

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS  
DERIVADOS DE ESPIROBIFLUORENO**

**MARLY STEPHANY TRIANA MARROQUIN**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2018**

**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS  
DERIVADOS DE ESPIROBIFLUORENO**

**MARLY STEPHANY TRIANA MARROQUIN**

**Trabajo de grado para optar el título de Químico**

**Director del proyecto**

**Julio Roberto Pinzón Joya**

**Químico, PhD**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2018**

## DEDICATORIA

*A las personas más importante para mi, mi madre Yolanda Marroquin, a quien le debo lo que soy gracias a sus enormes sacrificios desde el momento en que me dió la vida hasta el día de hoy, es la persona que me apoya en todos mis propósitos de vida; a mi otra madre mi abuela Maria Delia Ochoa, la persona que me crió, cuidó y lo sigue haciendo hasta el día de hoy .*

*Autor*

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander, a la Escuela de Química, a los grupos de investigación LSO y GIFTEX, a los laboratorios de Resonancia Magnética Nuclear, Espectrometría de Masas, y Análisis Instrumental por su colaboración en la adquisición de espectros y cromatogramas. Al profesor Julio Roberto Pinzón Joya, por haberme permitido pertenecer a su grupo de investigación y por guiarme durante la elaboración de mi proyecto de grado. A Sergio Andres Guerrero Pardo por enseñarme y guiarme sin tener ningún tipo de compromiso con este proyecto y a Juan Sebastián Ramirez también por su colaboración y enseñanza.

A mi madre Yolanda Marroquin Bohórquez; a mis abuelitos Maria Delia Ochoa y Nepomuceno Triana; a mis hermanos Judy, Javier y Valentina Triana; y a mis tíos Yareth, Sandra, Nestor y Nel Triana. Por su compañía, amor y apoyo, tanto económico como emocional.

Por último pero no menos importante a Cristian Jahir Murillo Méndez, mi compañero sentimental, amigo y colega, por su apoyo, paciencia y colaboración durante toda mi carrera de pregrado y espero que durante mucho tiempo más.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>24</b>
<b>1 ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE ESPIROBIFLUORENO</b>	<b>26</b>
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	26
1.2 JUSTIFICACIÓN	28
1.3 OBJETIVOS	31
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	31
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	31
<b>2 MARCO REFERENCIAL</b>	<b>32</b>
2.1 MARCO TEÓRICO	32
2.1.1 Materiales fotoactivos	32
2.1.2 OLEDs (Organic Light Emmiting Diode)	32
2.1.3 Celdas solares orgánicas (CSO)	35
2.1.4 Fluorescencia	37
2.1.5 Sistemas Donor-Aceptor (D-A)	39
2.1.6 El 4,4'-dimetilbifenilo	44
2.1.7 El fluoreno y el espirobifluoreno	45
2.2 ANTECEDENTES	46
<b>3 DISEÑO METODOLÓGICO</b>	<b>58</b>
3.1 CONSIDERACIONES GENERALES	58
3.2 SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES <i>P</i> -BROMOTOLUENO, <i>O</i> -BROMO TOLUENO, <i>P</i> -YODO TOLUENO y <i>O</i> -YODOTOLUENO	60
3.2.1 Síntesis de <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	60

3.2.2	<i>p</i> -yodotolueno y <i>o</i> -yodotolueno	61
3.2.3	Síntesis de <i>p</i> -yodotolueno	61
3.3	SÍNTESIS DE 4,4'-DIMETILBIFENILO	62
3.3.1	Reacción de Heck	62
3.3.2	Reacción de Grignard	62
3.3.3	Reacción de Ullman	63
3.4	SÍNTESIS DE BIFENILOS 4,4'-DIMETIL-2-NITROBIFENILO Y 2-AMINO-4,4'-DIMETIL BIFENILO	64
3.4.1	Síntesis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo en CF <sub>3</sub> COOH con NaNO <sub>2</sub>	64
3.4.2	Síntesis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo en CH <sub>3</sub> COOH con HNO <sub>3</sub> fumante	64
3.4.3	Síntesis del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo	66
3.5	SÍNTESIS DE BIFENILOS HALOGENADOS	66
3.5.1	Síntesis de 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo con HCl	66
3.5.2	Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	67
3.5.3	Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo con <i>p</i> -TsOH · H <sub>2</sub> O	68
3.5.4	Síntesis del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo con <i>p</i> -TsOH · H <sub>2</sub> O	69
3.5.5	Síntesis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo con <i>p</i> -TsOH · H <sub>2</sub> O	69
3.5.6	Síntesis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa	70
3.5.7	Síntesis del 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa	71
3.6	SÍNTESIS DE LOS FLUORENOS Y FLUORENONAS	72
3.6.1	Síntesis del 2,7-diyodofluoreno	72
3.6.2	Síntesis de 2,7-diyodo-9-fluorenona	73
3.6.3	Síntesis de 2-nitrofluoreno	74
3.7	SÍNTESIS DEL 2-(2-AMINO-4,4'-DIMETILBIFENILO)-2',7'-DIMETIL-7-NITRO-9,9'-ESPIRO BIFLUORENO	75
<b>4</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>77</b>

4.1	ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES <i>P</i> -BROMOTOLUENO, <i>O</i> -BROMOTOLUENO, <i>P</i> -YODO TOLUENO Y <i>O</i> -YODOTOLUENO	77
4.2	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL 4,4'-DIMETIL BIFENILO	80
4.2.1	Análisis de resultados de la síntesis y caracterización de los bifenilos sustituidos	82
4.3	ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LOS FLUORENOS Y FLUORENONAS	90
4.4	RUTAS SINTÉTICAS ESTUDIADAS Y EMPLEADAS PARA LA FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS ESPIROS	92
4.4.1	Estudio de la reacción de Grignard en la formación de espirobifluorenos	92
4.4.2	Reacción de formación del espiro 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil- 7-nitro-9,9'-espirobifluoreno con <i>n</i> -BuLi	94
<b>5</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>105</b>
<b>6</b>	<b>DIVULGACIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>106</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>107</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>115</b>

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Compuestos fluorescentes derivados de espirofluoreno	29
Tabla 2. Desplazamientos químicos ( $\delta$ H,ppm), multiplicidad y constantes de acoplamiento $J$ ,Hz a 400 MHz en CDCl <sub>3</sub>	89

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Primer OLED de baja tensión reportado por la compañía Eastman Kodak en 1987	33
Figura 2. Ilustración del funcionamiento de un OLED bajo polarización eléctrica	34
Figura 3. Representación de una celda solar orgánica y descripción del proceso que ocurre dentro de la capa absorbente	35
Figura 4. Diagrama de Jablonski	38
Figura 5. Modelo de Marcus	41
Figura 6. Transferencias de energía de Förster y de Dexter	43
Figura 7. Estructura del 4,4'-dimetilbifenilo, fluoreno y espirobifluoreno	46
Figura 8. Cromatograma de gases del seguimiento de la separación de <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	78
Figura 9. Espectros de RMN <sup>1</sup> H de la mezcla de <i>p</i> -yodotolueno y <i>o</i> -yodotolueno	79
Figura 10. Cromatograma de HPLC de los productos obtenidos en la bromación directa del 4,4'-dimetilbifenilo	83
Figura 11. Síntesis del bromo realizada en el laboratorio del grupo de investigación GIFTEX	84
Figura 12. Cromatograma de HPLC del seguimiento de la bromación directa del 4,4'-dimetilbifenilo	85
Figura 13. Espectros de RMN <sup>1</sup> H de la mezcla de 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo y 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo	87
Figura 14. Cromatograma de HPLC del intento de formación del espirobifluoreno	93

Figura 15. Espectro de masas del 2,7-dibromo-2',7'-dimetil-9,9'- espirobifluoreno	95
Figura 16. Cromatograma de la purificación del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno mediante HPLC	96
Figura 17. Fotografías del compuesto espiro disuelto en CH <sub>3</sub> OH sin irradiación y con irradiación UV a 254 nm	97
Figura 18. Asignación de las señales de RMN <sup>1</sup> H del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	98
Figura 19. Asignación de las señales de RMN <sup>13</sup> C del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	99
Figura 20. Ampliación de RMN <sup>13</sup> C y DEPT-90 del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	100
Figura 21. Asignación de las correlaciones de los protones en el espectro de RMN bidimensional COSY del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	101
Figura 22. Ampliación del espectro RMN bidimensional HMBC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno	102
Figura 23. Ampliación del espectro RMN bidimensional HSQC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno	103
Figura 24. Certificado de la participación como ponente en el XVII Congreso Colombiano de Química	106

## LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Síntesis de indenofluorenos	47
Esquema 2. Reacción de acoplamiento de Suzuki catalizada con paladio	48
Esquema 3. Reacción de policondensación de Heck	49
Esquema 4. Síntesis del sistema (D- $\pi$ -A) de fluorenos funcionalizados utilizados en celdas solares	50
Esquema 5. Síntesis del precursor espiro 5,9-dBr-SBFF	51
Esquema 6. Síntesis del precursor espiro 2,3-dBr-SBAF	52
Esquema 7. Síntesis de benzo-fluorenos (SBFBI) y (SAFBI)	53
Esquema 8. Síntesis de 9,9'-espirobifluoreno mediante una alquilación intramolecular de Friedel-Crafts	54
Esquema 9. Síntesis de espirofluorenos por cierre electrocíclico [2+2+2]	56
Esquema 10. Síntesis de espirobifluoreno utilizando <i>n</i> -BuLi	57
Esquema 11. Síntesis de los precursores halogenados	61
Esquema 12. Síntesis del 4,4'-dimetilbifenilo	63
Esquema 13. Síntesis del <i>p</i> -yodotolueno y del 4,4'-dimetilbifenilo	63
Esquema 14. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo y del 2-amino-4,4'-dimetil bifenilo	65
Esquema 15. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y del 2-cloro-4,4'-dimetil bifenilo	67
Esquema 16. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo, 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo y 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo	68
Esquema 17. Síntesis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa	71
Esquema 18. Síntesis del 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa	72
Esquema 19. Síntesis del 2,7-diyodofluoreno	72

Esquema 20. Síntesis de la 2,7-diyodo-9-fluorenona	73
Esquema 21. Síntesis del 2-nitrofluoreno	74
Esquema 22. Síntesis del espirobifluoreno con <i>n</i> -BuLi	75
Esquema 23. Precipitación de Cobre en polvo	81
Esquema 24. Síntesis de bromo a partir de KBr	83
Esquema 25. Síntesis de los bifenilos sustituidos en la posición 2	86
Esquema 26. Precipitación de CuBr	88
Esquema 27. Síntesis del espirobifluoreno mediante la reacción de Grignard	92
Esquema 28. Mecanismo de reacción propuesto para la formación del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	104

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Espectro de masas y cromatograma de gases del <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	115
Anexo 2. Espectro de masas y cromatograma de gases del <i>p</i> -yodotolueno	116
Anexo 3. Espectro de masas y cromatograma de gases del 4,4'-dimetilbifenilo	117
Anexo 4. Espectro de masas y cromatograma de gases del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo	118
Anexo 5. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo	119
Anexo 6. Espectro de masas y cromatograma de gases del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo	120
Anexo 7. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo	121
Anexo 8. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo	122
Anexo 9. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2,5,2',5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo	123
Anexo 10. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo	124
Anexo 11. Espectro de masas y cromatograma de gases del fluoreno	125
Anexo 12. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2,7-dibromo-fluoreno	126
Anexo 13. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2,7-diyodo-fluoreno	127

Anexo 14. Espectro de masas y cromatograma de gases de la 2,7-dibromo-9-fluorenona	128
Anexo 15. Espectro de masas y cromatograma de gases de la 2,7-diiodo-9-fluorenona	129
Anexo 16. Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-nitrofluoreno	130
Anexo 17. Espectro de masas y cromatograma de gases de la 2,7-dinitro-9-fluorenona	131
Anexo 18. Espectro de masas del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno y su fragmentación	132
Anexo 19. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	133
Anexo 20. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del <i>p</i> -yodotolueno y <i>o</i> -yodotolueno	134
Anexo 21. Espectro de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del <i>p</i> -yodotolueno	135
Anexo 22. Espectro de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 4,4'-dimetilbifenilo	136
Anexo 23. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo	137
Anexo 24. Espectros de RMN <sup>1</sup> H del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo	138
Anexo 25. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo	139
Anexo 26. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo	140
Anexo 27. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo	141
Anexo 28. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo	142
Anexo 29. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del fluoreno	143
Anexo 30. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C de la 2,7-dibromo-9-fluorenona	144
Anexo 31. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	145
Anexo 32. Espectros de RMN DEPT-90 y COSY del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	146

Anexo 33. Espectro de RMN HMBC y una de las ampliaciones del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno	147
Anexo 34. Ampliaciones del espectro de RMN HMBC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	148
Anexo 35. Espectro de RMN HSQC y una de sus correspondientes ampliaciones del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	149
Anexo 36. Ampliación del espectro de RMN HSQC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	150
Anexo 37. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 2,7-diyodo-fluoreno	151
Anexo 38. Espectro de RMN <sup>1</sup> H de la 2,7-diyodo-9-fluorenona	152
Anexo 39. Espectros de RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C del 2-nitrofluoreno	153
Anexo 40. Cromatograma HPLC de <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	154
Anexo 41. Cromatograma HPLC de <i>p</i> -yodotolueno	154
Anexo 42. Cromatograma HPLC de 4,4'-dimetilbifenilo	155
Anexo 43. Cromatograma HPLC de 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo	155
Anexo 44. Cromatograma HPLC de 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo	156
Anexo 45. Cromatograma HPLC de 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo	156
Anexo 46. Cromatograma HPLC de 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo	157
Anexo 47. Cromatograma HPLC de 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo	157
Anexo 48. Cromatograma HPLC de 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo	158
Anexo 49. Cromatograma HPLC de 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo	158
Anexo 50. Cromatograma HPLC del fluoreno	159
Anexo 51. Cromatograma HPLC del 2,7-dibromofluoreno	159
Anexo 52. Cromatograma HPLC del 2,7-diyodofluoreno	160
Anexo 53. Cromatograma HPLC del 2-nitro-fluoreno	160
Anexo 54. Cromatograma HPLC de la 2,7-dibromo-9-fluorenona	161
Anexo 55. Cromatograma HPLC de la 2,7-diyodo-9-fluorenona	161
Anexo 56. Cromatograma HPLC de la 2,7-dinitro-9-fluorenona	162

Anexo 57. Cromatograma de HPLC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)- 2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	162
Anexo 58. Espectro IR de <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	163
Anexo 59. Espectro IR del <i>p</i> -yodotolueno	163
Anexo 60. Espectro IR del 4,4'-dimetilbifenilo	164
Anexo 61. Espectro IR del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo	164
Anexo 62. Espectro IR del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo	165
Anexo 63. Espectro IR del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo	165
Anexo 64. Espectro IR del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo	166
Anexo 65. Espectro IR del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo	166
Anexo 66. Espectro IR del 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo	167
Anexo 67. Espectro IR del 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo	167
Anexo 68. Espectro IR del fluoreno	168
Anexo 69. Espectro IR del 2,7-diyodofluoreno	168
Anexo 70. Espectro IR del 2-nitrofluoreno	169
Anexo 71. Espectro IR de la 2,7-dibromo-9-fluorenona	169
Anexo 72. Espectro IR de la 2,7-diyodo-9-fluorenona	170
Anexo 73. IR de la 2,7-dinitro-9-fluorenona	170
Anexo 74. Espectro IR del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil- 7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	171
Anexo 75. Espectro UV-Vis del <i>p</i> -bromotolueno y <i>o</i> -bromotolueno	171
Anexo 76. Espectro UV-Vis del <i>p</i> -yodotolueno	172
Anexo 77. Espectro UV-Vis del 4,4'-dimetilbifenilo	172
Anexo 78. Espectro UV-Vis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo	173
Anexo 79. Espectro UV-Vis del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo	173
Anexo 80. Espectro UV-Vis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo	174
Anexo 81. Espectro UV-Vis del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo	174
Anexo 82. Espectro UV-Vis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo	175
Anexo 83. Espectro UV-Vis del 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo	175

Anexo 84. Espectro UV-Vis del 2-nitrofluoreno	176
Anexo 85. Espectro UV-Vis del 2-nitro-9-fluorenona	176
Anexo 86. Espectro UV-Vis del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'- dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno	177

## LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

COSY	Experimento de RMN 2D de espectroscopia de correlación
$\delta$	Desplazamiento químico
d	Doblete multiplicidad en (RMN)
DAD	Detector con arreglo de diodos
DEPT90	Experimento de RMN que muestra los CH
dd	Doblete de doblete multiplicidad en (RMN)
EI	Ionización por impacto de electrones
HMBC	Experimentos de RMN 2D de correlación heteronuclear a varios enlaces
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
HSQC	Experimentos de RMN 2D de correlación heteronuclear de un único cuanto
J	Constante de acoplamiento a n enlaces
m	Intensidad media (en IR); multiplete (en RMN)
pH	Potencial de Hidrógeno
s	Intensidad fuerte (en IR); singlete (en RMN)
tR	Tiempo de retención
UV-VIS	Ultravioleta visible
$\bar{\nu}$	Numero de onda

vs Intensidad muy fuerte en IR

vw Intensidad muy débil en IR

w Intensidad débil en IR

$\lambda$  Longitud de onda

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE ESPIROBIFLUORENO<sup>1</sup>

**AUTOR:** MARLY STEPHANY TRIANA MARROQUIN<sup>2</sup>

**PALABRAS CLAVE:** Espirobifluoreno, Reactivo de Grignard, Derivado litiado.

**DESCRIPCIÓN:**

Los espirobifluorenos son una familia de compuestos conocida por su alta eficiencia cuántica de fluorescencia y por su temperatura de transición vítrea, entre otras. En los últimos años esta familia de compuestos ha sido utilizada en la construcción de diodos emisores de luz (OLEDs), celdas solares orgánicas y quimiosensores debido a que presentan estructuras rígidas, son sólidos amorfos y tienen una buena solubilidad. Este tipo de compuestos constan de la unión de dos moléculas de fluoreno a través de un átomo de carbono con hibridación  $sp^3$ , los fluorenos se encuentran en disposición perpendicular uno con respecto al otro obteniendo así dos sistemas  $\pi$  moleculares independientes.

En este proyecto se realizó un estudio preliminar para la síntesis del sistema espirobifluoreno. Se evaluaron dos rutas sintéticas, la primera usando el reactivo de Grignard producido con 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo y derivados de fluorenona. La eficacia de esta reacción fue bastante baja y el producto solo se observó en el espectro de MALDI. En la segunda ruta se usó el fenil litio derivado de 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo que produjo al 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno. Todos los compuestos se caracterizaron por diversas técnicas como RMN  $^1H$ , RMN  $^{13}C$ , espectrometría de masas, FTIR y espectroscopia UV; la pureza se verificó por GC/MS y HPLC.

---

<sup>1</sup>Trabajo de grado

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Julio Roberto Pinzón Joya

## ABSTRACT

**TITLE:** PRELIMINARY STUDY OF THE SYNTHESIS OF PHOTOACTIVE COMPOUNDS DERIVED OF SPIROBIFLUORENE

**AUTHOR:** MARLY STEPHANY TRIANA MARROQUIN

**KEYWORDS:** spirobifluorene, Grignard reagent, Phenyllithium.

**DESCRIPTION:**

Spirobifluorenes are a family of compounds known for their high fluorescence quantum efficiency and their glass transition temperature among others. In the last years, this family of compounds have been used in the construction of organic light emission diodes (OLEDs), organic solar cells and chemosensors because they have rigid structures, they are amorphous solids and they have good solubility in organic solvents. This type of compound consists of the union of two molecules of fluorene through a carbon atom with  $sp^3$  hybridization, the fluorenes are in perpendicular disposition with respect to each other, thus obtaining two independent molecular  $\pi$  systems.

In this work a preliminary study for the synthesis of the spirobifluorene system was made. Two synthetic routes were evaluated, the first using the Grignard reagent produced with 2-bromo-4,4'-dimethylbiphenyl and derivatives of fluorenone. The efficiency of this reaction was quite low and the product was only observed in the MALDI spectrum. The second route used the phenyllithium derivative of 4,4'-dimethyl-2-iodobiphenyl which yielded 2-(2-amino-4,4'-dimethylbiphenyl)-2',7'-dimethyl-7-nitro-9,9'-spirobifluorene. All the compounds were characterized by NMR<sup>1</sup>H, NMR<sup>13</sup>C, mass spectrometry, FTIR and UV-vis spectroscopy. The purity was verified by GC/MS and HPLC.

---

<sup>1</sup>Bachelor's Thesis

<sup>2</sup>Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Dr. Julio Roberto Pinzón Joya

## INTRODUCCIÓN

Clarkson y Gomberg (1930) sintetizaron por primera vez el espirobifluoreno a partir del 2-yodobifenilo. Sin embargo, solo en los últimos años este compuesto y sus derivados han llamado la atención debido a que pueden ser utilizados en la construcción de diodos emisores de luz (OLEDs) según los estudios reportados por (Kotha y Ali (2015)), en celdas solares orgánicas (Osken *et al.* (2013)) y quimiosensores (Frazer *et al.* (2014)) debido a que presentan estructuras rígidas, son sólidos amorfos y tienen una buena solubilidad (Xiao *et al.* (2012)).

Los sistemas donador- $\pi$ -aceptor son moléculas conjugadas que incorporan segmentos ricos y pobres en densidad electrónica, lo que facilita los procesos de transferencia de carga intramolecular entre el fragmento donador y el aceptor (Geramita *et al.* (2010)). Estos procesos de transferencia de carga ocurren cuando la molécula absorbe fotones con una energía superior a la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO. La separación de carga genera un catión radical en el lado del donador y un anión radical en el lado del aceptor, los cuales pueden participar en reacciones de oxidación-reducción cuando los tiempos de vida media son superiores a  $1,0 \mu\text{s}$  (Chen *et al.* (2014)).

La principal ventaja de utilizar sistemas espiro se basa en la idea de poder conectar los dos sistemas  $\pi$  moleculares (donador y aceptor) a través de un átomo con hibridación  $sp^3$ , en el que la disposición perpendicular de las dos mitades moleculares conduce a una alta demanda estérica de la estructura rígida resultante (Pudzich, Fuhrmann-Lieker y Salbeck (2006)) y elimina la conjugación entre el donador y el aceptor, lo cual separa espacialmente los orbitales HOMO y LUMO, traduciendo esto en una separación más eficiente de la carga.

Los espirobifluorenos son una familia de compuestos muy conocida por su alta

eficiencia cuántica de fluorescencia y por su temperatura de transición vítrea, entre otras propiedades (Ziegler *et al.* (2011)). En este proyecto se realizó un estudio preliminar de la síntesis de espirobifluorenos como unidad central de sistemas donador-aceptor (DA) (Kucherak *et al.* (2010)). Estos compuestos se intentaron preparar a partir de fluorenonas disustituidas en las posiciones 2 y 7 junto con el reactivo de Grignard obtenido a partir de 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo (Merlet, Birau y Wang (2002)), seguido de una alquilación intramolecular de Friedel-Crafts catalizada por  $\text{Fe}^{3+}$  (Sarkar *et al.* (2012));, también se estudió la síntesis entre el derivado litiado del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y la 2,7-dinitro-9-fluorenona obteniendo el espiro 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno. Los compuestos preparados se caracterizarán por diversas técnicas como RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, GC/MS, espectroscopía IR y UV-Vis.

# 1. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE ESPIROBIFLUORENO

## 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La tecnología OLED (Organic Light Emitting Diode) y los paneles solares orgánicos, están llamando la atención en los últimos años debido al potencial que tienen para generar ahorros en el uso y costo de la energía eléctrica. Los OLEDs son fuentes de iluminación de estado sólido que están sustituyendo a las lámparas incandescentes y fluorescentes, mientras que los paneles solares orgánicos son los candidatos más prometedores para la generación de electricidad a bajo costo. Estos dos elementos en conjunto contribuyen a la reducción del consumo de energía y al desarrollo de las energías renovables en el mundo (Yam (2010)).

Los semiconductores inorgánicos son y han sido los más utilizados en la fabricación de la mayoría de las fotoceldas comerciales, las cuales son fabricadas principalmente con silicio (Guzelturk y Demir (2015)) El silicio tiene un “bandgap” de 1,1 eV lo cual es muy cercano al valor óptimo para el aprovechamiento de la energía solar fotovoltaica (Monastyrskii *et al.* (2016)). Su efectividad está fuera de toda duda, pero se están buscando alternativas que aporten un rendimiento comparable y un costo de producción más bajo. El balance global de energía de los semiconductores orgánicos utilizados en la construcción de celdas solares es mejor en comparación a los inorgánicos debido a que la energía que se consume en su fabricación se recupera en un tiempo menor; además, se pueden fabricar utilizando procesos como la impresión, generan menor impacto ecológico y tienen menor costo (Sun (2007)).

Para cualquier aplicación relacionada al transporte de carga es crucial comprender y predecir las capacidades de conducción de diferentes estructuras moleculares con el fin de identificar y caracterizar los compuestos más adecuados o eficientes para ser utilizados en OLEDs, celdas solares, fotosensores, quimiosensores, materiales

fluorescentes o como intermediarios en reacciones redox fotoinducidas. La transferencia o separación de carga en los sistemas D-A depende de varios factores como son: la distancia de separación, la estructura electrónica del puente y la rigidez de la molécula (Albinsson *et al.* (2007)). Los sistemas D-A también deben tener una estructura rígida para minimizar los cambios estructurales asociados a los procesos de transferencia intramolecular de carga ya que estos cambios inciden directamente en la energía de reorganización ( $\lambda$ ), la cual de acuerdo a la teoría de Marcus de transferencia electrónica (Marcus (1993)), debe ser tan pequeña como sea posible para acelerar el proceso de separación de carga y reducir la velocidad del proceso de recombinación.

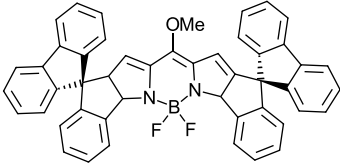
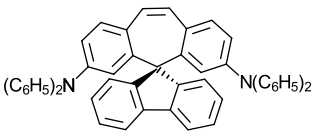
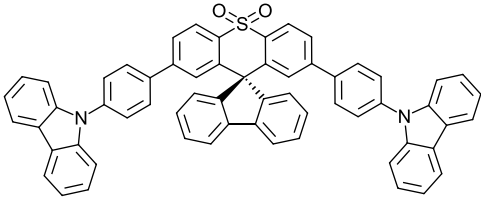
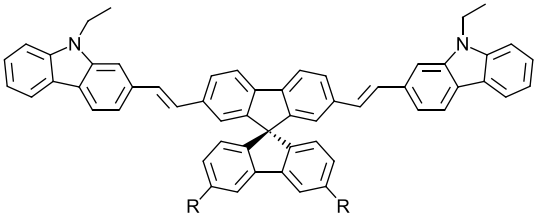
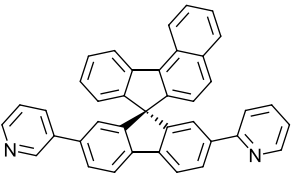
La planaridad de una molécula es necesaria para la existencia de la conjugación. Por lo tanto, la hipótesis que se quiere evaluar es si al utilizar el espirobifluoreno como puente entre grupos aceptores y donores de electrones, este le aportará rigidez a la estructura e interrumpirá la conjugación entre los extremos donador y aceptor lo cual causará una separación espacial entre los orbitales de frontera HOMO y LUMO; con esto se esperan obtener materiales con un "bandgap" de alrededor de 1,0 eV capaces de generar estados separados de carga con tiempos de vida media largos o con propiedades fluorescentes.

## 1.2. JUSTIFICACIÓN

Sintetizar y caracterizar una familia de moléculas orgánicas con una variedad de características altamente favorables, como por ejemplo el hecho de presentar estructura rígida para poder reemplazar a los semiconductores de naturaleza inorgánica. Este tipo de moléculas podrían ser una gran alternativa para mejorar el balance de energía global o también podrían ser aquellas moléculas que diversifiquen los materiales disponibles para las pantallas planas. De acuerdo a la teoría de Marcus, si la energía libre de Gibbs es igual a la energía de reorganización, la energía de activación será igual a cero y la reacción es muy rápida. Se pretende seleccionar donores y aceptores de electrones para poder tener un mejor control en las propiedades redox y fotofísicas de estos materiales; por lo tanto, el entendimiento del efecto producido por el sistema D-A a puentes espirobifluorenos es un punto central en el diseño de nuevas estructuras moleculares.

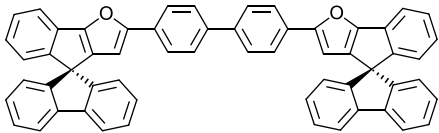
Por otra parte, como se muestra en la Tabla 1, muchos de los compuestos con una eficiencia de fluorescencia  $\phi_f^d$  superiores al 75 % tienen estructura tipo espiro. Además, también han sido utilizados como semiconductores orgánicos. Se pretende sintetizar espirobifluorenos disustituidos, en donde se espera que esta estructura, al estar los fluorenos planos en posición ortogonal uno con respecto al otro mediante el carbono cuaternario 9 (carbono espiro) y al funcionalizar el sistema (D-A), se lograría variar el “bandgap”, ya que el espirobifluoreno al ser una molécula simétrica no presenta actividad fluorescente (Cha, Lee y Gong (2014)); se esperaría obtener moléculas con actividad fluorescente o con características óptimas para ser utilizadas en otras aplicaciones.

**Tabla 1.** Compuestos fluorescentes derivados de espirofluoreno

Compuesto	$\lambda_{abs}$ nm	$\lambda_{em}$ nm	$\phi_f^d$	Referencia
	632	640	0.76	Kowada, Yamagu- chi y Ohe (2010)
	349	461	0.9	Wei <i>et al.</i> (2009)
	367	452	0.89	Li <i>et al.</i> (2015)
 R=3,7-dimetiloxiloxi	398	439	0.87	Cho <i>et al.</i> (2012)
	318	410	0.77	Jeon, Yook y Lee (2010)

Continúa en la siguiente página ...

Tabla 1 – ... continuación

Compuesto	$\lambda_{abs}$ nm	$\lambda_{em}$ nm	$\phi_f^d$	Referencia
	390	432	0.89	Kowada y Ohe (2010)

Por último, en este trabajo los compuestos sintetizados no están descritos en la literatura en su gran mayoría, por lo que la descripción de su síntesis, así como de sus propiedades físico-químicas y espectroscópicas llenan, en parte, el vacío de información existente sobre esta clase de compuestos.

### 1.3. OBJETIVOS

#### 1.3.1. OBJETIVO GENERAL:

✓ Estudiar dos rutas para la preparación de espirobifluorenos a partir de derivados de bifenilo

#### 1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

✓ Sintetizar los precursores 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo, 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y la 2,7-diyodo-9-fluorenona.

✓ Estudiar la reacción entre el reactivo de Grignard derivado del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo y derivados de fluorenonas 2,7-diyodo-9-fluorenona y 2,7-dibromo-9-fluorenona.

✓ Estudiar la reacción entre el derivado litiado del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y la 2,7-dinitro-9-fluorenona.

✓ Caracterizar los compuestos obtenidos mediante RMN<sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C, espectrometría de masas, espectroscopia UV y FTIR.

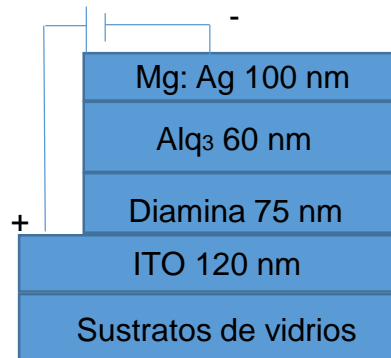
## 2. MARCO REFERENCIAL

### 2.1. MARCO TEÓRICO

2.1.1. Materiales fotoactivos: En la actualidad el aumento mundial de la demanda de energía ha generado una presión cada vez mayor en identificar e implementar formas de ahorrar energía y para que se adopten medidas para promoverla. La recolección de la energía solar es una opción atractiva entre las alternativas y presenta la mayor oportunidad para satisfacer la demanda de energía de una manera limpia y renovable. Los materiales fotoactivos, también llamados fotoluminiscentes, experimentan cambios de diferente tipo cuando se someten a la acción de la luz, y/o pueden producir luz bajo ciertos estímulos; entre el común de estos materiales se encuentran los fluorescentes, electroluminiscentes y los fosforescentes. Algunos de los materiales fotoactivos que en los últimos años han estado llamando la atención son los OLEDs y los paneles solares, y son algunas de las alternativas de la aplicabilidad de los compuestos tipo espiro sustituidos en sistemas (D-A) (Yam (2010)).

2.1.2. OLEDs (Organic Light Emmiting Diode): Los diodos orgánicos emisores de luz se han desarrollado rápidamente en las últimas décadas hasta convertirse en la última tecnología encontrada en las pantallas planas; éstas se destacan por ser flexibles y delgadas, así como por su capacidad para producir colores brillantes. Al mismo tiempo, los OLEDs también se están estudiando como fuente de luz a base de materiales amigables al medio ambiente por el enorme ahorro de energía que proporcionan, en comparación con las bombillas halógenas tradicionales y los tubos fluorescentes. La compañía Eastman-Kodak en 1987 fue pionera en el desarrollo de la tecnología OLED, el cual fue un dispositivo electroluminiscente orgánico de heterounión de doble capa mostrado en la Figura 1, que opera a temperatura ambiente con un voltaje menor a 10 V, produce un brillo mayor a 1000 cd/m<sup>2</sup> y tiene una eficiencia de alrededor de 1 % (Tang y Vanslykei (1987)).

**Figura 1.** Primer OLED de baja tensión reportado por la compañía Eastman Kodak en 1987

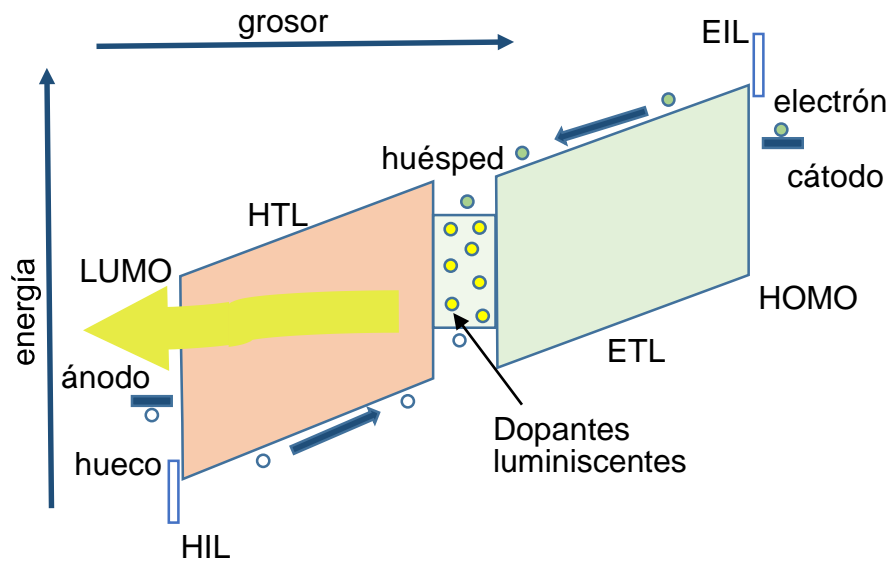


FUENTE: Adaptado de la referencia CHANG, Yi-Lu. Efficient Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) 2015.

Posteriormente, en el año 1998, Forrest y colaboradores reportaron por primera vez la inclusión de emisores fosforescentes en los OLEDs, los cuales aumentan la eficiencia del dispositivo (Bulović *et al.* (1998)). Recientemente, en el año 2012 el grupo de Adachi desarrolló nuevos emisores basados en actividad térmica con fluorescencia retardada (TADF) reduciendo el costo del dispositivo OLED pero manteniendo la alta eficiencia que presentan los OLEDs con emisores fluorescentes (Uoyama *et al.* (2012)).

Los OLEDs están compuestos por capas de materiales orgánicos colocadas entre dos electrodos. Para que la luz escape fuera del dispositivo, uno de los electrodos debe ser transparente. Para evitar el vapor de agua y la exposición al  $O_2$  que reacciona con los compuestos orgánicos formando centros no emisores, éstas capas orgánicas se depositan por evaporación térmica bajo ultravacío menor a  $1 \times 10^{-7}$  torr. La Figura 2 muestra una ilustración del funcionamiento OLED. Una diferencia de potencial eléctrico se aplica en los electrodos; los electrones son inyectados desde el cátodo y los huecos desde el ánodo desde donde migran a través de las capas

**Figura 2.** Ilustración del funcionamiento de un OLED bajo polarización eléctrica

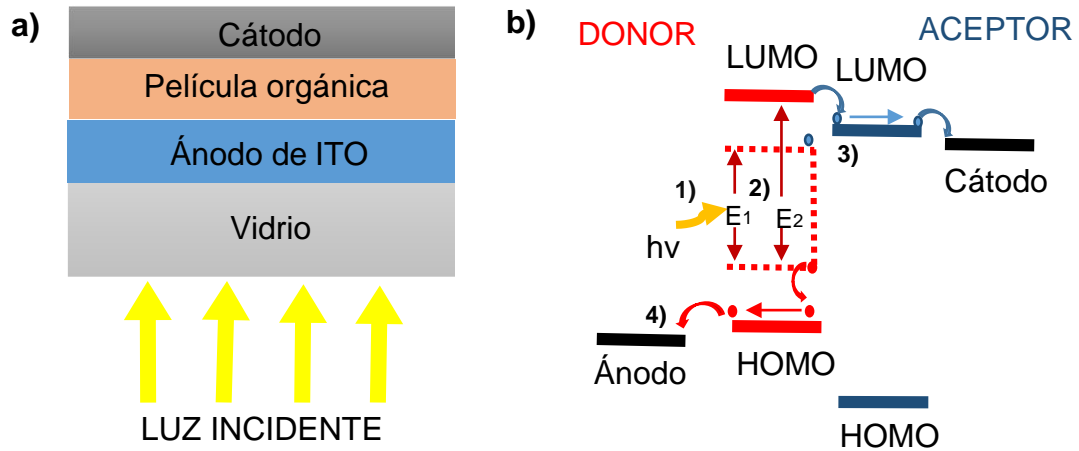


FUENTE: Adaptado de la referencia FUENTE: Adaptado de la referencia CHANG, Yi-Lu. Efficient Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) 2015.

conductoras hasta alcanzar la capa emisora localizada en el centro. En este punto las cargas se recombinan produciendo estados excitados que por relajación radiativa producen colores visibles o por relajación no radiativa producen calor (Chang (2015)).

Los niveles LUMO y HOMO son el orbital molecular desocupado con menor energía y el orbital molecular ocupado con mayor energía de los compuestos orgánicos. HIL (Hole Injection Layer) y EIL (Electron Injection Layer) representan la capa de inyección de huecos y la capa de inyección de electrones; HTL (Hole Transporting Layer) es la capa de transporte de huecos y ETL (Electron Transporting Layer) es la capa de transporte de electrones. La flecha amarilla Figura 2 representa la luz dirigida hacia fuera del dispositivo (Chang (2015)).

**Figura 3.** Representación de una celda solar orgánica y descripción del proceso que ocurre dentro de la capa absorbente



FUENTE: Adaptado de la referencia PAGLIARIO, Mario; PALMISANO, Giovanni y CIRMINNA, Rosaria. Organic Thin Film Solar Cells 2008. p.85-106.

2.1.3. Celdas solares orgánicas (CSO): Una celda solar convencional consta de dos capas de material semiconductor, una positiva (tipo P) y una negativa (tipo N), que se intercalan para formar una juntura PN. Cuando el semiconductor está expuesto a la luz, la energía  $h\nu$  de los fotones incidentes que excedan el umbral de energía “bandgap” es absorbida por los electrones del semiconductor logrando entrar a la banda de conducción (Pagliaro, Palmisano y Cirminna (2008)). Para cada electrón, una carga positiva móvil o hueco es creada. Los electrones y huecos cercanos de la juntura PN se dirigen en direcciones opuestas por la acción del campo eléctrico y al separarse las cargas, estos se dirigen hacia los electrodos respectivos, generando una corriente eléctrica (Pagliaro, Palmisano y Cirminna (2008)).

El primer modelo de CSO era relativamente simple, pues consistía únicamente de una capa de un polímero conjugado entre dos electrodos metálicos que tenían como función la generación de un campo eléctrico. Debido a que el primer modelo presentaba bajos rendimientos, se retomaron los conceptos y la misma configura-

ción utilizada en las celdas solares inorgánicas; este nuevo tipo de celdas se basaba en la heterojuntura entre dos materiales con diferentes afinidades electrónicas y de potenciales de ionización. Esto favorece la disociación del excitón (cuasipartícula formada por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulombiana) en la interface de los dos materiales en electrones que serán aceptados por el material con mayor afinidad electrónica (aceptor), y en huecos que se moverán a través del material con menor potencial (donor), generando la corriente eléctrica tal como se describe en la Figura 3. Este tipo de celda solo alcanza un rendimiento del 3 %.

Con el propósito de obtener mayores eficiencias, los diferentes estudios llevaron al desarrollo de un nuevo concepto de CSO en la cual se corregían los inconvenientes de los anteriores tipos de celdas y toma fuerza el concepto de heterojuntura en volumen; este tipo de celda tiene como capa activa una mezcla homogénea de un donador y un aceptor de electrones (D/A), resolviendo el inconveniente de las celdas con heterojuntura, puesto que las redes interpenetrantes aumentan las interfaces entre los dos materiales, disminuyendo la distancia entre ellos, favoreciendo el proceso de disociación del excitón y disminuyendo los procesos de recombinación (Hoppe y Sariciftci (2004)).

En la Figura 3 se muestra una sencilla representación de una celda solar orgánica, donde se representa la absorción de luz incidente y las capas que la componen. En la parte b las esferas de color rojo representan a los huecos y las de color azul a los electrones. También se muestran los niveles energéticos de los orbitales HOMO y LUMO tanto del material donador como del aceptor. El proceso de funcionamiento se puede describir en varios pasos: 1) se da la absorción de luz que conduce a la formación de un par electrón-hueco excitado llamado excitón; 2) este excitón se difunde hasta la interfase con el aceptor 3) donde se disocian para producir portadores de carga libres (electrones y huecos); 4) finalmente, los huecos se recogen en el ánodo y los electrones en el cátodo proporcionando una corriente al circuito

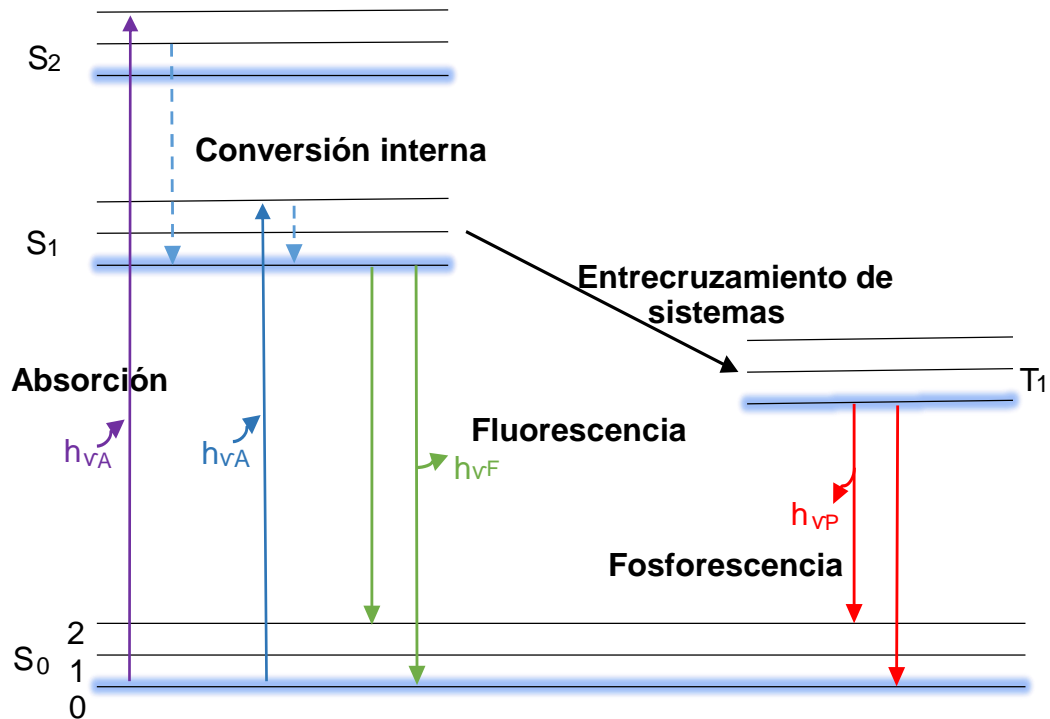
externo (Chamorro Coral y Urrego Riveros (2012); Yam (2010)).

2.1.4. Fluorescencia: La fluorescencia es una de las categorías en las cuales se divide la luminiscencia y corresponde a la emisión de luz de cualquier sustancia, producida a partir de los estados singulete electrónicamente excitados. La fluorescencia tiene lugar en sistemas químicos gaseosos, líquidos y sólidos tanto simples como complejos. Las especies atómicas, generalmente, re-emiten la radiación sin ningún cambio en la frecuencia de ésta, este tipo de fluorescencia se conoce con el nombre de fluorescencia resonante; las tasas de emisión de fluorescencia son típicamente  $10^8 s^{-1}$  (Lakowicz (2006)).

La fluorescencia presenta varias características generales, y algunas de ellas son: Desplazamiento de Stokes: En el diagrama de Jablonski Figura 4 se puede observar que la energía de emisión por lo general es menor que la energía de absorción; por consiguiente, la señal de fluorescencia se debe observar a menores energías. Una causa común del desplazamiento de Stokes, es la rápida relajación vibracional en el estado excitado que lo lleva a niveles vibracionales más bajos del estado electrónico excitado. Además, los fluoróforos generalmente decaen a niveles vibracionales elevados del estado fundamental, generando mayores pérdidas de energía. También los fluoróforos pueden exhibir desplazamientos de Stokes debido a efectos del solvente, reacciones en el estado excitado, formación de complejos y por transferencia de energía (Lakowicz (2006)).

Por otra parte, los estados singulete y triplete excitados hacen que las propiedades de una molécula sean diferentes en estos dos estados mencionados anteriormente, pero lo más importante es el hecho de que una transición de singulete a triplete o viceversa es un suceso menos probable que la transición singulete a singulete. Esto es debido al tiempo de vida media de los estados y además, existe muy poca

**Figura 4.** Diagrama de Jablonski



FUENTE: Adaptado del libro SKOOG, Douglas A., HOLLER, F. James y NIEMAN, Timothy. Principio de análisis químicos. 2001. Quinta edición, Mc Graw Hill.

probabilidad de una excitación inducida por radiación de una molécula en estado fundamental a un estado triplete excitado.

Al comparar los tiempos requeridos para la absorción y emisión, se puede decir que la absorción es mucho más lenta que en el caso de la emisión fluorescente. El tiempo de vida de un estado excitado es inversamente proporcional a la absorptividad molar en el correspondiente proceso de excitación. También otras de las características que presenta la fluorescencia son la relajación vibracional y la conversión interna de algunos compuestos fluorescentes (Skoog, Holler y Nieman (2001)).

Otra propiedad general de la fluorescencia es que su espectro de emisión se obser-

va generalmente con independencia de la longitud de onda de excitación. Después de la excitación en los niveles electrónicos y vibracionales más altos, el exceso de energía se disipa rápidamente, dejando el fluoróforo en el nivel de vibración más baja  $S_1$  (Lakowicz (2006)).

