobas, de Van der Waals, etc.

15

20

Por otro lado, se han realizado grandes esfuerzos científicos en el desarrollo de una variedad de sistemas π -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

25

30

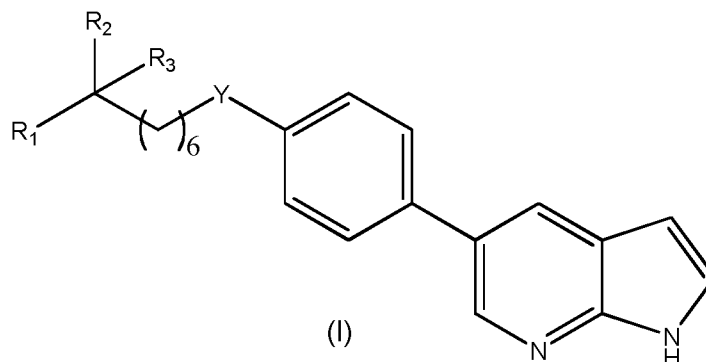
35

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), 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 Mat-ter* 2013, 9, 4564). Se han descrito varios luminógenos con AIE que proporcionan emisiones en todo el intervalo de luz visible. Más específicamente, aquellos materiales luminiscentes que emiten luz azul son de gran interés, ya que son necesarios para pantallas a todo color de alta calidad e iluminación blanca. Así, se han desarrollado emisores azules en estado sólido, eficazmente contruidos con restos generadores de AIE (Huang, J.; Yang, X.; Wang, J.; Zhong, C.; Wang, L.; Qin, J.; Li, Z. *J. Mater. Chem.* 2012, 22, 2478).

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

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



donde Y se selecciona de entre CH₂, NH, C(O), S, S(O), NHC(O), (O)CNH y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente entre H o alquilo C₁-C₄.

El término “alquilo” se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, *i*-propilo, *n*-butilo, *tert*-butilo, *sec*-butilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene 1 ó 2 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar 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 CH₂.

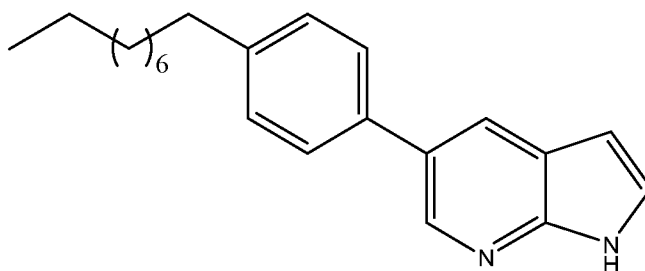
En una realización más preferida, R₁ es un alquilo C₁-C₄ y aun más preferiblemente metilo.

15 En otra realización más preferida, R₂ es H.

En otra realización más preferida, R₃ es H.

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.

25

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

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

30

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 azul.

El desplazamiento batocrómico y la emisión de luz azul del organogel de la invención se debe presumiblemente a la autoasociación del 7-azaindol por la existencia de enlaces de H que forman dímeros. Por lo tanto, la banda de emisión de 450-495 nm se puede atribuir al dímero 7-azaindol.

En estado sólido, el xerogel formado a partir del organogel del compuesto de fórmula (I) exhibe una emisión azul, por lo que podría ser utilizado como un emisor azul 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.

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.

5 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
10 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

15 **FIG. 1.** a) Imagen del organogel obtenido a partir del compuesto **1** (al 3,5 % 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.

20 **FIG. 2.** Microfotografía de luz polarizada del xerogel de **1** en ciclohexano a temperatura ambiente.

FIG. 3. Absorción normalizada de **1** en ciclohexano 10^{-5} M y del xerogel obtenido a partir de gel de **1** en ciclohexano.

25 **FIG. 4.** Espectro de emisión de **1** ($\lambda_{exc} = 306$ nm) en ciclohexano (10^{-5} M).

FIG. 5. Espectro de emisión de **1** en ciclohexano a diferentes concentraciones del compuesto.

30 **FIG. 6.** Espectro de fluorescencia con variación de la temperatura del compuesto **1** en ciclohexano ($\lambda_{ex} = 306$ nm) a 10^{-2} M de 60° C 0 °C.

FIG. 7. Espectros de emisión de **1** en ciclohexano, el correspondiente organogel formado en ciclohexano (al 3,5 % p/p) a 0 °C y en película de xerogel.

35 **FIG. 8.** Espectro ^1H NMR espectro de **1** en ciclohexano- d_{12} a 58 mM.

FIG. 9. Espectro ^1H NMR espectro de **1** en ciclohexano- d_{12} a 9 mM.

FIG. 10. Estructura cristalográfica empaquetada del compuesto **1**.

5

FIG. 11. Interacciones intermoleculares entre dos moléculas de 7-azaindol.

EJEMPLOS

- 10 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por el inventor, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1: síntesis del compuesto (1)

- 15 El 5-bromo-7-azaindol comercialmente disponible sirvió como material de partida para la preparación de 5-(4-nonilfenil)-7-azaindol (**1**), mediante un acoplamiento de Suzuki con ácido 4-(nonil)fenil borónico, en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y K_2CO_3 acuoso (2 M), usando tolueno como disolvente.
- 20 Una mezcla de 5-bromo-7-azaindol (100 mg, 0,51 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (66 mg, 0,057 mmol), ácido 4-nonilbenzenborónico (130 mg, 0,52 mmol) fue desgasificada. Seguidamente se añadieron 0,5 ml de K_2CO_3 2M acuoso y 4 ml de tolueno. La mezcla se calentó a 130 °C durante 24 horas en atmósfera de N_2 . La suspensión amarilla se disolvió en CH_2Cl_2 , se lavó con agua, y se secó con MgSO_4 anhidro. El disolvente se
- 25 evaporó y el residuo se cromatografió sobre gel de sílice (hexano:acetona, 4:1) para dar un sólido blanco (**1**) (75 mg, 46%):

- ^1H NMR (300 MHz, acetona- d_6) δ 10.64 (s, 1H), 8.45 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 7.57-7.54 (m, 2H), 7.46-7.44 (dd, $J = 3.5$, $J = 2.4$, 1H), 7.28-7.26 (m, 2H), 6.49-6.47 (dd, $J = 3.5$, $J = 2.4$, 1H), 2.62 (t, $J = 7.5$, 2H), 1.65-1.60 (m, 2H), 1.31-1.24 (m, 12H), 0.83 (t, $J = 6.6$, 3H); ^{13}C NMR (50 MHz, Acetone- d_6) δ 148.9, 142.5, 142.5, 141.9, 137.6, 129.7, 127.4, 126.7, 126.5, 120.5, 100.9, 35.7, 32.2, 31.9, 29.6, 29.3, 22.9, 13.9; UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} (ϵ) 250 (125370); FAB MS m/z 321.2 ($\text{M}+\text{H}$) $^+$; HRMS (FAB) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2$: 321.2331, encontrado: 321.2338.

35

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 3,5 % 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 blanco, en el que se ensayó el ciclo de interconversión sol-gel mediante el procedimiento de “inversión del tubo” (Figura 1a).

Para obtener una comprensión visual de la agregación, se examinó microscópicamente la morfología del gel secado (xerogel) mediante microscopía óptica polarizada (POM) (Figura 2) y 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, con una pequeña birrefringencia entre los polarizadores cruzados (Figura 2). En el análisis de SEM, 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 (Figura 3). El espectro de absorción electrónica de **1** en ciclohexano mostró una banda de absorción centrada en 248 nm y un hombro a 303 nm (10^{-5} M). La banda de absorción del xerogel **1** en película sobre portaobjetos de cuarzo mostró dos bandas de absorción a 264 y 309 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 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 (10^{-5} M) mostró una sola banda, con un máximo a 349 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 306$ nm) (eficacia cuántica 0,56 en ciclohexano, usando sulfato de quinina (QS) en H_2SO_4 0,1 N como referencia (Figura 4). Sin embargo, cuando se aumentó la concentración de **1** en ciclohexano hasta 10 mM, se eliminó la fluorescencia (Figura 5). De forma interesante, cuando se llevó dicha disolución 10 mM a temperaturas menores, gradualmente desde 60 a 0 °C, estudiando la intensidad de la fluorescencia cada 5 °C, se produjo un aumento de la respuesta

fluorescente gradualmente en 484 nm, conforme se va formando el estado gel (Figura 6). 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.

5

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 dos bandas amplias de emisión a 378 y 460 nm (Figura 7). El xerogel de **1** emite también una fluorescencia azul 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 emisores de azul en estado sólido.

15 Para un mejor entendimiento de las propiedades fluorescentes y de autoensamblaje, se llevaron a cabo diferentes experimentos de dependencia de la concentración en RMN de ^1H , usando ciclohexano- d_{12} como disolvente deuterado (véanse las Figuras 8 y 9).

20 Los experimentos de RMN de ^1H muestran que la autoasociación de estos organogelificantes no ocurre mediante interacciones π - π , ya que no se observó un desplazamiento de las señales aromáticas, demostrando que si existen, son interacciones π - π muy débiles. Sin embargo, se encontró que los protones correspondientes al N-H pirrólico muestran un enorme desplazamiento a campo abajo (12,6-13,3 ppm) tras aumentar la concentración de **1** desde 9 a 58 mM, indicando que el enlace de hidrógeno tiene una influencia notable ayudando a la formación del organogelificante **1**.

30 Todos estos descubrimientos son apoyados por la resolución de la estructura cristalina de **1** en ciclohexano (véase las Tablas 1, 2, Figura 10). Se obtuvieron cristales incoloros de **1**, adecuados para análisis de rayos X de monocristal, a partir de la evaporación lenta en ciclohexano. El análisis de rayos X indica que la especie **1** cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1.

35

Tabla 1. Datos del cristal 1

Fórmula química	C ₂₂ H ₂₈ N ₂
Peso molecular	320,46
Temperatura	296(2) K
Longitud de onda	0,71073 Å
Tamaño del cristal	0,07 x 0,08 x 0,18 mm
Hábito de cristal	Claro incoloro prismático
Sistema cristalino	triclinico
Grupo espacial	<i>P</i> - 1
Dimensiones de celda unidad	$a = 8,7383(10) \text{ Å}$ $\alpha = 85,653(6)^\circ$ $b = 10,2006(10) \text{ Å}$ $\beta = 87,290(6)^\circ$ $c = 10,7289(12) \text{ Å}$ $\gamma = 78,985(6)^\circ$
Volumen	935,49(18) Å ³
Z	2
Densidad (calculada)	1,138 Mg/cm ³
Coefficiente de absorción	0,066 mm ⁻¹
F(000)	348