Las variables que afectan la fluorescencia son el tipo de transición ya sea  $\sigma^* \rightarrow \sigma$  o en el caso de procesos menos energéticos  $\pi^* \rightarrow \pi$  y  $\pi^* \rightarrow n$ . Otras variables que afectan la fluorescencia son: la estructura y rigidez que presentan las moléculas, donde la mayoría de los compuestos que tienen grupos funcionales aromáticos presentan actividad fluorescente; el aumento de la temperatura que incrementa el número de choques moleculares, por lo que la desactivación tiende a efectuarse a través de procesos no radiantes y por lo tanto se inhibe la fluorescencia; la viscosidad y polaridad del disolvente; también los cambios del pH del sistema, la presencia de oxígeno disuelto y la eficiencia cuántica (Lakowicz (2006); Skoog, Holler y Nieman (2001)).

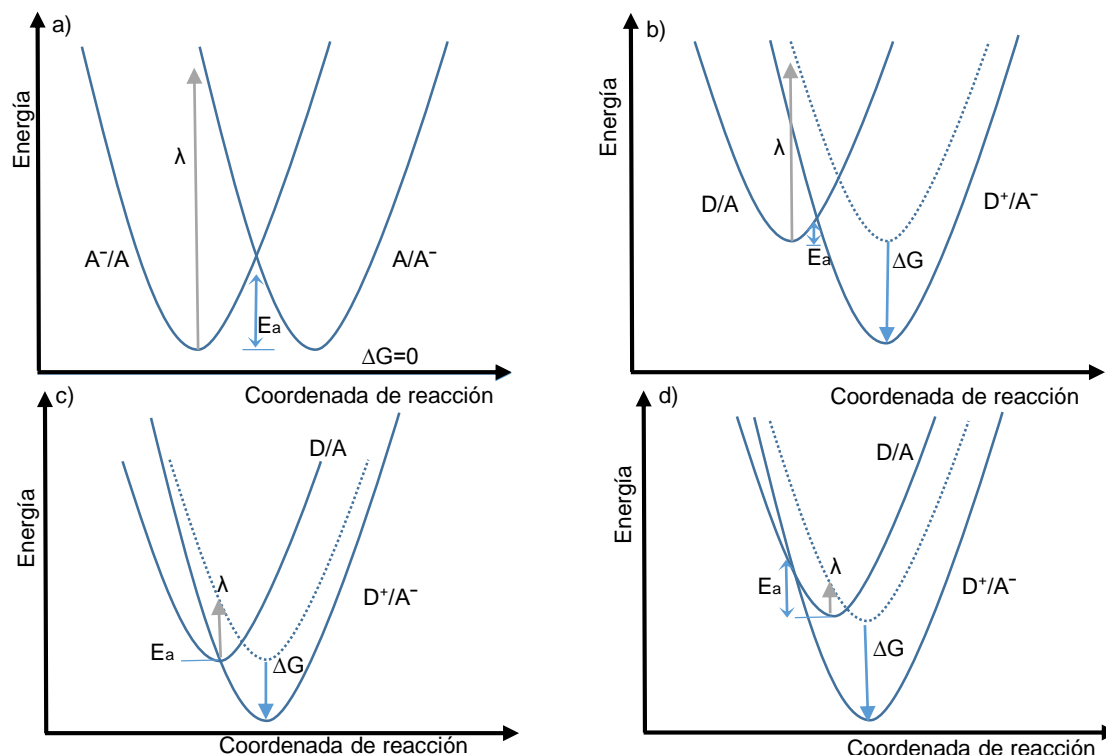
2.1.5. Sistemas Donor-Aceptor (D-A): La interacción entre un compuesto donador y uno aceptor de electrones da como resultado la formación de un complejo de transferencia de carga en el que el aceptor queda con carga parcial negativa y donador con carga parcial positiva que interactúan electrostáticamente. En estos sistemas, la transferencia de carga completa se puede lograr mediante fotoexcitación. A los sistemas con un sólo componente donador y uno aceptor se les denomina diadas, pero también existen sistemas redox en cascada en donde se introduce un puente entre los extremos donador y aceptor para formar triadas, tetradas, etc; esto mejora el tiempo de vida del estado separado de carga pero disminuye la diferencia de potencial del mismo. Todos estos dispositivos moleculares pueden ser utilizados en la conversión de la energía solar (Souto *et al.* (2014); Yam (2010)).

Las diadas formadas por unidades de D-A unidos covalentemente a través de un puente orgánico son sistemas importantes que permiten estudiar los fenómenos de interés relacionados con su uso potencial como componentes de los dispositivos de tamaño molecular. Estos sistemas D-A son materiales de interés debido a la posibilidad que ofrecen para obtener diferentes propiedades físicas asociadas a los dos estados electrónicos de las moléculas, que son inducidos por la transferencia intramolecular de electrones (IET) entre las unidades con actividad redox, como una consecuencia química o debido a una perturbación externa como fotones, temperatura o presión (Souto *et al.* (2014)).

Hoy en día, uno de los principales intereses es la construcción de modelos que logren satisfacer y aprovechar la creciente demanda de energía renovable y sostenible; estos modelos constan de un diseño de sistemas capaces de aprovechar apropiadamente la luz, con eficaz transferencia de energía de excitación, la transferencia de electrones y la formación de estados de carga con larga vida. Dentro de estos candidatos de interés se encuentran el diseño y la síntesis de sistemas D-A que son también una herramienta importante para los dispositivos a escala molecular (Albinsson y Mårtensson (2008)).

Por otra parte, la teoría de Marcus pudo resolver el enigma presentado en 1950 de la tasa de transferencia electrónica de las reacciones químicas. Al considerar todos los detalles de las reacciones redox, se estableció que pueden tener grandes diferencias de velocidad aunque no surjan rompimientos de enlaces durante la reacción. Estas diferencias en velocidad se le atribuyen a cambios en los ángulos y las longitudes de enlace que ocurren en la estructura cuando se agregan o donan electrones. Las moléculas de disolvente que se encuentren solvatando a la especie química involucrada en reacción redox también tienen que re-acomodarse. A la energía requerida para lograr esos cambios estructurales se le llama energía de reorganización  $\lambda$ .

**Figura 5. Modelo de Marcus**



FUENTE: Adaptado de la referencia MARCUS, Rudolph A. Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. En: Rev. Mod. Phys. 1993. Vol. 65, p. 599.

En la Figura 5 se encuentran ilustradas cuatro posibles situaciones que se exponen con la teoría de Marcus, en donde  $\lambda$  es la energía de reorganización,  $\Delta G$  es la energía libre de Gibbs,  $E_a$  es la energía de activación, D es el donador y A es el aceptor. a) Marcus observó que si el  $\Delta G = 0$  el salto del electrón solo requiere de la  $E_a$  la cual es igual a  $\lambda/4$  a través del punto de cruce de las parábolas. b) se muestra la representación donde  $\Delta G < 0$ , la  $E_a$  se reduce por lo tanto, la velocidad de la reacción aumenta; en c) se ilustra cuando el  $\Delta G = \lambda$  en este caso la  $E_a = 0$  y la reacción ocurre a la máxima velocidad posible; finalmente en d) el  $\Delta G \gg \lambda$ , alcanza una región llamada invertida en donde la  $E_a$  aumenta con  $\Delta G$ . Como consecuencia, la reacción se hace más lenta cuanto mayor es la energía liberada (Marcus (1993)).

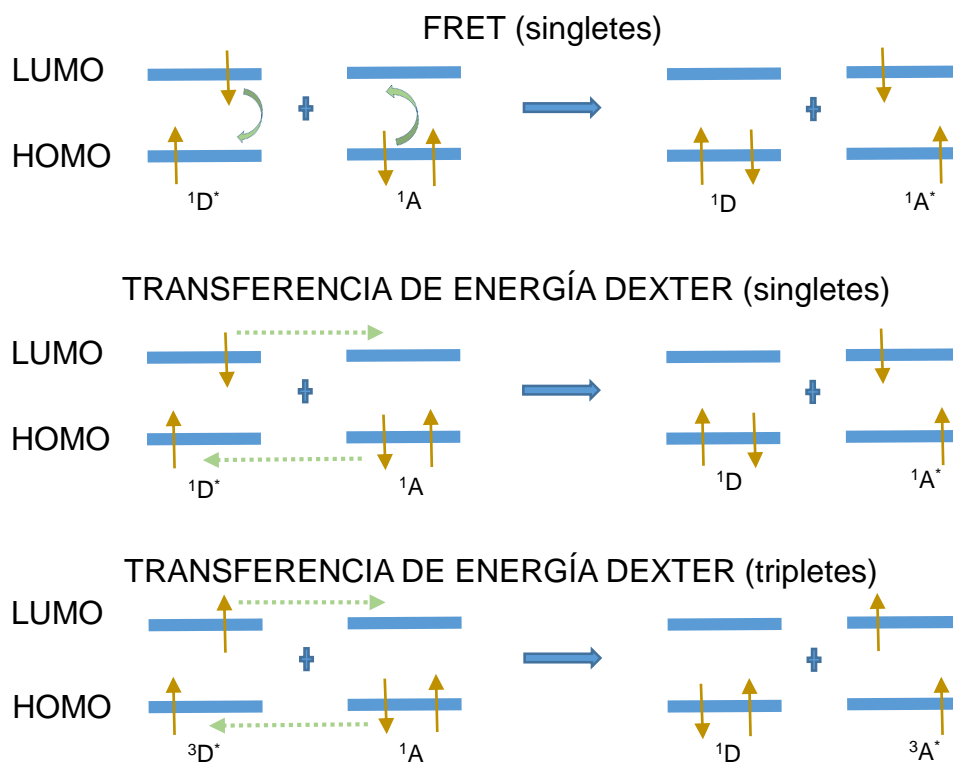
En los sistemas D-A, la tasa de transferencia de energía depende de la extensión de solapamiento espectral entre el espectro de emisión del donador y el espectro de absorción del aceptor. La dependencia de la distancia de RET (Transferencia de energía resonante) permite la medición de las distancias entre el donador y el aceptor. En el caso de presentarse en una molécula un único donador y aceptor la distancia entre ellos no cambia durante la vida del estado excitado, entonces la distancia puede determinarse a partir de la eficiencia de transferencia de energía. Sin embargo, una sola distancia fija D-A no se encuentra para una mezcla D-A en solución ni para los donadores y aceptores que se encuentran aleatoriamente presentes en un medio. Por ende se requiere para hacer el cálculo de estas distancias, un promedio de la tasa de transferencia a través de la distribución espacial de parejas D-A (Lakowicz (2006)).

La transferencia de energía de resonancia Förster es un mecanismo de desactivación dinámico donde la transferencia se da cuando el donante se encuentra en un estado excitado; este tipo de mecanismo FRET se da en las interacciones clásicas dipolo-dipolo entre los dipolos transitorios que se producen en el donador y el aceptor dependiendo de la distancia (R) en la que se encuentran el donador y el aceptor y la tasa de energía transferida cae a razón de  $1/R^6$ . El valor típico de R, también conocido como distancia de Förster, debe ser menor a valores de 100 Å (Lakowicz (2006)).

La transferencia de energía de Dexter, también conocida como la transferencia de energía colisional, es un fenómeno de corto alcance que disminuye con la distancia y depende del solapamiento espacial entre los orbitales moleculares del donador y el aceptor. En este proceso, un electrón se intercambia desde el LUMO del donador al LUMO del aceptor y simultáneamente un agujero se intercambia desde el HOMO del aceptor al HOMO del donador, teniendo como resultado neto una transferencia

del excitón. En comparación con la Förster RET, la transferencia de energía Dexter también requiere una superposición del espectro de emisión del donador con el espectro de absorción del aceptor, pero D y A deben estar en contacto y la interacción de Dexter no requiere que la transición sea dipolo-permitido, por lo tanto la transferencia de energía de Dexter de estados tripletes es posible (Noll (2012), Lakowicz (2006)).

**Figura 6.** Transferencias de energía de Förster y de Dexter



FUENTE: Adaptado de la referencia NOLL, Reinhard. Laser-induced breakdown spectroscopy. Springer 2012.

En la Figura 6 se ilustran las transferencias de energía, una de ellas es la FRET donde ocurre una emisión de fotones por D que es el donador, el cual es reabsorbido por A que es el aceptor (sin embargo, no se emiten fotones reales); el D y A no están en contacto pero si existe un solapamiento de los espectros de emisión de D y ab-

sorción de A, la transición es únicamente permitida entre estados singuletes. Para la transferencia de energía de Dexter, por el contrario, el donador y una nube electrónica deben solaparse de modo que se puede producir un intercambio simultáneo de electrones y agujeros; no hay ninguna restricción en las reglas de selección y las transiciones son permitidas tanto para estados singuletes como para tripletes (Noll (2012)).

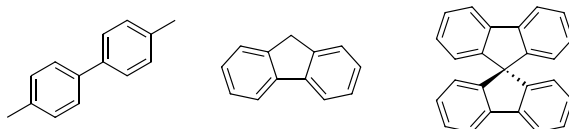
2.1.6. El 4,4'-dimetilbifenilo: El bifenilo es un compuesto sólido y cristalino que va desde el color blanco a amarillo claro, esta molécula consiste en dos anillos aromáticos unidos por un enlace C–C en el cual no hay una libre rotación especialmente en sus derivados sustituidos ocasionando un impedimento estérico en la molécula. Son utilizados como intermediarios en la producción de emulsificantes, iluminadores ópticos, insecticidas, plásticos, entre otros.

La síntesis del 4,4'-dimetil-1,1'-bifenilo Figura 7 ha sido ampliamente estudiada, pero no todos los procedimientos de síntesis son los más adecuados para la preparación de este compuesto, como la síntesis clásica del radical biarilo en la reacción de Gomberg o la descomposición térmica, los cuales producen mezclas complejas de productos en donde el bifenilo de interés es uno de los productos que se encuentran en menor proporción. El tratamiento de *p*-bromotolueno con hidrato de hidrazina es otro proceso radicalario para la obtención del bifenilo con un rendimiento bajo (Busch y Schmidt (1929)). Los procedimientos útiles de preparación de bifenilos implican el acoplamiento de toluenos halogenados con metales, como el acoplamiento directo con Li, Na, Mg en la formación del reactivo de Grignard con rendimientos de reacción no tan buenos, a diferencia del acoplamiento con Cu como en el caso de la reacción de Ullman donde se obtiene un mayor rendimiento en comparación a los demás acoplamientos (Elsom, McKillop y Taylor (1976), Zhu *et al.* (2016), Hassan *et al.* (2002)).

2.1.7. El fluoreno y el espirobifluoreno: El fluoreno es un compuesto aromático policíclico, que recibió su nombre debido a la fuerte fluorescencia de color violeta que surge de su sistema plano altamente conjugado de electrones  $\pi$ . Las posiciones 2 y 7 en el fluoreno Figura 7 son los sitios más reactivos frente a un ataque electrofílico, que permite la construcción de una cadena polimérica totalmente rígida y completamente conjugada mediante reacciones de sustitución (Perepichka *et al.* (2006)).

El concepto espirobifluoreno se basa en la idea de conectar dos sistemas  $\pi$  moleculares con funciones iguales a través de un átomo con hibridación  $sp^3$  en común. Por un lado, la disposición perpendicular de las dos mitades moleculares conduce a una alta demanda estérica de la estructura rígida resultante. Esta característica estructural disminuye las interacciones entre los sistemas  $\pi$ , lo que conduce a una mayor solubilidad de los espiro compuestos en comparación a los compuestos no espiro. Por otro lado, la duplicación de la masa molecular en combinación con la estructura molecular en forma de cruz y la rigidez de los espiro compuestos conduce a entrelazamiento en el estado sólido amorfo e impide eficazmente la cristalización por debajo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). La cinética de cristalización por encima de  $T_g$  puede variar dependiendo del patrón de sustitución, en donde la recristalización se puede observar para algunos espiro compuestos, mientras que otros compuestos no cristalizan (Pudzich, Fuhrmann-Lieker y Salbeck (2006)). El espirobifluoreno presenta una alta simetría y rigidez debido a las características anteriormente mencionadas, pero al ser totalmente simétrica esta molécula no presenta actividad fluorescente (Sarkar *et al.* (2012)).

**Figura 7.** Estructura del 4,4'-dimetilbifenilo, fluoreno y espirobifluoreno



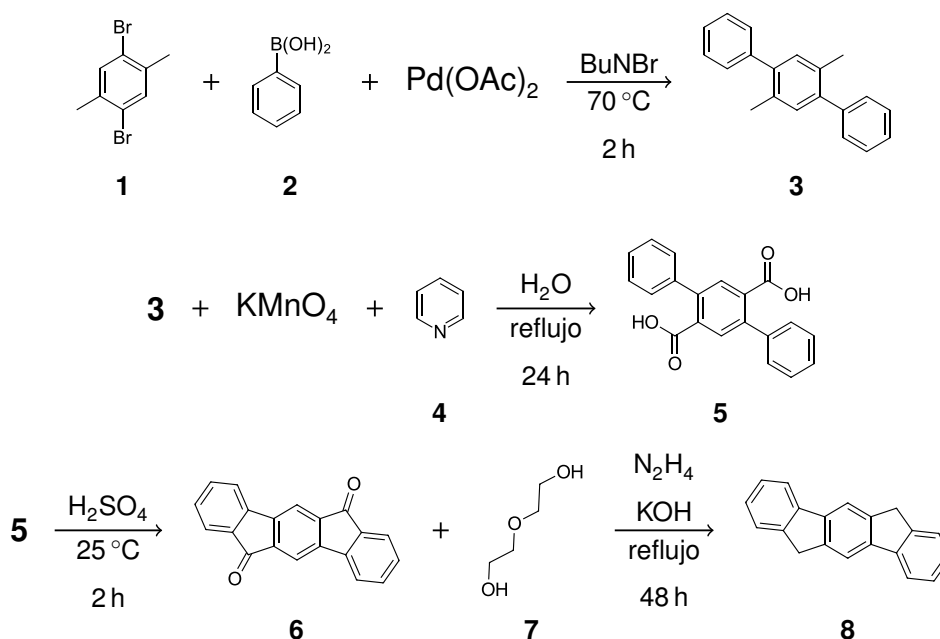
## 2.2. ANTECEDENTES

Para tener una idea clara del potencial interés sintético de los derivados de los fluorenos, en especial de sus espiro compuestos, se intentará resaltar de manera resumida las condiciones de reacción y se darán a conocer los diferentes campos en los que se han aplicado la gran variedad de fluorenos sintetizados como OLEDs y CSO, entre otros.

Uno de los primeros fluorenos sintetizados es el indenofluoreno 8 ilustrado en el Esquema 1; sus derivados principales son fluorenos alquilados que presentan fluorescencia y también han sido investigados como OLEDs (Merlet, Birau y Wang (2002)). Por otra parte, se han realizado numerosos estudios a los fluorenos, uno de ellos consistió en sintetizar una serie de oligofluorenos mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki con diversos contenidos de fluorenona, como se muestra en el Esquema 2, donde los copolímeros sintetizados obtuvieron un tiempo de emisión fluorescente que variaba entre (4,21–8,15) ns dependiendo del contenido de fluorenona, observándose sustancialmente una mejora en la intensidad fluorescente del color verde, lo cual permitió su utilidad en los LEDs (Zhou *et al.* (2006)).

Esta ruta sintética se siguió utilizando incluyendo una serie de copolímeros a base de 9,9-dihexilfluoreno sustituido con tiofeno, el cual no solo fue aplicado en los diodos emisores de luz, también satisfactoriamente en los paneles solares (Tang *et al.* (2007)). Dentro de los estudios espectrales se encontraron cambios tanto en

### Esquema 1. Síntesis de indenofluorenos

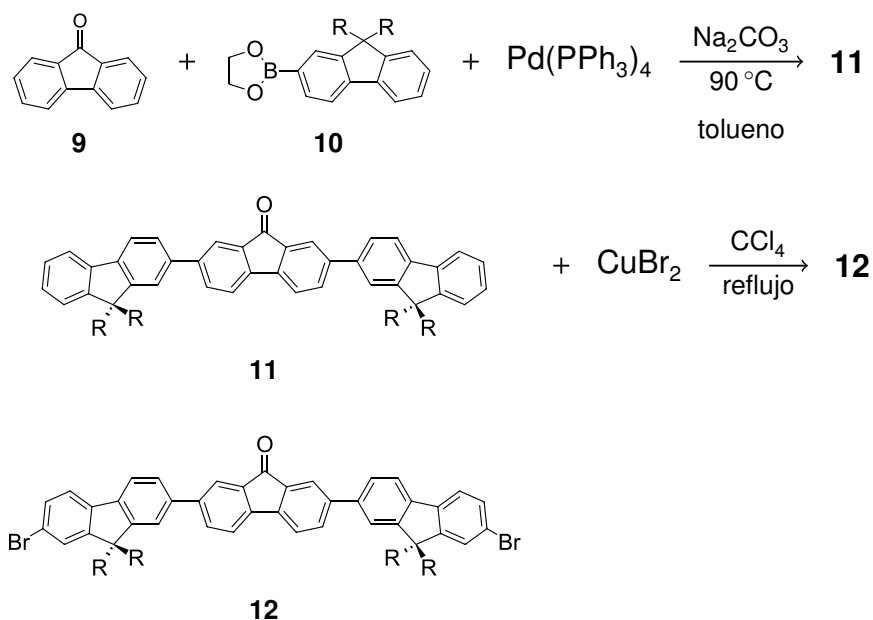


FUENTE: Adaptado de la referencia MERLET, Samuel; BIRAU, Maria y WANG, Zhi Y. Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Indenofluorenes. *En: Org. Lett.* 2002. Vol. 4, p. 2157-2159.

el espectro de emisión como en el de absorción debido a las transferencias de carga donador-aceptor (Chen *et al.* (2008)). Debido al éxito obtenido en la síntesis de los diversos copolímeros a base de fluoreno, pudieron comprobar que el catalizador Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> fue eficiente en la formación de fluorenonas y polifluorenos (Liu *et al.* (2008)). Otros copolímeros con fluoreno-tiofeno fueron sintetizados con etilenglicol, mostrando un máximo de absorción a 397 nm y un máximo de luminiscencia de 472 nm (Ziegler *et al.* (2011)).

En 2013 Oskan y colaboradores sintetizaron tres grupos de copolímeros basados en derivados de fluoreno y ditiotretol (DTT), reactivo de Cleland al (5,15 y 25) % utilizando la reacción de acoplamiento de Suzuki. Los tres grupos de copolímeros se diferenciaban únicamente en la posición de conexión y la longitud del puente.

**Esquema 2.** Reacción de acoplamiento de Suzuki catalizada con paladio

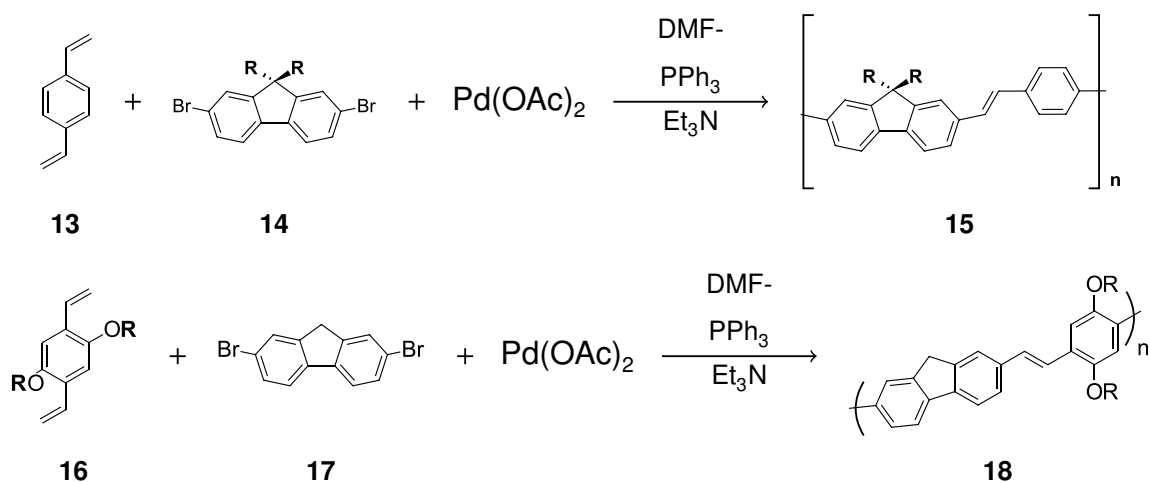


FUENTE: Adaptado de la referencia ZHOU, Xing-Hua; ZHANG, Yong; XIE, Yu-Qing, *et. al.* Effect of Fluorenone Units on the Property of Polyfluorene and Oligofluorene Derivatives: Synthesis, Structure Properties Relationship, and Electroluminescence. *En: Macromolecules*. 2006. Vol. 39, p. 3830-3840.

Los primeros grupos llamados P1 y P2 presentaron un desplazamiento batocrómico regular con el aumento del contenido de DTT en las mediciones de fluorescencia en estado sólido; por el contrario, el grupo P3 presentó un efecto hipsocrómico debido al puente de tiofeno entre el fluoreno y el DTT. Debido a la gran variedad de colores en los copolímeros sintetizados, se utilizaron en la fabricación de diodos orgánicos emisores de luz (Osken *et al.* (2013)).

También, sistemas luminiscentes basados en polifluorenos se han utilizado como una capa activa en los OLEDs, en donde la luminiscencia blanca fue obtenida mediante la transferencia de energía de resonancia inducida a partir de la matriz de los polímeros que presentaron fluorescencia azul a los colorantes (Bagnich (2007)).

### Esquema 3. Reacción de policondensación de Heck

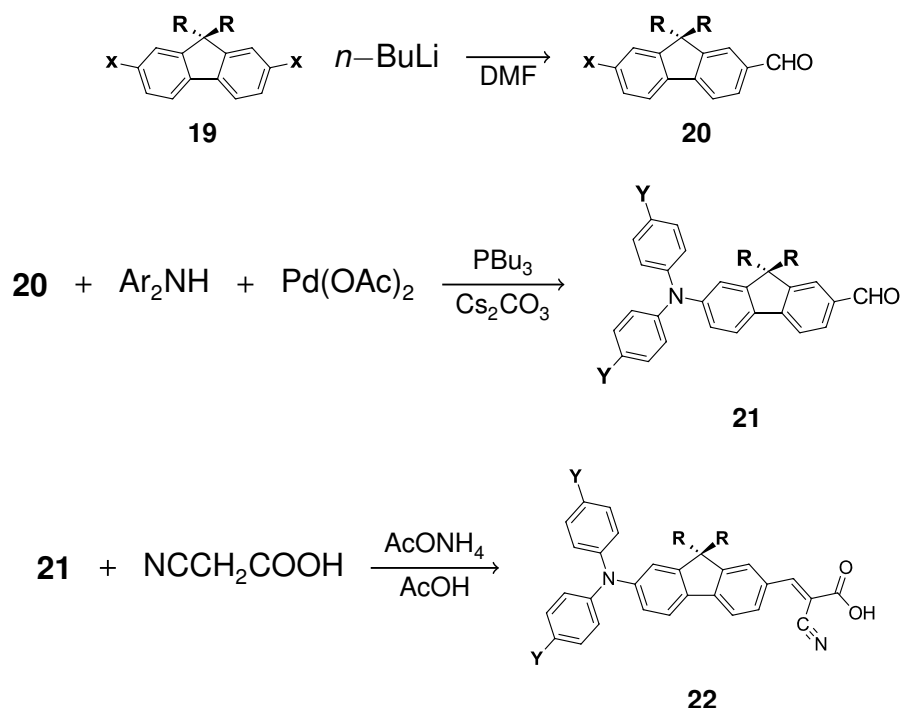


FUENTE: Adaptado de la referencia XIAO, Jian-hua; LIU, Feng; CHEN, Hai-li; *et. al.* Synthesis, characterization and fluorescence quenching of poly (fluorene-alt-enevinylene)s. *En: Org. Electron.* 2012. Vol. 2, p. 409-416.

Asimismo, mediante una policondensación de Heck dos polímeros fluorescentes se sintetizaron como se muestra en el Esquema 3, los cuales se caracterizaron y mostraron actividad fluorescente, adicionalmente comprobaron que uno de ellos, el polímero PFO/PPV1, presentaba una alta sensibilidad de extinción de la fluorescencia hacia compuestos nitro como el 2,4-dinitrotolueno (DNT) y el 4-nitrotolueno (*p*-NT) (Xiao *et al.* (2008)). No solo se ha visto un gran avance en la variedad de fluorenos funcionalizados que se han sintetizado, también (en los estudios realizados) una rara fotoluminiscencia de color verde  $\lambda = (490-556)$  nm con una alta eficiencia cuántica en solución  $\phi = (5-90)$  %, (Omer *et al.* (2009)). Las propiedades luminiscentes de porfirinatos de fluoreno sustituidos con cationes de  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  se pudieron medir en solución de tolueno a 300 K (Chernyad'ev, Plachev y Tsvadze (2010)). Las propiedades fluorescentes del 2-dimetilaminofluoreno (DFA) fueron estudiadas en presencia de ciclodextrinas y se encontró que las  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  ciclodextrinas influyen en la dinámica de transferencia de carga intramolecular y la torsión de la molécula de-

bido al diferente tamaño de sus cavidades (García Sánchez *et al.* (2010)).

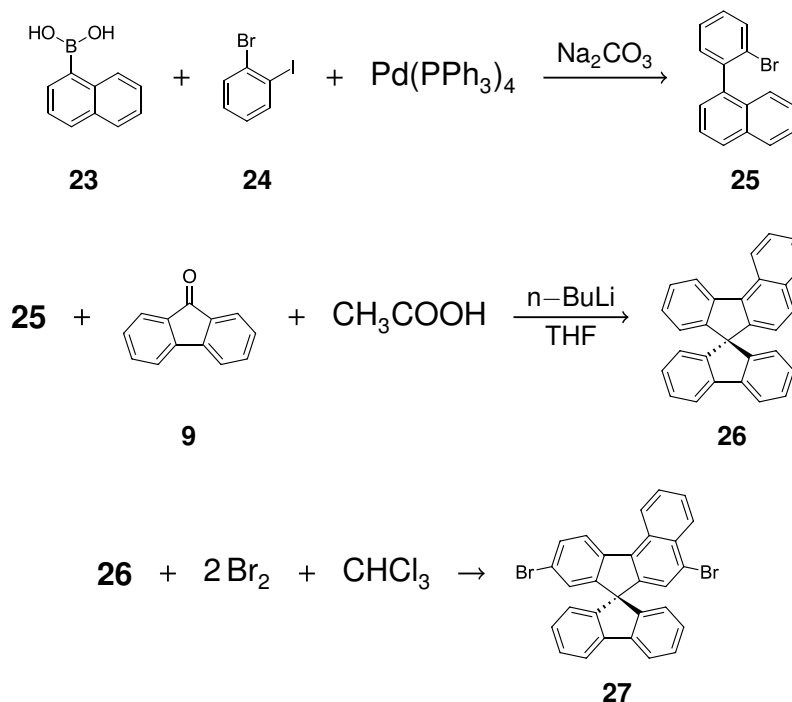
**Esquema 4.** Síntesis del sistema (D- $\pi$ -A) de fluorenos funcionalizados utilizados en celdas solares



FUENTE: Adaptado de la referencia MARZARI, Gabriela; DURANTINI, Javier; MINUDRI, Daniela; *et. al.* En: J. Phys. Chem. Vol. 116, p.21190-21200.

Kucherak y colaboradores reemplazaron la unidad de naftaleno por fluoreno en el 6-propionil-2-dimetilaminonaftaleno (Prodan) obteniendo sistemas (D- $\pi$ -A) con un máximo de absorción desplazado hacia el rojo. Estos compuestos tienen mayor fotoestabilidad y rendimientos cuánticos comparables a los del Prodan, pero con coeficientes de absorción molar  $\epsilon$  de hasta  $43\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$  (el cual es dos veces más alto que el de Prodan) por lo que se obtiene mayor fluorescencia (Kucherak *et al.* (2010)). Los fluorenos funcionalizados también han sido utilizados en la construcción de cables moleculares con longitudes de (10–20) nm conectados a electrodos de metal (Luo, Choi y Frisbie (2011)).

### Esquema 5. Síntesis del precursor espiro 5,9-dBr-SBFF

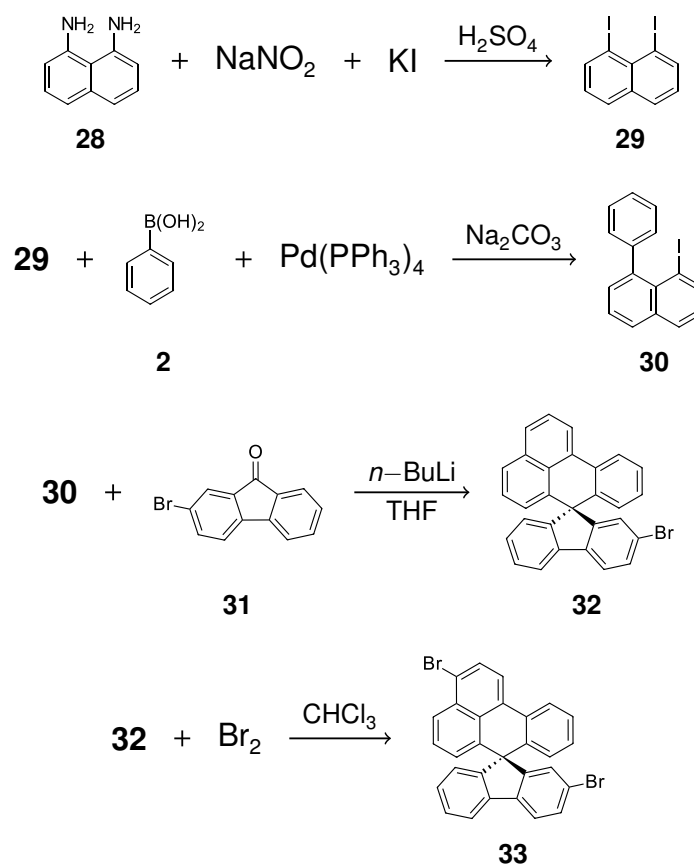


FUENTE: Adaptado de la referencia MARZARI, Gabriela; DURANTINI, Javier; MINUDRI, Daniela; *et. al.* En: J. Phys. Chem. Vol. 116, p.21190-21200.

Los sistemas (D- $\pi$ -A) con puentes de fluoreno como los que se presentan en el Esquema 4, se han utilizado en la fabricación de paneles solares porque presentan mayor eficiencia de conversión de potencia con respecto a las moléculas sin el puente de fluoreno (Marzari *et al.* (2012)). Se han sintetizado sistemas similares en donde se utilizan dos cromóforos derivados de imidazol como donores y ácido cianoacrílico como aceptor y se han utilizado con éxito como sensibilizadores de  $\text{TiO}_2$  nanocristalino para celdas solares sensibilizadas por colorantes (Kumar *et al.* (2014)).

Los derivados de fluoreno también han sido utilizados en la preparación de polímeros fluorescentes que tienen aplicaciones biológicas (Thivierge, Loudet y Burgess

### Esquema 6. Síntesis del precursor espiro 2,3-dBr-SBAF



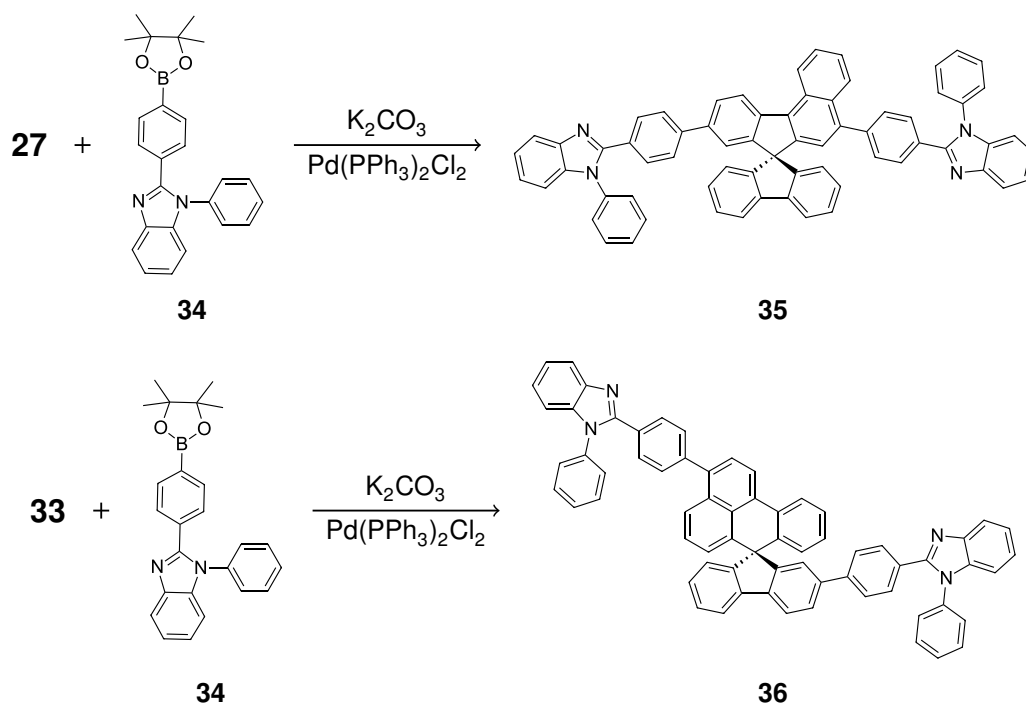
FUENTE: Adaptado de la referencia MARZARI, Gabriela; DURANTINI, Javier; MINUDRI, Daniela; *et. al.* En: J. Phys. Chem. Vol. 116, p.21190-21200.

(2011)) y en la fabricación de diodos emisores de luz blanca (Takamizu, Inagaki y Nomura (2013)). Por otra parte, también se ha sugerido el uso de derivados de fluoreno en la construcción de sensores. Por ejemplo, las propiedades luminiscentes de los derivados de aminofluoreno unidos a la superficie de sílica nanoporosa cambian de acuerdo al pH (Yadavi *et al.* (2013)). Los mismos autores reportaron la detección de iones metálicos como Fe<sup>3+</sup> utilizando el mismo principio (Yadavi y Badiei (2014)). En un trabajo similar, Frazer y colaboradores prepararon un nuevo sensor químico fluorescente basado en fluoreno, el cual fue utilizado en la detección de Al<sup>3+</sup>: el fragmento detector estaba formado por un amino derivado de bis-pirazolona, la cual al

capturar los iones  $\text{Al}^{+3}$  presenta un gran cambio hipsocrómico de 161 nm en el espectro de fluorescencia (Frazer *et al.* (2014)).

A partir de los precursores **27** y **33** del Esquema 5 y Esquema 6 se sintetizaron 2 espiro benzo-fluorenos (SAFBI) y (SBFBI) mediante la reacción de acoplamiento de Suzuki como se presenta en el Esquema 7. Ambos compuestos mostraron una fuerte emisión de color azul, lo cual fue utilizado en la fabricación de LEDs, destacándose por ser el primer trabajo que se ha reportado de un espiro compuesto con emisión de color azul (Liang *et al.* (2014)).

#### Esquema 7. Síntesis de benzo-fluorenos (SBFBI) y (SAFBI)

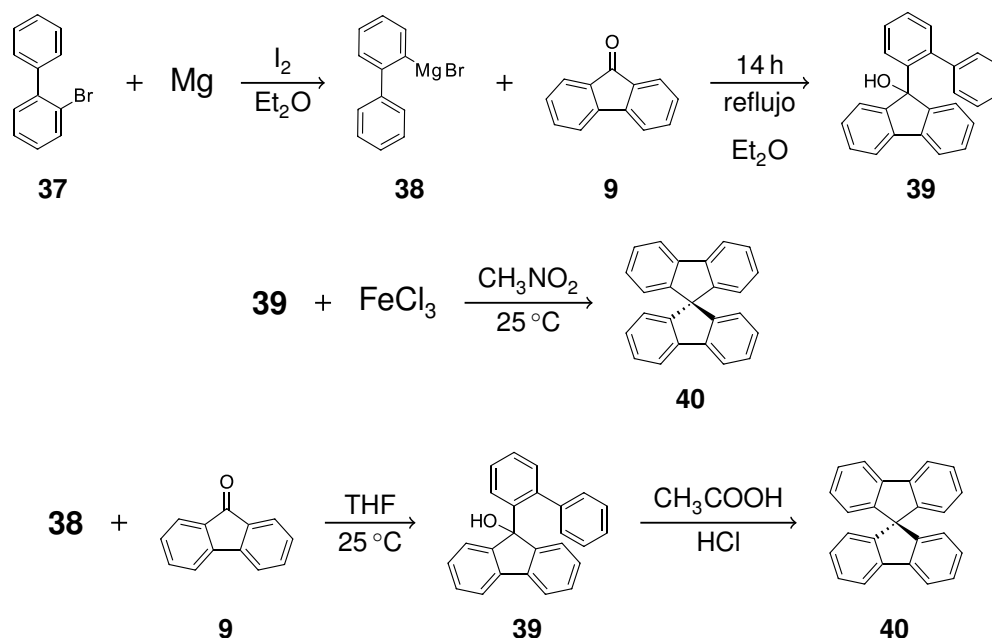


FUENTE: Adaptado de la referencia LIANG, Houjie; WANG, Xinxin; ZHANG, Xingye, *et al.* Efficient tuning of electroluminescence from sky blue to deep blue by changing the constitution of spirobenzofluorene derivatives. *En: Dyes Pigm* 2014. Vol. 108, p. 57-63.

Por otra parte, mediante la reacción de Sonogashira una nueva serie de polímeros

fueron sintetizados y caracterizados, encontrando que estos compuestos presentan grandes propiedades electro-ópticas, las cuales fueron estudiadas mediante voltametría cíclica, espectroscopia de fluorescencia y ultravioleta visible; las masas moleculares se encontraron entre los (103 600–179 000) g/mol y el máximo de emisión de estos polímeros fue reportado a 600 nm (Palai *et al.* (2014)). También a base de fluoreno se han sintetizados poliimidaz, con trifluorometilo e isopropilo como sustituyentes, las cuales presentaron una alta estabilidad térmica con temperaturas de transición vítrea en el intervalo de (239–287) °C (Wang *et al.* (2014)).

**Esquema 8.** Síntesis de 9,9'-espirobifluoreno mediante una alquilación intramolecular de Friedel-Crafts



FUENTE: Adaptado de la referencia SARKAR, Soumen; MAITI, Sukhendu; BERA, Krishnendu, *et al.* Highly efficient synthesis of polysubstituted fluorene via iron catalyzed intramolecular Friedel Crafts alkylation of biaryl alcohols. *En: Tetrahedron Lett.* 2012. Vol. 53, p. 5544-5547.

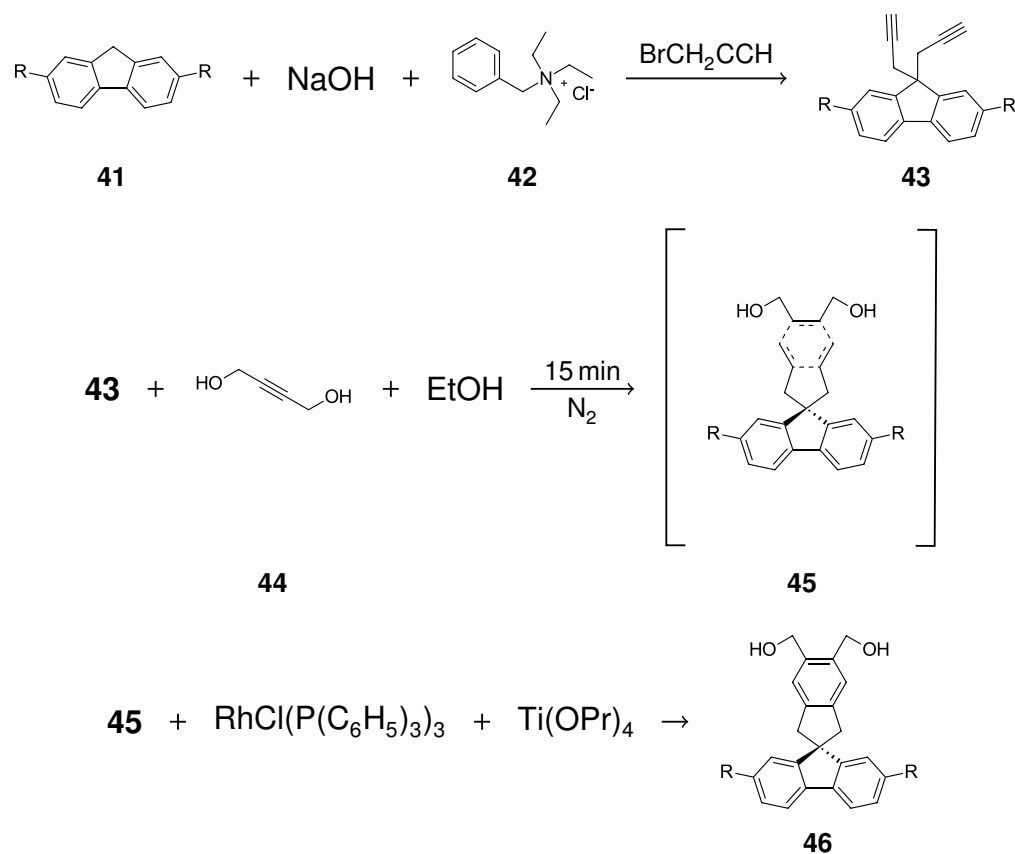
Uno de los primeros fluorenos tipo espiro sintetizados fue el fluorenxanteno, median-

te una condensación sencilla catalizada con ácido a partir de fluorenona y resorcinol (Zhang *et al.* (2011)). Estos compuestos son térmicamente estables y presentan absorción en el UV-Vis a (356–384) nm. De otra parte, la ruta más común para la preparación de espirobifluoreno se presenta en el Esquema 8; la variación en el rendimiento de la reacción se puede atribuir a las diferentes condiciones utilizadas por los autores (Sarkar *et al.* (2012)) y (Kamino *et al.* (2012)); este tipo de reacción que consiste en la formación del reactivo de Grignard a partir del bifenilo sustituido en la posición 2 ya sea con bromo o con yodo se encuentra reportada en muchos trabajos variando el solvente utilizado, como el THF o en otros casos el  $(C_2H_5)_2O$  (Freeman *et al.* (2017)). La reacción intramolecular de Friedel-Crafts catalizada con  $Fe^{+3}$ , también ha sido utilizada en la síntesis de fluorenos sustituidos a partir de bifenilos 2-sustituidos obteniendo altos rendimientos de reacción en condiciones suaves y amigables con el medio ambiente (Sarkar *et al.* (2012)).

Xiao y colaboradores prepararon una serie de cinco espirobifluorenos 2,7-disustituidos con 1,8-naftalenimida y 1,3-bencimidazol. Dos de ellos presentaron excelentes sensibilidades espectrales a los cambios de pH y los otros tres presentaron diferentes espectros de emisión produciendo luz amarilla, azul claro y blanca (Xiao *et al.* (2012)).

Wu y colaboradores reportaron la síntesis de compuestos con dos unidades de espirobifluoreno unidas con heteroátomos (N, O, P=O, Si,  $SO_2$ ). Estos compuestos mostraron buenas temperaturas ( $T_g$ ), ventajosas propiedades de transferencia de carga y fueron utilizados en la fabricación de OLEDs fosforescentes de color azul (Wu, Chen y Chen (2014)). Recientemente Kotha y Ali mediante una reacción de cicloadición [2+2+2] sintetizaron tres espirofluorenos como se observa en el Esquema 9 (Kotha y Ali (2015)), pero no se reportan sus estudios de fluorescencia ni sugieren posibles aplicaciones para estos compuestos.