Tabla 2. Datos del refinamiento de la estructura 1

5

Rango de theta para los datos recogidos	1,90 to 25,44°
Rangos de Índices <i>hkl</i>	-10<= <i>h</i> <=10, -12<= <i>k</i> <=12, -12<= <i>l</i> <=12
Reflexiones recogidas	14649
Reflexiones independientes	3444 [R(int) = 0,0291]
Cobertura de reflexiones independientes	99,1%
Corrección de absorción	multi-scan
Coefficiente de transmisión max. y min.	0,9954 y 0,9882
Técnica de resolución de la estructura	<i>Métodos directos</i>
Programa para la resolución de la estructura	SHELXS-97 (Sheldrick, 2008)
Método de Refinamiento	Full-matrix least-squares on F ²
Programa de refinamiento	SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)
Función minimizada	$\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2$
Datos/ Restricciones / Parámetros	3444 / 0 / 236
Bondad del ajuste en F ²	1,037
Δ/σ max	0,001
Índices R finales	2496 datos; $ I > 2\sigma(I)$ R1 = 0,0782, wR2 = 0,2612
Esquema de pesado	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1989P)^2 + 0,2937P]$ $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
Picos positivo y negativo de mayor magnitud	0,420 and -0,258 eÅ ⁻³
Mayor desviación R.M.S	0,093 eÅ ⁻³

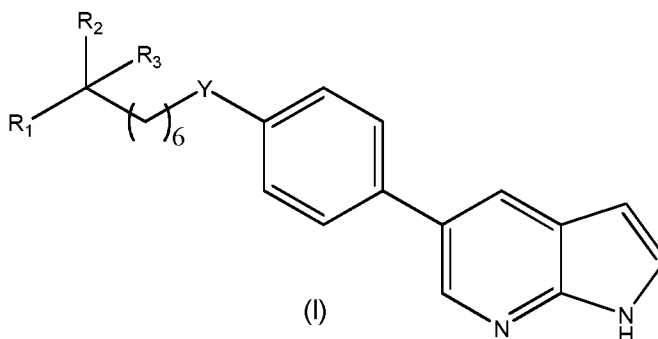
La estructura monocristalina de **1** reveló la planaridad del núcleo de 7-azaindol y una interacción intermolecular bastante importante entre dos adyacentes, donde el derivado de azaindol ofrece un sitio de coordinación (átomo de N del resto piridilo), así como una unidad donante de enlace de H (grupo NH del anillo de 5 miembros). El
5 enlace de hidrógeno intermolecular N pirrólico-H...N piridínico, con una distancia de 2,092 Å, desempeña un papel significativo en el empaquetamiento cristalino, formando eficazmente un dímero mediante N-H...N por dos enlaces de hidrógeno. Aunque no puede asegurarse que están presentes las mismas interacciones en el gel, es razonable suponer que la fluorescencia de desplazamiento batocrómico podría ser
10 debida a la formación de estos agregados unidos por hidrógeno, formando un gel supramolecular autoensamblado.

Los voluminosos espaciadores de fenilo están girados 35,3° respecto al anillo de 7-azaindol. La rotación intramolecular está restringida por la interacción de las cadenas
15 largas de fenilalquilo de otro azaindol (véase la Figura 11). Por lo tanto, como se mencionó anteriormente, la presencia de cadenas largas de alquilo se ha considerado esencial para estabilizar los ensamblajes de **1**. La inhibición de la rotación intramolecular ayuda a la estabilidad de la molécula y la formación del estado de gel.

20 En resumen, se han encontrado nuevos gelificantes orgánicos de bajo peso molecular con capacidad de AIE. El autoensamblaje de la molécula de 5-(4-nonilfenil)-7-azaindol (**1**) en ciclohexano proporciona un material blando supramolecular. El compuesto **1** en disolución concentrada a temperatura ambiente no es luminiscente, pero cuando se forma el organogel reduciendo dicha temperatura, emite una fuerte emisión de
25 fluorescencia azul con un desplazamiento batocrómico con respecto a la disolución diluida, mostrando una característica AIE típica. El desplazamiento batocrómico y la emisión de luz azul del organogel a 484 nm son presuntamente debidos a la autoasociación de las plataformas de 7-azaindol por enlaces de H, proporcionando dímeros. El análisis de rayos X de monocristal demuestra la cooperación entre dos
30 unidades de azaindol a través del enlace de hidrógeno intermolecular, formando un dímero eficaz.

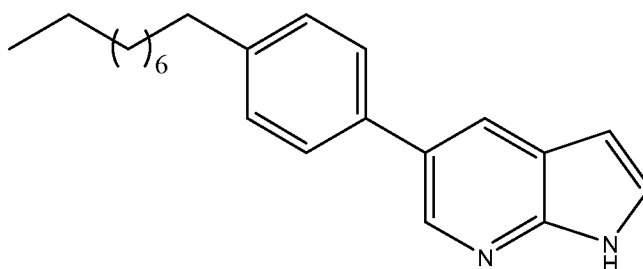
REIVINDICACIONES

1. Compuesto de fórmula (I):



donde Y se selecciona de entre CH₂, NH, C(O), S, S(O), NHC(O), (O)CNH y R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de entre H o alquilo C₁-C₄.

2. Compuesto según la reivindicación 1, donde Y es CH₂.
3. Compuesto según la reivindicación anterior, donde R₁ es un alquilo C₁-C₄.
4. Compuesto según la reivindicación anterior, donde R₁ es metilo.
5. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R₂ es H.
6. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde R₃ es H.
7. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que tiene la siguiente fórmula:



8. Uso de un compuesto de fórmula (I) para la fabricación de materiales fluorescentes.
9. Organogel que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque emite fluorescencia a una longitud de onda de entre 450 y 495 nm.
10. Xerogel caracterizado porque es el organogel según la reivindicación 9 desecado.
11. Dispositivo que comprende el xerogel según la reivindicación 10.
12. Uso del xerogel según la reivindicación 10 para la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, de sensores fluorescentes, de bioimagen, diodo orgánico emisor de luz.