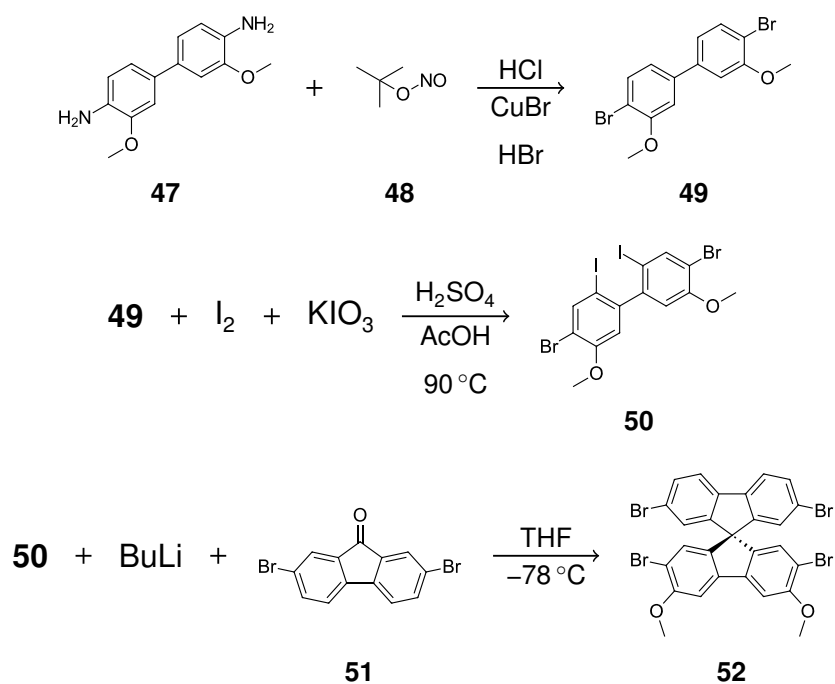
**Esquema 9.** Síntesis de espirofluorenos por cierre electrocíclico [2+2+2]



FUENTE: Adaptado de la referencia KOTHA, Sambasivarao y ALI, Rashid. Diversity oriented approach to linearly fused spirocycles via strategic utilization of a [2+2+2] cycloaddition and the Diels Alder reaction. En: Tetrahedron. 2015. Vol. 71, p. 1597 - 1603.

Los espirobifluorenos también se han sintetizado mediante la reacción de bifenilos yodados y el reactivo *n*-BuLi generando el cambio del halógeno por el metal Li para formar el correspondiente bifenilo litiado, el cual posteriormente se adiciona sobre la fluorenona para formar el compuesto espiro. Chalke y Patil sintetizaron y caracterizaron una serie de poli espirobifluorenos que presentan buenas propiedades de fotoluminiscencia y electroluminiscencia con fluorescencia de color azul; al introducir la estructura espiro en la cadena principal del polímero lograron una alta estabilidad térmica y la buena solubilidad en solventes orgánicos (Chalke y Patil (2017)); ellos

**Esquema 10.** Síntesis de espirobifluoreno utilizando *n*-BuLi



FUENTE: Adaptado de la referencia CHALKE, Rhushirajeshwari M. y PATIL, Vishwanath R. Novel methoxy spirobifluorene and alkyl substituted diphenylacene based organic blue light emitting polymers for application in organic electronics. En: Polymer. 2017. Vol. 123, p. 355-365.

sintetizaron el espirobifluoreno satisfactoriamente como se ilustra en Esquema 10.

### 3. DISEÑO METODOLÓGICO

#### 3.1. CONSIDERACIONES GENERALES

Los reactivos empleados en las diferentes reacciones fueron de grado para síntesis (Merck y Aldrich), algunos de grado industrial comprados en Suquim y Laboratorio León. Los disolventes utilizados para las reacciones y para cromatografía HPLC (Tolueno, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, ACN y CH<sub>3</sub>OH) fueron de grado analítico incluido THF, el cual adicionalmente fue secado con Na. Las mezclas empleadas en las purificaciones por cromatografía flash provenían de disolventes que se destilaron y secaron previos a su uso.

El control del avance de reacción se realizó por cromatografía de capa fina, sobre cromatofolios de Silifol UV 254 nm. Los cromatofolios se revelaron bajo irradiación UV en una lámpara de  $\lambda = 254$  nm y/o en una cámara con vapor de yodo. Cada reacción se realizó al menos por duplicado; todos los compuestos sintetizados se purificaron por recristalización en un disolvente o mezclas de disolventes adecuada, por cromatografía flash usando gel de sílice 60 como fase estacionaria y mezclas de hexano/diclorometano o heptano/diclorometano como fase móvil, o por cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC utilizando como fase móvil CH<sub>3</sub>OH en el equipo KNAUER columna Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 PrepHT 21.2x250 mm, 7,0  $\mu$ m.

Los cromatogramas obtenidos de HPLC, se tomaron en el cromatografo Agilent serie 1100 utilizando una columna Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, la fase móvil empleada fué Acetonitrilo (grado HPLC marca Merck) y Agua tipo uno. A todos los productos intermedios y finales se les aplicó esta cromatografía líquida de alta eficiencia en fase reversa acoplada a un detector DAD, para garantizar el grado de pureza de los productos obtenidos y determinar sus respectivos tiempos de retención (tR). Este equipo está ubicado en la Escuela de Química de la UIS.

Los espectros infrarrojos se obtuvieron en un equipo FTIR Bruker Tensor 27 con celda de ATR; se reportaron únicamente las bandas características de absorción de los compuestos en  $\text{cm}^{-1}$  con sus respectivas intensidades relativas: muy débil (vw,(0–20) %), débil (w,(21–40) %), media (m,(41–60) %), fuerte (s,(61–80) %) y muy fuerte (vs,(81–100) %). Los perfiles cromatográficos y los espectros de masas se obtuvieron en un cromatógrafo de gases (columna RXi-5Sil MS con 15 m de longitud y 15  $\mu\text{m}$  de diámetro) acoplado a un detector selectivo de masas (analizador de triple-cuadrupolo) con ionización por impacto de electrones usando como gas de arrastre helio. Los espectros de UV-Vis se obtuvieron en un equipo Jeanway 6320D, utilizando como solvente  $\text{CH}_3\text{OH}$  y a una concentración de 1,0 ppm se determinaron los máximos de absorbancia en un rango de (200–500) nm.

Los espectros de resonancia magnética nuclear unidimensional  $\text{RMN}^1\text{H}$  y  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , así como los espectros bidimensionales de correlación homonuclear (COSY  $^1\text{H}-^1\text{H}$ , NOESY  $^1\text{H}-^1\text{H}$ ) y heteronuclear (HSQC, HMBC), se registraron en el espectrómetro Bruker Avance III-400 operado a 400 MHz, equipo que está ubicado en el laboratorio de RMN del parque tecnológico UIS Guatimar. Los compuestos se analizaron en soluciones de cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$  con 1,0 % TMS. Los valores de desplazamiento químico  $\delta$  se expresan en ppm, se utilizó como patrón interno el tetrametilsilano TMS y en otros casos la escala se ajustó a partir de la señal del cloroformo residual. La multiplicidad de las señales en los espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  se indican con letras minúsculas, de la siguiente manera: s, singlete; d, doblete; dd, doble de doblete; t, triplete; m, multiplete; y las correspondientes constantes de acoplamiento ( $J$ ) se reportan en Hz.

Tal como quedó consignado, uno de los objetivos específicos del presente trabajo consistía en sintetizar los precursores 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo, 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y la 2,7-diyodo-9-fluorenona, los cuales se sintetizaron en base a la

literatura consultada y en algunos casos con unas modificaciones con respecto a los reactivos utilizados o en su defecto a los sustituyentes en los anillos aromáticos. En los siguientes esquemas se ilustran de manera resumida las rutas de síntesis que se utilizaron para intentar acceder a los productos de interés diseñados, cuyos alcances y limitaciones se discutirán en los siguientes apartados.

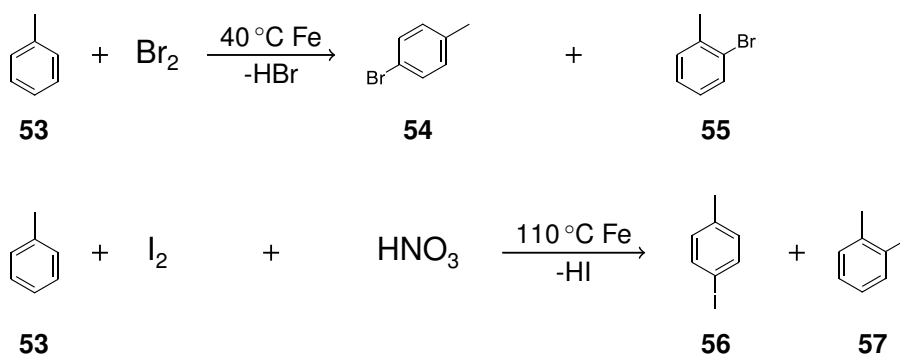
### 3.2. SÍNTESIS DE LOS PRECURSORES *P*-BROMOTOLUENO, *O*-BROMO TOLUENO, *P*-YODO TOLUENO y *O*-YODOTOLUENO

3.2.1. Síntesis de *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno: En un balón de 50 mL se adicionó 10 mL (9,37 mmol) de tolueno compuesto **53** con 1,0 g de Fe, en agitación y manteniendo una temperatura de 40 °C, se adicionó gota a gota 5 mL (9,37 mmol) de Br<sub>2</sub> observándose un desprendimiento de vapores color naranja intenso. Después de adicionar todo el bromo se dejó en agitación y a la misma temperatura la mezcla de reacción durante 30 min. Transcurrido el tiempo de reacción, se neutralizó el HBr sobre una capa de hielo con 8 g (95,2 mmol) de NaHCO<sub>3</sub>, posteriormente se filtró para eliminar el exceso de Fe, se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se recristalizó con CH<sub>3</sub>OH obteniendo 14,75 mg 14,75 g (86,22 mmol) de un sólido blanco que se funde a temperatura ambiente, con un rendimiento de 68 %.

*p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno ( **54** y **55**): **HPLC**: tR 6,60 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0 μm, fase móvil:t=0 min 60 % ACN:40 % H<sub>2</sub>O, t=15 min 100 % ACN, con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **GC-MS**: tR 5,16 min compuesto **54** y 5,38 min compuesto **55** (t=2 min 50 °C t=9 min 120 °C rampa de 10 °C/min). MS 170 y 172 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3024vw; 2921vw; 2362vw; 1485m; 800s; 745m. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  210, 275 nm.

3.2.2. *p*-yodotolueno y *o*-yodotolueno: En un balón de 50 mL se adicionaron 6 mL (5,62 mmol) de tolueno compuesto **53**, 1,0 g de Fe y 12,69 g (5,62 mmol) de I<sub>2</sub>, en agitación y sobre un baño de hielo se adicionó gota a gota 1 mL de HNO<sub>3</sub>, posteriormente se dejó la reacción a reflujo 110 °C durante 2,5 h. El HI y exceso de HNO<sub>3</sub>, se neutralizó con 5 g (60,00 mmol) de NaHCO<sub>3</sub>, se filtró y purificó por arrastre de vapor, posteriormente se decoloró con Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O eliminando el exceso de I<sub>2</sub>, se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, obteniendo 3,90 g (35,77 mmol) de un sólido blanco, con un rendimiento de reacción de 71 %.

**Esquema 11.** Síntesis de los precursores halogenados



3.2.3. Síntesis de *p*-yodotolueno: Se utilizó 3,00 g (27,99 mmol) del compuesto **60**, el cual se disolvió en 7 mL de H<sub>2</sub>O y 7 mL de HCl, se enfrió la mezcla a 0 °C, se adicionó 2,05 g (29,79 mmol) de NaNO<sub>2</sub> disuelto en H<sub>2</sub>O y posteriormente se adicionó 4,90 g (29,45 mmol) de KI en solución sobre la mezcla de reacción manteniendo la temperatura sin dejar subir a 10 °C durante 30 min. Se dejó a temperatura ambiente durante 1 h y finalmente se calentó a baño maria hasta que el desprendimiento de N<sub>2</sub> parara. Solidificó un compuesto oscuro **56** el cual se lavó con una solución saturada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para eliminar el exceso de I<sub>2</sub>. Se obtuvo 5,61 g (25,74 mmol) de un sólido blanco al purificarlo por cromatografía flash con heptano, rendimiento de

reacción 92 %.

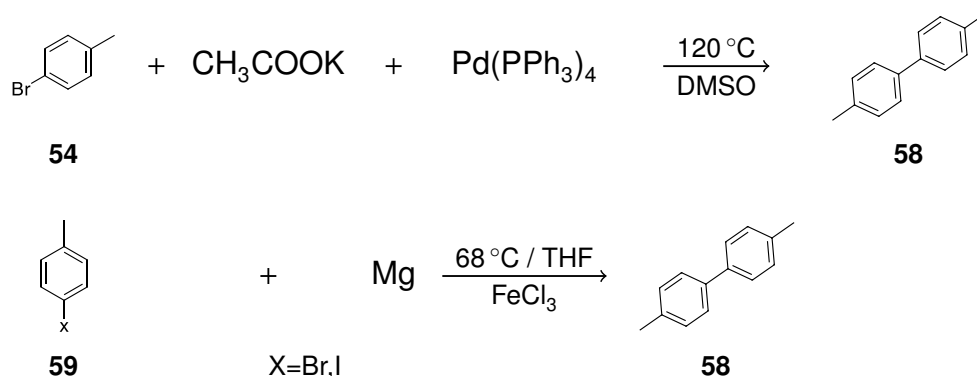
*p*-yodotolueno (**56**): **HPLC**: tR 7,80 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 60 % ACN:40 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  7,46 (2H, d,  $J = 8$  Hz ); 6,82 (2H, d,  $J = 8$  Hz ); 2,19 (3H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 137,37; 137,16 (2C); 131,14 (2C); 90,18; 20,98 ppm. **GC-MS**: tR 7,00 min (t=2 min 50 °C t=9 min 120 °C rampa de 10 degreeCelsius /min). MS 218 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3019vw; 2911vw; 2359w; 1478m; 795s. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  235, 255 nm.

### 3.3. SÍNTESIS DE 4,4'-DIMETILBIFENILO

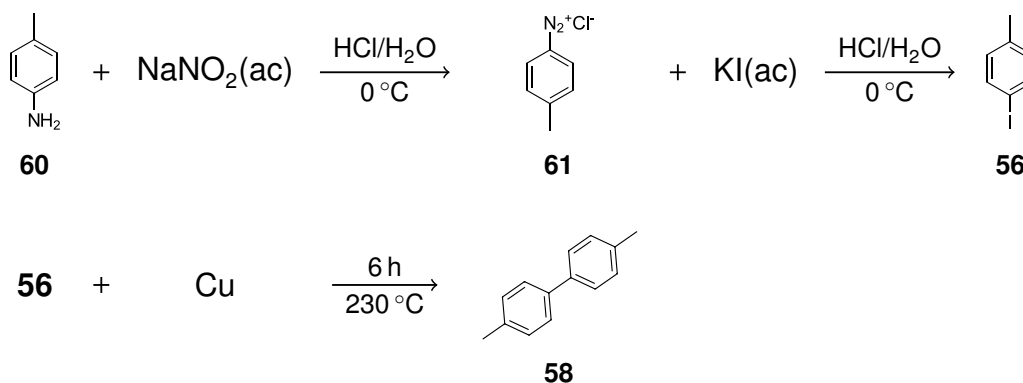
3.3.1. Reacción de Heck: Se utilizó 180 mg (1,06 mmol) de la mezcla de bromotoluenos, 780 mg (7,96 mmol) de CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>K y 100 mg (0,09 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> en 8 mL de DMSO seco bajo atmósfera de argón a 120 °C y en agitación durante 50 h. La mezcla de reacción se lavó con hexano y se purificó por cromatografía flash con hexano/diclorometano. Se obtuvo 39,62 mg (0,22 mmol) de un sólido blanco con rendimiento de reacción del 41 %

3.3.2. Reacción de Grignard: En un balón de 100 mL se adicionó 12 mL de THF seco con 2,70 g (111,08 mmol) de Mg bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente, se adicionó 19 g (111,08 mmol) de la mezcla de bromotoluenos, se calentó la mezcla de reacción por 3 h hasta observar el consumo del Mg, indicios de la formación del reactivo de Grignard. Posteriormente se adicionó 180,05 mg ( $1,11 \times 10^{-3}$  mmol) de FeCl<sub>3</sub> al (2 %mol) manteniendo el calentamiento y la agitación por 30 min adicionales. Se purificó por cromatografía flash con hexano, obteniendo 4,01 g (22 mmol) del compuesto **58**, rendimiento de la reacción 40 %.

### Esquema 12. Síntesis del 4,4'-dimetilbifenilo



### Esquema 13. Síntesis del *p*-yodotolueno y del 4,4'-dimetilbifenilo



3.3.3. Reacción de Ullman: En un balón de 50 mL se adicionó 100 mg (0,46 mmol) del compuesto **56** con 29,14 mg (0,46 mmol) de Cu en polvo a reflujo 230 °C durante 10 h hasta que la mezcla de reacción solidificó, se filtró con etanol caliente y el filtrado fué purificado por cromatografía flash con hexano obteniendo 32,81 mg (0,18 mmol) y el rendimiento de la reacción fue del 80 %.

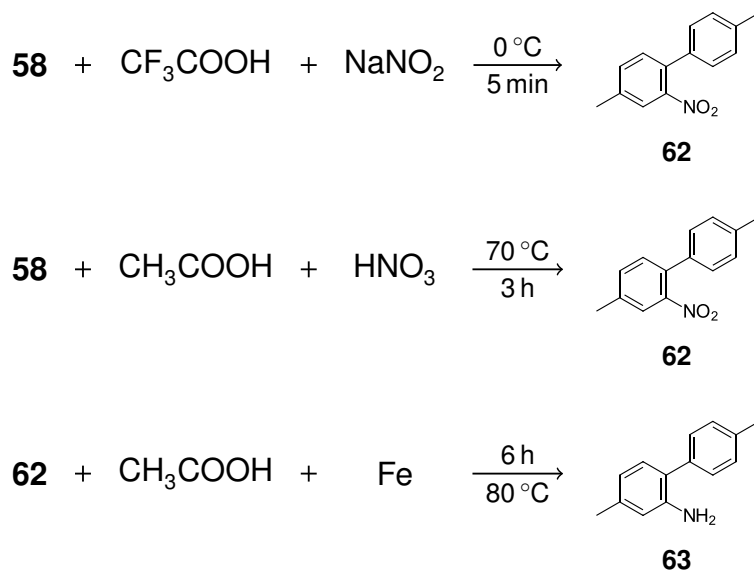
4,4'-dimetilbifenilo (**58**): **HPLC**: tR 7,37 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  7,39 (4H, d,  $J$  = 8 Hz ); 7,15 (4H, d,  $J$  = 8 Hz ); 2,30 (6H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 138,27 (2C); 136,67 (2C); 129,41 (4C); 126,79 (4C); 21,06 (2C) ppm. **GC-MS**: tR 8,15 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 degreeCelsius /min). MS 218 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3023,65w; 2916,11w; 1902,95vw; 1561,19w; 800,43s. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  210, 240 nm.

### 3.4. SÍNTESIS DE BIFENILOS 4,4'-DIMETIL-2-NITROBIFENILO Y 2-AMINO-4,4'-DIMETIL BIFENILO

3.4.1. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo en CF<sub>3</sub>COOH con NaNO<sub>2</sub>: En un balón de 50,0 mL se adicionó 50,0 mg (0,27 mmol) del compuesto **58**, el cual se disolvió en 0,5 mL de CF<sub>3</sub>COOH a 0 °C durante 5 min, posteriormente se adicionó 18,63 mg (0,27 mmol) de NaNO<sub>2</sub> observando una coloración oscura. La mezcla de reacción se dejó bajo las mismas condiciones durante 15 min, la cual, posteriormente se neutralizó con NaHCO<sub>3</sub>, se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por cromatografía flash con heptano obteniendo 59,09 mg (0,26 mmol) de un sólido de color verde con rendimiento de reacción del 95 %.

3.4.2. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo en CH<sub>3</sub>COOH con HNO<sub>3</sub> fumante: En un balón de 50 mL se adicionó 100 mg (0,55 mmol) del compuesto **58**, disolviéndolo en 5,0 mL de CH<sub>3</sub>COOH y se adicionó 20 microlitros de HNO<sub>3</sub> fumante, se calentó la mezcla de reacción a 70 °C con agitación durante 3 h, finalizada la reacción, se recogió sobre agua con hielo y se neutralizó con NaHCO<sub>3</sub>, posteriormente se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por cromatografía flash con heptano obteniendo 112,49 mg (0,50 mmol) de un sólido de color verde con rendimiento de reacción del 90 %.

**Esquema 14.** Síntesis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo y del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo



4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo (**62**): **HPLC**: tR 3,99 min (Columna Zorbax XDB-C18 150 x4,6 mm, 5,0 μm, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz): δ 7,55 (d, J = 0,7 Hz); 7,31 (dd, J = 7,8 Hz, 1 Hz); 7,22 (d, J = 8 Hz); 7,17–7,10 (4H, m); 2,37 (3H, s); 2,31 (3H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 148,13; 137,34; 136,84; 133,36; 132,34; 131,19; 130,65; 128,34 (2C); 126,71 (2C); 123,28; 20,18; 19,79 ppm. **GC-MS**: tR 11,35 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 degreeCelsius /min). MS 227, 182 y 165 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3026vw; 2920vw; 1516s; 814s; 522m; 1355m. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  215, 240 nm.

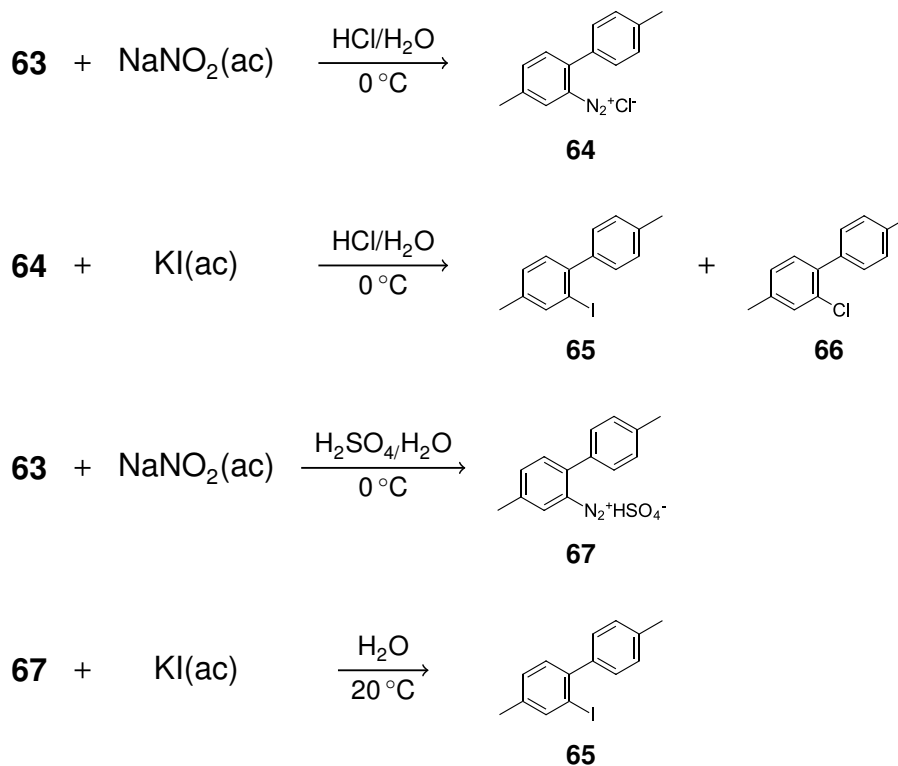
3.4.3. Síntesis del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo: En un balón de 50 mL se adicionó 100 mg (0,44 mmol) del compuesto **62** disolviéndolo en 3,0 mL de CH<sub>3</sub>COOH y se adicionó 30 mg de Fe, la reacción se agitó a 80 °C durante 6 h, la mezcla de reacción se recogió sobre agua con hielo, se neutralizó con NaHCO<sub>3</sub>, posteriormente se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la purificación del compuesto **63** se realizó por cromatografía flash con heptano y diclorometano en una relación 60:40, obteniendo 82,85 mg ((0,42 mmol)) de un sólido marrón oscuro con rendimiento de reacción del 60 %.

2-amino-4,4'-dimetilbifenilo (**63**): **HPLC**: tR 3,98 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x 4,6 mm, 5,0 µm, fase móvil: t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz): δ 7,25 (2H, d, *J* = 8 Hz ); 7,16 (2H, d, *J* = 8,4 Hz); 6,94 ( d, *J* = 7,6 Hz ); 6,56 ( d, *J* = 7,7 Hz); 6,52 (s); 3,59 (2H, s); 2,31 (3H, s); 2,22 (3H, s) ppm. **GC-MS**: tR 10,34 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 °C/min). MS 197 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3374vw; 2956vw; 2923vw; 1723w; 1272w; 798m. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  215 nm.

### 3.5. SÍNTESIS DE BIFENILOS HALOGENADOS

3.5.1. Síntesis de 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo con HCl: En un balón de 50 mL se disolvió 261 mg (1,32 mmol) del compuesto **63** en 2,0 mL de H<sub>2</sub>O y 2,0 mL de HCl, se enfrió la mezcla a 0 °C y con agitación constante se adicionó 97,85 mg (1,42 mmol) de NaNO<sub>2</sub> disuelto en H<sub>2</sub>O y posteriormente se adicionó 232,19 mg (1,40 mmol) de KI en solución sobre la mezcla de reacción manteniendo la temperatura sin dejar subir a 10 °C durante 30 min. Se dejó llegar a temperatura ambiente durante 1 h y finalmente se calentó a baño María durante 1 h hasta que el desprendimiento de N<sub>2</sub> parara. Se extrajo 3 veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por cromatografía flash con heptano obteniendo un aceite de color verde claro, rendimiento

**Esquema 15.** Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo y del 2-cloro-4,4'-dimetil bifenilo

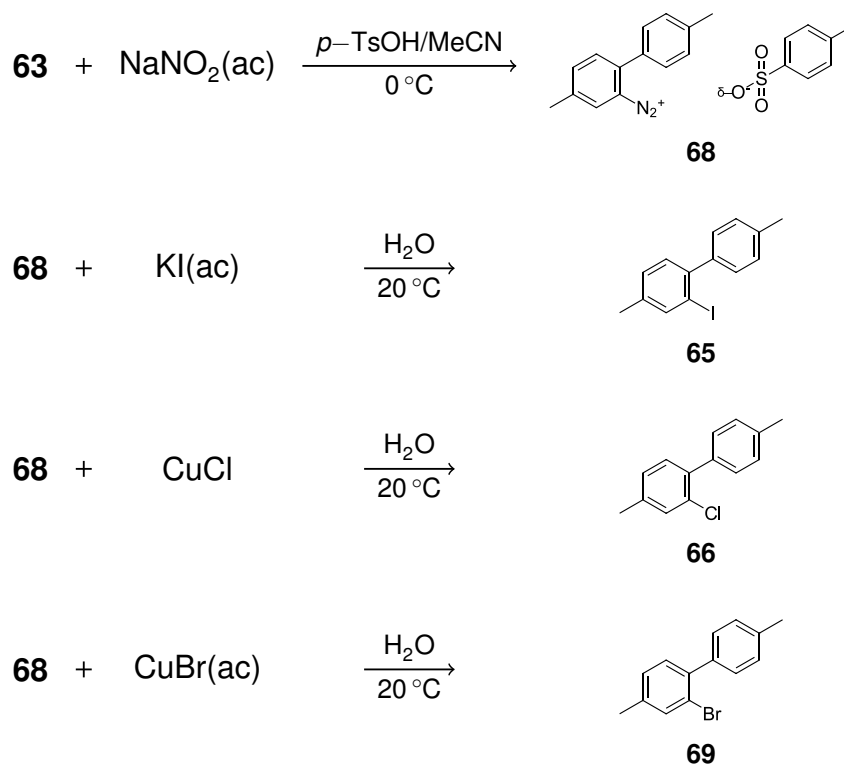


de reacción 75%.

3.5.2. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : En un balón de 50 mL se adicionó 261 mg (1,32 mmol) del compuesto **63**, el cual se disolvió en 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se enfrió la mezcla a  $0^\circ\text{C}$ , se adicionó 97,85 mg (1,42 mmol) de  $\text{NaNO}_2$  disuelto en  $\text{H}_2\text{O}$  y posteriormente se adicionó 232,19 mg (1,40 mmol) de KI en solución sobre la mezcla de reacción manteniendo la temperatura sin dejar subir a  $10^\circ\text{C}$  durante 30 min. Se dejó a temperatura ambiente durante 1 h y finalmente se calentó a baño María hasta que el desprendimiento de  $\text{N}_2$  parara. Se extrajo 3 veces con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se purificó por cromatografía flash con heptano obteniendo 163,32 mg

(0,53 mmol) de un aceite incoloro, rendimiento de reacción 40 %.

**Esquema 16.** Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo, 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo y 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo



3.5.3. Síntesis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo con  $p\text{-TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ : En un balón de 50 mL se disolvió 100 mg (0,51 mmol) del compuesto **63** en 4,0 mL de MeCN con 292,2 mg (1,53 mmol) de  $p\text{-TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , se enfrió la solución a  $0^\circ\text{C}$  adicionando 70,38 mg (1,02 mmol) de  $\text{NaNO}_2$  y 212,48 mg (1,28 mmol) de KI disueltos en 1,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , manteniendo la temperatura durante 20 min. Se dejó llegar a temperatura ambiente durante 2 h la mezcla de reacción, la cual se adicionó sobre 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y neutralizado con  $\text{NaHCO}_3$  hasta  $\text{pH}=9$ , obteniendo 141,75 mg (0,46 mmol) del compuesto **65** con rendimiento de reacción del 90 %.

4,4'-dimetil-2-yodobifenilo (**65**): **HPLC**: tR 7,33 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x 4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  7,78 (s); 7,21 (4H, s); 7,16 (2H, d,  $J = 0,9$  Hz); 2,40 (3H, s); 2,33 (3H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 143,65; 141,17; 139,86; 138,59; 137,14; 129,73 (2C); 129,20 (2C); 128,92; 98,62; 21,26; 20,41 ppm. **GC-MS**: tR 11,05 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 degreeCelsius /min). MS 308 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3019vw; 2920vw; 1515w; 755s; 685m cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  220, 240 nm.

3.5.4. Síntesis del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo con *p*-TsOH · H<sub>2</sub>O: En un balón de 50 mL se disolvió 100 mg (0,51 mmol) del compuesto **63** en 4,0 mL de MeCN con 292,2 mg (1,53 mmol) de *p*-TsOH · H<sub>2</sub>O, se enfrió la solución a 0 °C adicionando 70,38 mg (1,02 mmol) de NaNO<sub>2</sub> y 126,71 mg (1,28 mmol) de CuCl, manteniendo la temperatura durante 20 min. Se dejó llegar a temperatura ambiente durante 2 h la mezcla de reacción, la cual se adicionó sobre 20 mL de H<sub>2</sub>O y neutralizado con NaHCO<sub>3</sub> hasta pH=9, obteniendo 88,72 mg (0,41 mmol) con un rendimiento de reacción del 90 %.

2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo (**66**): **HPLC**: tR 7,61 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x 4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **GC-MS**: tR 9,35 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 °C/min). MS 216 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3020vw; 2917vw; 1475w; 808s; 539m cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  250 nm.

3.5.5. Síntesis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo con *p*-TsOH · H<sub>2</sub>O: En un balón de 50 mL se disolvió 100 mg (0,51 mmol) en 4,0 mL de MeCN con 292,2 mg (1,53 mmol)

de  $p$ -TsOH  $\cdot$  H<sub>2</sub>O, se enfrió la solución a 0 °C adicionando 70,38 mg (1,02 mmol) de NaNO<sub>2</sub> y 212,48 mg (1,28 mmol) de CuBr disuelto en HBr diluido al 50 %, manteniendo la temperatura durante 20 min. Se dejó llegar a temperatura ambiente durante 2 h la mezcla de reacción, la cual se adicionó sobre 20 mL de H<sub>2</sub>O y neutralizado con NaHCO<sub>3</sub> hasta pH=9, obteniendo 83,57 mg ((0,32 mmol)) de un aceite transparente correspondiente al compuesto **69** con rendimiento de reacción del 84 %.

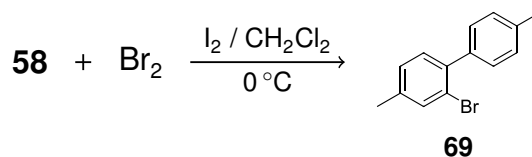
2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo (**69**): **HPLC**: tR 8,76 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x 4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil: t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  7,47 (d,  $J$  = 0,4 Hz); 7,29 (2H, d,  $J$  = 8,1 Hz); 7,22–7,18 (3H, m) ; 7,12 ( dd,  $J$  = 8 Hz, 0,9 Hz); 2,39 (3H, s); 2,34 (3H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 139,62; 138,73; 138,21; 137,22; 133,57; 131,09; 129,41 (2C); 129,30; 128,74; 128,27; 122,46; 21,36; 20,79 ppm. **GC-MS**: tR 10,15 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 °C/min). MS 260 y 262 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3020vw; 2919vw; 1477w; 807s; 640w cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  220, 250 nm.

3.5.6. Síntesis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa: En un balón Schlenk de 100 mL se disolvió 1,0 g (3,81 mmol) del compuesto **58** en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco, se le adicionó un cristal de I<sub>2</sub> y se dejó en agitación bajo atmosfera inerte con argón durante 30 min en un baño de hielo a 0 °C y el balón de reacción se forró con papel aluminio evitando el contacto con la luz. Se adicionó gota a gota 0,34 mL (6,57 mmol) de Br<sub>2</sub>, la reacción transcurrió durante 3 h. Finalizada la reacción se adicionó una solución de NaHSO<sub>3</sub> hasta decolorar la mezcla de reacción, posteriormente se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por HPLC fase reversa con CH<sub>3</sub>OH, obteniendo 50,48 mg (0,19 mmol) con rendimiento de reacción del 5 %.

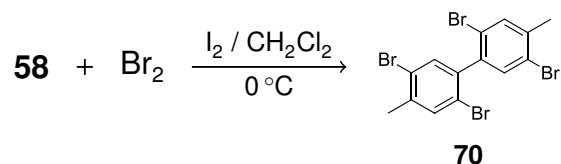
3.5.7. Síntesis del 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa: En un balón de 50 mL se disolvió 1,0 g (3,81 mmol) del compuesto **58** en 10 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se le adicionó un cristal de I<sub>2</sub> y se dejó en agitación durante 30 min en un baño de hielo a 0 °C. Se adicionó gota a gota 0,34 mL ((6,57 mmol)) de Br<sub>2</sub> durante 3 h, se dejó llegar a temperatura ambiente y se adicionó un exceso de 0,5 mL (9,66 mmol) de Br<sub>2</sub>. Finalizada la reacción se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se recristalizó con CH<sub>3</sub>OH, se obtuvo 1,71 g (3,43 mmol) de un sólido de color blanco y el rendimiento de reacción fue del 90 %.

2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo (**70**): **HPLC**: tR 14,31 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0 μm, fase móvil: t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz): δ 7,45 (2H, s); 7,31 (2H, s); 2,35 (6H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 139,73; 139,60; 134,22 (2C); 133,13 (2C); 123,34; 122,04; 29,67; 22,49 (2C) ppm. **GC-MS**: tR 16,89 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 °C/min). MS 498, 418, 338, 258 y 178 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  2959vw; 2917w; 1724vw; 1028m; 799w cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  240 nm.

**Esquema 17.** Síntesis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa



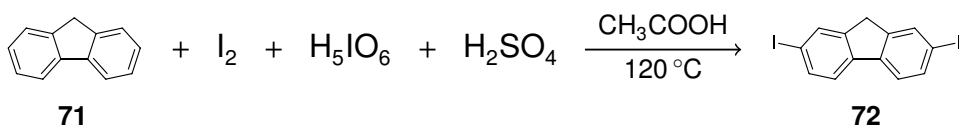
**Esquema 18.** Síntesis del 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo con bromación directa



### 3.6. SÍNTESIS DE LOS FLUORENOS Y FLUORENONAS

En un balón de 100 mL se disolvió 1,0 g (6,50 mmol) del compuesto **71** en 12 mL de la mezcla de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en agitación se adicionó 1,54 g (6,04 mmol) de  $\text{I}_2$  y 0,46 g (2,02 mmol) de  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , la mezcla de reacción se calentó a  $120^\circ\text{C}$  durante 12 h. Terminada la reacción se filtró el compuesto **72** y se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  fría, posteriormente se lavó con 20 mL de una solución 1M de  $\text{NaHCO}_3$ , con 20 mL de una solución 1M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  y nuevamente se lavó con 20 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  fría, se purificó por cromatografía flash con heptano:diclorometano en una relación 60:40 obteniendo 2,03 g (4,87 mmol) de un sólido blanco con rendimiento de reacción del 75 %.

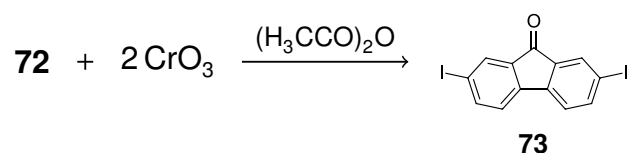
**Esquema 19.** Síntesis del 2,7-diyodofluoreno



3.6.1. Síntesis del 2,7-diyodofluoreno: 2,7-diyodofluoreno (**72**): **HPLC**: tR 8,51 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0  $\mu\text{m}$ , fase móvil: t=0 min 70 % ACN:30 %  $\text{H}_2\text{O}$  t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min,  $25,0^\circ\text{C}$ , detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$  con 1,0 % TMS, 400 MHz):

$\delta$  7,85 (2H, s); 7,68 (2H, d,  $J = 8$  Hz); 7,46 (2H, d,  $J = 8$  Hz); 3,80 (2H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 144,76 (2C); 140,30 (2C); 135,91 (2C); 134,09 (2C); 121,53 (2C); 92,44 (2C); 36,24 ppm. **GC-MS**: tR 8,91 min (t=2 min 150 °C t=13,5 min 300 °C rampa de 20 °C/min, t=17 min 300 °C). MS 418, 292 y 164 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  1451w; 805m; 765vw cm<sup>-1</sup>.

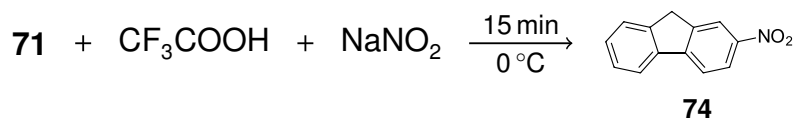
### Esquema 20. Síntesis de la 2,7-diyodo-9-fluorenona



3.6.2. Síntesis de 2,7-diyodo-9-fluorenona: En un balón de 100 mL se disolvió 1,0 g (2,31 mmol) del compuesto **72** en 5 mL de (H<sub>3</sub>CCO)<sub>2</sub>O, la mezcla de reacción se dejó en agitación y a temperatura ambiente durante 10 min, posteriormente se adicionó 477,95 mg (4,78 mmol) de CrO<sub>3</sub> durante 20 min, finalizada la reacción se recogió sobre 50 mL de H<sub>2</sub>O fría, se neutralizó con NaHCO<sub>3</sub>, se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por cromatografía flash con heptano:diclorometano en una relación 70:30 obteniendo 799,18 mg (1,85 mmol) de un sólido amarillo con rendimiento de reacción del 80 %.

2,7-diyodo-9-fluorenona (**73**): **HPLC**: tR 9,52 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x 4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  7,96 (2H, d,  $J = 1,3$  Hz); 7,84 (2H, dd,  $J = 8$  Hz, 1,6 Hz); 7,27 (2H, d,  $J = 7,7$  Hz) ppm. **GC-MS**: tR 8,91 min (t=2 min 150 °C t=13,5 min 300 °C rampa de 20 °C/min, t=17 min 300 °C). MS 432 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3049vw; 1704m; 1179w cm<sup>-1</sup>.

### Esquema 21. Síntesis del 2-nitrofluoreno

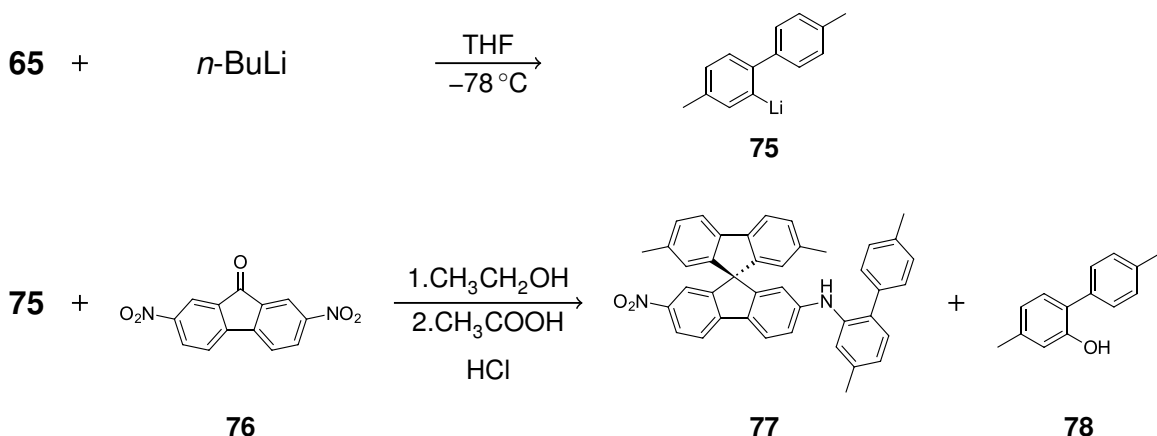


3.6.3. Síntesis de 2-nitrofluoreno: En un balón de 50 mL se disolvió 500 mg (3,01 mmol) del compuesto **71** en 1,0 mL de  $\text{CF}_3\text{COOH}$  a  $0^\circ\text{C}$  en agitación durante 5 min, posteriormente se adicionó 188,70 mg (2,73 mmol) de  $\text{NaNO}_2$  observándose un cambio de coloración de blanco a negro, se dejó reaccionar durante 10 min; terminada la reacción, la mezcla de reacción se vertió en 50 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  y se neutralizó con  $\text{NaHCO}_3$  y la extracción se realizó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La purificación se realizó por cromatografía flash utilizando como fase móvil heptano: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80:20) obteniendo 585,08 mg (2,77 mmol) de un sólido de color verde claro con rendimiento de reacción del 92%.

2-nitro-9-fluoreno (**74**): **HPLC**: tR 4,61 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm,  $5,0 \mu\text{m}$ , fase móvil: t=0 min 70% ACN:30%  $\text{H}_2\text{O}$  t=15 min 100% ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min,  $25,0^\circ\text{C}$ , detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** ( $\text{CDCl}_3$  con 1,0% TMS, 400 MHz):  $\delta$  8,31 (d,  $J = 1,56$  Hz); 8,21 (dd,  $J = 8$  Hz, 2,2 Hz); 7,80–7,76 (2H, m); 7,54–7,52 (m); 7,38–7,35 (2H, m); 3,91 (2H, s). **RMN<sup>13</sup>C** ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz): 148,02; 146,74; 144,76; 143,87; 139,41; 128,81; 127,38; 125,36; 123,06; 121,27; 120,42; 119,80; 36,90 ppm. **GC-MS**: tR 7,05 min (t=2 min  $150^\circ\text{C}$  t=13,5 min  $300^\circ\text{C}$  rampa de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , t=17 min  $300^\circ\text{C}$ ). MS 211 y 165 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3096vw; 1515s; 1329s; 739s  $\text{cm}^{-1}$ . **UV-vis**  $\lambda_{\text{max}}$  215, 240 y 340 nm.

### 3.7. SÍNTESIS DEL 2-(2-AMINO-4,4'-DIMETILBIFENILO)-2',7'-DIMETIL-7-NITRO-9,9'-ESPIRO BIFLUORENO

Esquema 22. Síntesis del espirobifluoreno con *n*-BuLi



En un balón Schlenk de 50 mL se disolvió 200 mg (0,65 mmol) del compuesto **65** en 10 mL de THF seco, se dejó en agitación bajo atmósfera inerte con argón durante 30 min en un baño de hielo seco a  $-78^{\circ}\text{C}$ , se adicionó poco a poco 0,30 mL (0,65 mmol) de *n*-BuLi 2.5 M en hexanos observando un cambio de color a amarillo en la mezcla de reacción, después de 15 min se adicionó 27,02 mg (0,10 mmol) del compuesto **76** disuelto en THF seco, observando un cambio de color a violeta. Se dejó en agitación durante 1 h manteniendo la temperatura  $-78^{\circ}\text{C}$  y posteriormente 10 h más de reacción a temperatura ambiente manteniendo la reacción en atmósfera inerte. Posteriormente se adicionó 20 mL de  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  en agitación durante 1 h, finalmente se adicionó 20,5 mL de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y 1,5 mL de HCl en agitación y a reflujo durante 4 h. Se neutralizó con  $\text{NaHCO}_3$  y se purificó por cromatografía flash con heptano:diclorometano en una relación 80:20 obteniendo una fracción de color amarillo pero no es correspondiente a un único compuesto, por ende se purificó por cromatografía HPLC donde se aisló el compuesto de interés con  $\text{CH}_3\text{OH}$  obteniendo 18,0 mg (0,03 mmol). Rendimiento de reacción 30 %.

2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno (**77**): **HPLC**: tR 9,34 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  8,24 ( dd,  $J = 8$  Hz, 2,2 Hz ); 7,79 ( d,  $J = 4,2$  Hz ); 7,77 ( d,  $J = 4,1$  Hz ); 7,66 (2H, d,  $J = 7,8$  Hz ); 7,53 ( d,  $J = 2$  Hz ); 7,20–7,13 (7H, m); 7,07 (2H, d,  $J = 7,7$  Hz ); 6,78 ( d,  $J = 8,6$  Hz ); 6,53 (2H, s); 6,32 ( d,  $J = 2$  Hz ); 5,60 ( s ); 2,34 (3H, s); 2,23 (6H, s); 2,20 (3H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 153,05; 149,84; 148,51; 147,17; 147,33;145,31; 139,29 (2C); 138,86 (2C); 137,88; 137,50 (2C); 137,09; 135,60; 131,70; 130,81; 129,53 (2C); 129,24; 129,13 (2C); 129,06 (2C); 124,38 (2C); 124,21; 122,62; 122,26 ; 119,74 (2C); 119,69; 118,66; 117,98; 117,33; 113,51; 65,35; 21,46 (2C); 21,16; 21,14 ppm. **MS [IE<sup>+</sup>]**: 585 M<sup>+</sup>, 402.7 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3384vw; 2920w; 1600m; 1515m; 1453,40m; 1315,78s; 756,08m. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  215, 240 nm.

2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo (**78**): **HPLC**: tR 3,64 min (Columna Zorbax XDB-C18 150x4,6 mm, 5,0  $\mu$ m, fase móvil:t=0 min 70 % ACN:30 % H<sub>2</sub>O t=15 min 100 % ACN con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, 25,0 °C, detector DAD 210 nm, 254 nm, 280 nm y 300 nm). **RMN<sup>1</sup>H** (CDCl<sub>3</sub> con 1,0 % TMS, 400 MHz):  $\delta$  7,31 (2H, d,  $J = 8,1$  Hz ); 7,26 (2H, d,  $J = 7,84$  Hz); 7,11 ( d,  $J = 8$  Hz ); 6,80–6,78 (2H, m); 5,22 (s); 2,39 (3H, s); 2,34 (3H, s). **RMN<sup>13</sup>C** (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz): 152,12; 139,03; 137,34; 133,97; 129,85 (2C); 128,81 (2C); 125,10; 121,50; 116,17; 21,09 (2C) ppm. **GC-MS**: tR 9,44 min (t=2 min 50 °C t=22 min 300 °C rampa de 10 °C/min). MS 198 m/z. **FTIR(ATR)**  $\bar{\nu}$  3529vw; 3023vw; 2919vw;1355m; 1311w; 802. cm<sup>-1</sup>. **UV-vis**  $\lambda_{max}$  215, 240 nm.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

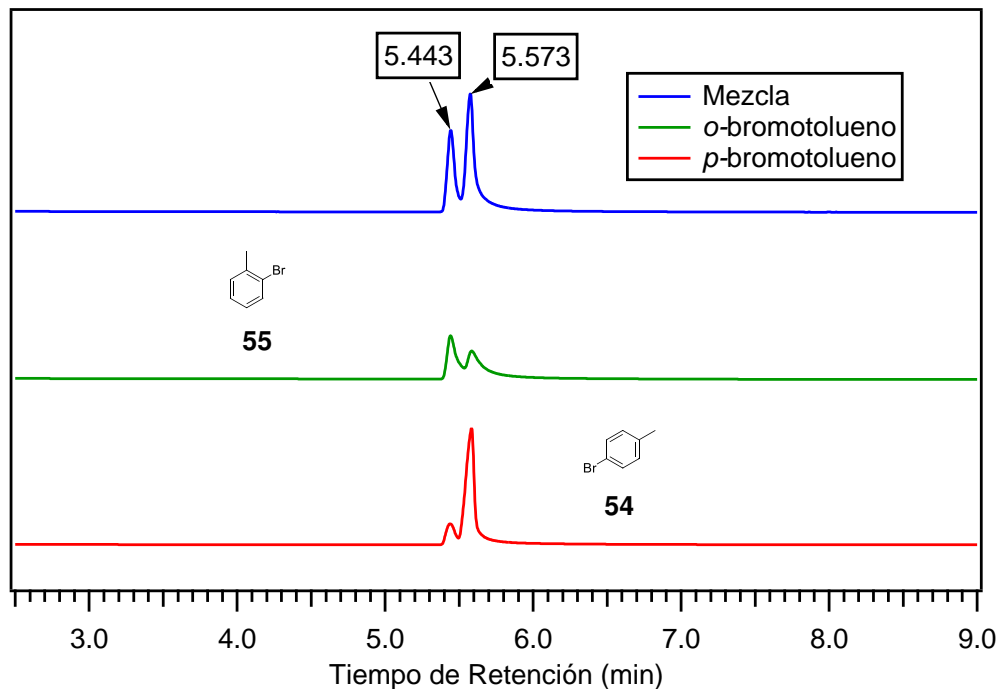
### 4.1. ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES *P*-BROMOTOLUENO, *O*-BROMO TOLUENO, *P*-YODO TOLUENO Y *O*-YODOTOLUENO

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo inicialmente la síntesis del compuesto *p*-bromotolueno con una bromación directa del anillo aromático catalizada con FeBr<sub>3</sub>, como se reporta en la referencia Xiao *et al.* (2012), obteniendo no sólo el compuesto de interés sino que también el compuesto *o*-bromotolueno en una relación de 59,3% para el compuesto **54** y 40,7% para el compuesto **55**, relación determinada mediante las integrales de las señales de los protones en el anexo Anexo 19, por medio de recristalización se trató de separar los dos isómeros a 0 °C temperatura a la cual el isómero de interés está en estado sólido y el *o*-bromotolueno en estado líquido, esto debido a la diferencia que presentan sus temperaturas de fusión, pero no se logró una separación total de los dos isómeros tal como se evidencia en el siguiente cromatograma de gases.

Por otra parte, se realizó la yodación del tolueno obteniendo igualmente los isómeros *p*-yodotolueno y *o*-yodotolueno en una relación de 69% para el compuesto **56** y 31% para el compuesto **57**, relación determinada mediante las integrales de las señales de los protones en el Anexo 21; al aumentar el porcentaje del compuesto *p*-yodotolueno, se aumentó con ello la probabilidad de obtener en una mayor cantidad el producto 4,4'-dimetilbifenilo en el siguiente paso de reacción. Pero esta reacción no fue la más viable, por ende se preparó satisfactoriamente el *p*-yodotolueno utilizando como precursor la *p*-toluidina en la reacción de diazotación. El rendimiento de esta reacción fue del 92% e igualmente se hubiera podido hacer para la obtención del *p*-bromotolueno pero utilizando en lugar de KI el reactivo CuBr.

En el espectro RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> con 1,0% TMS, 400 MHz), se asignaron los siguien-

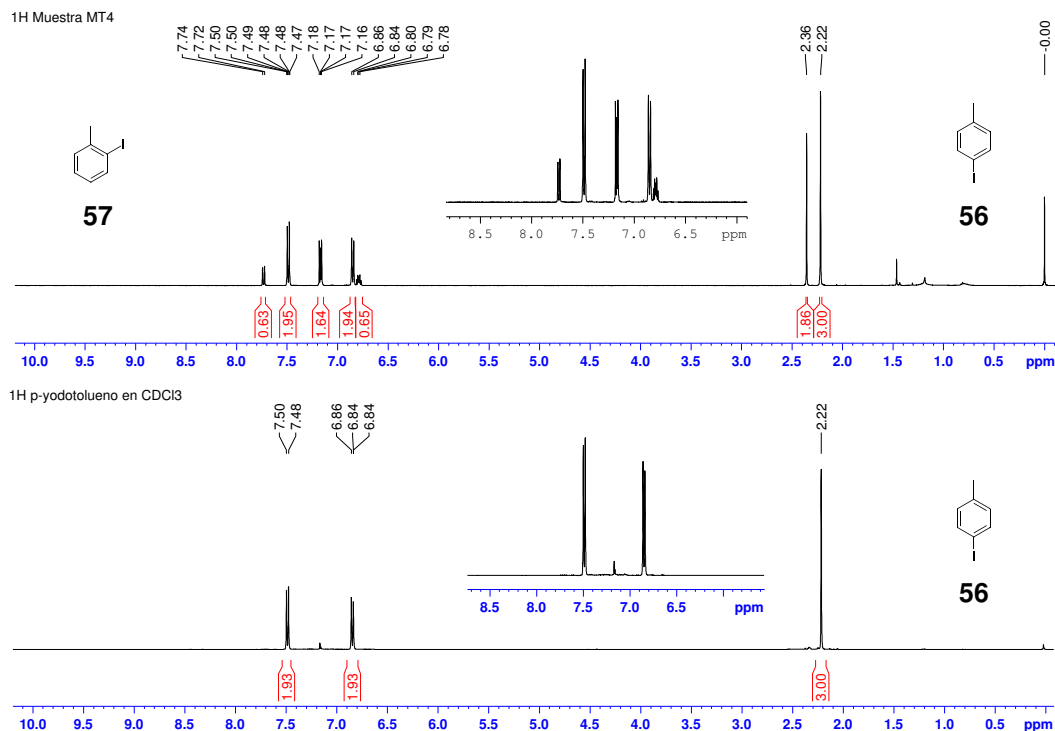
**Figura 8.** Cromatograma de gases del seguimiento de la separación de *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno



tes valores de  $\delta$  en ppm al comparar este espectro con el reportado en la literatura, asignando para 7,46 (2H, d,  $J = 8$  Hz ) en la posición *m* con respecto al yodo; 6,82 (2H, d,  $J = 8$  Hz ) en la posición *o* con respecto al yodo y 2,19 (3H, s) para los protones del grupo  $\text{CH}_3$ . Las señales de RMN<sup>13</sup>C ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) fueron asignadas de la siguiente manera: 137,37 para el carbono cuaternario unido al  $\text{CH}_3$ ; 137,16 (2C) en la posición *o* con respecto al yodo; 131,14 (2C) en la posición *m* con respecto al yodo; 90,18 el carbono cuaternario unido al yodo y 20,98 para el carbono del grupo  $\text{CH}_3$ .

En los espectros de masas se observan para el caso de los compuestos **54** y **55** el mismo valor y patrón de fragmentación correspondiente a 170 y 172 m/Z en una proporción casi del 50 % para cada uno debido a la abundancia de los isotopos del bromo 79 y 81, en el cromatograma de gases tomado bajo las siguientes condi-

**Figura 9.** Espectros de RMN<sup>1</sup>H de la mezcla de *p*-yodotolueno y *o*-yodotolueno



ciones ( $t=2$  min  $50^{\circ}\text{C}$   $t=9$  min  $120^{\circ}\text{C}$  rampa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), se puede observar en el Anexo 1 la presencia de los dos isómeros sintetizados, pero mediante HPLC bajo las siguientes condiciones de fase móvil:  $t=0$  min 60% ACN:40%  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $t=15$  min 100% ACN, con gradiente lineal, flujo 1,0 mL/min, no se logró separar estos dos compuestos observando un único pico en el cromatograma del Anexo 40. La masa del compuesto **56** se comprobó en el Anexo 1 con un valor de 218 m/z y también se puede observar una señal correspondiente al yodo con un valor de 126 m/z.

Se identificaron las bandas características de estos compuestos mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , para la mezcla de compuestos **54** y **55** a 3024vw tensión del enlace C–H aromático; 2921vw tensión C– $\text{CH}_3$ ; 2362vw tensión de la sustitución en la

posición *p*; 1889–1795 sobretonos de las flexiones fuera del campo C–H y combinaciones; 1485m tensión C=C; 800s flexión CH aromática *p* sustituido; 745m flexión CH aromática *o* sustituido. Para el compuesto **56** a 3019vw tensión del enlace C–H aromático; 2911vw tensión C–CH<sub>3</sub>; 2359w tensión de la sustitución en la posición *p*; 1896–1789 sobretonos de las flexiones fuera del campo C–H y combinaciones; 1478m tensión C=C; 795s flexión C–H aromática *p* sustituido.

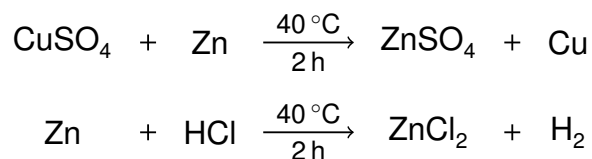
#### **4.2. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL 4,4'-DIMETIL BIFENILO**

La síntesis del bifenilo se realizó utilizando tres rutas sintéticas reportadas en la literatura que son la reacción de Heck, Grignard y Ullman. La reacción de Heck se hizo a partir de la mezcla de los compuestos *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno con CH<sub>3</sub>COOK y el catalizador Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> obteniendo un bajo rendimiento de reacción del 41 % porque el precursor no era únicamente el *p*-bromotolueno y en la purificación no se recuperó todo el compuesto de interés al eliminar el solvente DMSO y el Pd en la mezcla de reacción; no se determinó esta ruta sintética como la más óptima para la preparación del 4,4'-dimetilbifenilo debido al gasto innecesario del catalizador de Pd, aunque el compuesto preparado fue utilizado como referencia para las siguientes rutas. En la reacción de Grignard se logró preparar el compuesto **58**, el solvente utilizado fue THF el cual se secó con Na y utilizando benzofenona como indicador, cuando la benzofenona se encontraba con una coloración azul intenso o incluso de color morado oscuro se calentó el THF a reflujo y con argón se recolectó el solvente, el balón de Schlenk escogido para la reacción, se calentó para eliminar la humedad en él y se adicionó la cinta de magnesio activada con I<sub>2</sub> en agitación y calentamiento durante 1 h, en este mismo balón se recolectó 20 mL de THF seco manteniendo el balón y el condensador con un burbujeo de argón constante se procedió a adicionar el compuesto **54** observandose el consumo de la cinta de Mg; finalizado el consumo de Mg se bajó la temperatura de la reacción a temperatu-

ra ambiente para adicionar el  $\text{FeCl}_3$ . La reacción de Grignard se realizó utilizando grandes cantidades de precursor porque el material utilizado no estaba completamente seco y para iniciar la formación del Grignard primero reaccionaba el agua presente en el medio.

La reacción de Ullman fué la reacción más eficiente para la síntesis del compuesto **58** debido a las condiciones utilizadas como su elevada temperatura  $230^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual no se ve afectada la reacción por las condiciones de humedad, no se necesitó el uso de argón y los reactivos utilizados solo fueron el *p*-yodotolueno y el Cu precipitado al reducir el  $\text{CuSO}_4$  con Zn metálico en  $\text{H}_2\text{O}$  y se adicionó HCl para garantizar que en el medio no quedará Zn en exceso como se ilustra en el siguiente esquema.

**Esquema 23.** Precipitación de Cobre en polvo



En la caracterización del compuesto **58**, se obtuvo el espectro  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  con 1,0% TMS, 400 MHz), en el cual se asignaron los siguientes valores de  $\delta$  en ppm al comparar este espectro con el reportado en la literatura, 7,39 (4H, d,  $J = 8\text{ Hz}$ ) para los protones de la posición *m* con respecto al  $\text{CH}_3$ ; 7,15 (4H, d,  $J = 8\text{ Hz}$ ) para los protones en la posición *o* con respecto al  $\text{CH}_3$ ; y 2,30 (6H, s) para los protones de los  $\text{CH}_3$ . El espectro de  $\text{RMN}^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) se asignaron los siguientes valores: 138,27 (2C) cuaternarios en las posiciones *p* con respecto a los  $\text{CH}_3$ ; 136,67 (2C) cuaternarios unidos a los  $\text{CH}_3$ ; 129,41 (4C) en las posiciones *o* con respecto al  $\text{CH}_3$ ; 126,79 (4C) en las posiciones *m* con respecto a los  $\text{CH}_3$ ; y 21,06 (2C) corres-

pondientes a los CH<sub>3</sub>.

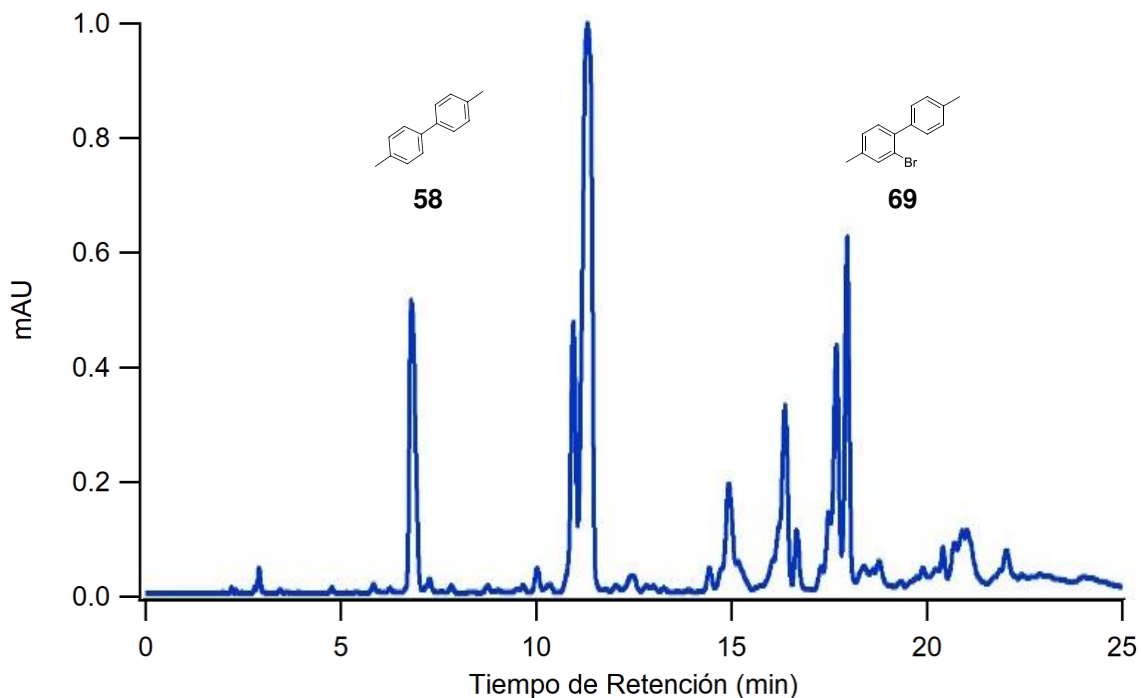
En el espectro de masas Anexo 3 se comprobó la masa 182 m/z del compuesto **58** y se identificaron las bandas características del compuesto mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en cm<sup>-1</sup>, las cuales son: 3024 tensión aromática C–H, 2916 y 2853 tensión C–CH<sub>3</sub>, 1903 flexión aromática sustitución 1,4, 1561–1447 tensión aromática C–C y 800 flexión aromática C–H.

4.2.1. Análisis de resultados de la síntesis y caracterización de los bifenilos sustituidos: Inicialmente se intentó la bromación directa del compuesto **58**, pero no se logró obtener el compuesto de interés, debido a que en el transcurso de la reacción al hacer los respectivos controles por capa fina no se observaba un aparente cambio de R<sub>f</sub>; pero al momento de recuperar el material de partida se observó un cambio en sus características físicas, el bifenilo que se creía que no había reaccionado ya no era un sólido de color blanco sino que era un aceite de color amarillo, esta reacción se llevó a cabo según los reportes encontrados en la literatura (Xiao *et al.* (2012)) el cual al ser pasado por cromatografía de HPLC con MeOH en modo analítico se comprobó que no es un único compuesto, como se observa en el siguiente cromatograma:

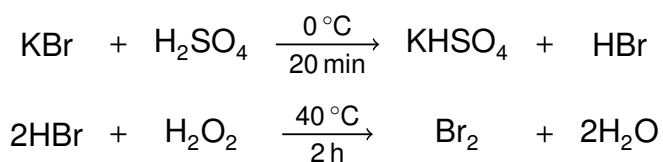
Posteriormente se realizó esta misma reacción según la metodología reportada en (Freeman *et al.* (2017)), realizando esta reacción en atmósfera inerte y cubriendo el balón de reacción con papel aluminio para evitar la luz en la mezcla de reacción; se le hizo seguimiento a la reacción mediante HPLC como se ilustra en el cromatograma 12. Al recolectar el pico mayoritario con tiempo de retención 15,82 min, se comprobó la masa del compuesto **69** como se ilustra en el Anexo 8.

Para seguir haciendo más intentos en la bromación directa, se preparó bromo como se ilustra en el siguiente esquema de reacción:

**Figura 10.** Cromatograma de HPLC de los productos obtenidos en la bromación directa del 4,4'-dimetilbifenilo

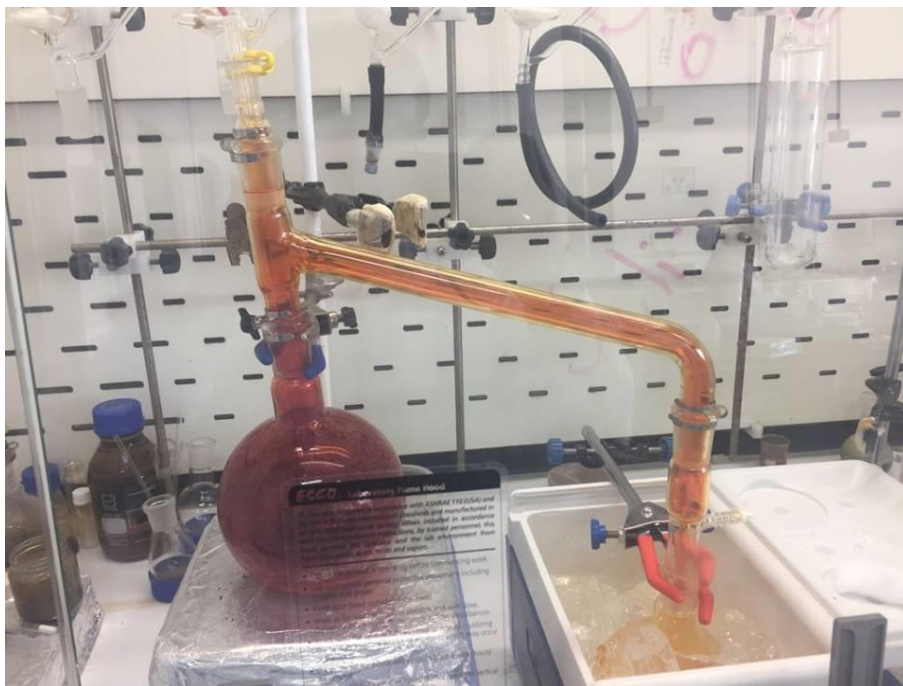


**Esquema 24.** Síntesis de bromo a partir de KBr



En otro de los intentos de bromación directa al anillo aromático, se adicionó un gran exceso de  $\text{Br}_2$  ocasionando la polibromación del bifenilo no en solo una de las posiciones sino en cuatro de ellas obteniendo así el compuesto **70**, el cual se caracterizó comprobando su masa 498 m/z y la pérdida de cada uno de los bromos en el anillo aromático, para la pérdida de un bromo con 418 m/z, la pérdida de dos de los

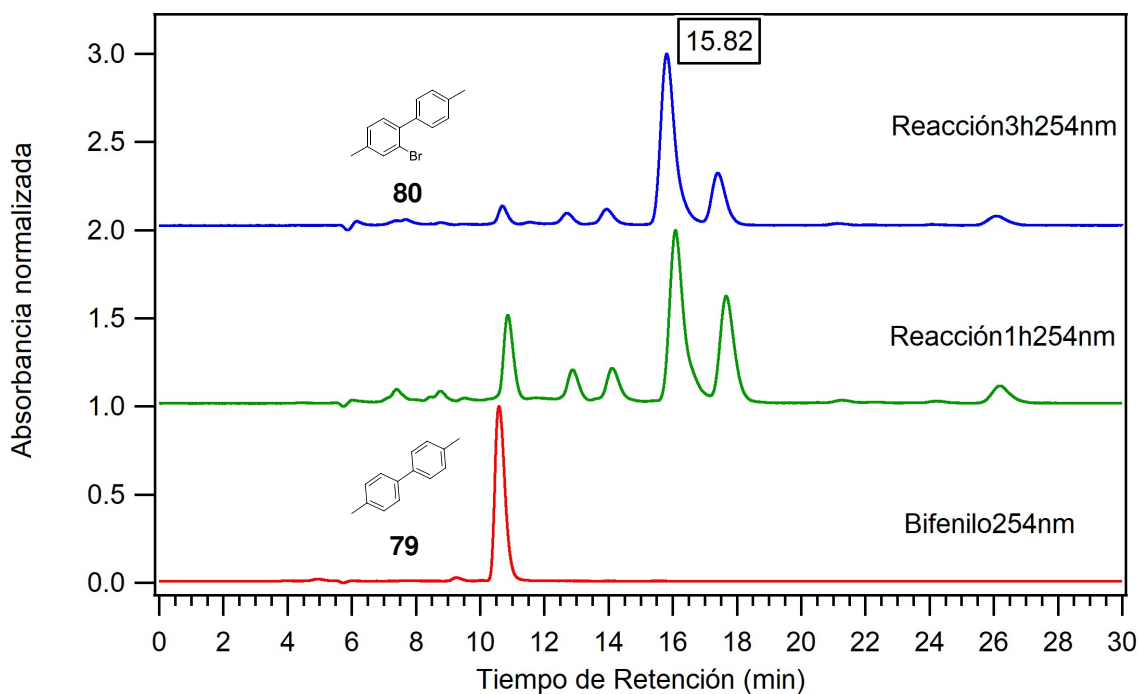
**Figura 11.** Síntesis del bromo realizada en el laboratorio del grupo de investigación GIFTEX



bromos con 338 m/z, la pérdida de tres de los bromos con 258 m/z y la pérdida de los cuatro bromos con 178 m/z. Se identificaron las bandas características mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$  las cuales son: 2959vw correspondiente a la tensión del enlace C–H aromático; 2917w correspondiente a la tensión del enlace C–CH<sub>3</sub>; 1724vw flexión aromática de sustitución 1,2,4,5 ; 1028m flexión del enlace C–C aromático; 799w flexión del enlace C–H aromático y 671w correspondiente al enlace C–Br. En el espectro de RMN<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub> con 1,0% TMS, 400 MHz) se identificaron y asignaron las señales de la siguiente manera,  $\delta$  en ppm: 7,45 (2H, s) para los protones que se encuentran en la posición *m* con respecto al CH<sub>3</sub> ; 7,31 (2H, s) para los protones que se encuentran en la posición *o* con respecto al CH<sub>3</sub> y 2,35 (6H, s) para los protones de los CH<sub>3</sub>. En el espectro de RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) se identificaron las señales de la siguiente manera: 139,73 ; 139,60; 134,22 (2C); 133,13 (2C); 123,34; 122,04; 29,67; 22,49 (2C).

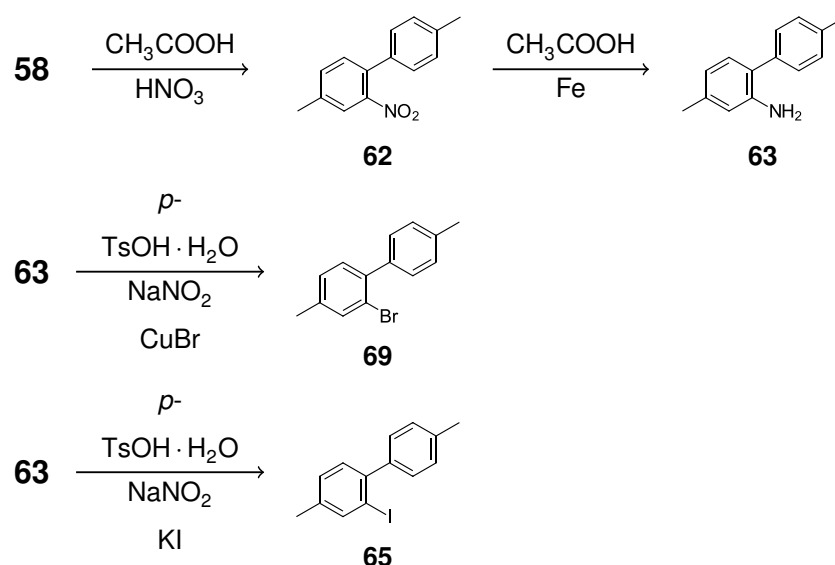
Por ende se estableció que la bromación directa al 4,4'-dimetilbifenilo no es la mejor opción para la obtención de este compuesto, y se estudió otra ruta sintética nitrando el compuesto **58** en la posición 2, posteriormente se redujo el grupo nitro a amino y este mediante una reacción de diazotación se obtuvieron los bifenilos halogenados como se ilustra en el siguiente esquema de reacción.

**Figura 12.** Cromatograma de HPLC del seguimiento de la bromación directa del 4,4'-dimetilbifenilo



El 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo se logró sintetizar satisfactoriamente mediante dos rutas sintéticas, la primera ruta utilizada fue empleando  $\text{CF}_3\text{COOH}$  y  $\text{NaNO}_2$  obteniendo un buen rendimiento de reacción y una fácil purificación, pero para evitar el consumo de  $\text{CF}_3\text{COOH}$  se decidió utilizar  $\text{CH}_3\text{COOH}$  y  $\text{HNO}_3$  fumante obteniendo igualmente un rendimiento de reacción bueno, bajando solamente un 5%. En la

**Esquema 25.** Síntesis de los bifenilos sustituidos en la posición 2



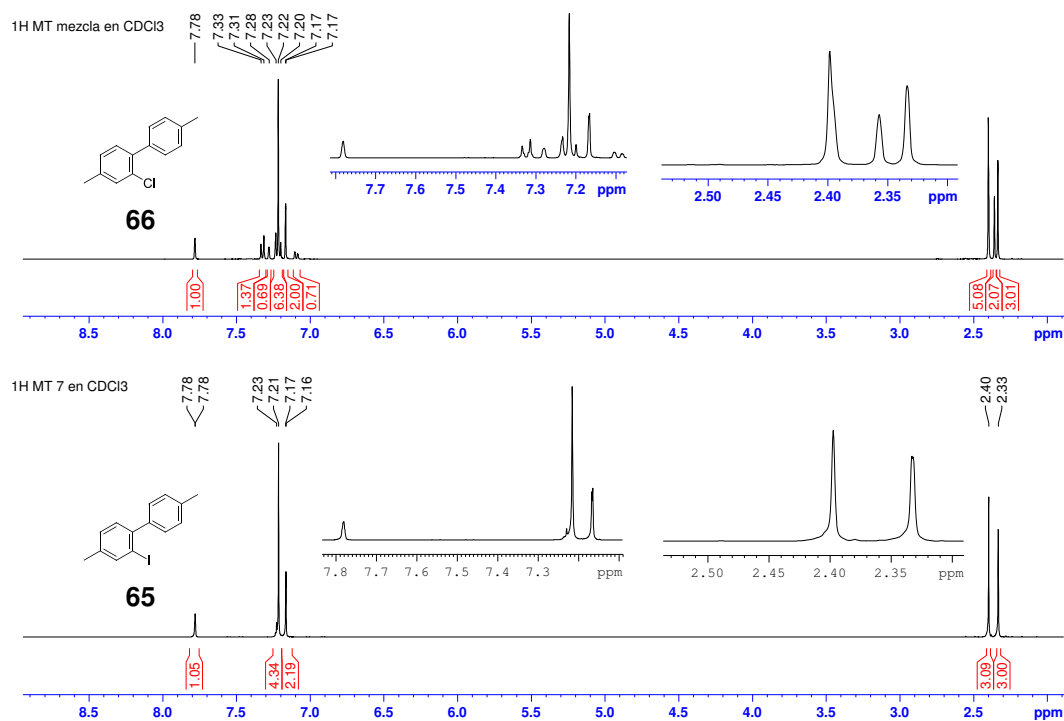
caracterización de este compuesto se comprobó la masa 227 m/z en el Anexo 4, se identificaron las bandas características del compuesto mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son: 3026vw tensión aromática C–H; 2920vw tensión C–CH<sub>3</sub>; 1516s flexión del enlace C–NO<sub>2</sub>; 1355m flexión del enlace N–O; 1215–950 múltiples bandas de las flexiones en el plano; 814s y 522m flexiones fuera del plano.

El 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo se preparó satisfactoriamente mediante una reducción del grupo NO<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>COOH con Fe, el rendimiento de la reacción no fué tan alto solo de un 60 %, debido a que en el momento de la purificación se pierde bastante compuesto al tratar de eliminar el Fe residual mediante filtración. En la caracterización de este compuesto se comprobó la masa 197 m/z en el Anexo 5, se identificaron las bandas características del compuesto mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$  las cuales son: 3374vw vibración de estiramiento del enlace N–H; 2956vw tensión del enlace C–H aromático; 2923vw tensión del enlace C–CH<sub>3</sub>; 1723w flexión del enlace C–N en la amina; 1272w estiramiento del enlace N–H; 798m flexión

del enlace N–H de la amina primaria.

La síntesis de los bifenilos halogenados se realizó mediante la reacción de diazotación del compuesto **63**, en el primer intento de halogenación se hizo la diazotación en HCl y después de haber formado la correspondiente sal de diazonio compuesto **64**, se adicionó el KI esperando la formación del compuesto **65**, pero debido al exceso de HCl en el medio de reacción se obtuvieron los compuestos **65** y **66** en una relación 60:40 determinada mediante la integración de la señal de los protones en el siguiente espectro de RMN.

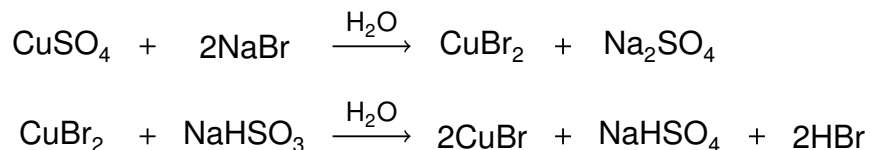
**Figura 13.** Espectros de RMN<sup>1</sup>H de la mezcla de 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo y 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo



En esta figura se puede comprobar la presencia de las señales de los protones del compuesto **65** y las señales restantes corresponden al compuesto **66**, pero debido a que solo existía el interés de preparar el compuesto **65** se decidió reemplazar el HCl por el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; la baja solubilidad del compuesto **63** fue la principal causa del bajo rendimiento de la reacción, por ende, se decidió hacer la diazotación utilizando *p*-TsOH · H<sub>2</sub>O en ACN siendo completamente soluble la amina. Se enfrió la mezcla de reacción para poder formar la sal de diazonio adicionando NaNO<sub>2</sub> y posteriormente se adicionó el KI para formar el compuesto **65** satisfactoriamente y así fue caracterizado comprobando la masa molecular promedio 308 m/z como se ilustra en el Anexo 6, se identificaron las bandas características mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en cm<sup>-1</sup> las cuales son: 3019vw correspondiente a la tensión del enlace C–H aromático; 2920vw tensión del enlace C–CH<sub>3</sub>; 1515w tensión del enlace C–C aromático; 755s flexión del enlace C–H aromático y 685m correspondiente al enlace C–I.

Siguiendo la misma metodología ya estudiada y establecida para la formación de la sal de diazonio mediante el uso de *p*-TsOH · H<sub>2</sub>O, se sintetizaron el 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo y el 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo utilizando respectivamente CuCl compuesto comercial y CuBr compuesto precipitado de la siguiente manera:

**Esquema 26.** Precipitación de CuBr



El CuSO<sub>4</sub> se disolvió en H<sub>2</sub>O y manteniendo en agitación constante se adicionó el NaBr hasta ver que la solución se pusiera de un color azul claro adicionando unas gotas de HBr, posteriormente se adicionó el NaHSO<sub>3</sub> obteniendo un precipitado co-

lor crema el cual se filtró obteniendo así el CuBr.

En la caracterización de los compuestos **66** y **69** se comprobó la masa molecular promedio 216 m/z en el Anexo 7 y las masas 260 y 262 m/z para los dos isótopos del bromo en una relación casi del 50 % debido a sus abundancias, así como se ilustra en el Anexo 8; se identificaron las bandas características mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , para el compuesto **66** las cuales son: 3020vw para la tensión del enlace C–H aromático; 2917vw tensión del enlace C–CH<sub>3</sub>; 1475w tensión del enlace C=C aromático; 808s flexión del enlace C–H aromático; y 539m enlace C–Cl. Para el compuesto **69** se identificaron las siguientes bandas: 3020vw para la tensión del enlace C–H aromático; 2919vw tensión del enlace C–CH<sub>3</sub>; 1477w tensión del enlace C=C; 807s flexión del enlace C–H y 640w correspondiente al enlace C–Br.

Los espectros de RMN se encuentran en los Anexo 23, Anexo 24, Anexo 25, Anexo 26, en la siguiente tabla se muestran asignados y organizados los datos de RMN<sup>1</sup>H para estos cuatro compuestos junto con el 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo compuesto Anexo 28.

**Tabla 2.** Desplazamientos químicos ( $\delta$ H,ppm), multiplicidad y constantes de acoplamiento  $J$ ,Hz a 400 MHz en CDCl<sub>3</sub>

Posición	compuesto 62	compuesto 63	compuesto 65	compuesto 69	compuesto 78
2	-	3,59 (2H, s)	-	-	5,22 (s)
3	7,55 ( d, $J =$ 0,7 Hz )	6,52 (s)	7,78 (s)	7,47 (d, $J =$ 0,4 Hz)	7,11 (d, $J =$ 8 Hz)

Continúa en la siguiente página . . .

Tabla 2 – ... continuación

Posición	compuesto 62	compuesto 63	compuesto 65	compuesto 69	compuesto 78
5	7,31 ( dd, $J = 7,8$ Hz, 1 Hz)	6,56 ( d, $J = 7,7$ Hz)	7,16 (2H, d, $J = 0,9$ Hz )	7,12 ( dd, $J = 8$ Hz	6,80–6,78 (2H, m)
6	7,22 ( d, $J = 8$ Hz )	6,94 ( d, $J = 7,6$ Hz )	equivalente posición 5	7,22–7,18 (3H, m)	equivalente posición 5
2'	7,17–7,10 (4H, m)	7,25 (2H, d, $J = 8$ Hz )	7,21 (4H, s)	7,29 ( 2H, d, $J = 8,1$ Hz)	7,31 (2H, d, $J = 8,1$ Hz )
3'	superpuesto con 2'	7,16 (2H, d, $J = 8,4$ Hz)	superpuesto con 2'	superpuesto con 6	7,26 (2H, d, $J = 7,84$ Hz)
5'	superpuesto con 2'	equivalente posición 3'	superpuesto con 2'	superpuesto con 6	equivalente posición 3'
6'	superpuesto con 2'	equivalente posición 2'	superpuesto con 2'	equivalente posición 2'	equivalente posición 2'
CH <sub>3</sub>	2,37 (3H, s)	2,22 (3H, s)	2,33 (3H, s)	2,40 (3H, s)	2,39 (3H, s)
CH <sub>3</sub> '	2,31 (3H, s)	2,31 (3H, s)	2,40 (3H, s)	2,34 (3H, s)	2,34 (3H, s)

#### 4.3. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LOS FLUORENOS Y FLUORENOS

Inicialmente se pretendía sintetizar a partir del fluoreno comercial el 2,7-dibromo fluoreno, el cual se oxidaría para obtener la 2,7-dibromo-9-fluorenona; pero su síntesis

sis no fue necesaria debido a que en el laboratorio ya se contaba con estos dos compuestos comerciales, a los cuales se les verificó su grado de pureza mediante HPLC y en GC-MS se confirmó la masa correspondiente de cada uno de estos compuestos en el Anexo 12 y Anexo 14 respectivamente. Por ende se sintetizó el 2,7-diyodofluoreno y la 2,7-diyodofluorenona, donde la caracterización se realizó comprobando las masas en el Anexo 13 y Anexo 15, se identificaron las bandas características mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$  para el caso del compuesto **72** 1451w correspondiente a la flexión de  $\text{CH}_2$ ; 805m flexión del enlace C–H aromático; 765vw correspondiente al enlace C–I. Para el compuesto **73** se identificaron las siguientes bandas: 3049vw tensión del enlace C–H aromático; la aparición de las nuevas bandas 1704m correspondiente al estiramiento C=O y la banda 1179w correspondiente a la flexión del enlace C=O.

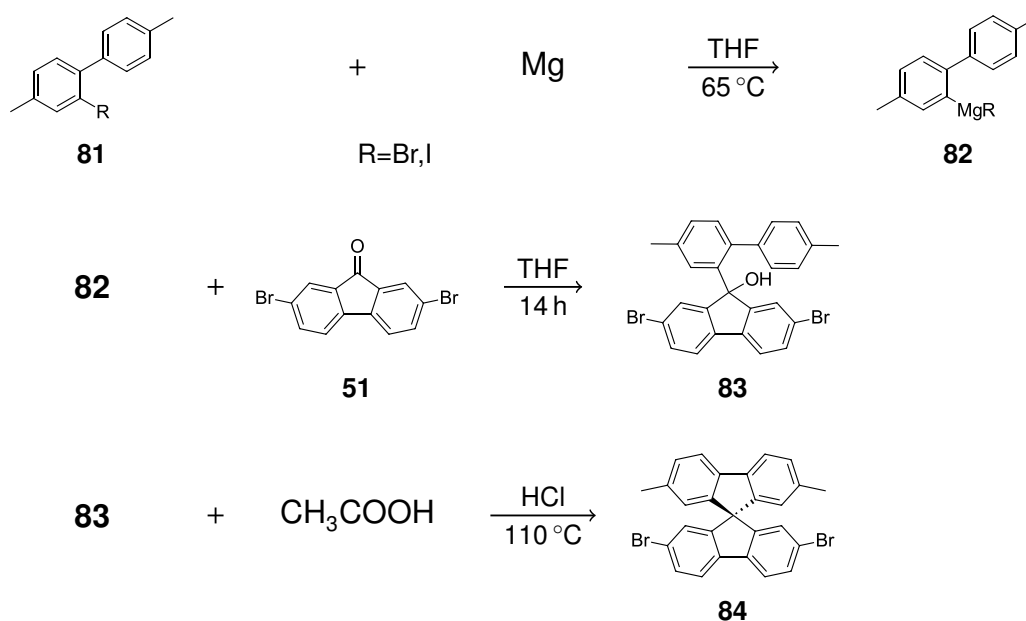
Se midieron los espectros de  $\text{RMN}^1\text{H}$  y  $\text{RMN}^{13}\text{C}$ , los cuales se compararon con los reportados en la literatura; pero en estos espectros como en algunos otros se evidencian impurezas como la grasa de alto vacío residual del rotoevaporador. También se pretendió sintetizar la 2,7-dinitro-9-fluorenona: primero se nitró el fluoreno satisfactoriamente en la posición 2 y no se siguió con esta síntesis debido a que en el laboratorio se adquirió comercialmente la 2,7-dinitro-9-fluorenona. Se caracterizó el 2-nitrofluoreno comprobando la masa molecular promedio de 211 m/z en el Anexo 16, se identificaron las bandas características mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales corresponden a: 3096w tensión del enlace C–H aromático; 1515s y 1329s son correspondientes a la tensión del  $\text{NO}_2$ ; 739s flexión del enlace C–H aromático. En el espectro de  $\text{RMN}^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$  con 1,0% TMS, medido a 400 MHz) se asignaron los siguientes valores de desplazamientos  $\delta$  en ppm al comparar este espectro con el reportado en la literatura, asignando de la siguiente manera al enumerar del 1 al 9 los carbonos del compuesto **74**; para el protón en la posición (1) el valor de 8,31 (d,  $J = 1,56$  Hz); (3) el valor de 8,21 (dd,  $J = 8$  Hz, 2,2 Hz); para (4 y 5) el valor de 7,80–7,76 (2H, m); para (8) con el valor de 7,54–7,52 (m); para (6 y 7)

el valor de 7,38–7,35 (2H, m); y para los protones de la posición (9) el valor de 3,91 (2H, s).

#### 4.4. RUTAS SINTÉTICAS ESTUDIADAS Y EMPLEADAS PARA LA FORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS ESPIROS

4.4.1. Estudio de la reacción de Grignard en la formación de espirobifluorenos: Teniendo tres fluorenonas ya identificadas y caracterizadas y los bifenilos tanto yodado como bromado, se procedió a estudiar las siguientes rutas de síntesis para la obtención de los compuestos espiro bifluorenos. La primera ruta estudiada fue la reacción de Grignard tal como se ilustra en el siguiente esquema de reacción:

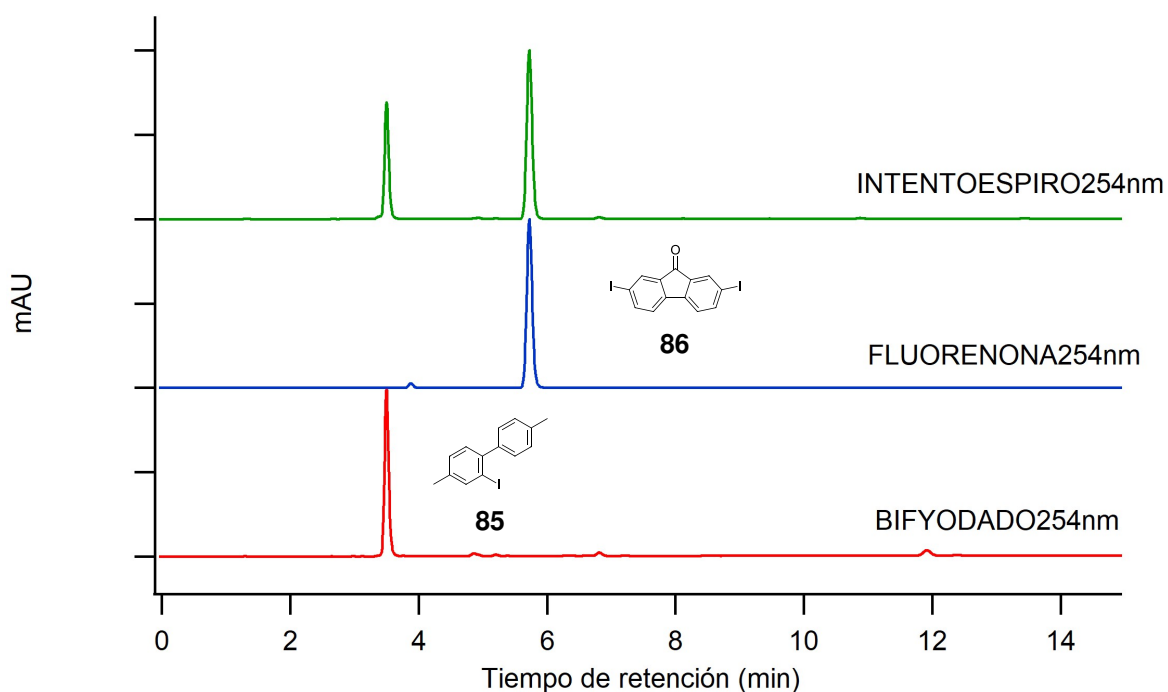
**Esquema 27.** Síntesis del espirobifluoreno mediante la reacción de Grignard



En la formación del espiro mediante la reacción de Grignard se realizó por lo menos unas cinco veces utilizando tanto los bifenilos **65** y **69** con las fluorenonas **51** y **73**,

pero al hacer control por capa fina y al comparar los tiempos de retención en el cromatógrafo HPLC se comprobó que no se había formado el compuesto espiro, sino todo lo contrario, solo se comprobó que tanto el bifenilo halogenado como la fluorenona yodada se encontraban presentes y sin reaccionar en la mezcla de reacción como se evidencia en el siguiente cromatograma:

**Figura 14.** Cromatograma de HPLC del intento de formación del espirobifluoreno



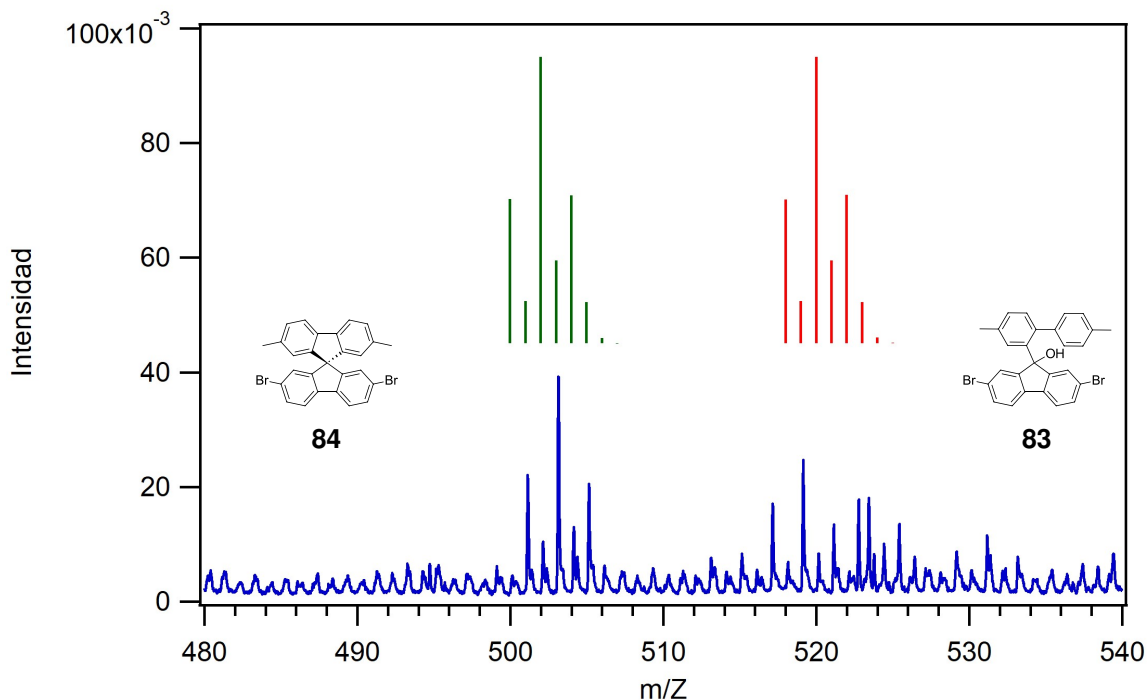
Evidentemente se comprobó que no se formó el reactivo de Grignard, por ende no se pudo obtener el correspondiente espiro. Esto es debido a que en el material utilizado no se logró eliminar por completo la humedad en el, y debido a que se utilizaron pequeñas cantidades no superiores a 300 mg del compuesto bifenilo halogenado, lo más probable es que la humedad superaba esta cantidad y por ende se desactivaba la superficie del Mg impidiendo la formación del reactivo de Grignard.