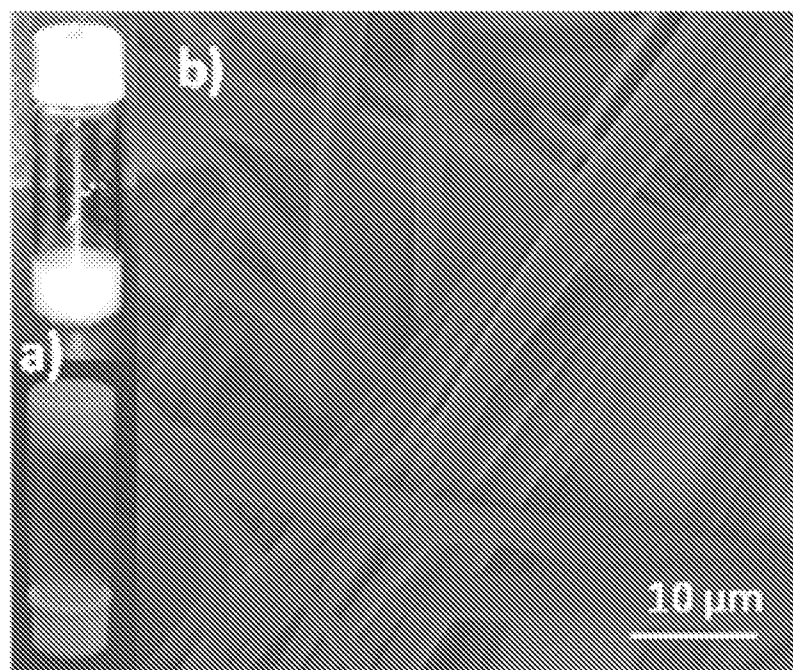


FIG. 1

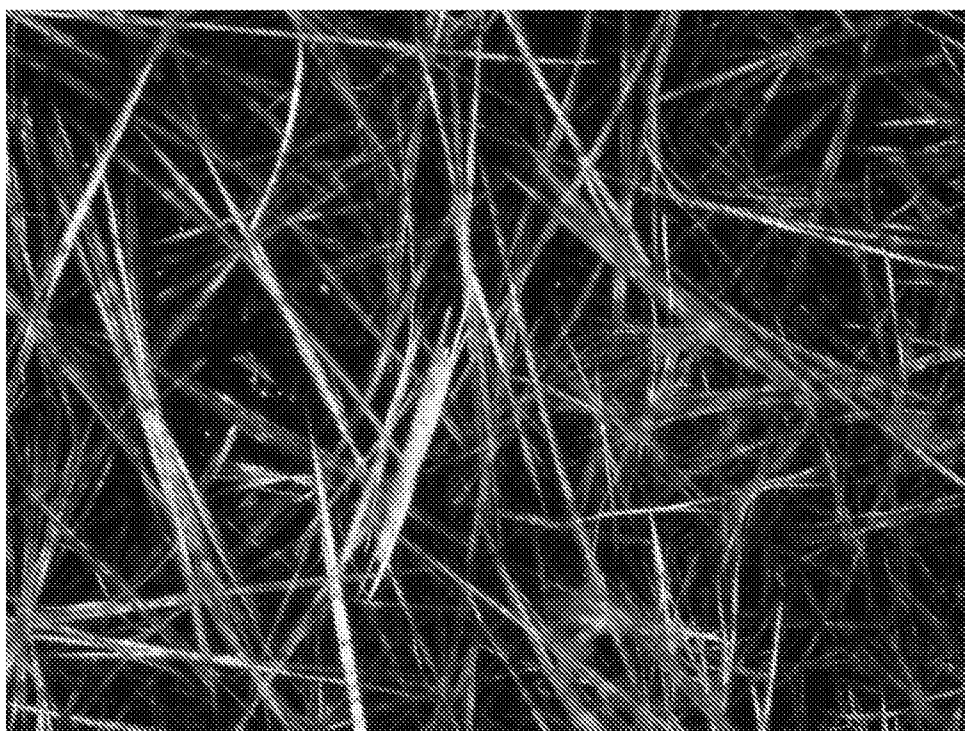


FIG. 2

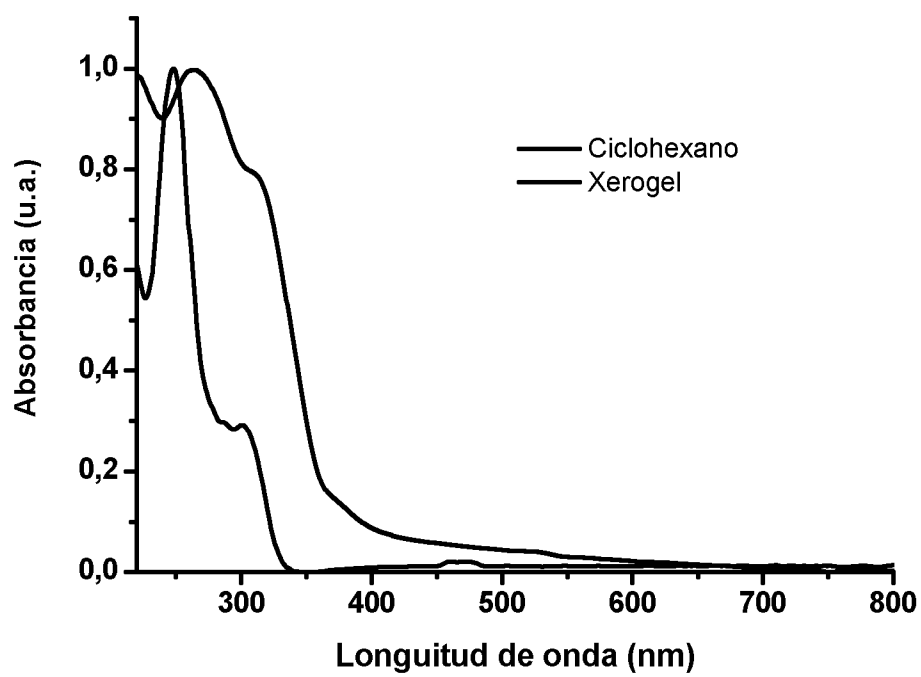


FIG. 3

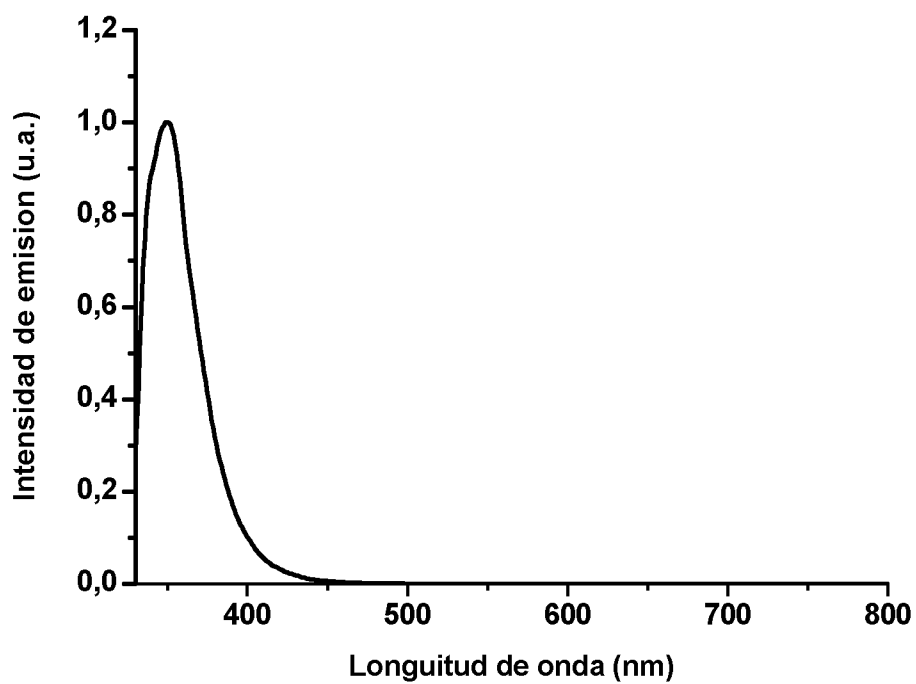


FIG. 4

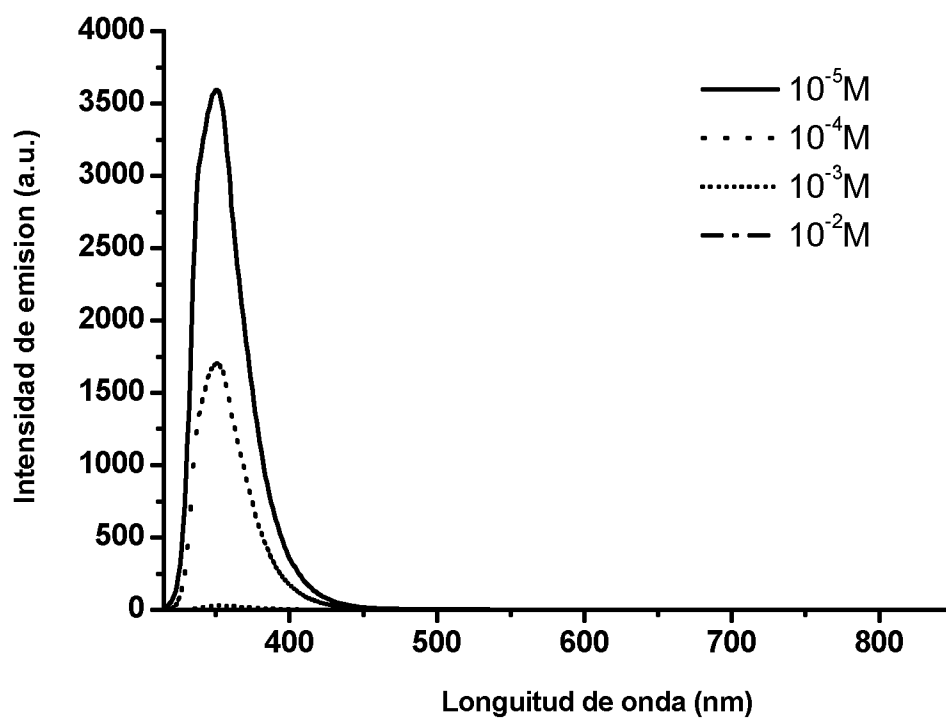


FIG. 5

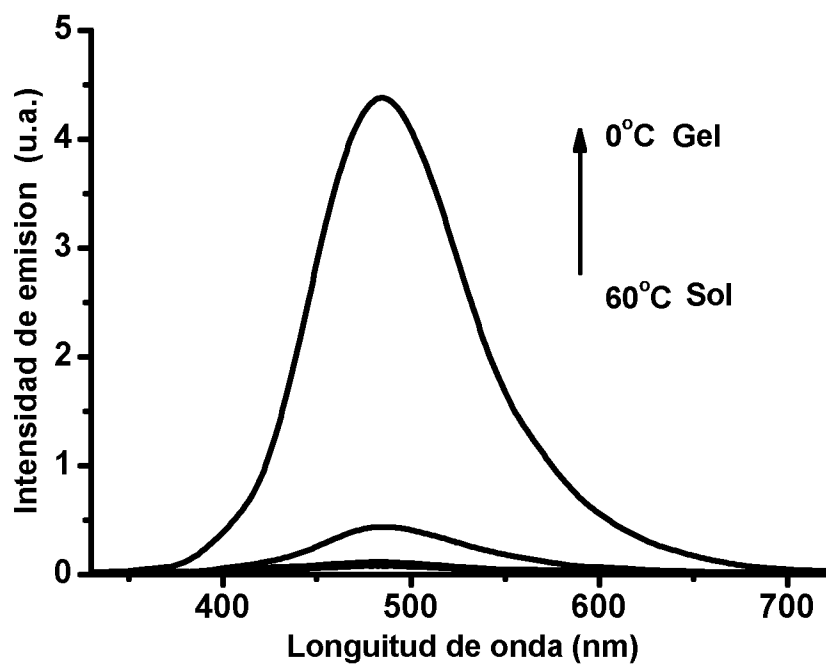


FIG. 6

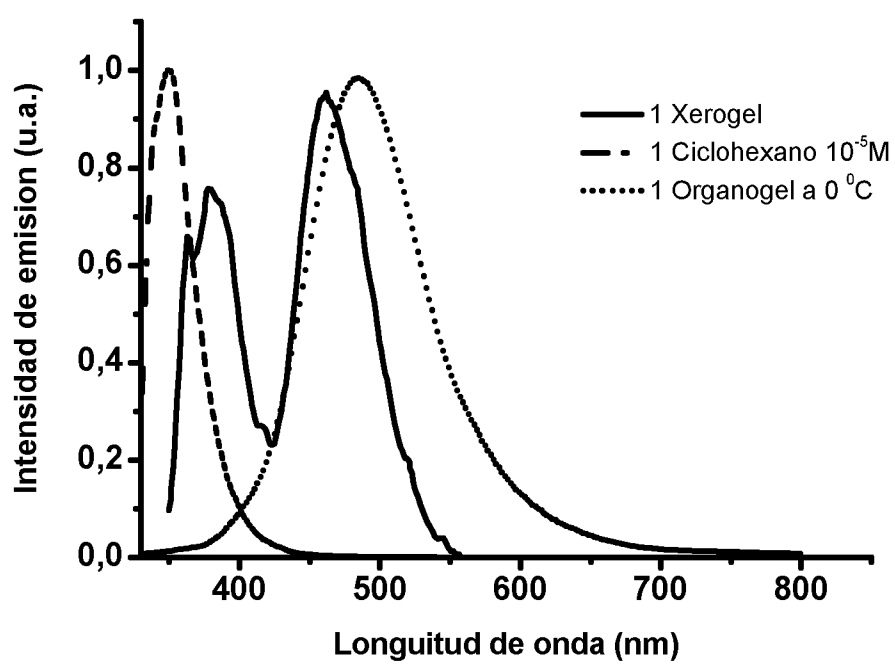


FIG. 7

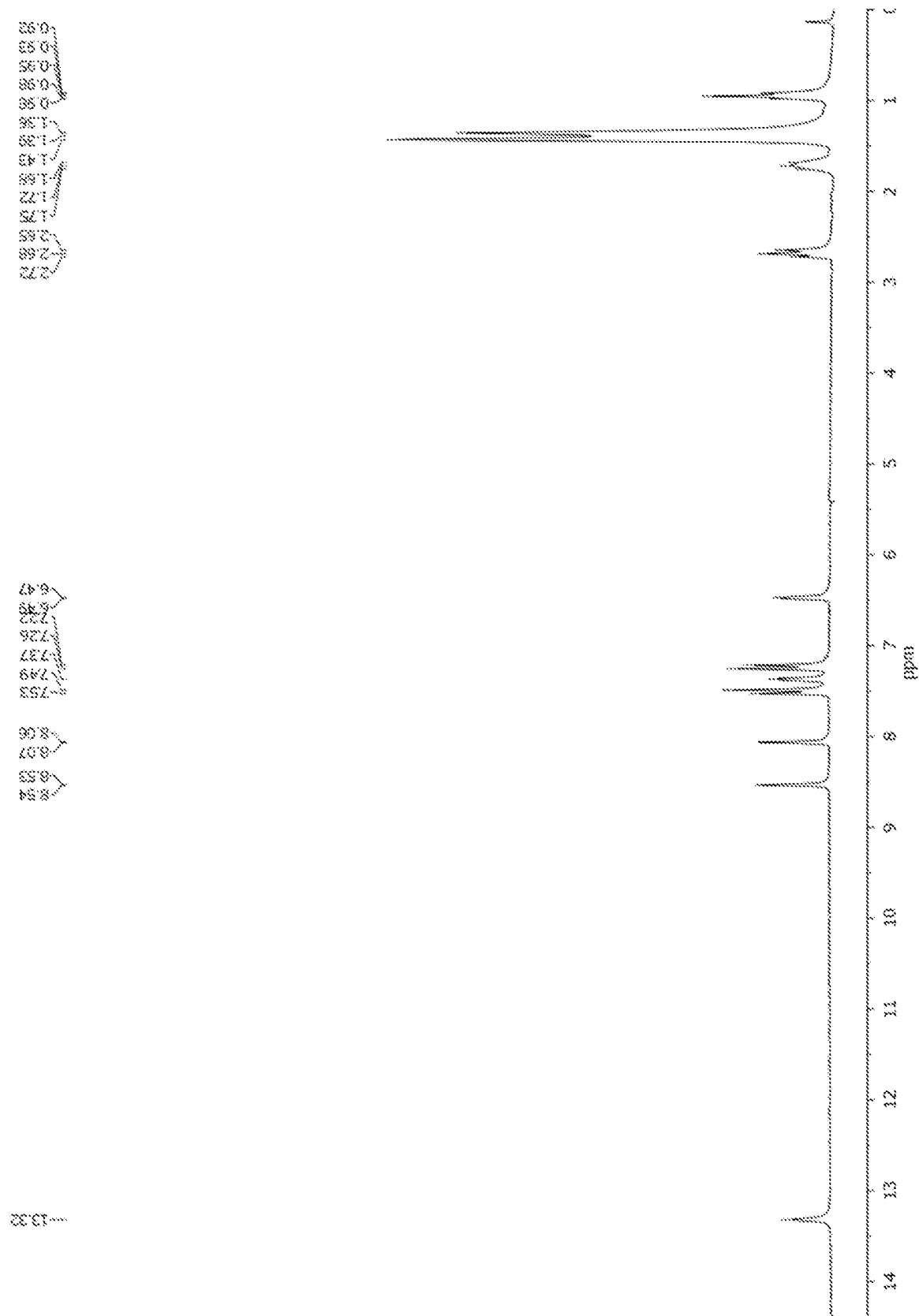


FIG. 8

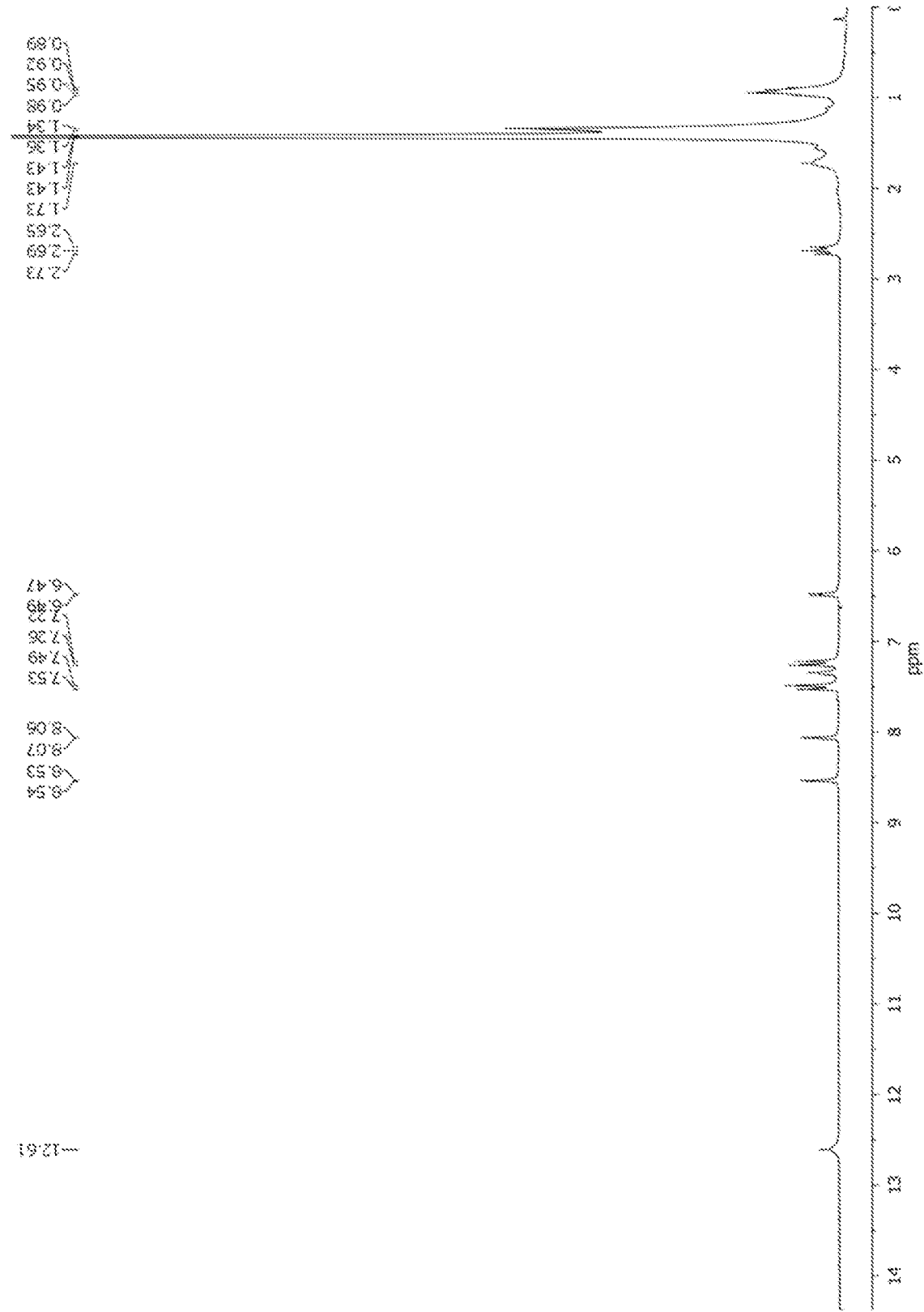


FIG. 9

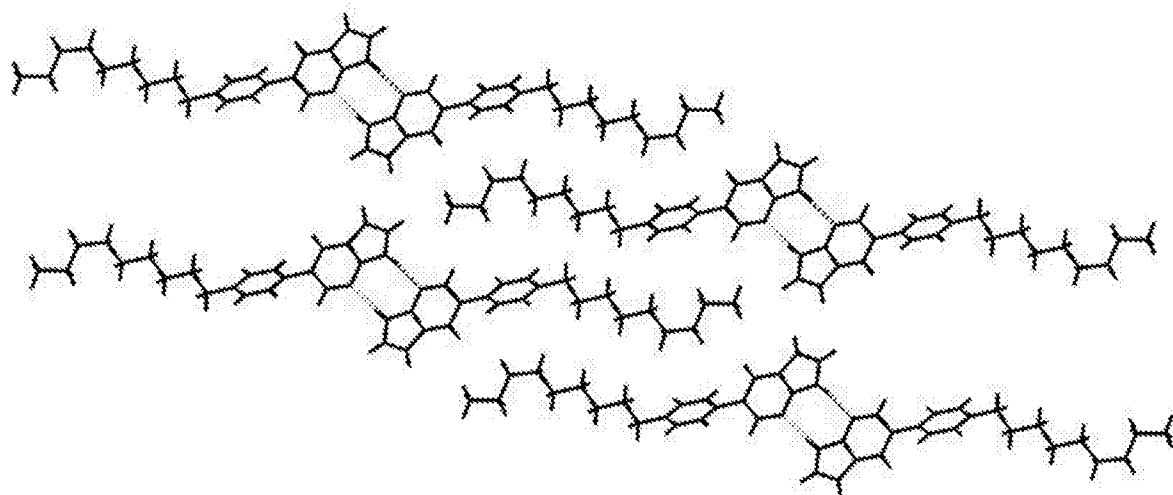


FIG. 10

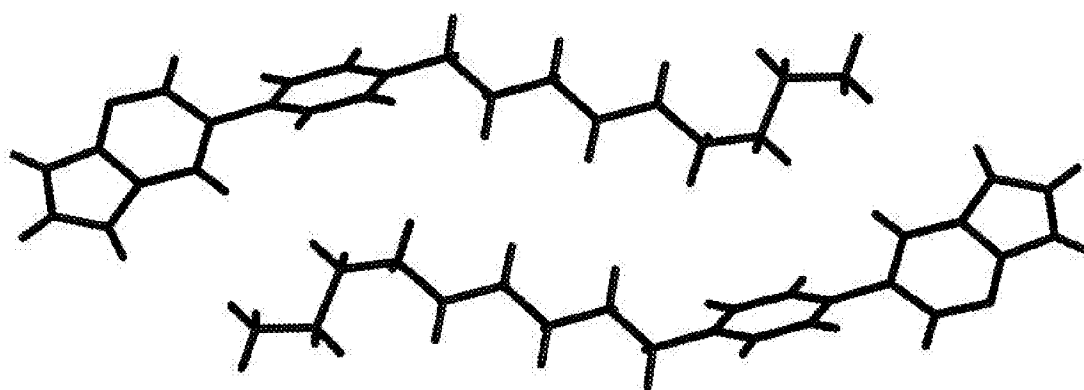