En el último intento realizado para esta ruta sintética se logró observar la formación del carbinol en la reacción de Grignard confirmando su masa y la de su especie protonada por masas MALDI como se evidencia en el siguiente espectro de masas, pero vale la pena mencionar que en esta ocasión se realizó esta reacción realizando primero la bromación directa de 2,0 g (10,97 mmol) del compuesto **58**, únicamente se realizó el control por HPLC hasta observar la aparición del pico con tiempo de retención 15.82 min como se evidencia en la figura 10, a las 3 h de haber finalizado esta reacción se adicionó las láminas de Mg y la esfera de I<sub>2</sub> junto con 50 mL del solvente THF, pero al igual que los demás intentos no se pudo observar a simple vista la formación del reactivo de Grignard, a pesar de esto se continuó la reacción adicionando la fluorenona **51** bajo las mismas condiciones mencionadas en el Esquema 27.

4.4.2. Reacción de formación del espiro 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno con *n*-BuLi: Para la formación de este espiro compuesto se realizó la reacción intercambio de halógeno (I) metal (Li) entre el compuesto **65** y el reactivo comercial *n*-BuLi en THF seco como solvente, bajo atmósfera inerte de argón y en un baño de hielo seco a -78 °C, observando un cambio de coloración en la reacción de incoloro a amarillo, color característicos de los compuestos litiados; posterior a esto se adicionó la fluorenona **76** sobre el compuesto litiado, pero no se adicionó toda la fluorenona pesada estequiometricamente para la reacción debido a su baja solubilidad en el THF, por ende en el medio de reacción se tenía bifenilo litiado en exceso que redujo a uno de los grupos nitro de la fluorenona dando como producto de reacción el espiro **77** y como subproducto de reacción el bifenilo **78**, este tipo de reacción se evidencia en la referencia Buck (1969).

El compuesto **78** se caracterizó comprobando la masa de 198 m/z en el Anexo 10, se identificaron mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en cm<sup>-1</sup> las siguientes bandas: 3529vw co-

**Figura 15.** Espectro de masas del 2,7-dibromo-2',7'-dimetil-9,9'- espirobifluoreno

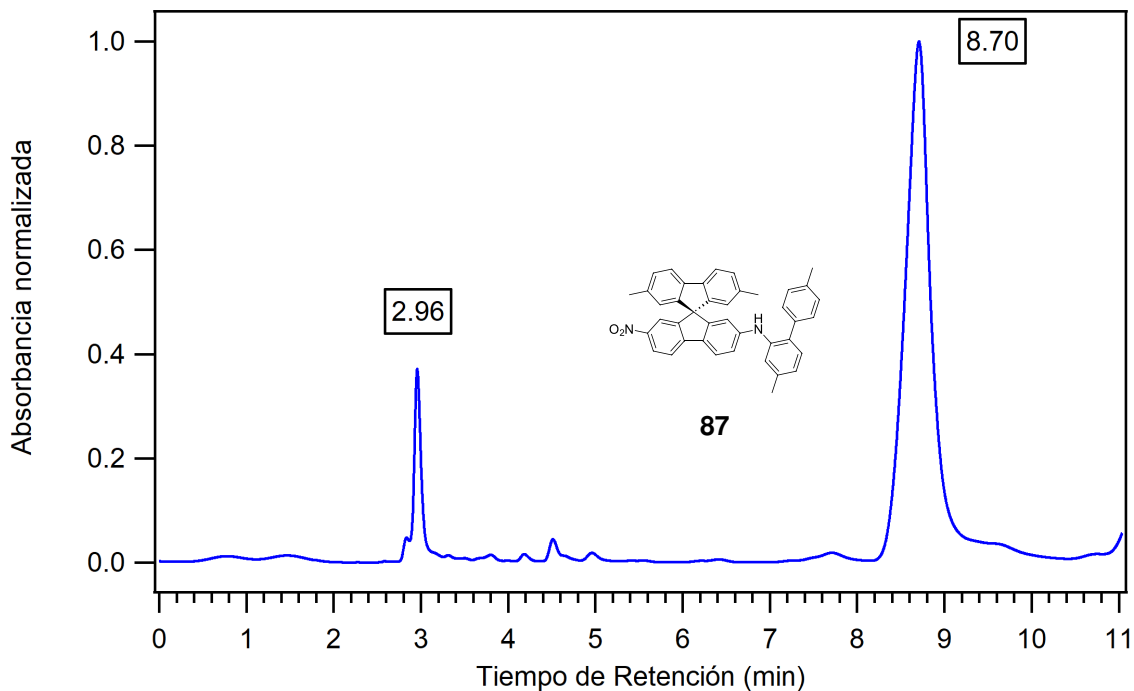


respondiente a la tensión del OH; 3023w tensión del enlace C–H aromático; 2919w tensión del enlace C–CH<sub>3</sub>; 1311m estiramiento del OH y 802s correspondientes a la flexión del enlace C–H aromático. Se midieron los espectros de RMN<sup>1</sup>H y RMN<sup>13</sup>C los cuales se compararon con los reportados en la literatura.

La purificación del espiro se realizó mediante cromatografía de HPLC utilizando como fase móvil CH<sub>3</sub>OH a un flujo de 21,4 mL/min, obteniendo dos productos en esta reacción, a 2,496 min se recolectó el compuesto **78** y a 8,70 min se recolectó el compuesto **77** de interés, tal como se evidencia en el siguiente cromatograma:

El espiro ya purificado presenta una fluorescencia tal como se evidencia en las imágenes tomadas al ser irradiado a 254 nm en la cámara UV.

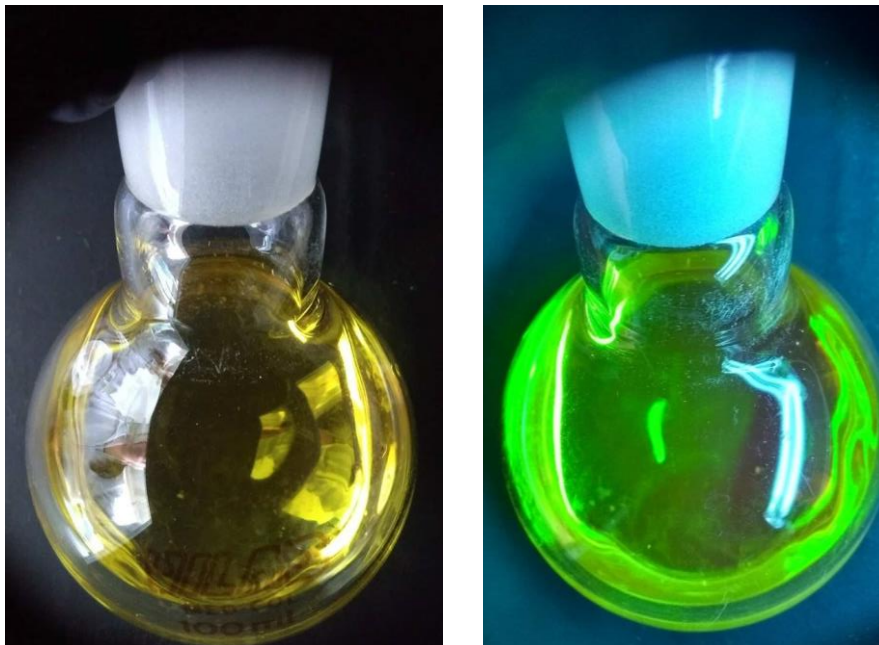
**Figura 16.** Cromatograma de la purificación del 2-(2-amino-4,4'-dimetil bifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno mediante HPLC



La caracterización del espiro se realizó comprobando la masa en  $[IE^+]$ : 585  $m/z$   $M^+$  del compuesto protonado y al hacer la fragmentación se obtiene la masa 402.7  $m/z$  correspondiente a la pérdida del bifenilo unido al amino. Se identificaron mediante FTIR(ATR)  $\bar{\nu}$  en  $cm^{-1}$  las siguientes bandas: 3384vw correspondiente a la vibración del estiramiento del enlace N–H; 2920w tensión del enlace C–H aromático; 1600m flexión del enlace N–H de la amina secundaria; 1515m y 1316s correspondientes a la flexión del grupo  $NO_2$ ; 1453m vibración del enlace C–N aromático; 756m flexión del enlace N–H. Se identificó el espiro mediante RMN<sup>1</sup>H ( $CDCl_3$  con 1,0% TMS, 400 MHz)  $\delta$  en ppm asignados de la siguiente manera:

La asignación de las señales RMN<sup>1</sup>H donde los correspondientes desplazamientos químicos ( $\delta$ H,ppm), multiplicidad y constantes de acoplamiento  $J$ ,Hz a 400 MHz en

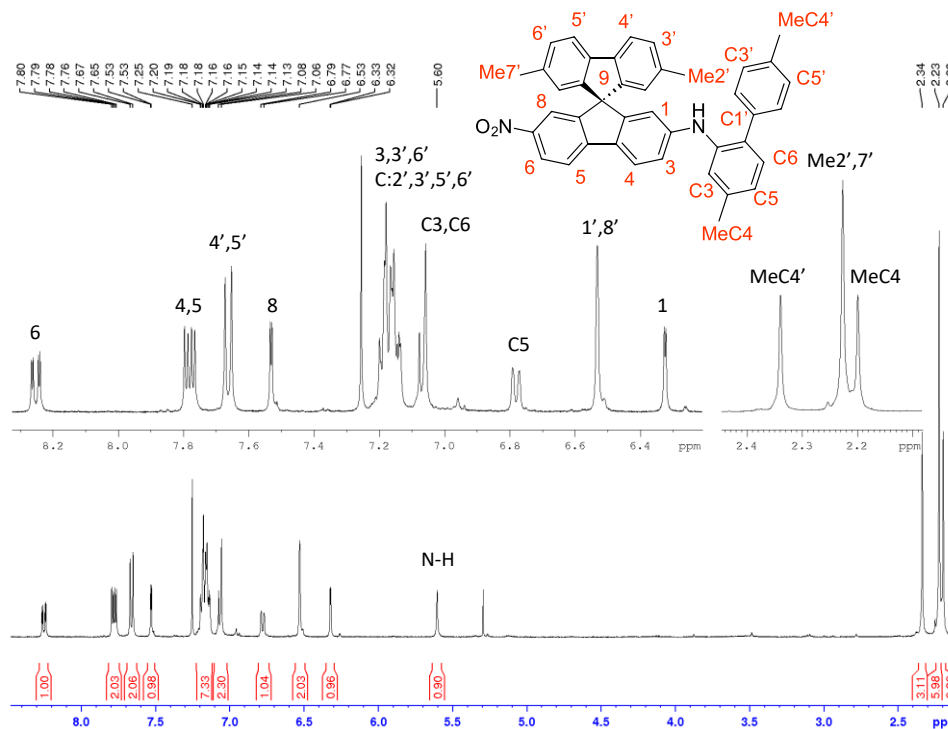
**Figura 17.** Fotografías del compuesto espiro disuelto en CH<sub>3</sub>OH sin irradiación y con irradiación UV a 254 nm



CDCl<sub>3</sub> son respectivamente las siguientes: **(6)** 8,24 ( dd,  $J = 8$  Hz, 2,2 Hz ) del protón vecinal al grupo nitro; **(4,5)** 7,79 ( d,  $J = 4,2$  Hz) 7,77 ( d,  $J = 4,1$  Hz); **(4',5')** 7,66 (2H, d,  $J = 7,8$  Hz ); **(8)** 7,53 ( d,  $J = 2$  Hz ); seguidamente se encuentra la señal del CDCl<sub>3</sub> residual a 7,25 y en el multiplete entre 7,20–7,13 (7H, m) correspondientes a 3 del espiro que son **(3, 3',6')** y 4 del anillo del bifenilo sin sustituir **(C2', C3', C5', C6')**; **(C3, C6)** 7,06 (2H, d,  $J = 7,7$  Hz ); **(C5)** 6,78 ( d,  $J = 8,6$  Hz ); **(1',8')** 6,53 (2H, s) correspondiente a los protones simétricos de la parte superior del espiro; **(1)** 6,32 ( d,  $J = 2$  Hz ) correspondiente al protón vecinal al grupo amino; **(N–H)** 5,60 ( s ); a campo alto se encuentran las señales de los protones de los metilos **(MeC4')** 2,34 (3H, s); **(Me2',7')** 2,23 (6H, s); **(MeC4)** 2,20 (3H, s).

Los carbonos se identificaron mediante RMN<sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz) y fueron asignados de la siguiente manera: En la Figura 19 se asignó **(9)** 65,35 al carbono cuater-

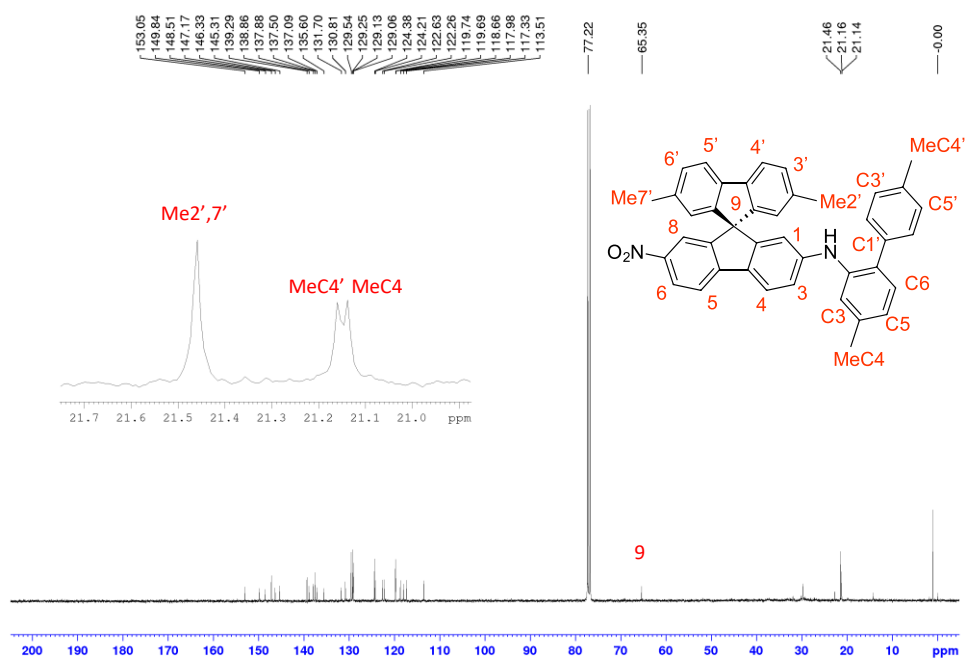
**Figura 18.** Asignación de las señales de RMN<sup>1</sup>H del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



nario del espiro; en la ampliación a campo alto se asignaron los carbonos terciarios CH<sub>3</sub> (**Me2',7'**) 21,46 para los carbonos simétricos de la parte superior del espiro; (**MeC4'**) 21,16 y (**MeC4**) 21,16. En la Figura 20, en A que corresponde a la ampliación de la región aromática del espectro RMN<sup>13</sup>C se asignaron los demás carbonos cuaternarios que son: (**7**) 153,05; (**8a**) 149,84; (**4b**) 148,51; (**4a**) 147,17; (**2**) 146,33; (**9a**) 145,31; (**8a'**) 139,30; (**4a',b'**) 139,29 (2C); (**9a'**) 138,86; (**C2**) 137,88; (**2',7'**) 137,50 (2C); (**C4'**) 137,09; (**C1**) 135,60; (**C1'**) 131,70; (**C4**) 129,24. Los carbonos primarios CH fueron asignados de la siguiente manera, en B Figura 20: (**C6**) 130,81; (**C3',5'**) 129,53 (2C); (**C2',6'**) 129,13 (2C); (**3',6'**) 129,06 (2C); (**1',8'**) 124,38 (2C); (**C5**) 124,21; (**6**) 122,62; (**5**) 122,26 ; (**4',5'**) 119,74 (2C); (**8**) 119,69; (**4**) 118,66; (**C3**) 117,98; (**3**) 117,33; (**1**) 113,51ppm.

Las asignaciones realizadas de las señales de los protones y carbonos se compro-

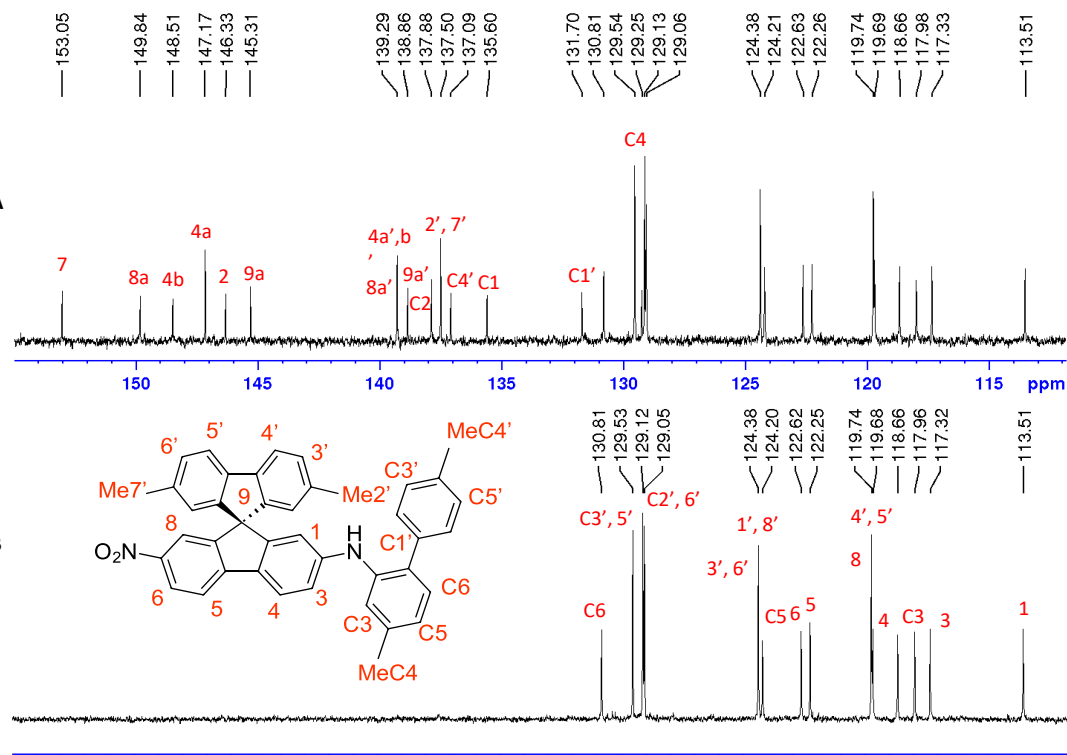
**Figura 19.** Asignación de las señales de RMN<sup>13</sup>C del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



baron con los espectros bidimensionales mostrados a continuación:

En el espectro COSY se aprecian las correlaciones de los protones de la misma especie como se ilustra en la Figura 21. En azul se aprecia la correlación de 3 protones del anillo aromático donde está el NO<sub>2</sub>; en rojo a campo más fuerte la correlación del protón (4) con el protón (3) que se encuentra en el multiplete de integral 7, y este a su vez está correlacionando con el protón (1) que se encuentra más desplazado a campo alto debido a la influencia del grupo amino vecinal; en verde la correlación de los 2 protones (3' y 6') con (4' y 5') en el multiplete y estos a su vez con los protones (1' y 8') correspondientes a la parte superior del espirobifluoreno simétrico; en morado el anillo aromático del biphenilo sustituido se aprecian la correlación de los protones (C3 y C6) con (C5); en marrón se encunetran los 4 protones del anillo

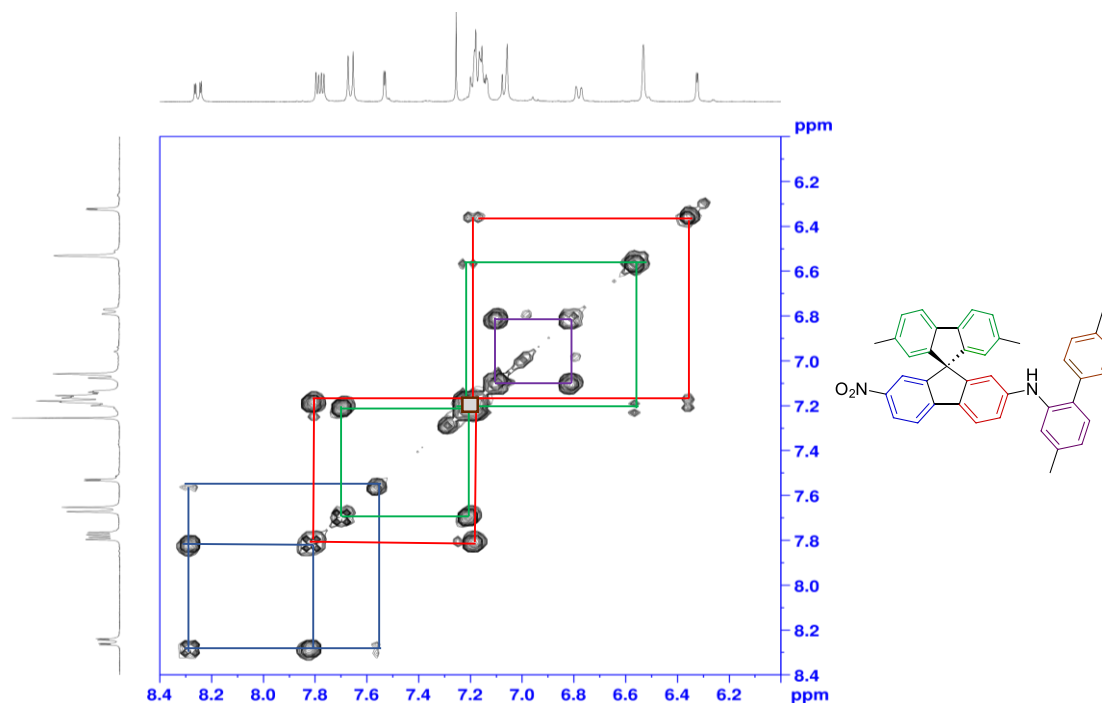
**Figura 20.** Ampliación de RMN<sup>13</sup>C y DEPT-90 del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



aromático del bifenilo sin sustituir.

En el espectro HMBC Anexo 33 se aprecian las correlaciones de los protones aromáticos con los carbonos a 2 y 3 enlaces de distancia, a campo alto las residuales a 1 enlace de distancia de los protones de los metilos y en la siguiente Figura 22 que corresponde a la ampliación de las correlaciones a 2 y 3 enlaces de distancia de los protones de los metilos. Para los protones del CH<sub>3</sub> (**C4'**) en 130,8 ppm con los carbonos (**3**) y (**5**) a 3 enlaces de distancia y a 137,1 ppm con el carbono (**C4'**) a 2 enlaces de distancia; los protones de los CH<sub>3</sub> del espiro (**2',7'**) en 129,0 ppm con los carbonos (**3'**) y (**6'**) a 3 enlaces de distancia, igualmente en 124,4 ppm con los carbonos (**1'**) y (**8'**), y a 137,5 ppm con los carbonos (**2'**) y (**7'**) a 2 enlaces de distancia; por último para los protones del CH<sub>3</sub> (**C4**) en 118,0 y 122,6 ppm con los carbonos

**Figura 21.** Asignación de las correlaciones de los protones en el espectro de RMN bidimensional COSY del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno

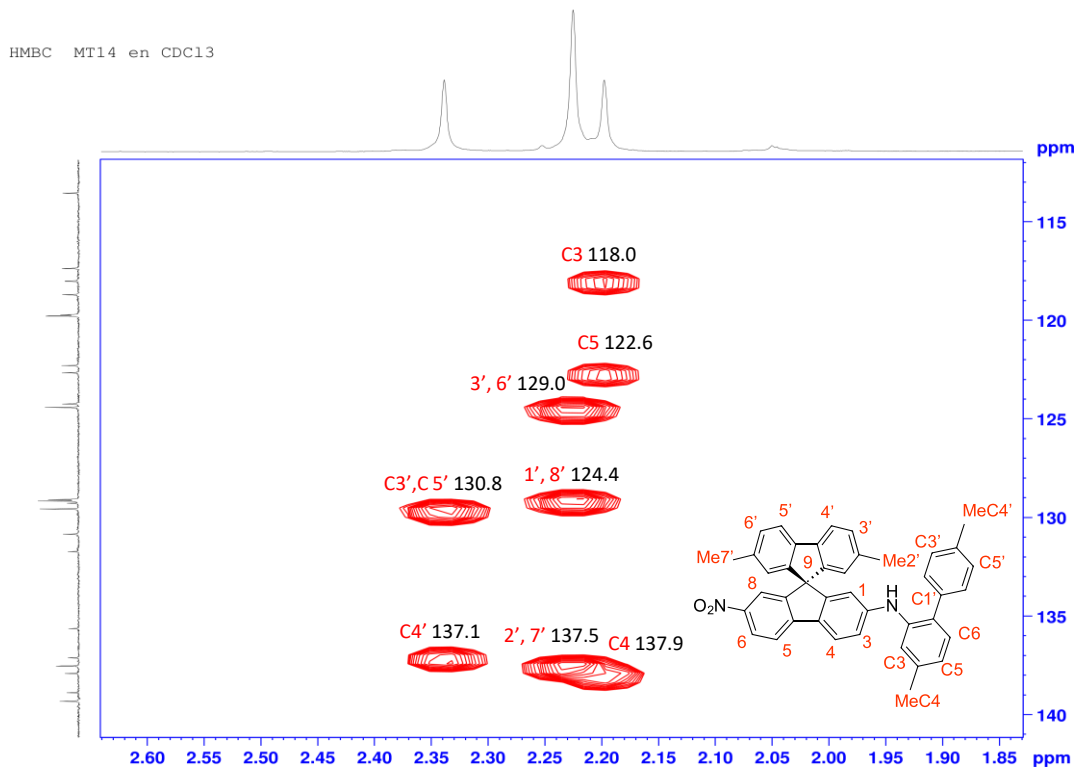


(C3) y (C5) a 3 enlaces de distancia respectivamente y a 137,9 ppm con el carbono (C4) a 2 enlaces de distancia.

En el espectro HSQC Anexo 35 se aprecian las correlaciones del protón con el carbono a 1 enlace de distancia. La ampliación de la región aromática confirmalos C–H de la siguiente manera:

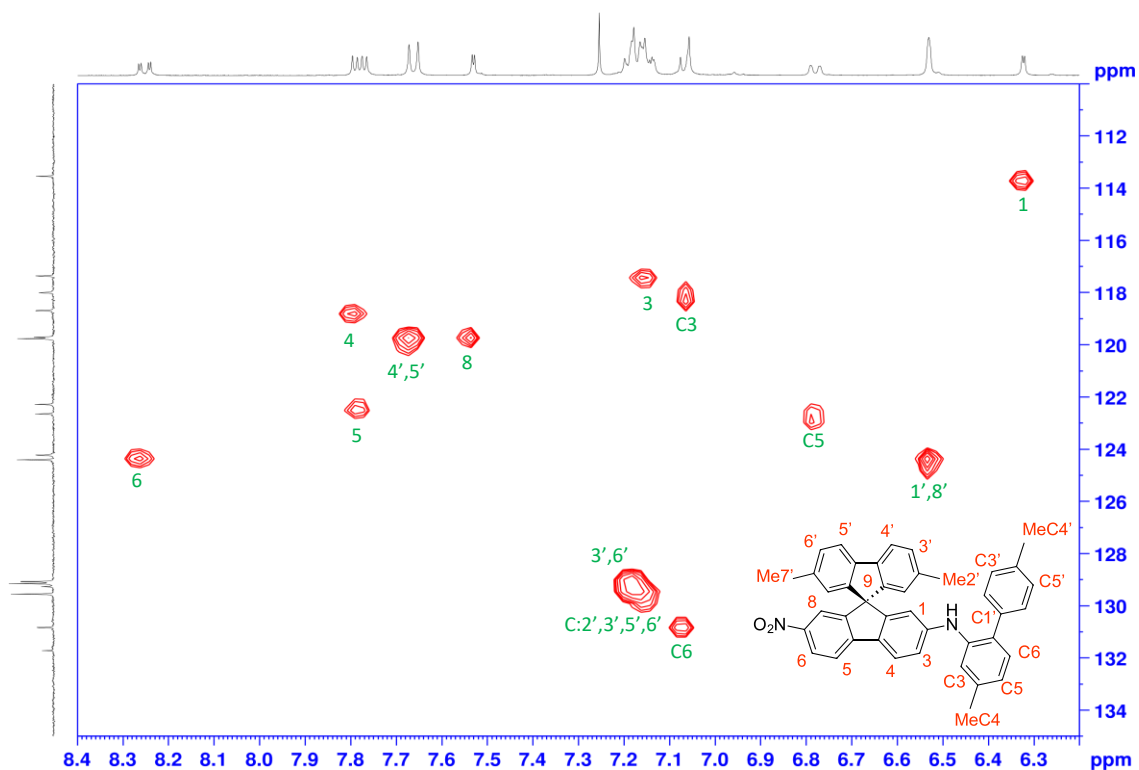
El posible mecanismo de reacción que explica la formación del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno se encuentra ilustrado en Esquema 28 y consiste en la adición nucleófila del bifenilo litiado sobre el carbono carbonílico de la fluorenona a  $-78^{\circ}\text{C}$ , posteriormente debido al exceso de bifenilo litiado en el medio se adicionó una molécula sobre uno de los oxígenos del gru-

**Figura 22.** Ampliación del espectro RMN bidimensional HMBC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno

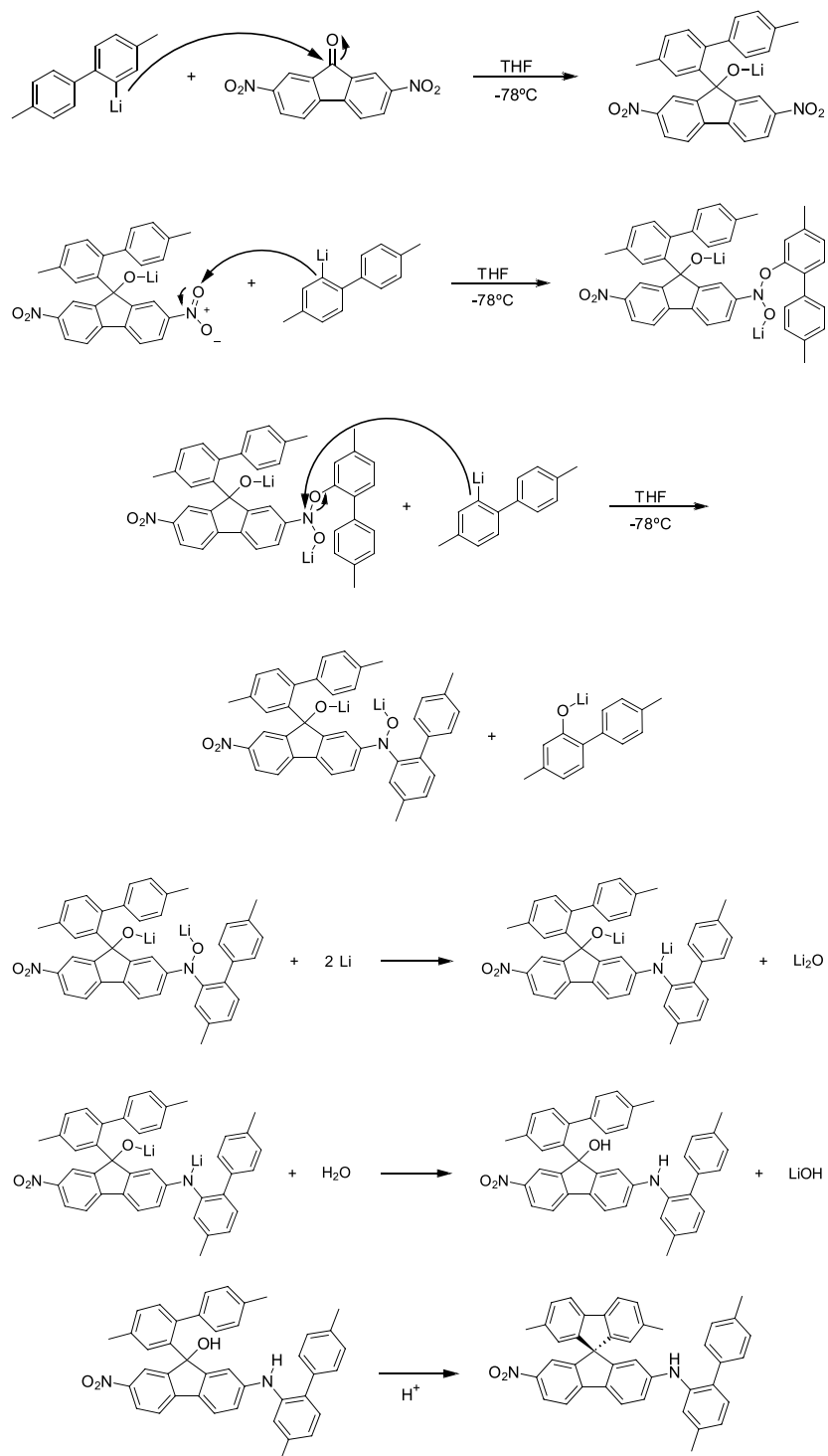


po nitro formándose el correspondiente intermediario, nuevamente otra molécula se adiciona sobre el átomo de nitrógeno produciendo el desprendimiento del bifenilo que se había adicionado en el paso anterior, este a su vez se hidroliza obteniendo así el subproducto de reacción (**78**). El litio en exceso que se encuentra presente en el medio de reacción se adiciona sobre el nitrógeno y forma como subproducto el LiO<sub>2</sub>, el espiro intermediario se hidroliza formando el carbinol y el grupo nitro se reduce completamente a amino, finalmente en medio ácido el carbinol es protonado desprendiéndose una molécula de H<sub>2</sub>O formandose un carbocatión terciario que finalmente se cicla intramolecularmente obteniendo el compuesto espiro de interés. Este mecanismo de reacción se propone según los estudios reportados por Buck (Buck (1969)).

**Figura 23.** Ampliación del espectro RMN bidimensional HSQC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno



**Esquema 28.** Mecanismo de reacción propuesto para la formación del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno



## 5. CONCLUSIONES

Se sintetizó, purificó y caracterizó los 4,4'-dimetilbifenilos sustituidos en la posición dos e igualmente la 2,7-diyodo-9-fluorenona siguiendo los reportes en la literatura. En algunos casos se aplicaron modificaciones tanto en los solventes utilizados como en las condiciones de reacción.

Se sintetizó el 2,7-dibromo-2',7'-dimetil-9,9'-espirobifluoreno mediante la formación del reactivo de Grignard controlando la reacción mediante HPLC; sin embargo la reacción reportó un bajo rendimiento.

Se sintetizó, purificó y caracterizó el 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno en la reacción del derivado litiado del 4,4'-dimetil-2-yodo bifenilo y la 2,7-dinitro-9-fluorenona.

## 6. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos en el proyecto de investigación, se presentaron en el XVII Congreso Colombiano de Química en la ciudad de Bucaramanga los días 25-27 de octubre de 2017 en modalidad póster titulado “Síntesis y caracterización de compuestos fotoactivos derivados de espirobifluoreno”.

**Figura 24.** Certificado de la participación como ponente en el XVII Congreso Colombiano de Química



## BIBLIOGRAFÍA

- ALBINSSON, B.; ENG, M.; PETTERSSON, K. *et al.*, Electron and energy transfer in donor-acceptor systems with conjugated molecular bridges. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2007), 9, 5847–5864
- ALBINSSON, B. y MÅRTENSSON, J., Long-range electron and excitation energy transfer in donor-bridge-acceptor systems. En: *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* (2008), 9, 138 – 155
- BAGNICH, S. A., White luminescence of a system based on poly(9,9-di(ethylhexyl)fluorene) activated by fluorescent dyes. En: *J. Appl. Spectrosc.* (2007), 74, 38–43
- BUCK, P., Reactions of aromatic nitro compounds with bases. En: *Angew. Chem. Int. Ed.* (1969), 8, 120–131
- BULOVIĆ, V.; SHOUSTIKOV, A.; BALDO, M. *et al.*, Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. En: *Chem. Phys. Lett.* (1998), 287, 455–460
- BUSCH, M. y SCHMIDT, W., Über die katalytische hydrierung organischer halogenverbindungen. En: *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (1929), 62, 2612–2620
- CHA, J.-R.; LEE, C.-W. y GONG, M.-S., New spiro[benzotetraphene-fluorene] derivatives: Synthesis and application in sky-blue fluorescent host materials. En: *J. Fluoresc.* (2014), 24, 1215–1224
- CHALKE, R. M. y PATIL, V. R., Novel methoxy spirobifluorene and alkyl substituted diphenylacene based organic blue light emitting polymers for application in organic electronics. En: *Polymer* (2017), 123, 355–365

- CHAMORRO CORAL, W. A. y URREGO RIVEROS, S., Celdas solares orgánicas, una perspectiva hacia el futuro. En: *Elementos* (2012), 2, 140–149
- CHANG, Y.-L., *Efficient Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)* (2015)
- CHEN, P.-K.; ROSANA, M. R.; DUDLEY, G. B. *et al.*, Parameters affecting the microwave specific acceleration of a chemical reaction. En: *J. Org. Chem* (2014), 79, 7425–7436
- CHEN, Z.; BOUFFARD, J.; KOOI, S. E. *et al.*, Highly emissive ipitycene fluorene conjugated copolymers: Synthesis and photophysical properties. En: *Macromolecules* (2008), 41, 6672–6676
- CHERNYAD'EV, A. Y.; PLACHEV, Y. A. y TSIVADZE, A. Y., Luminescence properties of fluorene substituted porphyrinates of magnesium(ii) and aluminum(iii). En: *High Energ. Chem.* (2010), 44, 149–152
- CHO, N.; ZHOU, G.; KAMADA, K. *et al.*, The impact of charge defects and resonance enhancement on the two photon absorption activity of spirofluorene and ladder type pentaphenylene derivatives. En: *J. Mater. Chem.* (2012), 22, 185–191
- CLARKSON, R. G. y GOMBERG, M., Spirans with four aromatic radicals on the spiro carbon atom1. En: *J. Am. Chem. Soc* (1930), 52, 2881–2891
- ELSOM, L. F.; MCKILLOP, A. y TAYLOR, E. C., 4,4'-dimethyl-1,1'-biphenyl. En: *Organic Syntheses* (1976), 55, 48
- FRAZER, A.; MORALES, A. R.; WOODWARD, A. *et al.*, Luminescent fluorene based bis pyrazolyl aniline lignd for aluminium detection. En: *J Fluoresc* (2014), 24, 239–250
- FREEMAN, D. M. E.; MUSSER, A. J.; FROST, J. M. *et al.*, Synthesis and exciton dynamics of donor-orthogonal acceptor conjugated polymers: Reducing the singlet-triplet energy gap. En: *J. Am. Chem. Soc* (2017), 139, 11073–11080

- GARCÍA SÁNCHEZ, F.; ALGARRA, M.; LOVILLO, J. *et al.*, Photophysical behaviour of 2-(dimethylamino)-fluorene in organised assemblies. En: *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* (2010), 66, 307–314
- GERAMITA, K.; TAO, Y.; SEGALMAN, R. A. *et al.*, Synthesis and characterization of fluorinated heterofluorene containing donor acceptor systems. En: *J. Org. Chem* (2010), 75, 1871–1887
- GUZELTURK, B. y DEMIR, H. V., Organic inorganic composites of semiconductor nanocrystals for efficient excitonics. En: *J. Phys. Chem. Lett.* (2015), 6, 2206–2215
- HASSAN, J.; SÉVIGNON, M.; GOZZI, C. *et al.*, Aryl-aryl bond formation one century after the discovery of the ullmann reaction. En: *Chemical Reviews* (2002)
- HOPPE, H. y SARICIFTCI, N., Organic solar cells: An overview. En: *J. Mater. Res.* (2004), 19, 1924–1945, doi:10.1557/JMR.2004.0252
- JEON, S. O.; YOON, K. S. y LEE, J. Y. L., Pyridine substituted spirofluorene derivative as an electron transport material for high efficiency in blue organic light emitting diodes. En: *Thin Solid Films* (2010), 519, 890 – 893
- KAMINO, B. A.; MILLS, B.; REALI, C. *et al.*, Liquid triarylamine: The scope and limitations of piers rubinsztajn conditions for obtaining triarylamine siloxane hybrid materials. En: *J. Org. Chem* (2012), 77, 1663–1674
- KOTHA, S. y ALI, R., Diversity oriented approach to linearly fused spirocycles via strategic utilization of a [2+2+2] cycloaddition and the diels alder reaction. En: *Tetrahedron* (2015), 71, 1597 – 1603
- KOWADA, T. y OHE, K., Synthesis and characterization of highly fluorescent and thermally stable conjugates involving spiro fluorene-9, 4'-4h indeno 1, 2-b furan. En: *Bull. Korean Chem. Soc* (2010), 31, 577

- KOWADA, T.; YAMAGUCHI, S. y OHE, K., Highly fluorescent bodipy dyes modulated with spirofluorene moieties. En: *Org. Lett.* (2010), 12, 296–299
- KUCHERAK, O. A.; DIDIER, P.; MÉLY, Y. *et al.*, Fluorene analogues of prodan with superior fluorescence brightness and solvatochromism. En: *J. Phys. Chem. Lett.* (2010), 1, 616–620
- KUMAR, D.; JUSTIN THOMAS, K. R.; LEE, C.-P. *et al.*, Organic dyes containing fluorene decorated with imidazole units for dye sensitized solar cells. En: *J. Org. Chem* (2014), 79, 3159–3172
- LAKOWICZ, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd edition edición, Spinger US (2006)
- LI, Y.; WANG, Z.; LI, X. *et al.*, Highly efficient spiro fluorene-9,9-thioxanthene core derived blue emitters and fluorescent phosphorescent hybrid white organic light emitting diodes. En: *Chem. Mater.* (2015), 27, 1100–1109
- LIANG, H.; WANG, X.; ZHANG, X. *et al.*, Efficient tuning of electroluminescence from sky blue to deep blue by changing the constitution of spirobenzofluorene derivatives. En: *Dyes Pigm* (2014), 108, 57 – 63
- LIU, L.; YANG, B.; ZHANG, H. *et al.*, Role of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) in the degradation and optical properties of fluorene based compounds. En: *J. Phys. Chem. C.* (2008), 112, 10273–10278
- LUO, L.; CHOI, S. H. y FRISBIE, C. D., Probing hopping conduction in conjugated molecular wires connected to metal electrodes. En: *Chem. Mater.* (2011), 23, 631–645
- MARCUS, R. A., Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. En: *Rev. Mod. Phys.* (1993), 65, 599

- MARZARI, G.; DURANTINI, J.; MINUDRI, D. *et al.*, Fluorous molecules for dye sensitized solar cells: Synthesis and characterization of fluorene-bridged donor/acceptor dyes with bulky perfluoroalkoxy substituents. En: *J. Phys. Chem. C* (2012), 116, 21190–21200
- MERLET, S.; BIRAU, M. y WANG, Z. Y., Synthesis and characterization of highly fluorescent indenofluorenes. En: *Org. Lett.* (2002), 4, 2157–2159
- MONASTYRSKII, L. S.; BOYKO, Y. V.; SOKOLOVSKII, B. S. *et al.*, Electronic structure of silicon nanowires matrix from ab initio calculations. En: *Nanoscale Res. Lett.* (2016), 11, 1–4
- NOLL, R., Laser-induced breakdown spectroscopy. Springer (2012)
- OMER, K. M.; KU, S.-Y.; WONG, K.-T. *et al.*, Green electrogenerated chemiluminescence of highly fluorescent benzothiadiazole and fluorene derivatives. En: *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131, 10733–10741
- OSKEN, I.; GUNDOGAN, A. S.; TEKIN, E. *et al.*, Fluorene-dithienothiophene-s,s-dioxide copolymers. fine-tuning for oled applications. En: *Macromolecules* (2013), 46, 9202–9210
- PAGLIARO, M.; PALMISANO, G. y CIRMINNA, R., Organic Thin Film Solar Cells, pp. 85–106. Wiley (2008)
- PALAI, A. K.; KUMAR, A.; MISHRA, S. P. *et al.*, Fluorene based conjugated poly(arylene ethynylene)s containing heteroaromatic bicycles: preparation and electro-optical properties. En: *J. Mater. Sci.* (2014), 49, 7408–7417
- PEREPICHKA, D.; PEREPICHKA, I. F.; MENG, H. *et al.*, Light-emitting polymers. En: *Optical Science and Engineering*, pp. –, CRC Press (2006)
- PUDZICH, R.; FUHRMANN-LIEKER, T. y SALBECK, J., Spiro Compounds for Organic

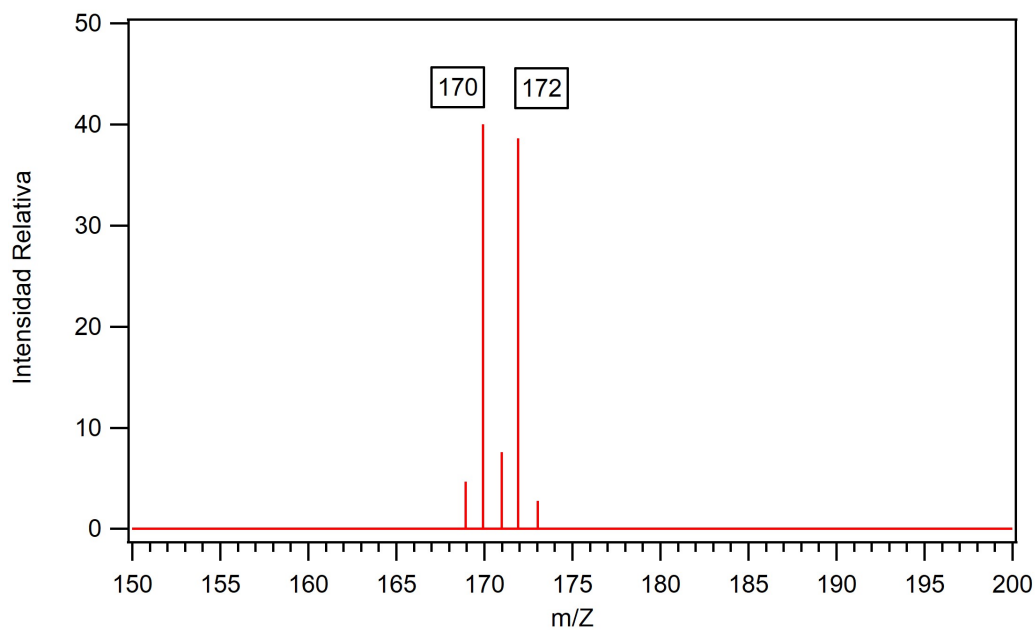
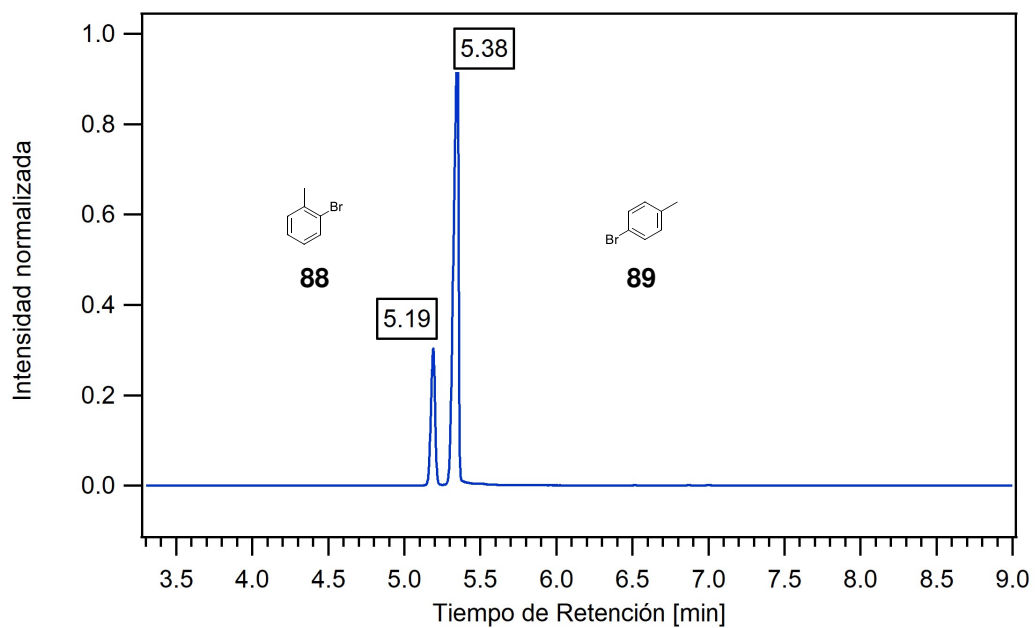
- Electroluminescence and Related Applications, pp. 83–142. Springer Berlin Heidelberg (2006)
- SARKAR, S.; MAITI, S.; BERA, K. *et al.*, Highly efficient synthesis of polysubstituted fluorene via iron catalyzed intramolecular friedel crafts alkylation of biaryl alcohols. En: *Tetrahedron Lett.* (2012), 53, 5544–5547
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. y NIEMAN, T., Principio de análisis químicos. 5th edición edición, Mc Graw Hill (2001)
- SOUTO, M.; MORALES, D. C.; GUASCH, J. *et al.*, Intramolecular electron transfer and charge delocalization in bistable donor-acceptor systems based on perchlorotriphenylmethyl radicals linked to ferrocene and tetrathiafulvalene units. En: *Phys. Org. Chem.* (2014), 27, 465–469
- SUN, S.-S., Photoelectric processes of organic vs. inorganic semiconductors. En: Abstracts of Papers of the American Chemical Society, volumen 233 (2007)
- TAKAMIZU, K.; INAGAKI, A. y NOMURA, K., Precise synthesis of polyfluorene vinylenes capped with chromophores: Efficient fluorescent polymers modified by conjugation length and end groups. En: *ACS Macro Lett.* (2013), 2, 980–984
- TANG, C. W. y VANSLYKEI, S. A., Organic electroluminescent diodes. En: *Appl. Phys. Lett.* (1987), 51, 913–915
- TANG, W.; KE, L.; TAN, L. *et al.*, Conjugated copolymers based on fluorene thieno[3,2 b]thiophene for light emitting diodes and photovoltaic cells. En: *Macromolecules* (2007), 40, 6164–6171
- THIVIERGE, C.; LOUDET, A. y BURGESS, K., Brilliant bodipy fluorene copolymers with dispersed absorption and emission maxima. En: *Macromolecules* (2011), 44, 4012–4015

- UOYAMA, H.; GOSHII, K.; SHIZU, K. *et al.*, Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. En: *Nature* (2012), 492, 234–238
- WANG, C.; CHEN, W.; CHEN, Y. *et al.*, Synthesis and properties of new fluorene based polyimides containing trifluoromethyl and isopropyl substituents. En: *Mater. Chem. Phys.* (2014), 144, 553–559
- WEI, Y.; SAMORI, S.; TOJO, S. *et al.*, Emission mechanism of doubly ortho-linked quinoxaline/diphenylfluorene or cis-stilbene/fluorene hybrid compounds based on the transient absorption and emission measurements during pulse radiolysis. En: *J. Am. Chem. Soc.* (2009), 131, 6698–6707
- WU, C.-L.; CHEN, C.-T. y CHEN, C.-T., Synthesis and characterization of heteroatom-bridged bis-spirobifluorenes for the application of organic light-emitting diodes. En: *Org. Lett.* (2014), 16, 2114–2117
- XIAO, H.; YIN, H.; WANG, L. *et al.*, Synthesis and optoelectronic properties of a series of novel spirobifluorene derivatives starting from the readily available reagent 4,4-bisalkylated biphenyl. En: *Org. Electron.* (2012), 13, 1553–1564
- XIAO, J.-H.; LIU, F.; CHEN, H.-L. *et al.*, Synthesis, characterization and fluorescence quenching of poly(fluorene-alt-enylenevinylene)s. En: *Front. Mater. Sci. China.* (2008), 2, 409–416
- YADAVI, M. y BADIEI, A., Turn off fluorescence chemosensor for iron with bis-2-aminoethyl-2-9-fluorenyl malonamide functionized sba-15. En: *J. Fluoresc.* (2014), 24, 523–531
- YADAVI, M.; BADIEI, A.; ZIARANI, G. *et al.*, Synthesis of novel fluorene functionalised nanoporous silica and its luminescence behaviour in acidic media. En: *Chem. Pap.* (2013), 67, 751–758
- YAM, V., *WOLEDs and Organic Photovoltaics: Recent Advances and Applications.* Springer Science & Business Media (2010)

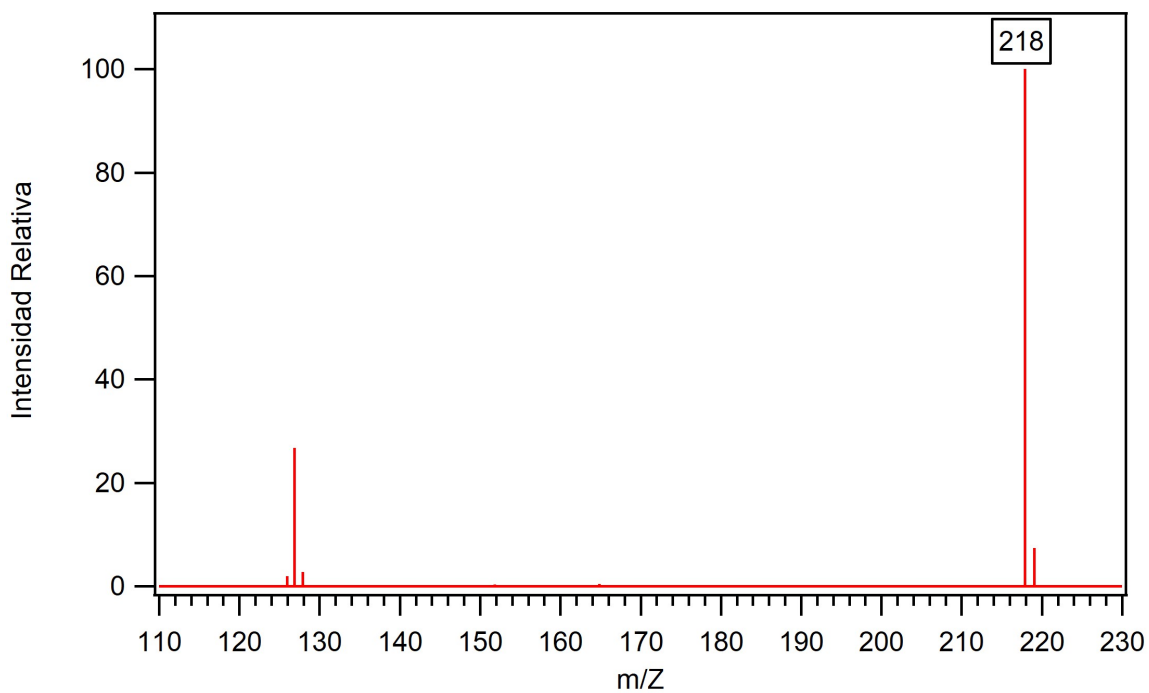
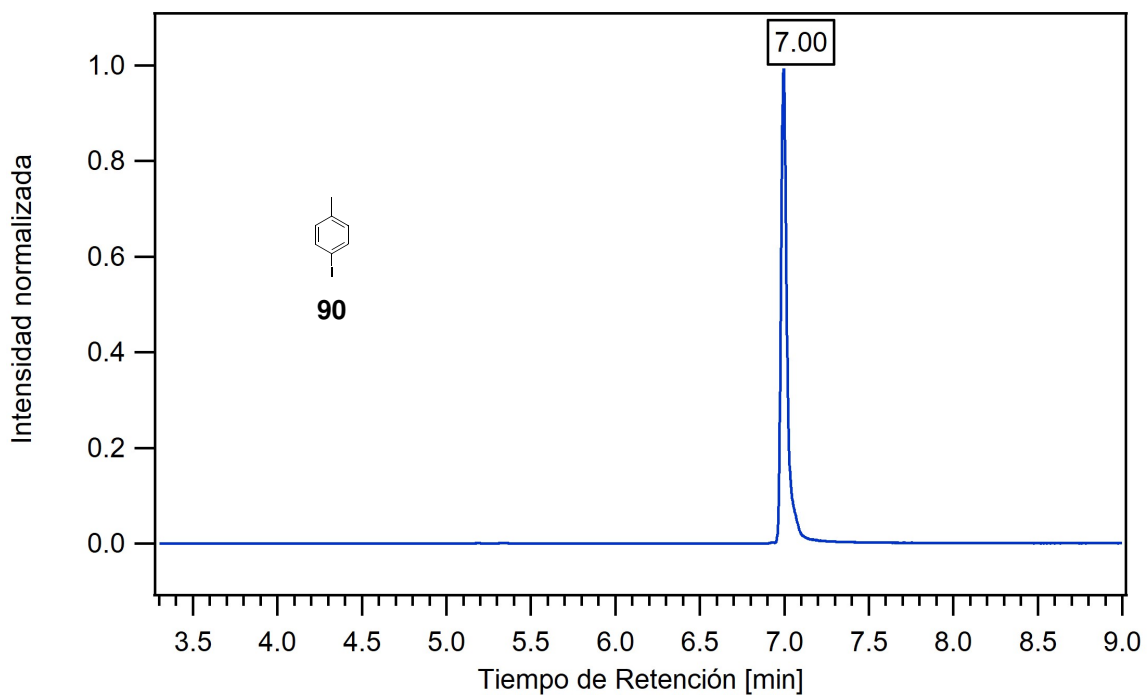
- ZHANG, S.-J.; BU, Q.-Q.; LI, Y.-F. *et al.*, High organosolubility and optical transparency of novel polyimides derived from 2,7-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-spiro (fluorene-9,9'-xantene). En: *Mater. Chem. Phys.* (2011), 128, 392–399
- ZHOU, X.-H.; ZHANG, Y.; XIE, Y.-Q. *et al.*, Effect of fluorenone units on the property of polyfluorene and oligofluorene derivatives: Synthesis, structure properties relationship, and electroluminescence. En: *Macromolecules* (2006), 39, 3830–3840
- ZHU, C.; ZHAO, Y.; WANG, D. *et al.*, Palladium-catalyzed direct arylation and cyclization of o-iodobiaryls to a library of tetraphenylenes. En: *Scientific Reports* (2016)
- ZIEGLER, E.; PEIN, A.; FISCHEREDER, A. *et al.*, Synthesis and characterization of alternating fluorene–thiophene copolymers bearing ethylene glycol side chains. En: *Monatsh. Chem.* (2011), 142, 193–200

## ANEXOS

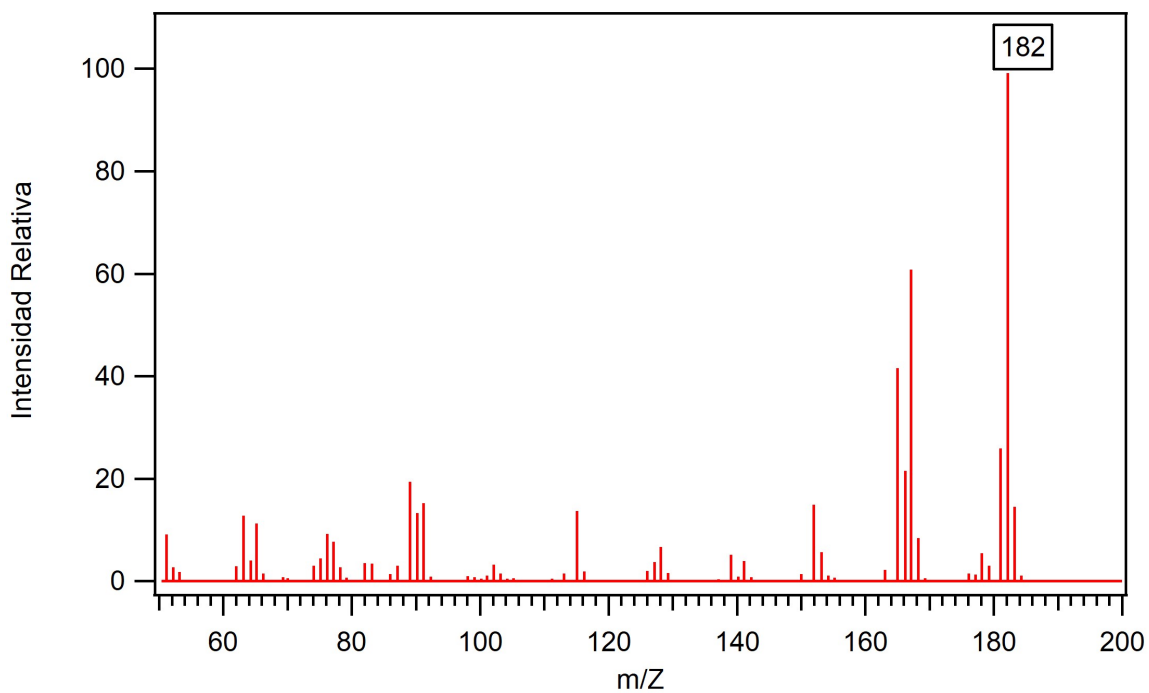
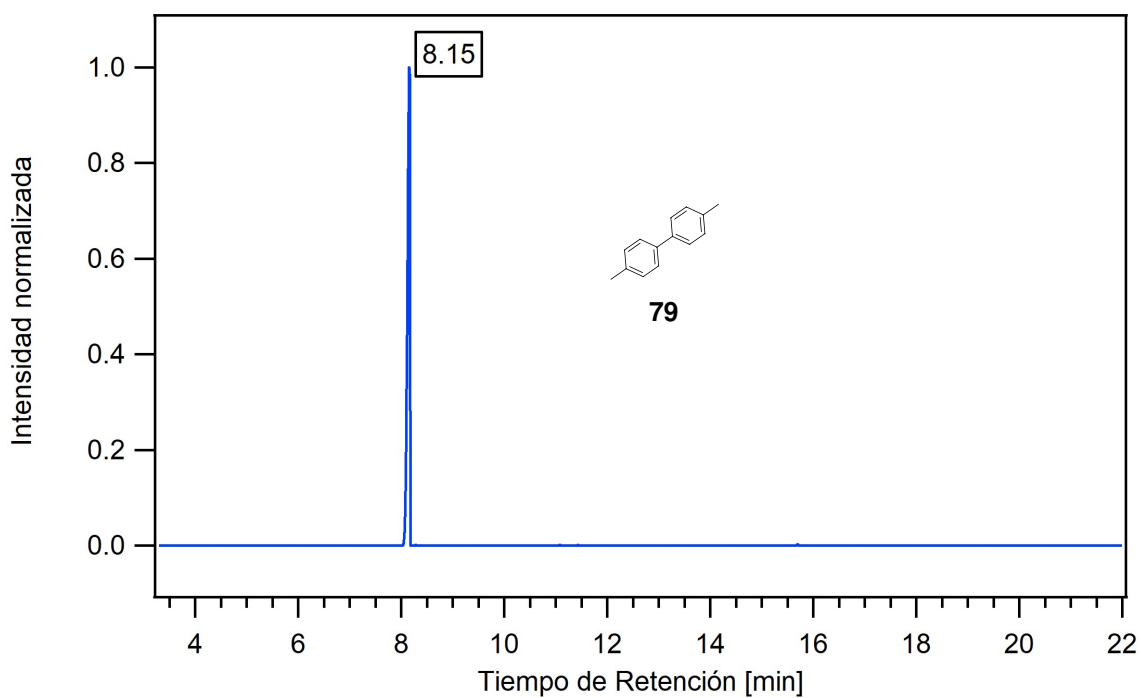
### Anexo 1. Espectro de masas y cromatograma de gases del *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno



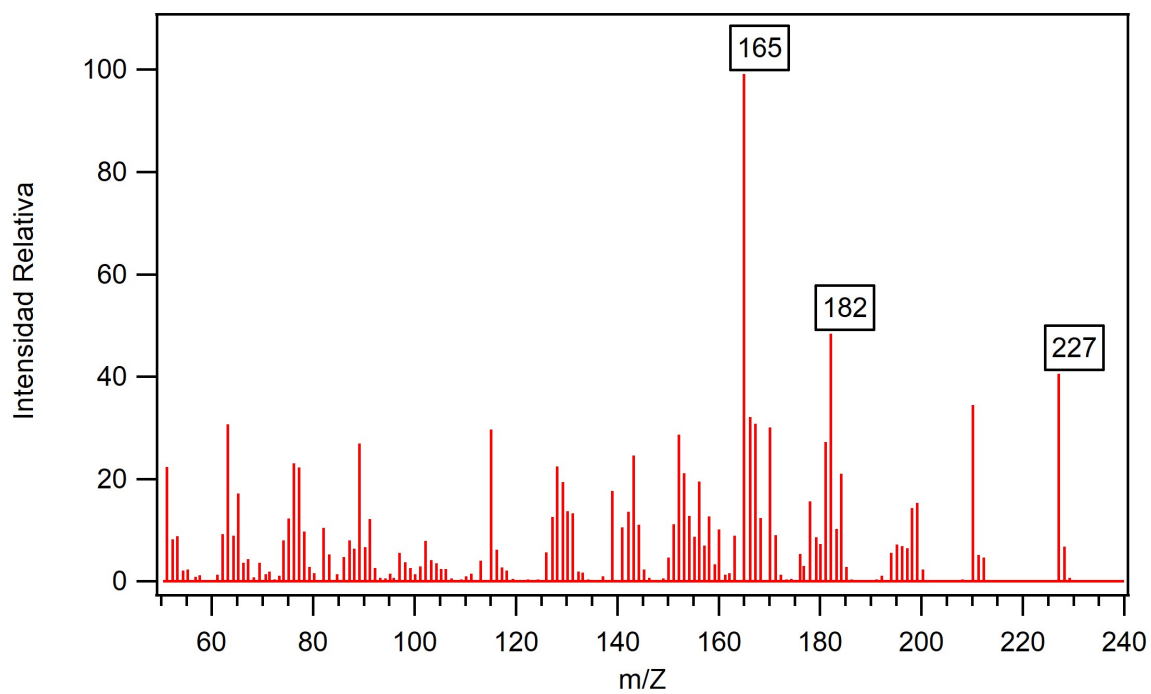
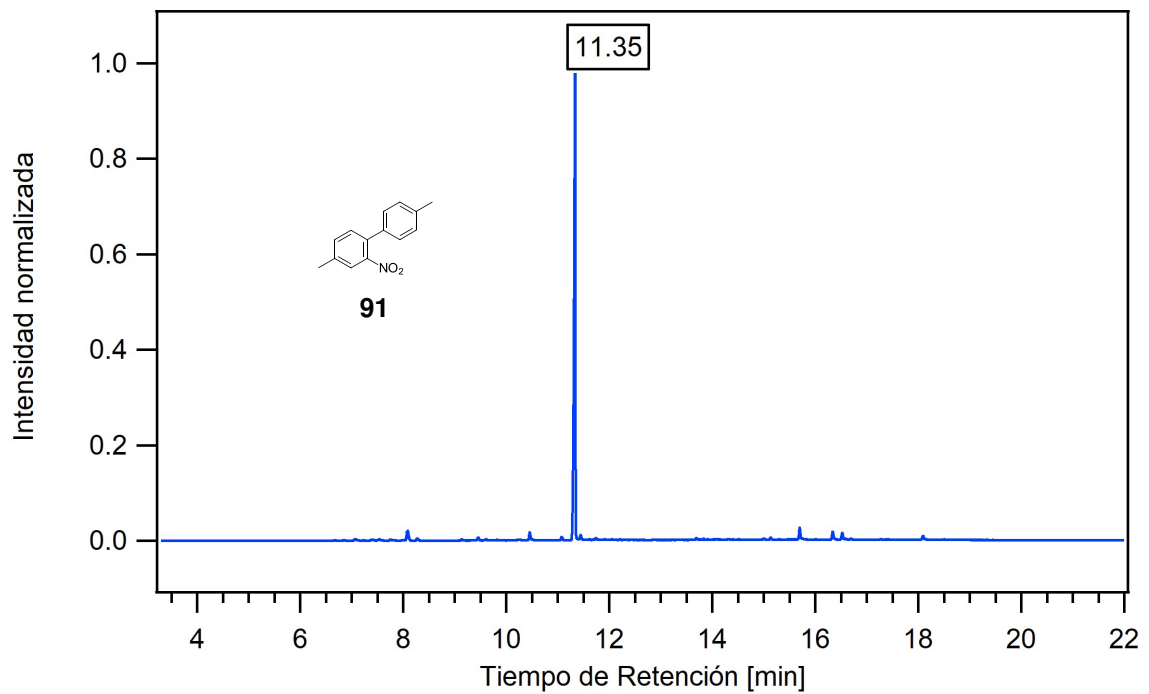
**Anexo 2.** Espectro de masas y cromatograma de gases del *p*-yodotolueno



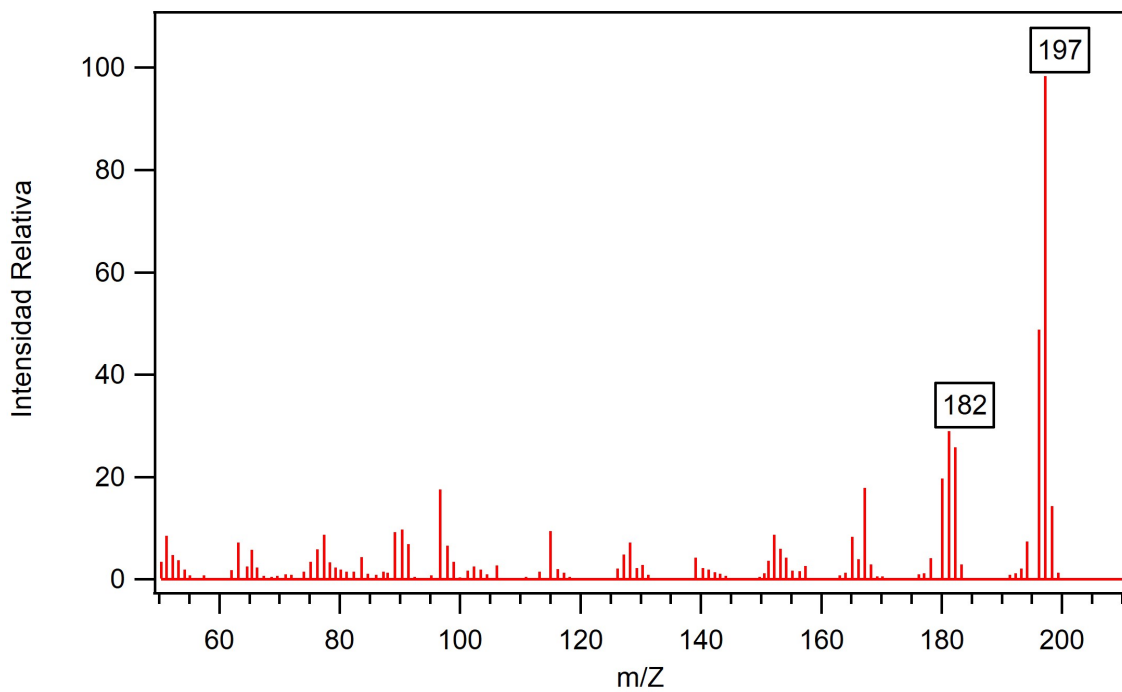
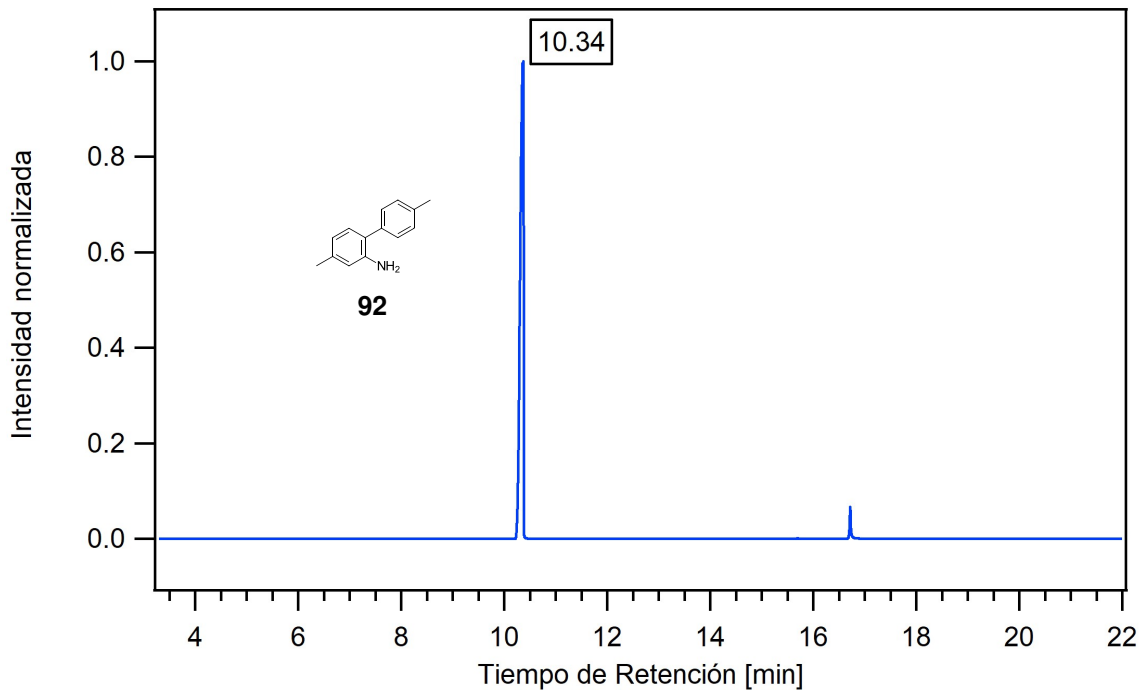
**Anexo 3.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 4,4'-dimetil bifenilo



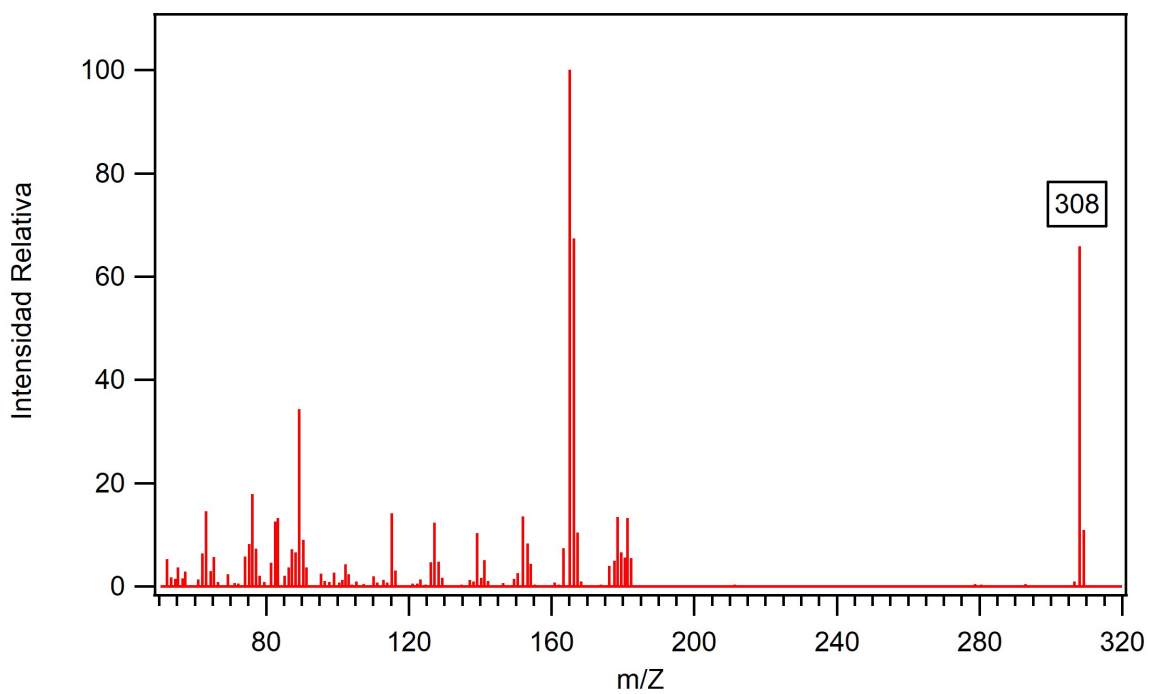
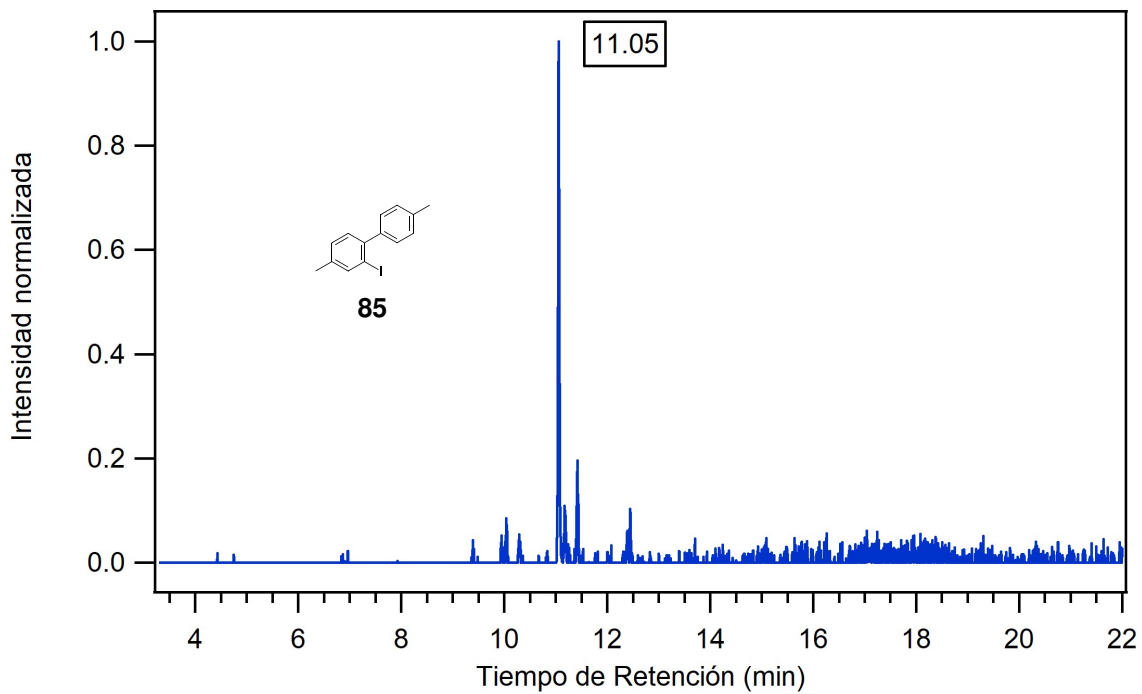
**Anexo 4.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo



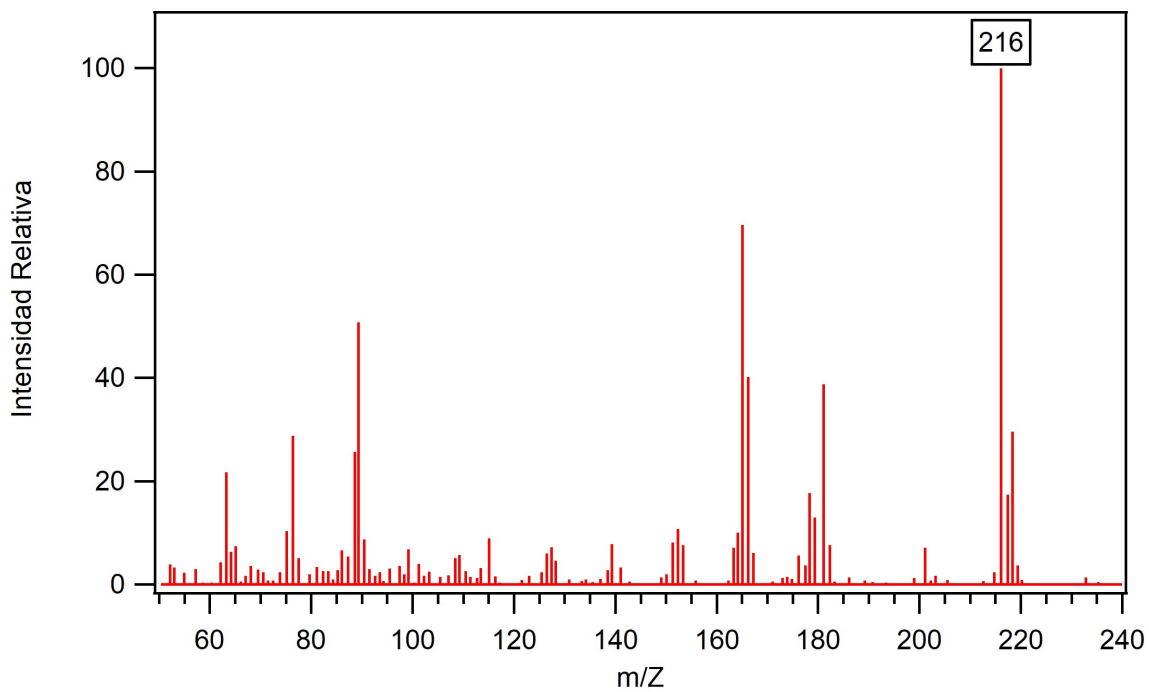
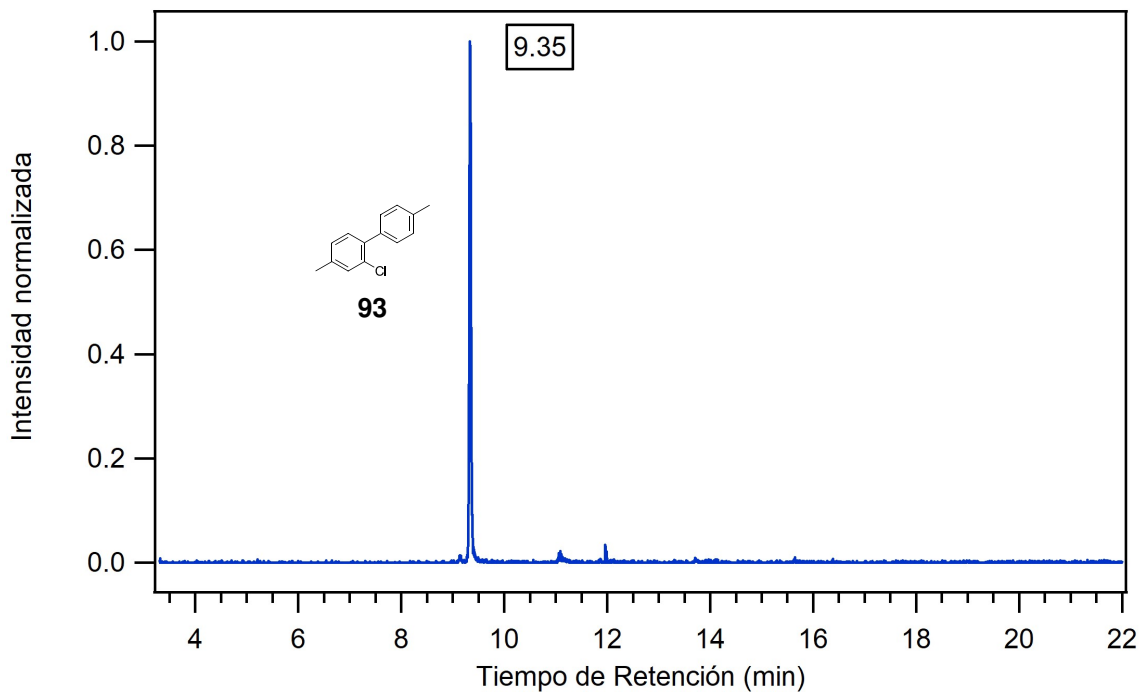
**Anexo 5.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo



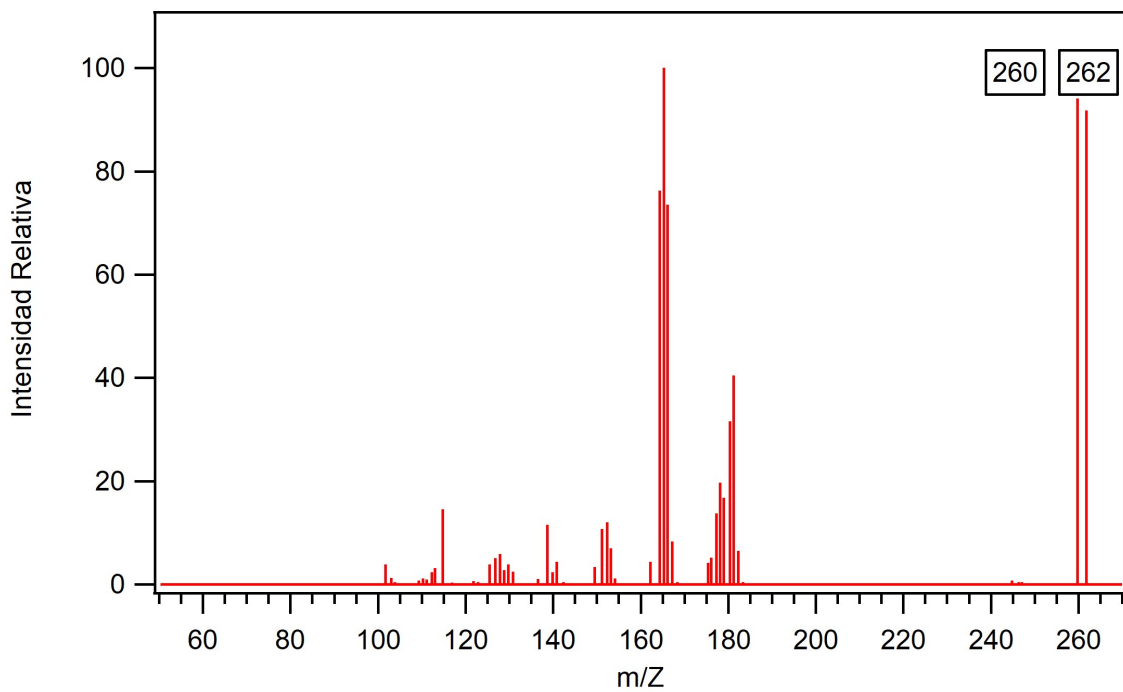
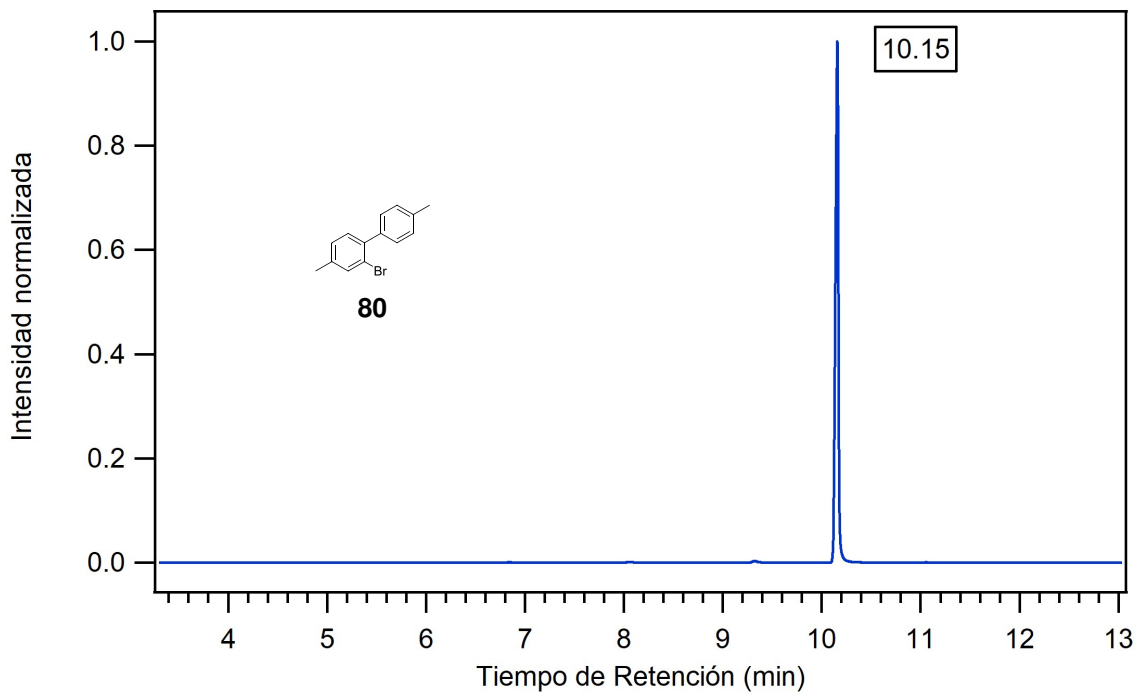
**Anexo 6.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo



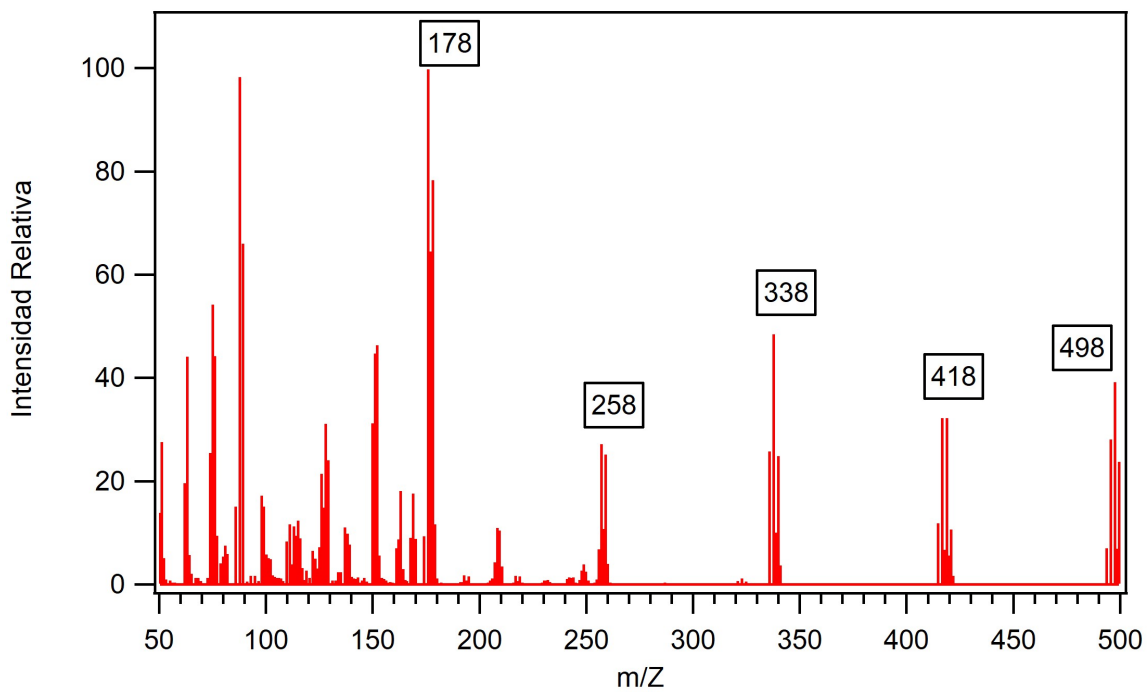
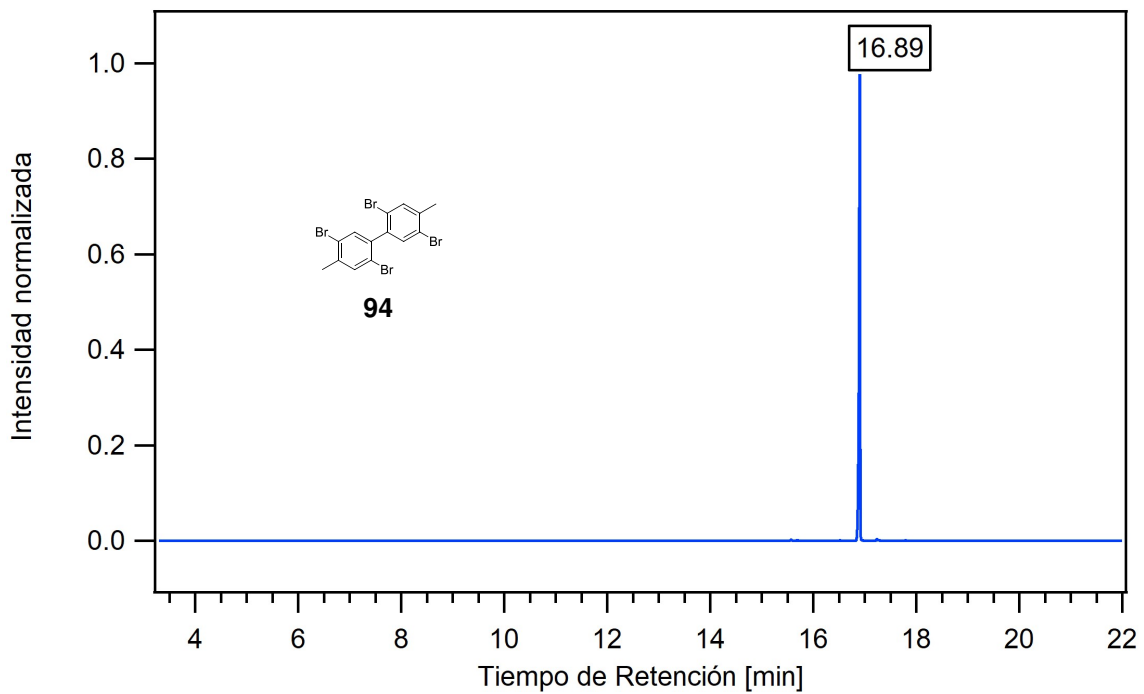
**Anexo 7.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo



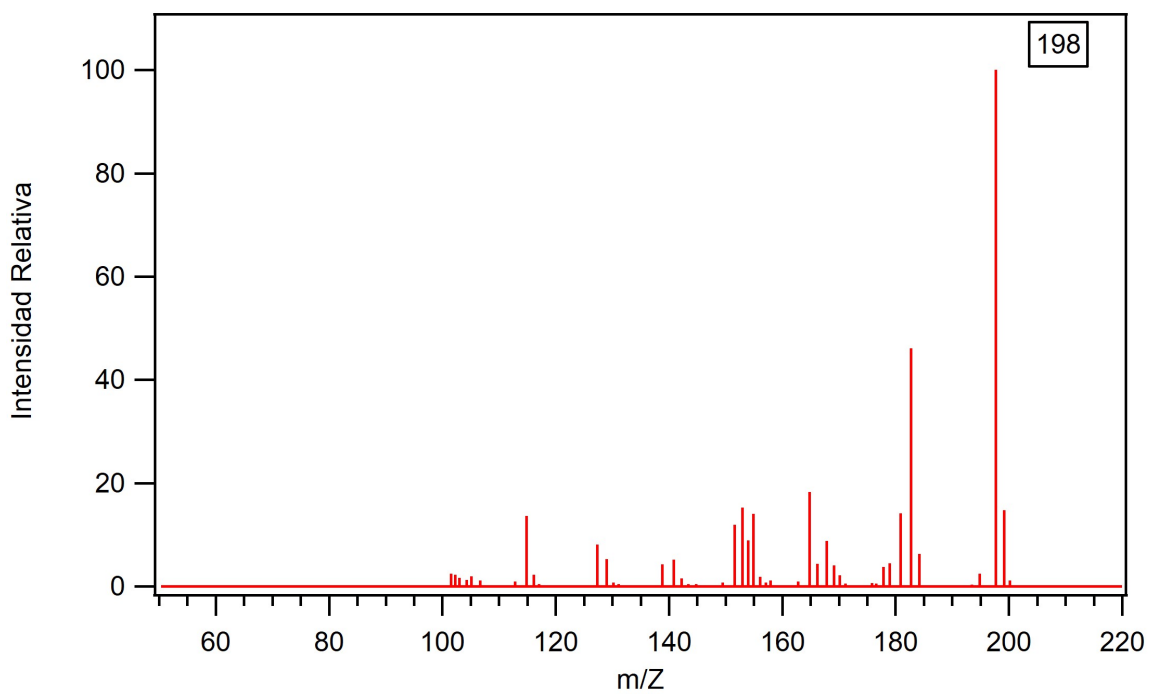
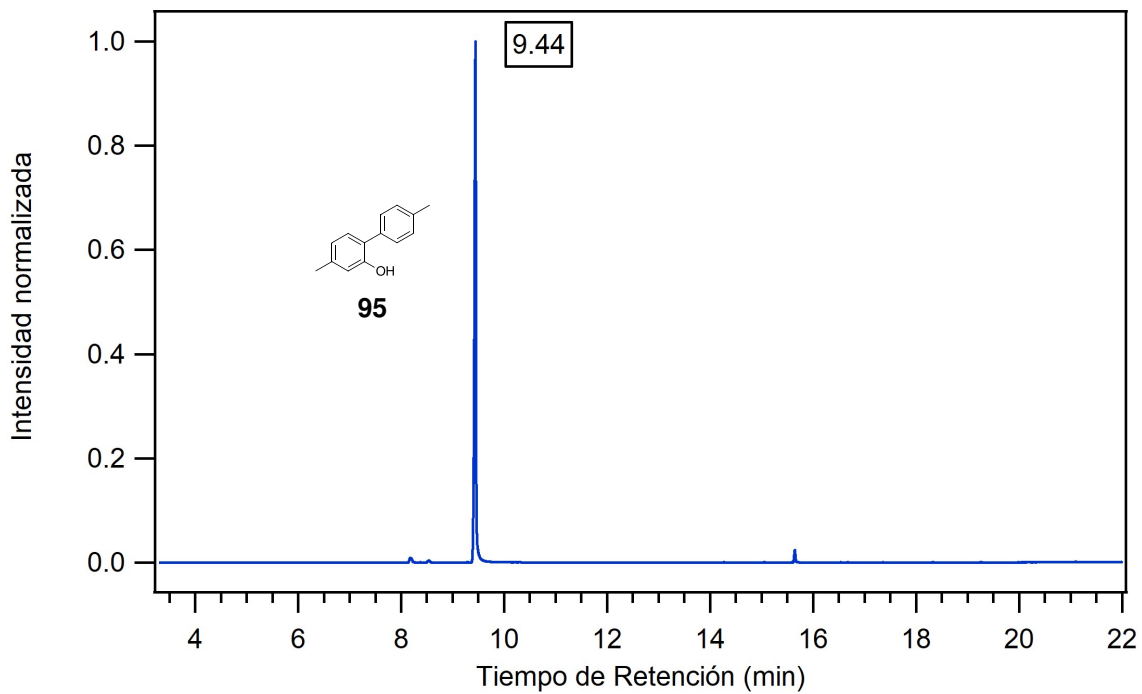
**Anexo 8.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo



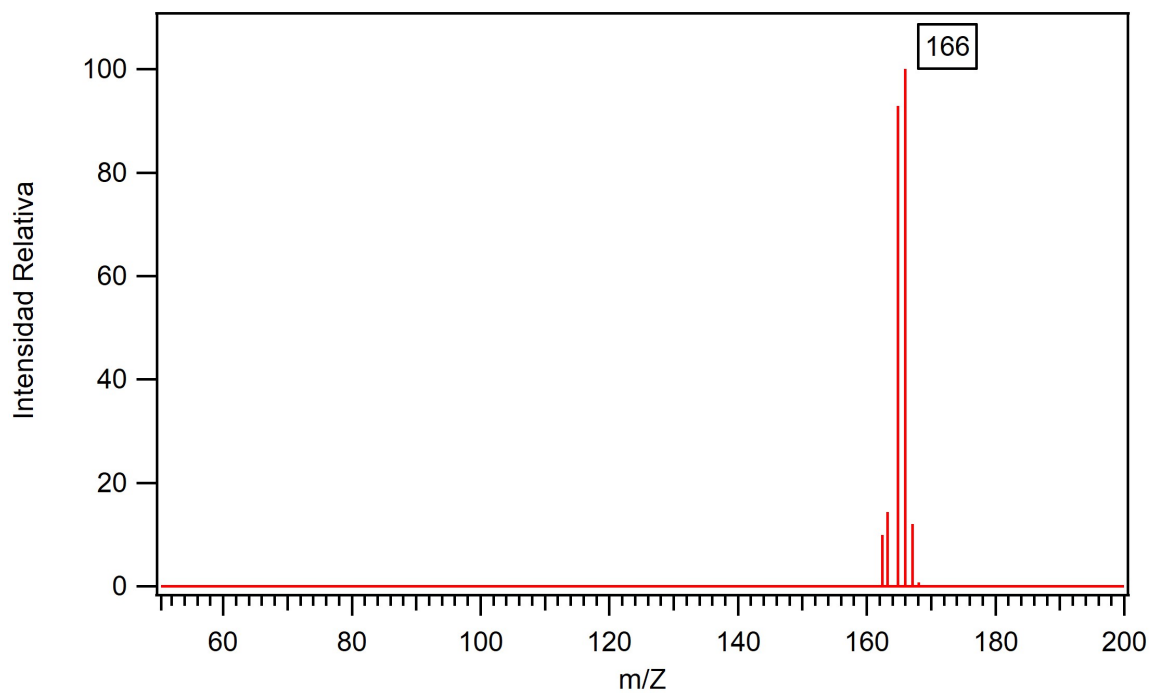
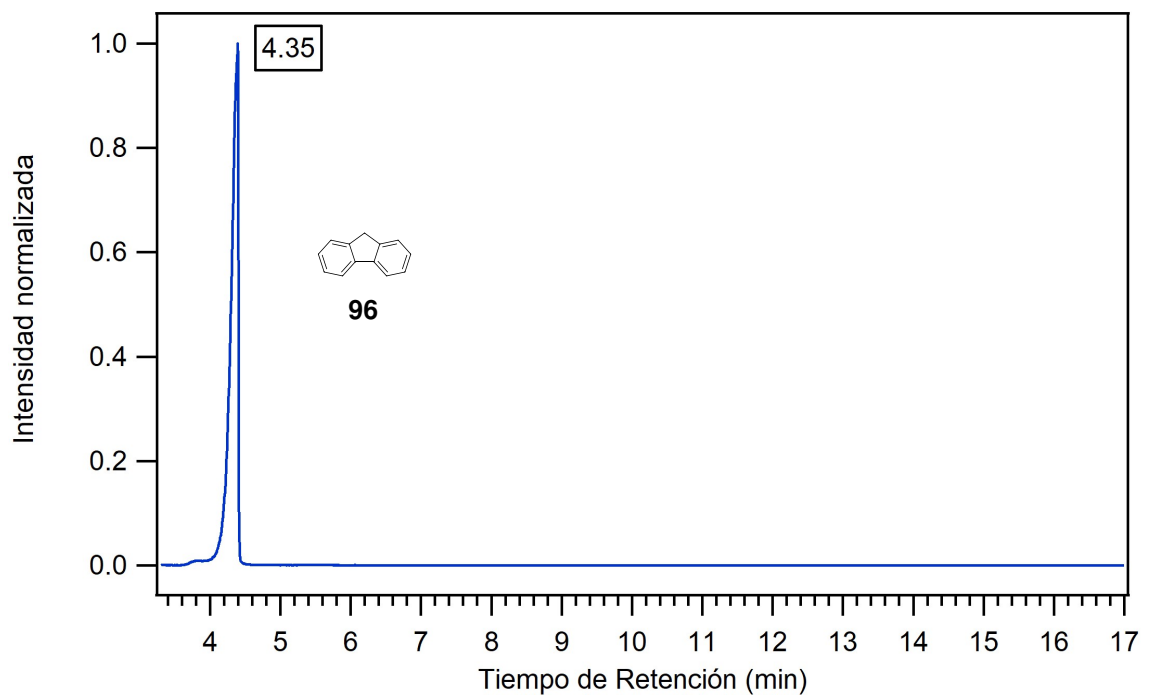
**Anexo 9.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2,5,2',5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo



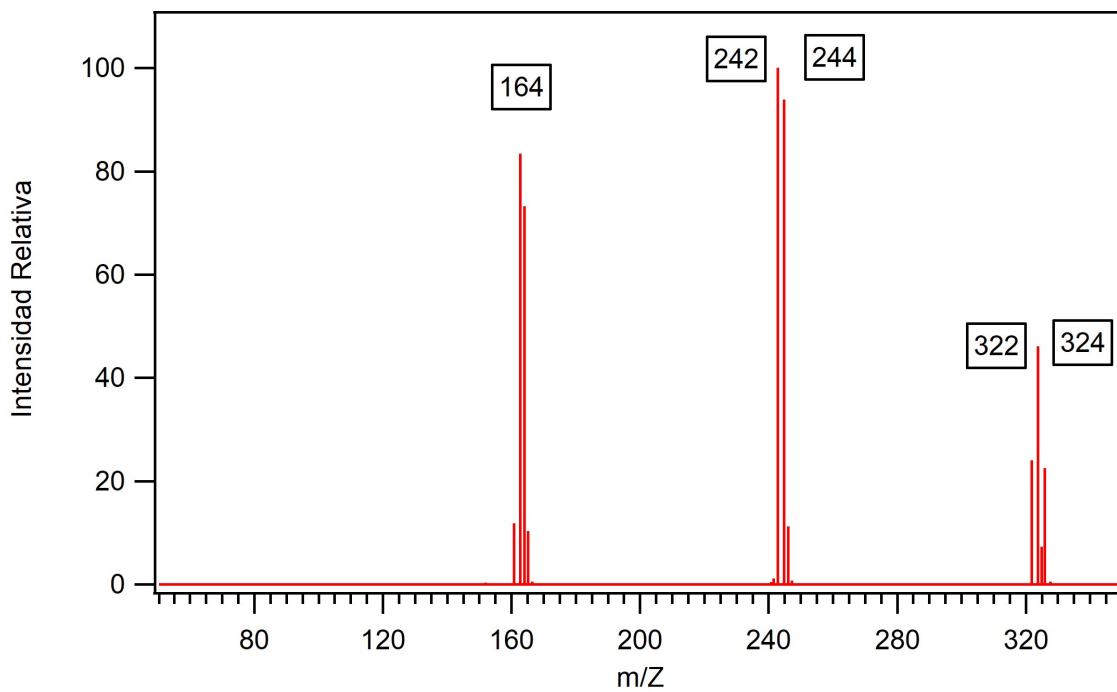
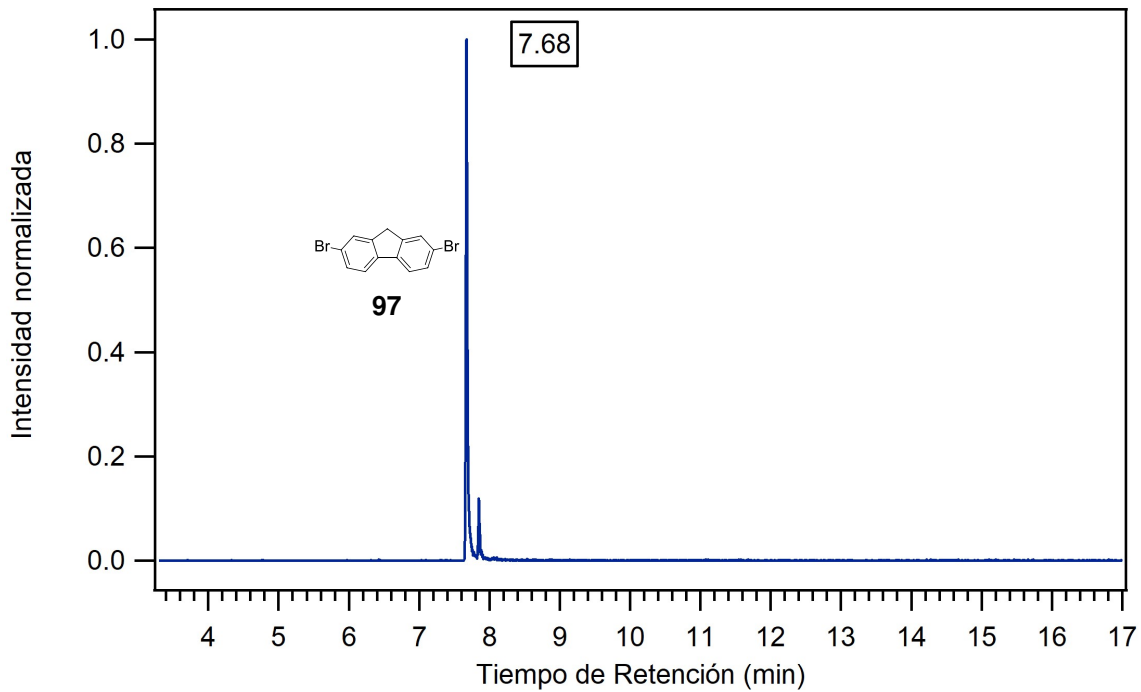
**Anexo 10.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo



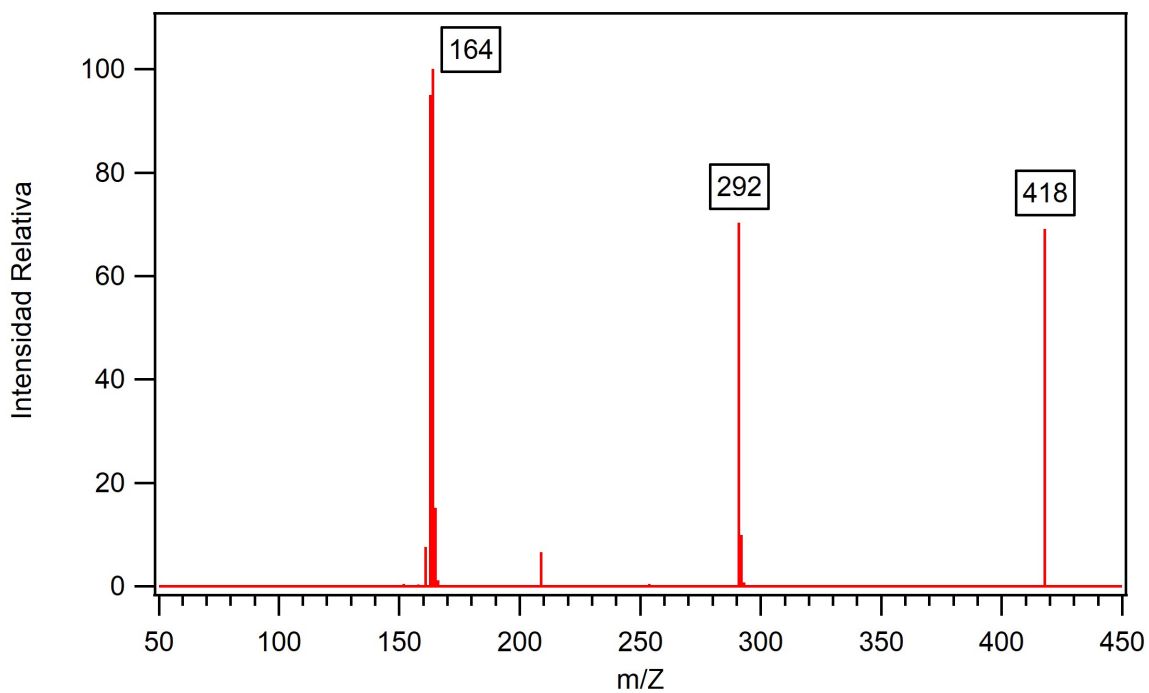
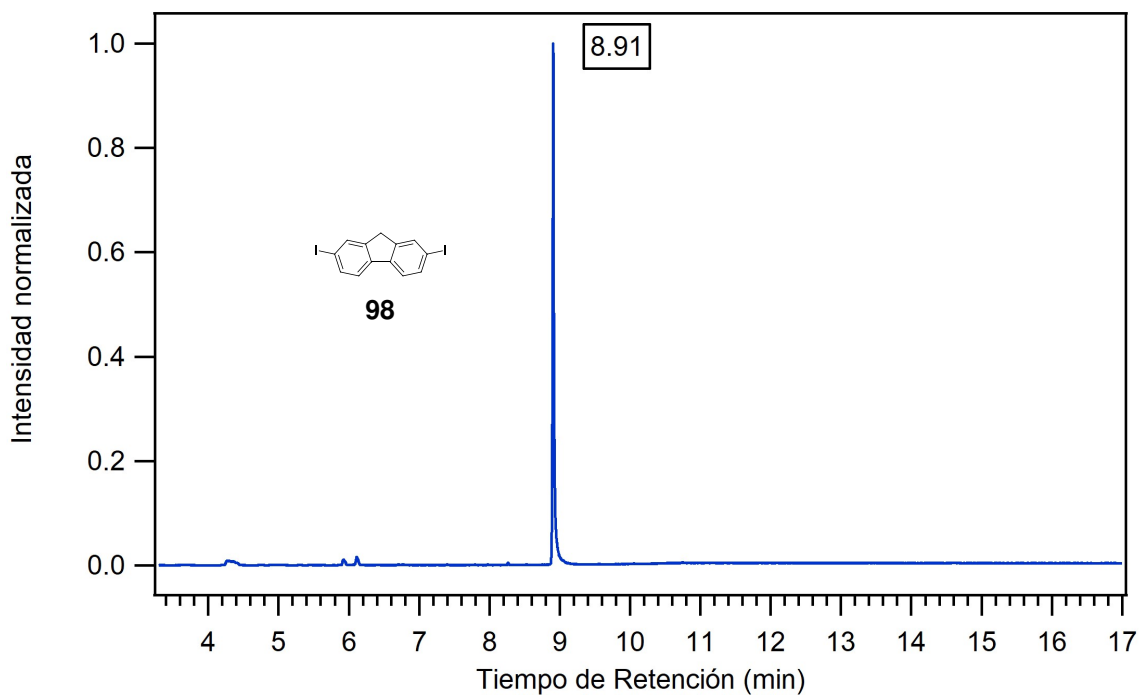
## Anexo 11. Espectro de masas y cromatograma de gases del fluoreno



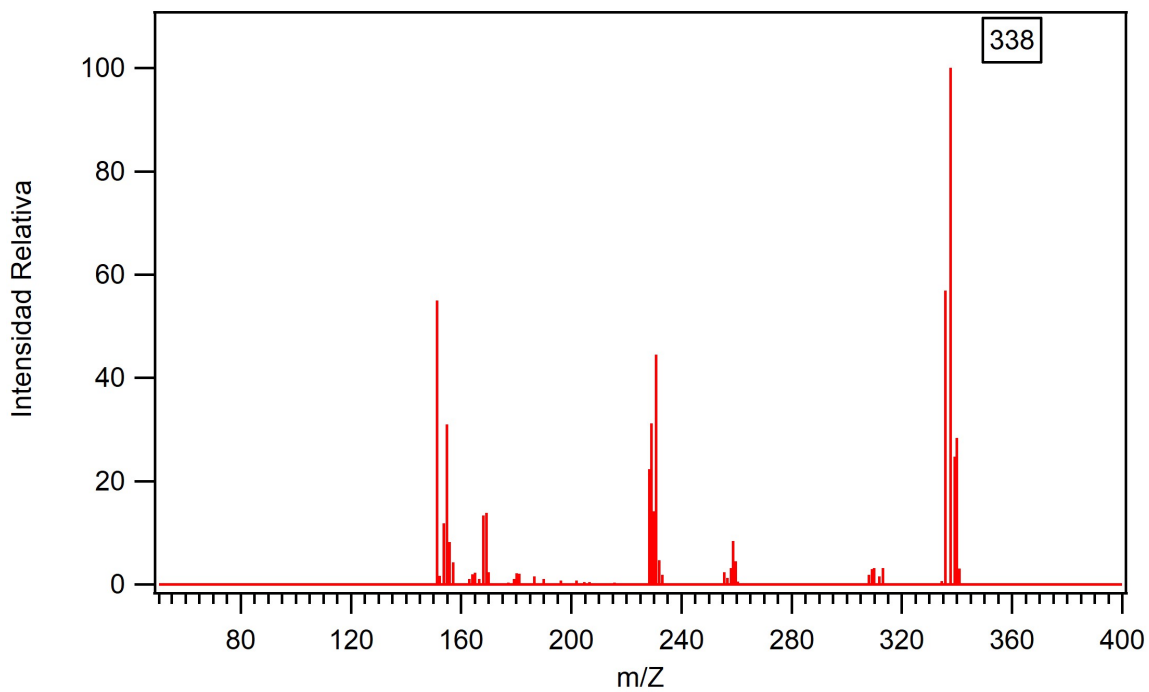
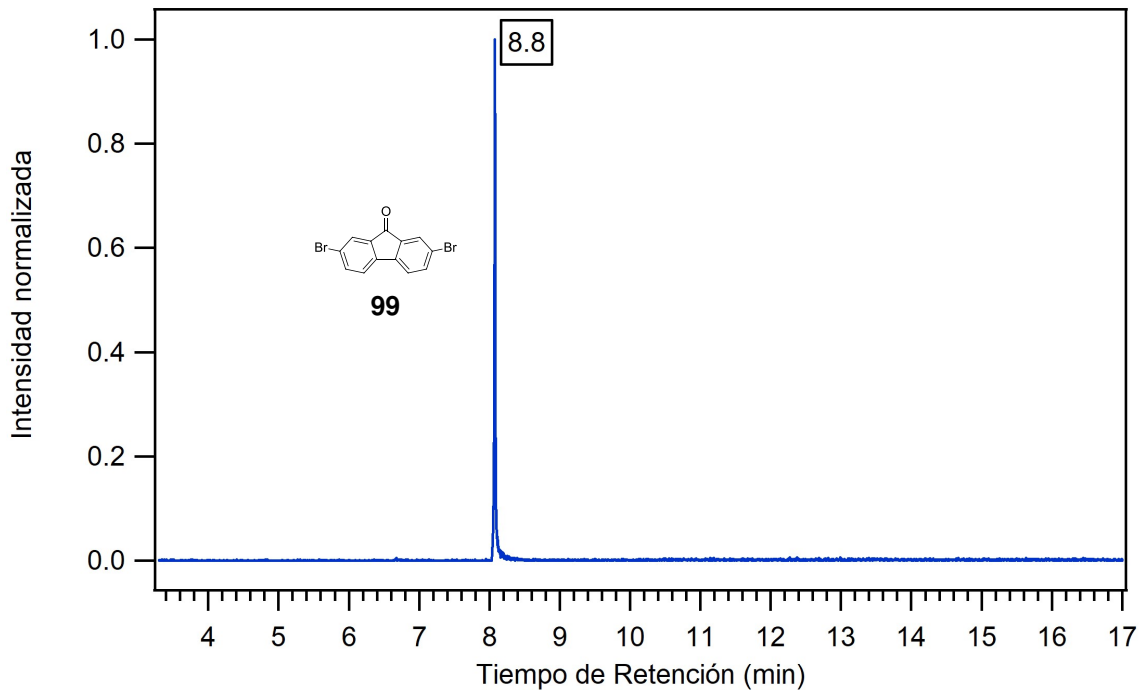
**Anexo 12.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2,7-dibromo-fluoreno



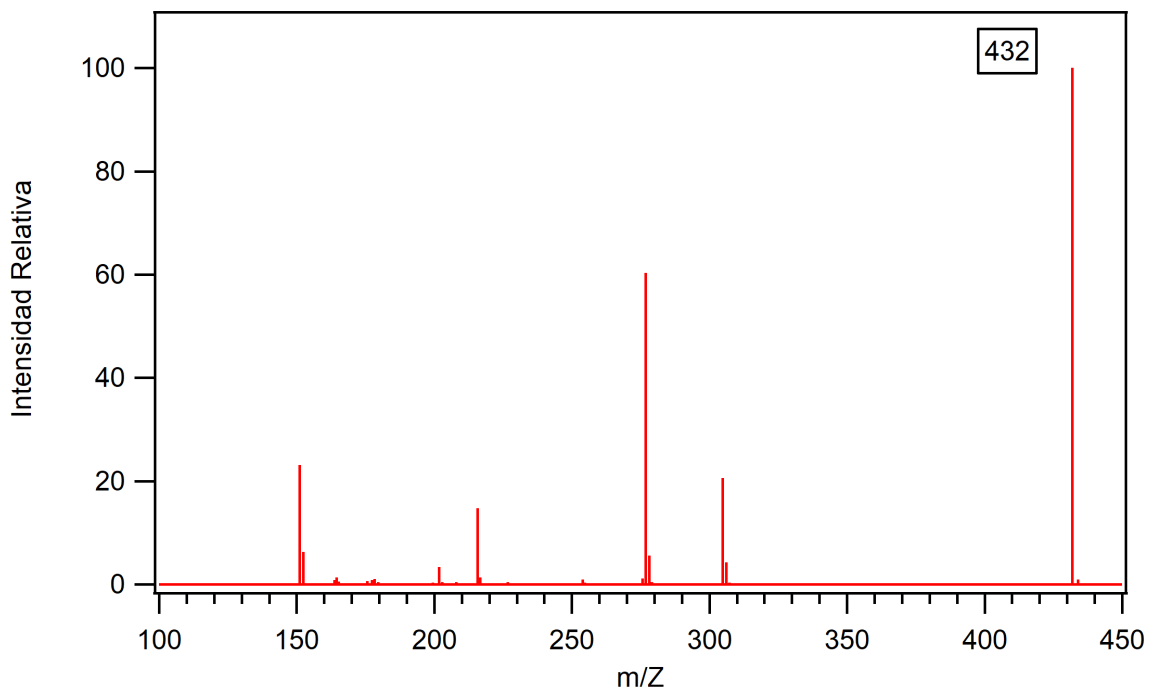
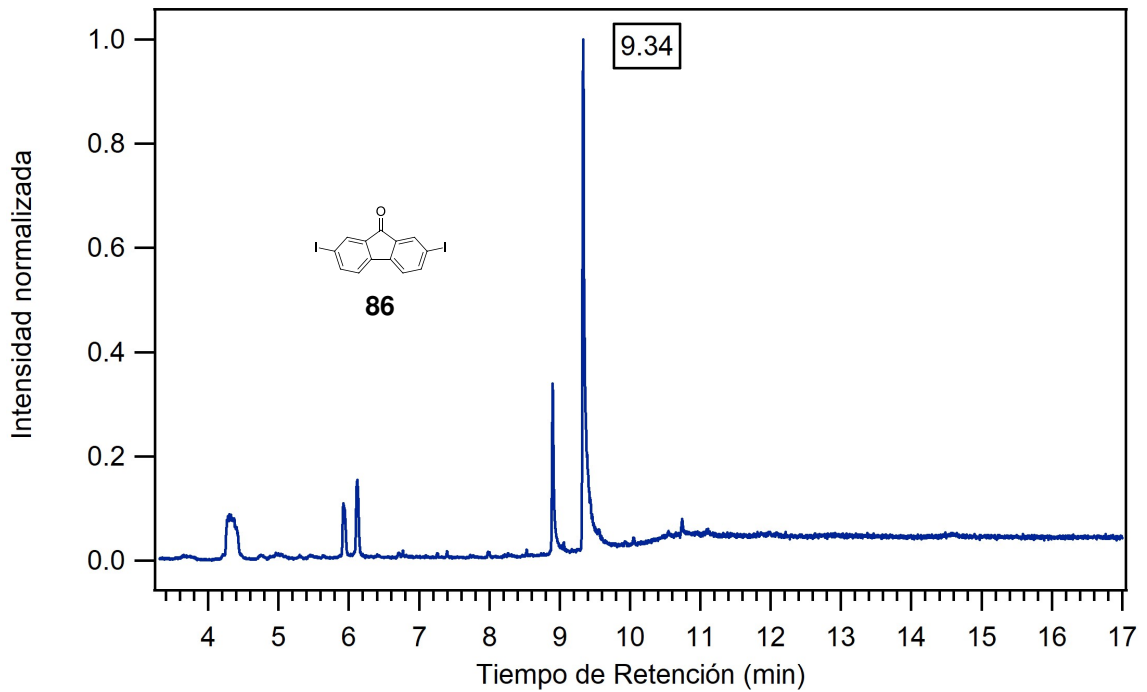
**Anexo 13.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2,7-diyodo-fluoreno



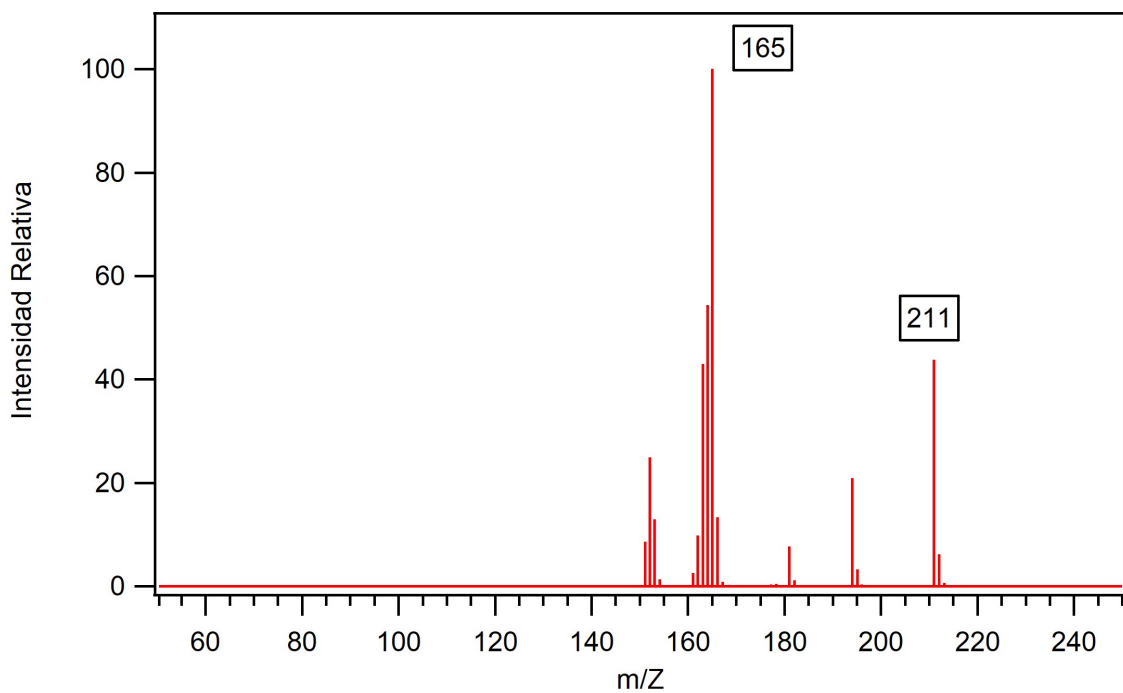
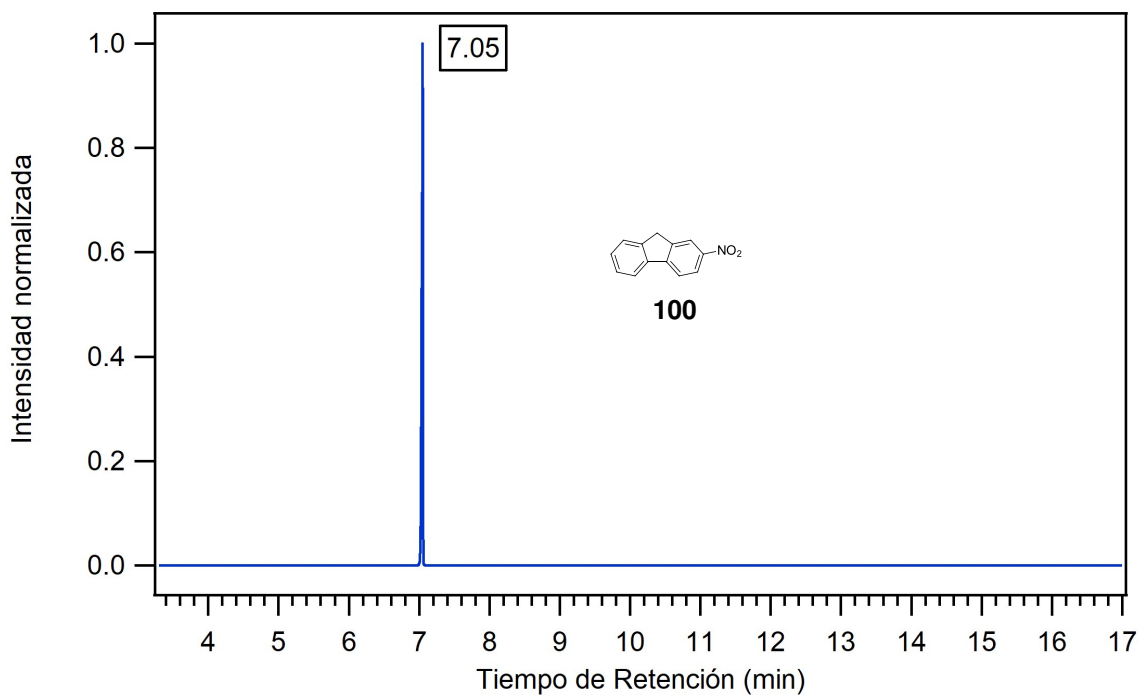
**Anexo 14.** Espectro de masas y cromatograma de gases de la 2,7-dibromo-9-fluorenona



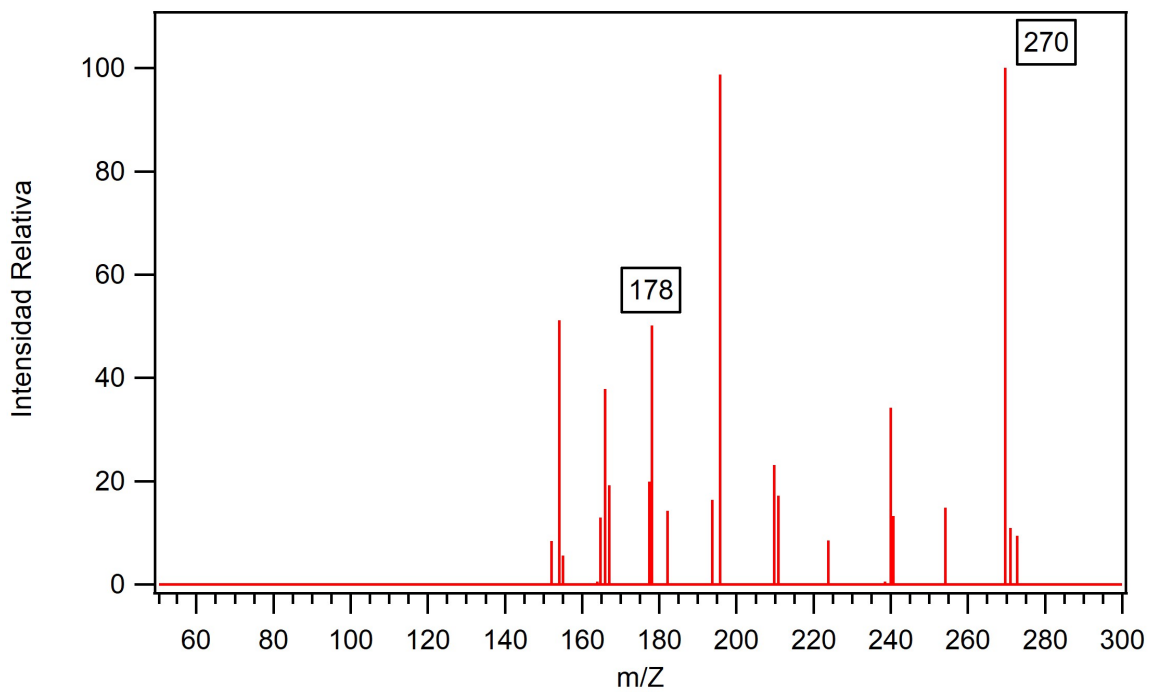
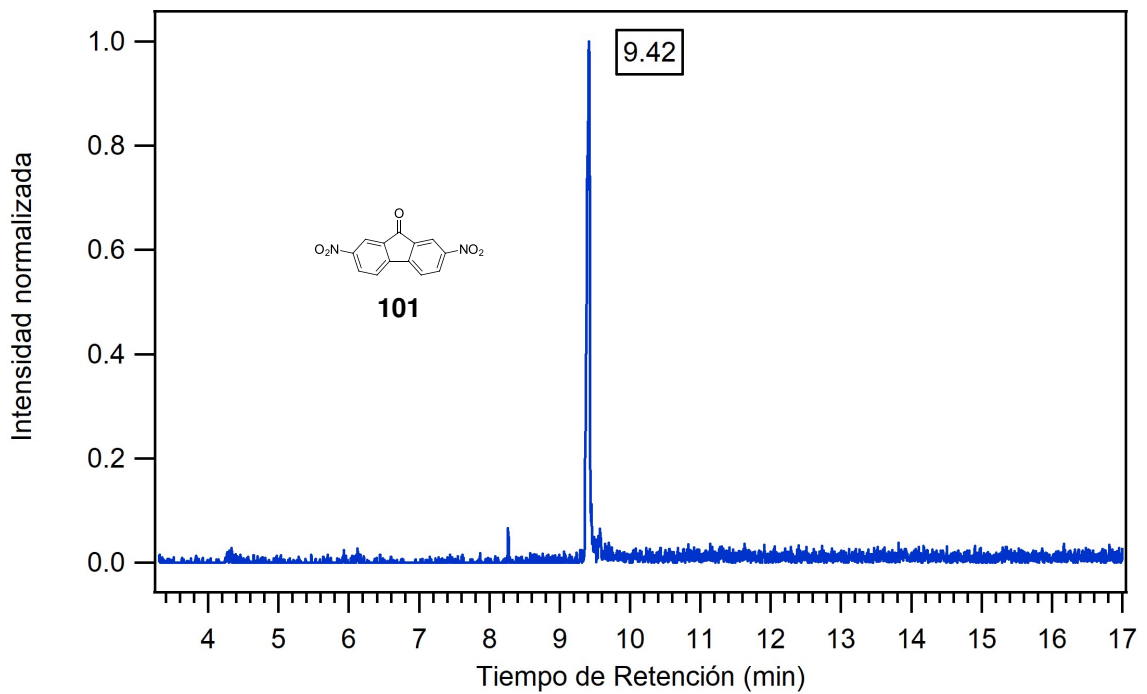
**Anexo 15.** Espectro de masas y cromatograma de gases de la 2,7-diyodo-9-fluorenona



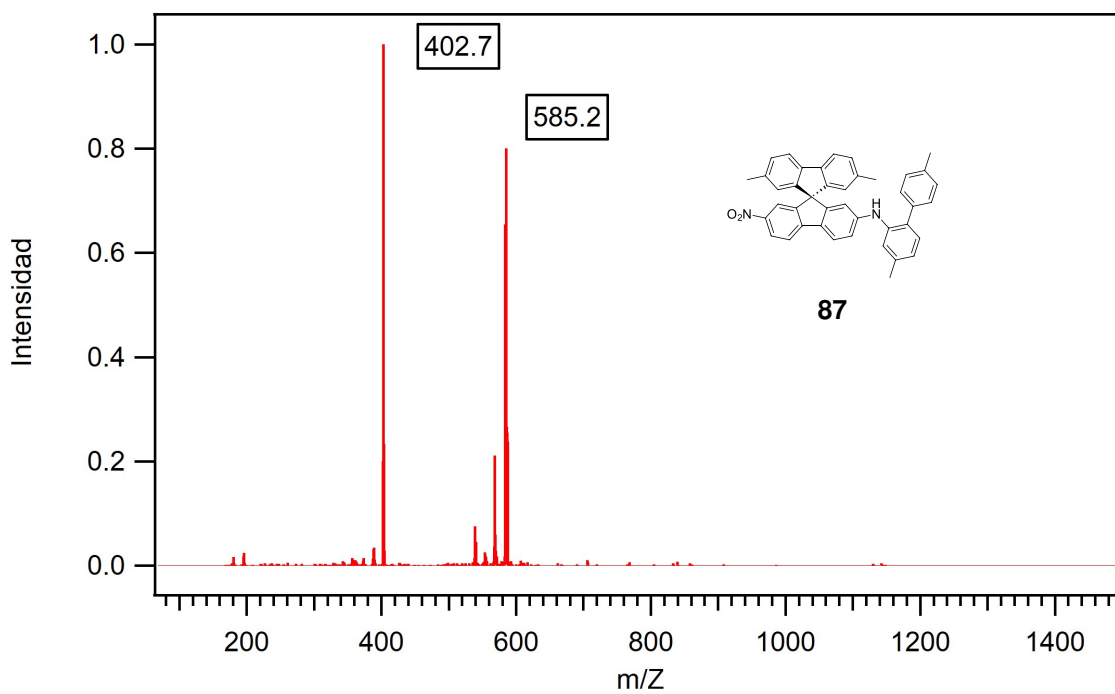
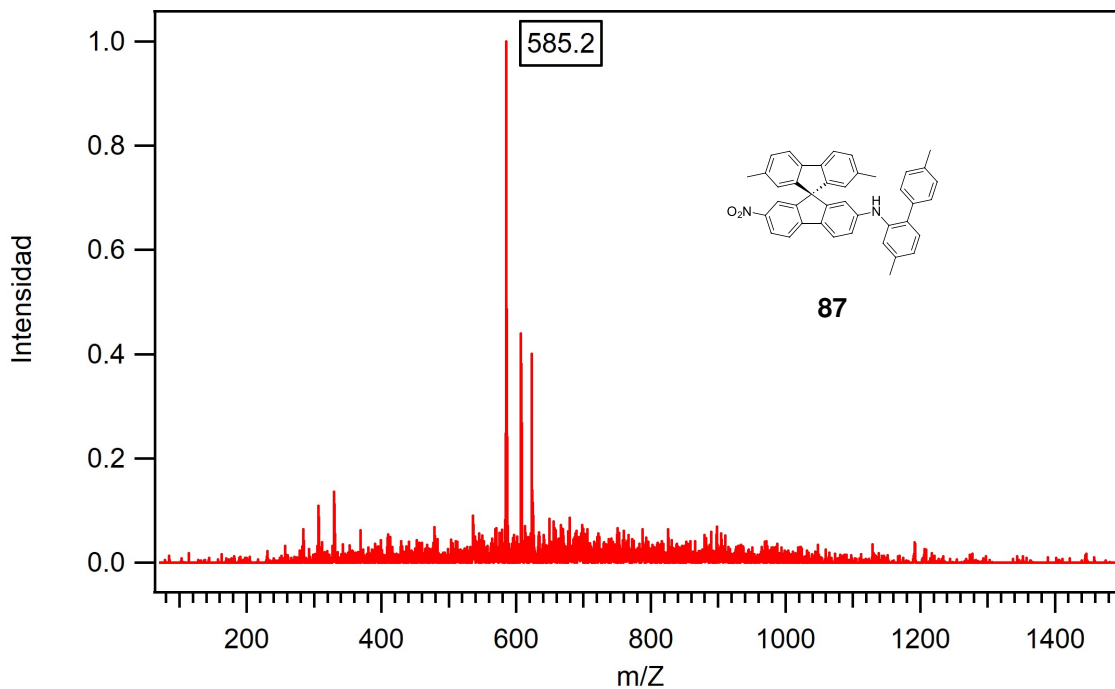
**Anexo 16.** Espectro de masas y cromatograma de gases del 2-nitro- fluoreno



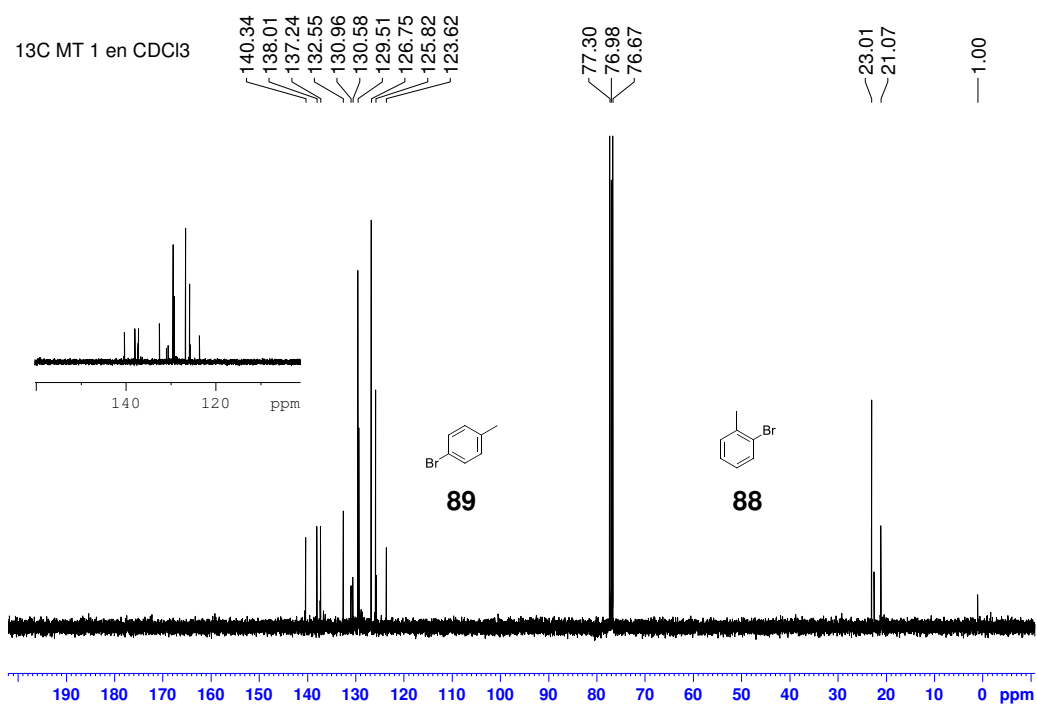
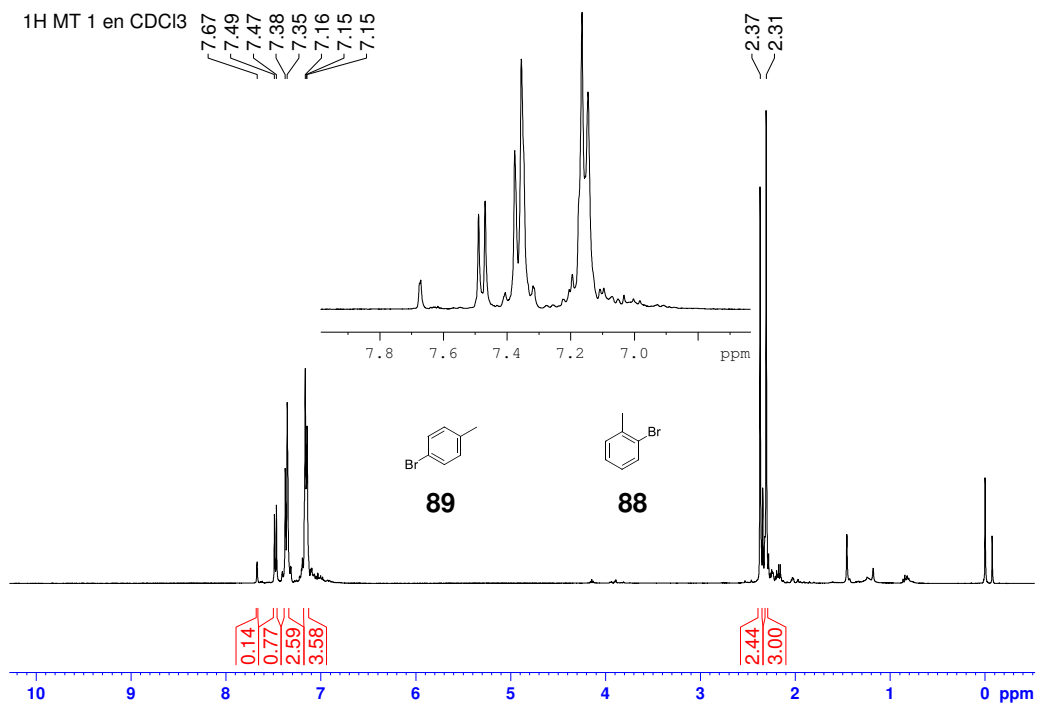
**Anexo 17.** Espectro de masas y cromatograma de gases de la 2,7-dinitro-9-fluorena