FIG. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2016/070094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D471/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

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, C09K

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, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS, REGISTRY

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102464978 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE&TECGNOLOGY CO) 23/05/2012, page 1, abstract in English	1-12
A	2007, C J Tonzola et al, Advanced Functional Materials 2007, vol 17, pp 863-874. "Blue light emitting oligoquinolines: Synthesis, properties and high efficiency blue-light-emitting diodes", abstract	1-12
A	04/2014, B Z Tang et al, Chemical Society Reviews 04/2014. "AIE macromolecules: Syntheses, structures and functionalities", review	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"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
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29/02/2016

Date of mailing of the international search report
(02/03/2016)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
M. Fernández Fernández

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

Telephone No. 91 3495489

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2016/070094

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D471/04 (2006.01)

C09K11/06 (2006.01)

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, C09K

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, INVENES, WPI, ESPACENET, CAS, REGISTRY

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	CN 102464978 A (OCEANS KING LIGHTING SCIENCE&TECGNOLOGY CO) 23/05/2012, página 1, resumen en inglés	1-12
A	C J Tonzola et al, Advanced Functional Materials 2007, vol 17, pp 863-874. "Blue light emitting oligoquinolines: Synthesis, properties and high efficiency blue-light-emitting diodes", resumen	1-12
A	B Z Tang et al, Chemical Society Reviews 04/2014. "AIE macromolecules: Syntheses, structures and functionalities", review	1-12

☐ 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.
29/02/2016

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
02 de marzo de 2016 (02/03/2016)

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
M. Fernández Fernández
Nº de teléfono 91 3495489