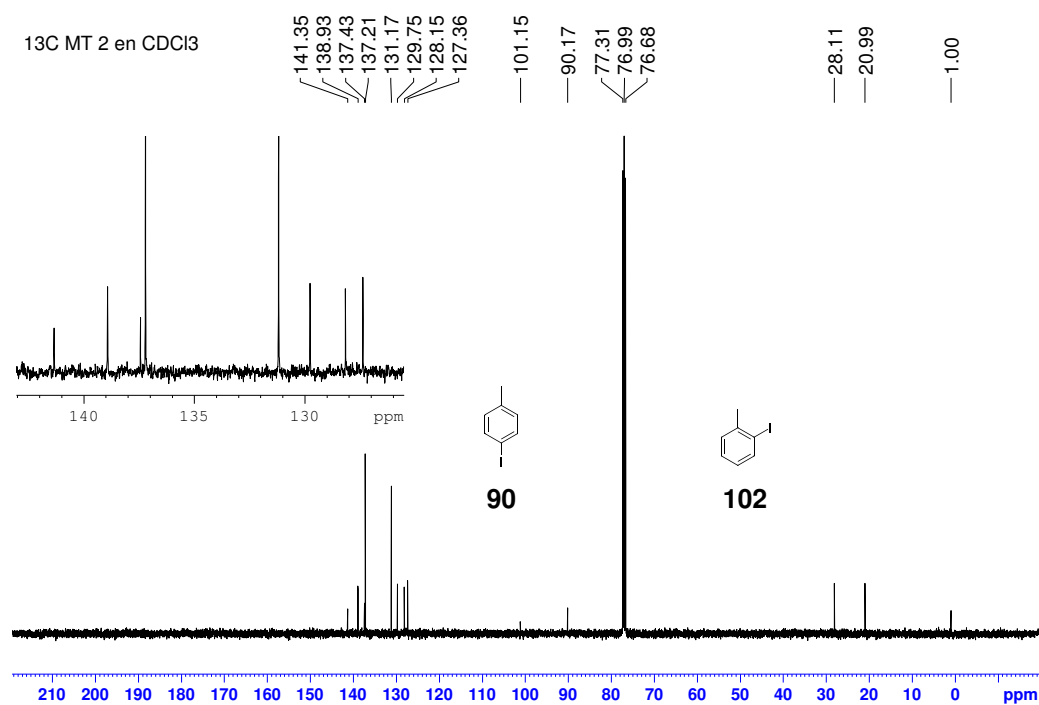
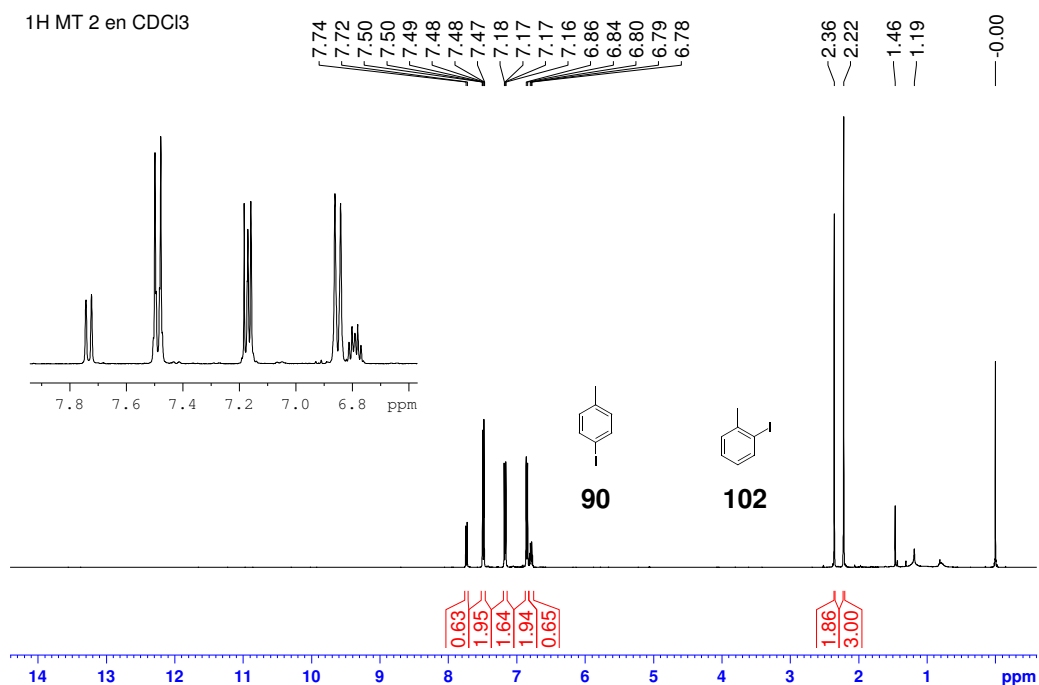
**Anexo 18.** Espectro de masas del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno y su fragmentación



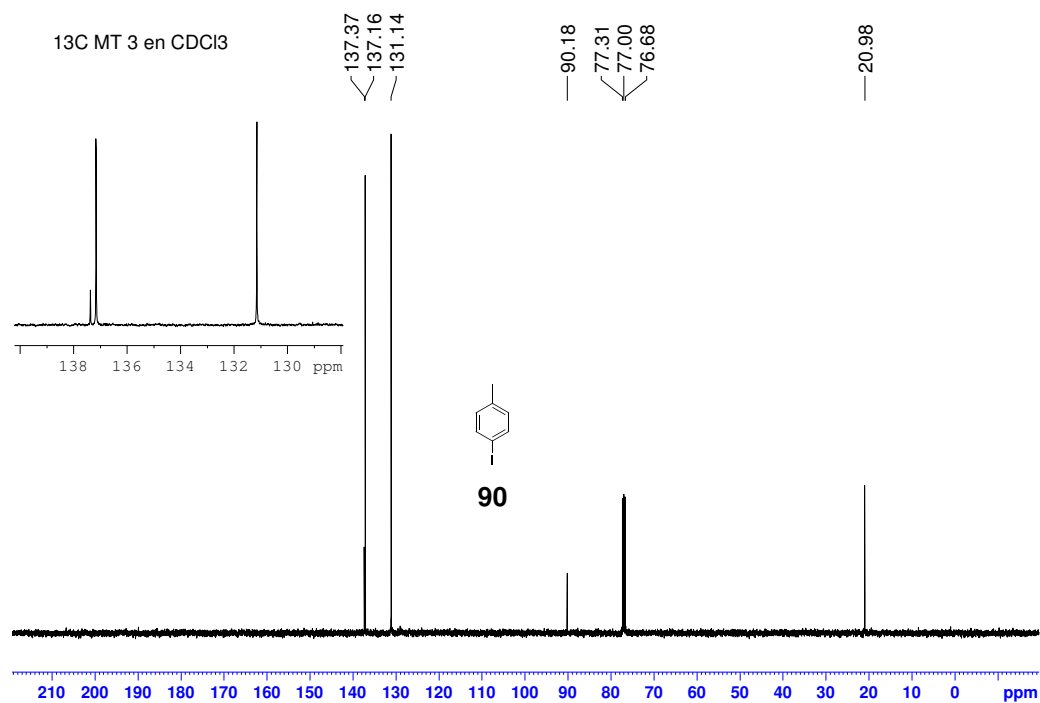
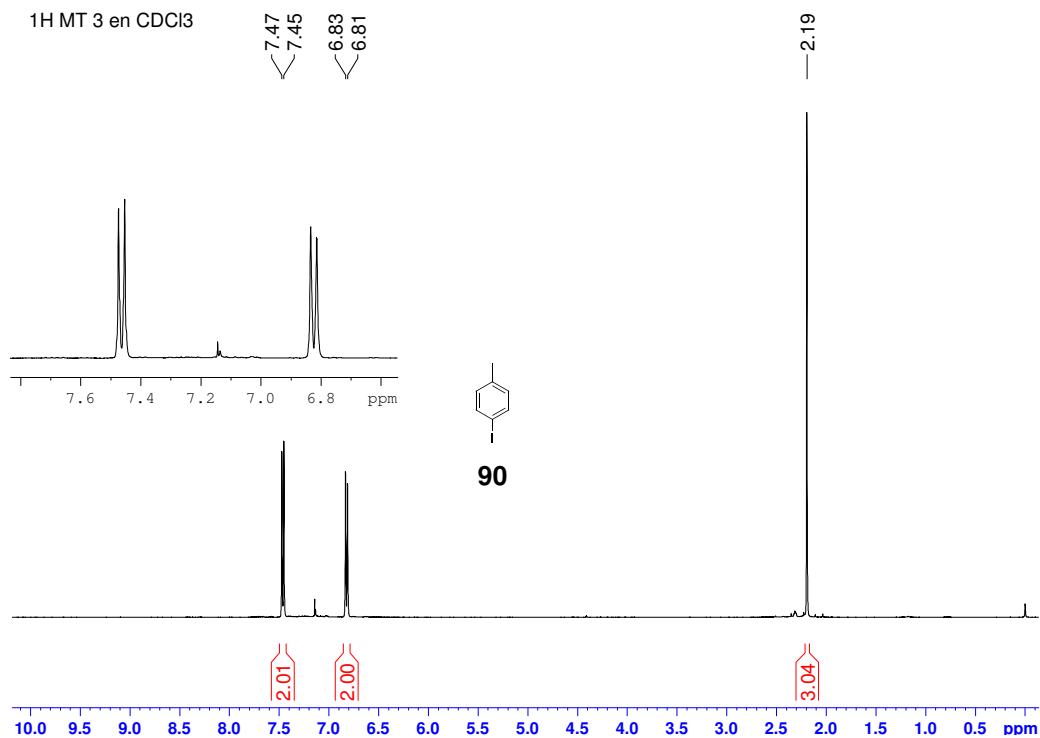
Anexo 19. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del *p*-bromotolueno y *o*-bromo tolueno



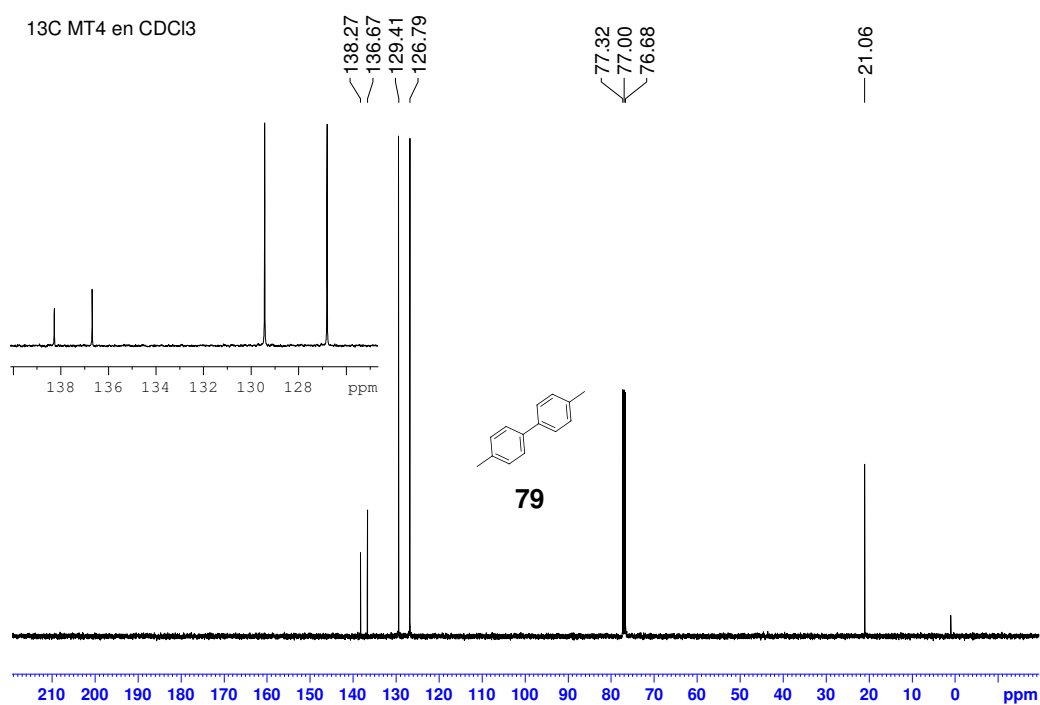
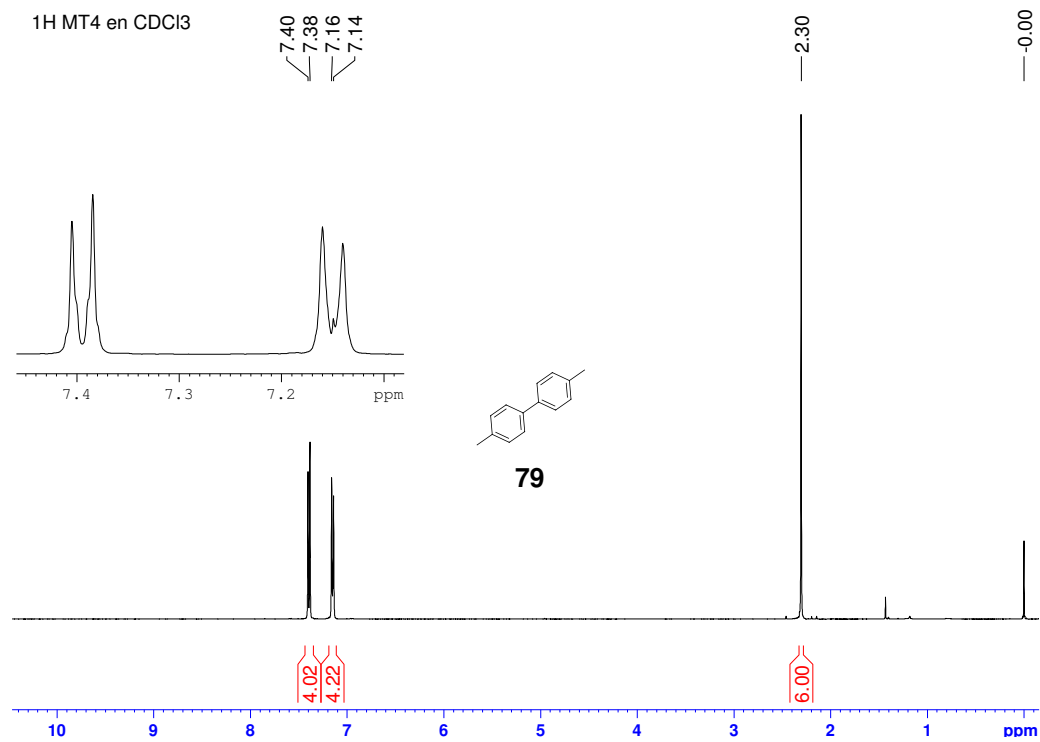
Anexo 20. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del *p*-yodotolueno y *o*-yodotolueno



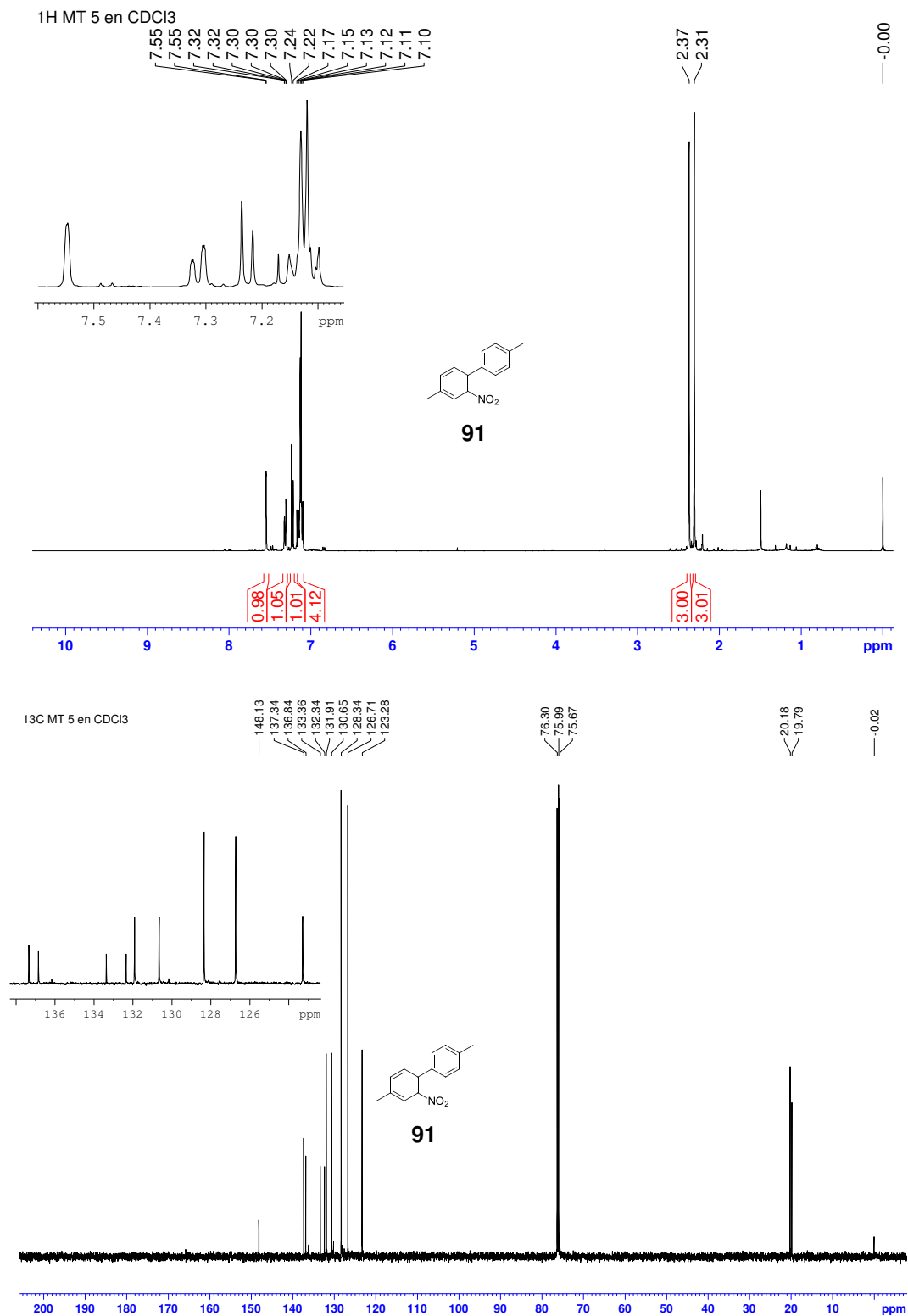
## Anexo 21. Espectro de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del *p*-yodotolueno



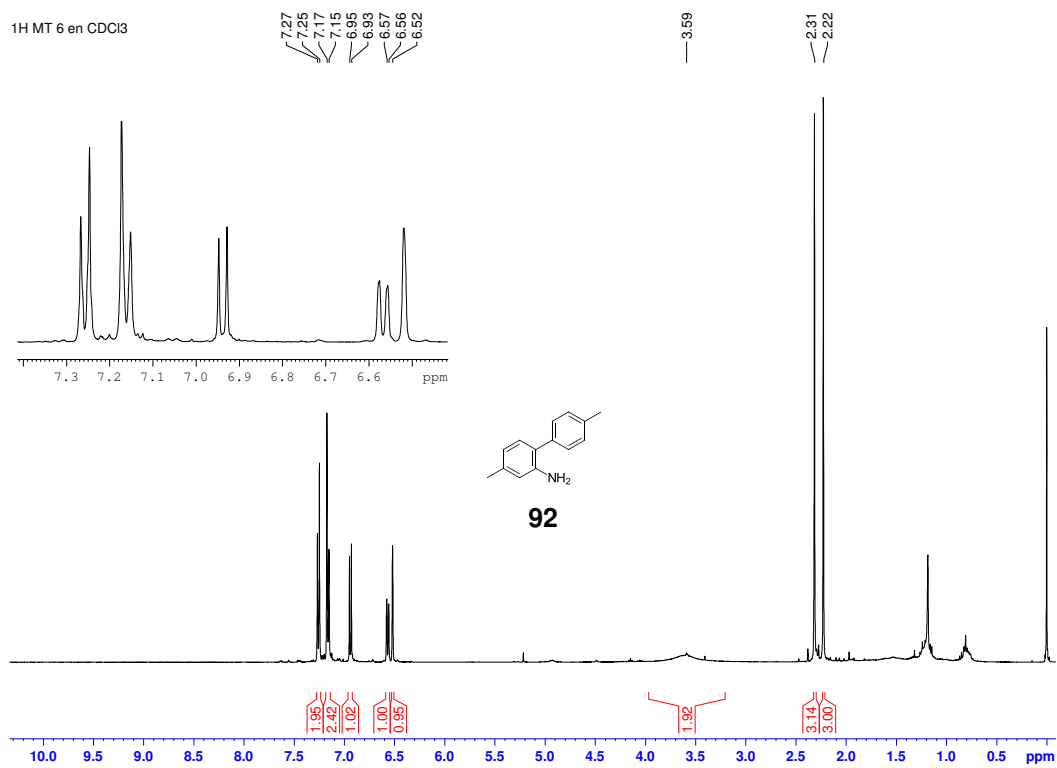
## Anexo 22. Espectro de RMN $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ del 4,4'-dimetilbifenilo



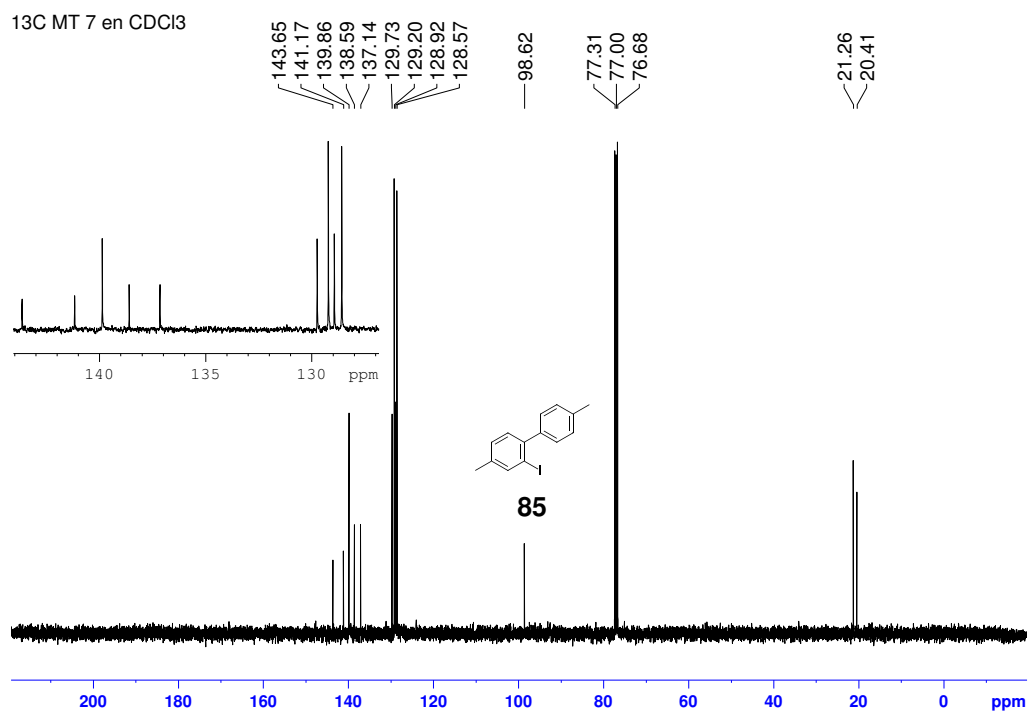
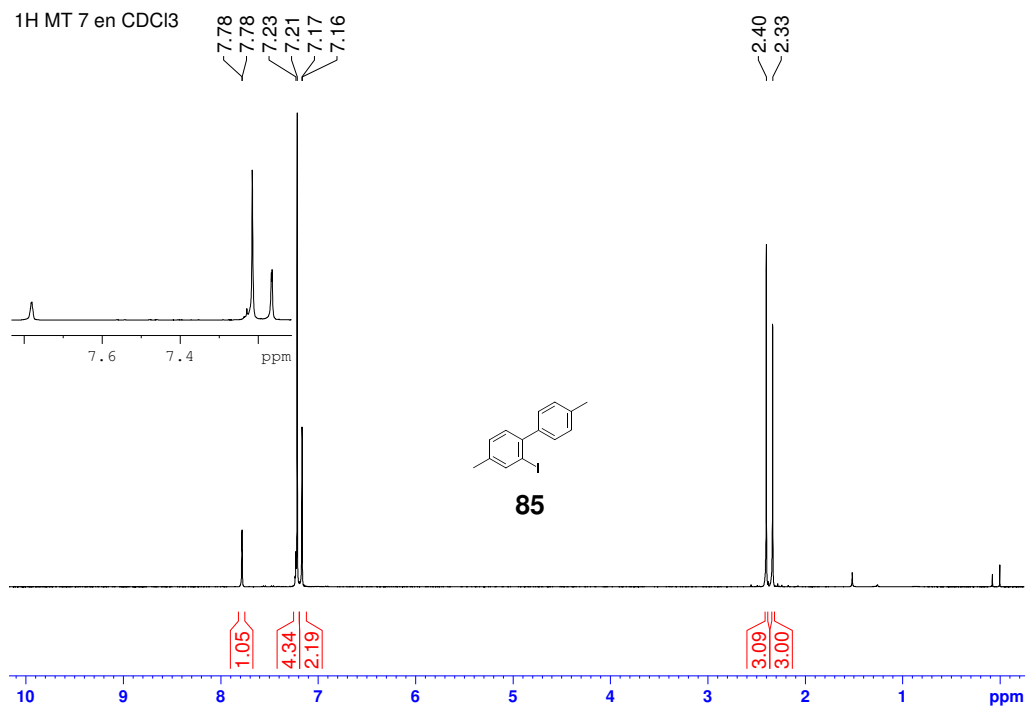
### Anexo 23. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo



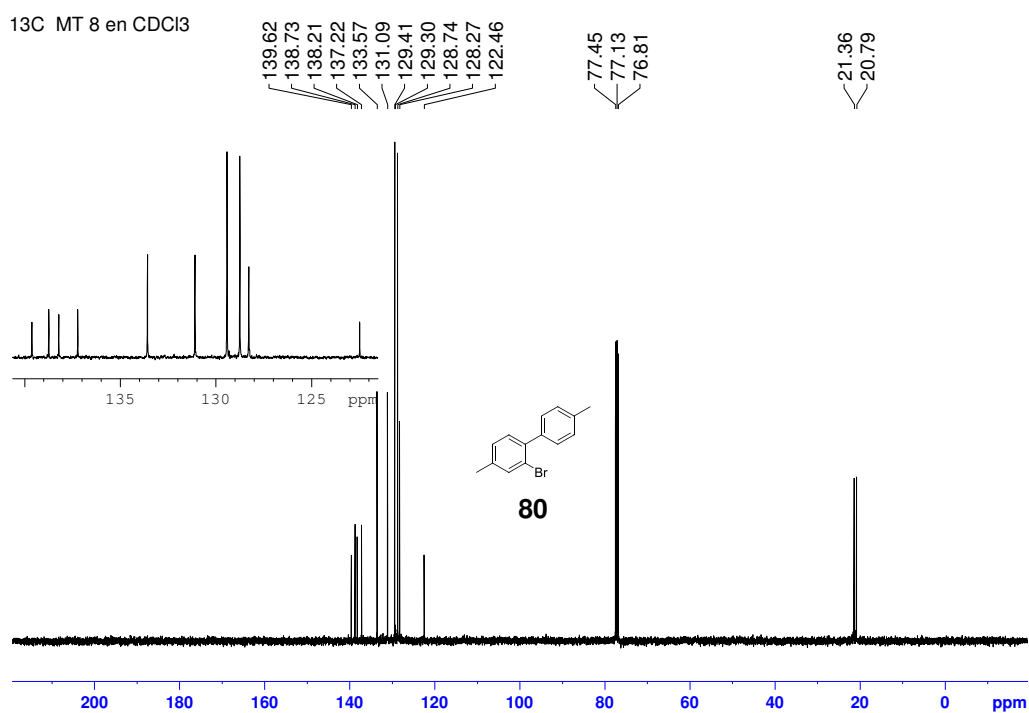
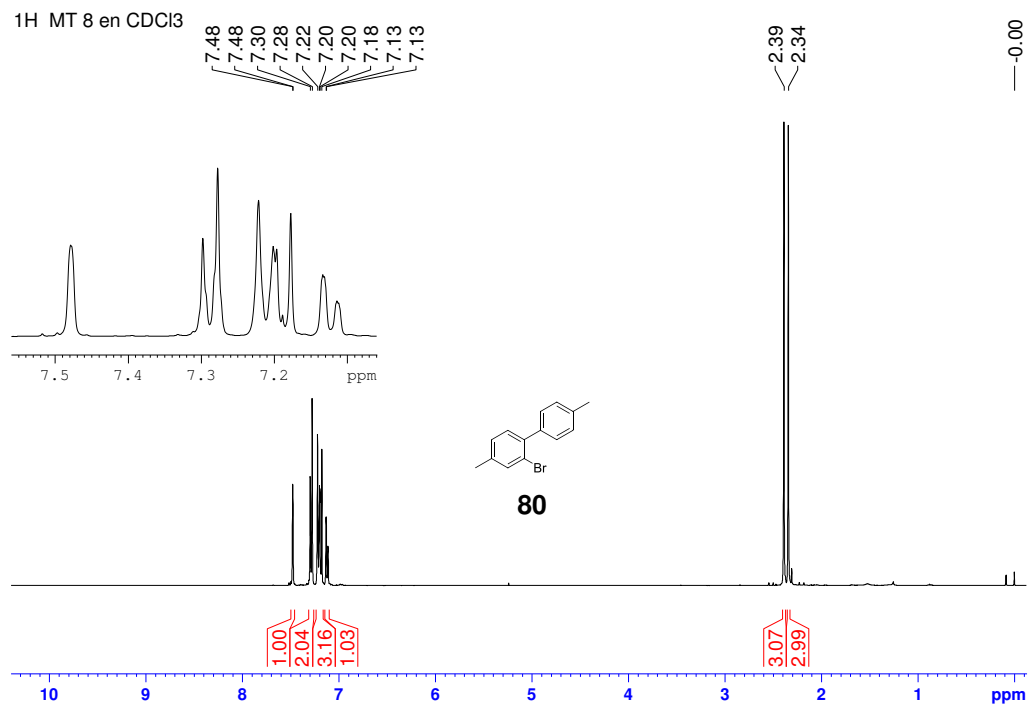
## Anexo 24. Espectros de RMN<sup>1</sup>H del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo



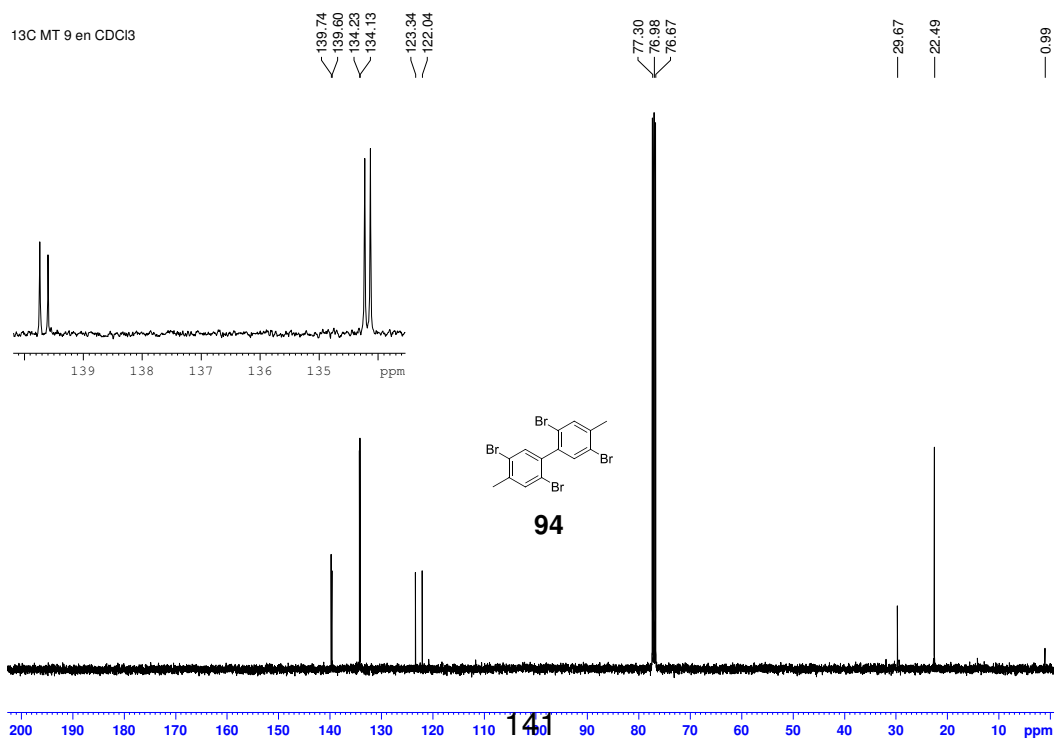
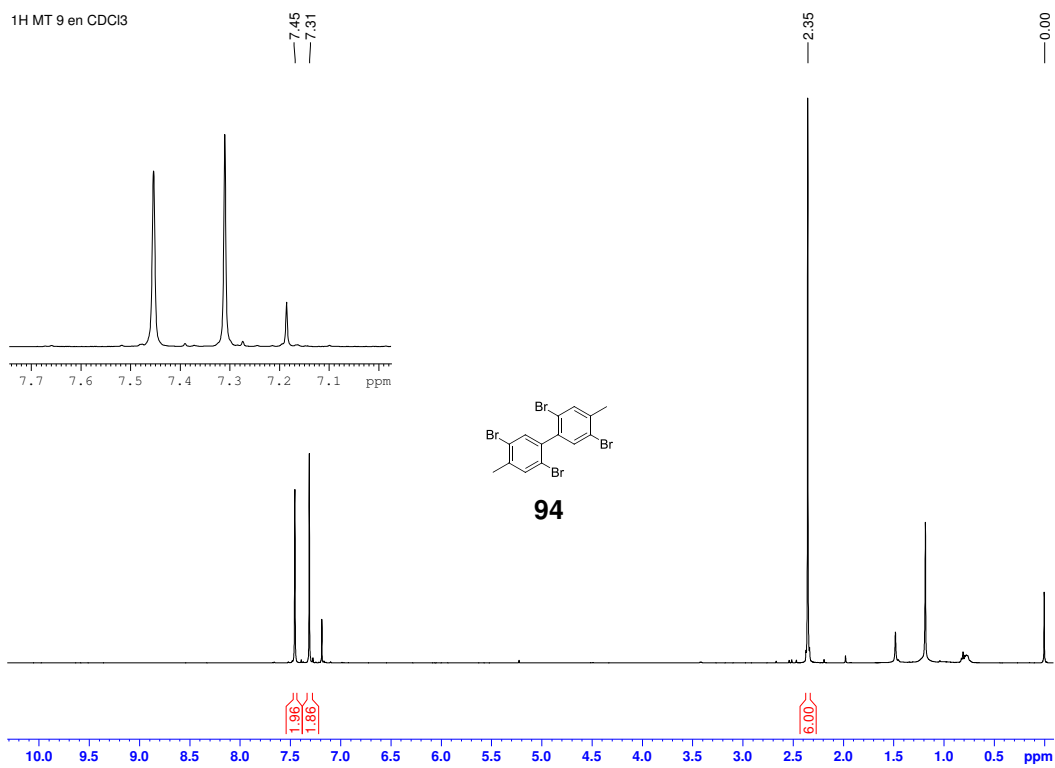
## Anexo 25. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo



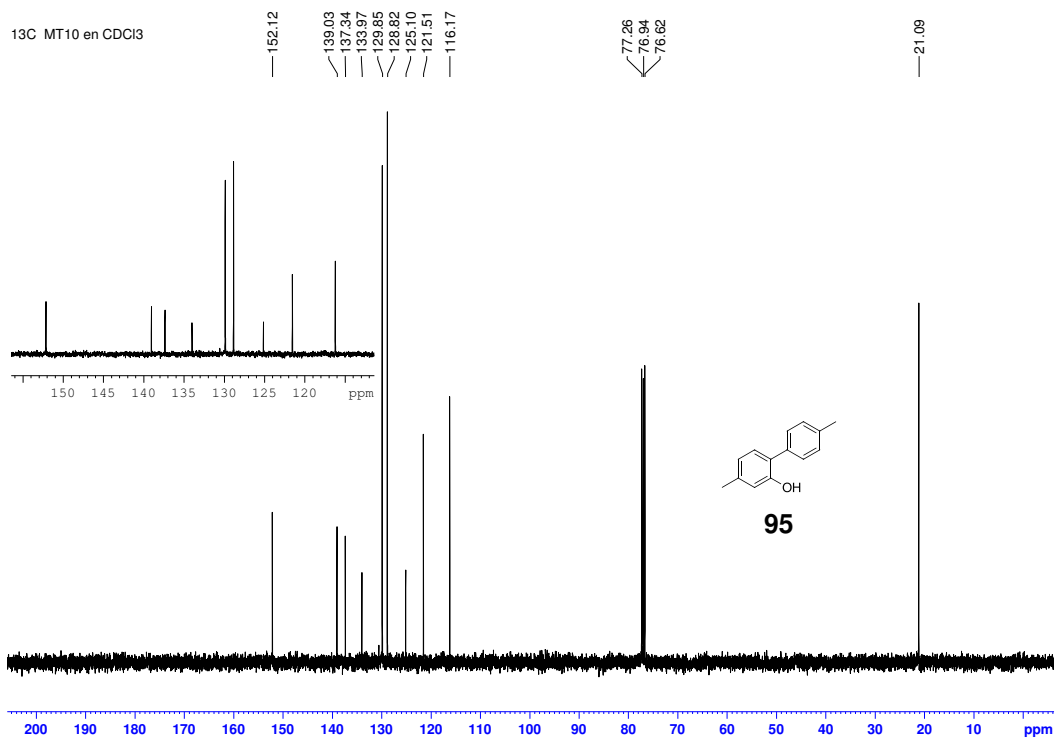
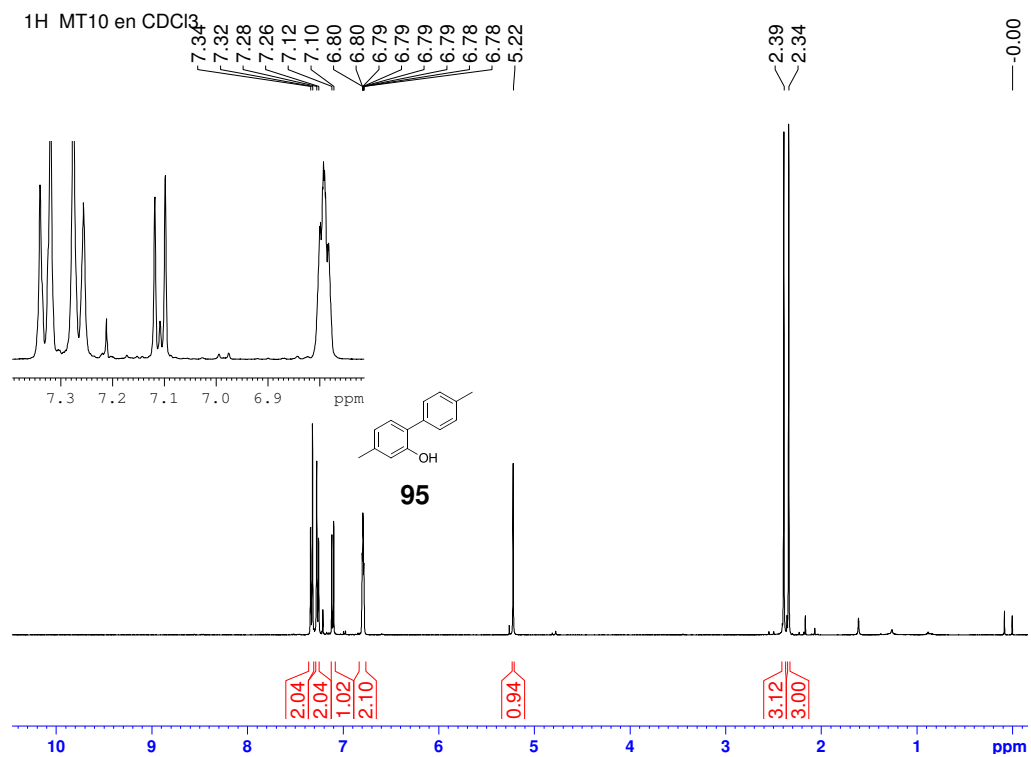
## Anexo 26. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo



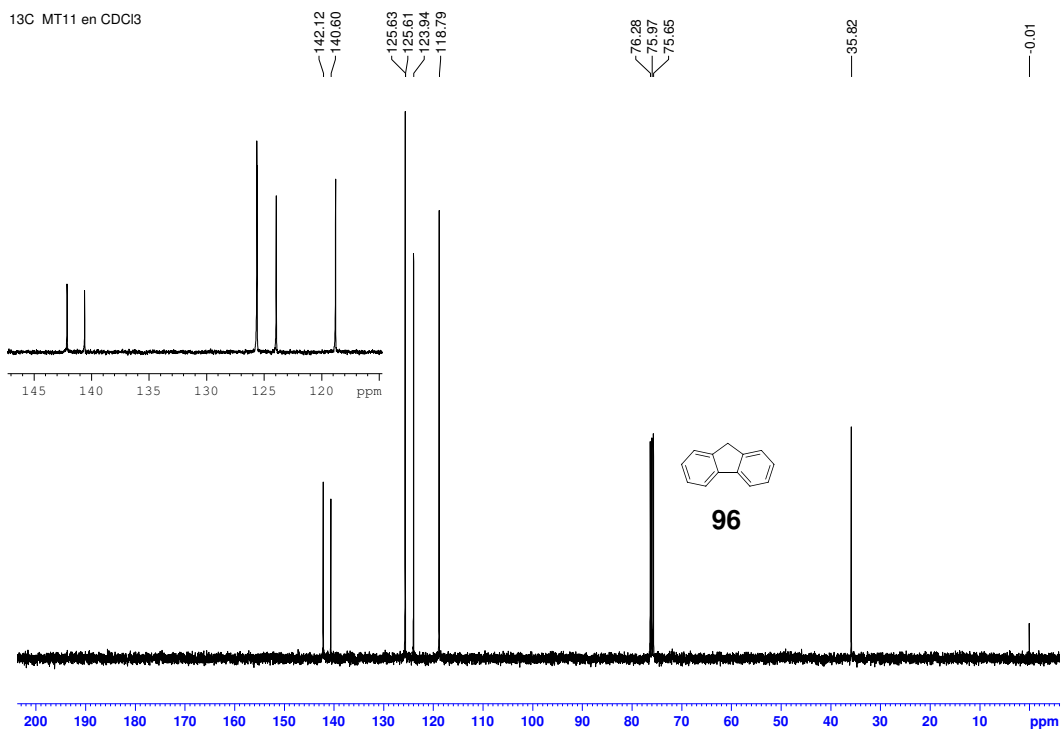
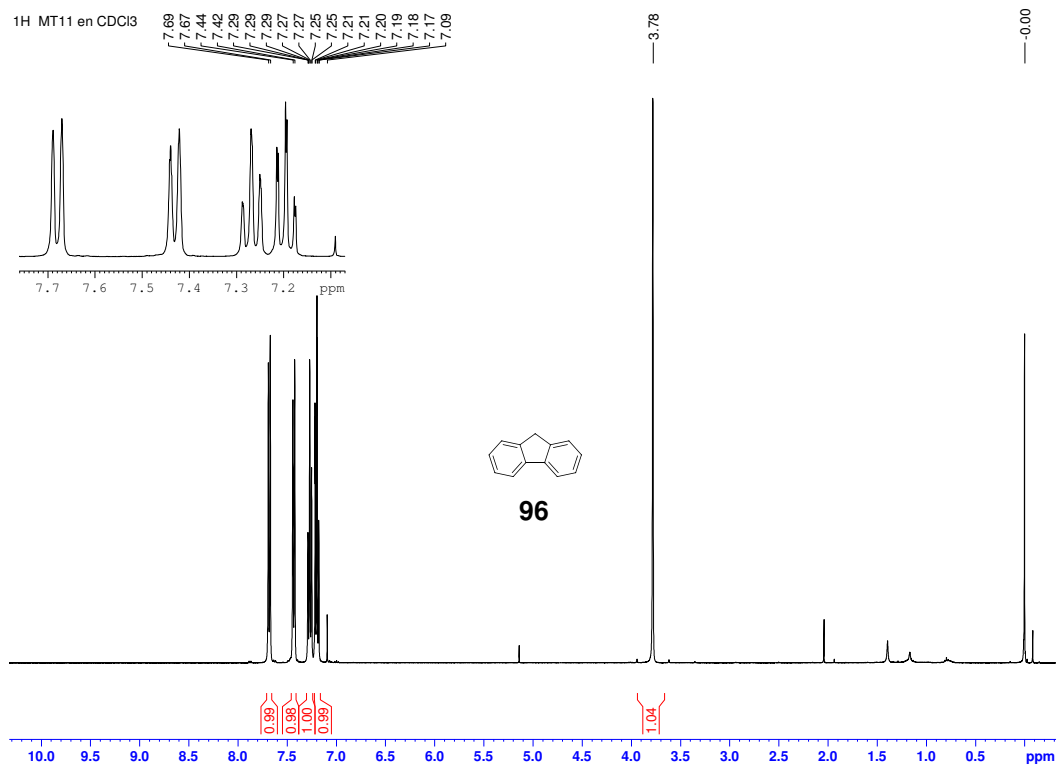
**Anexo 27.** Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo



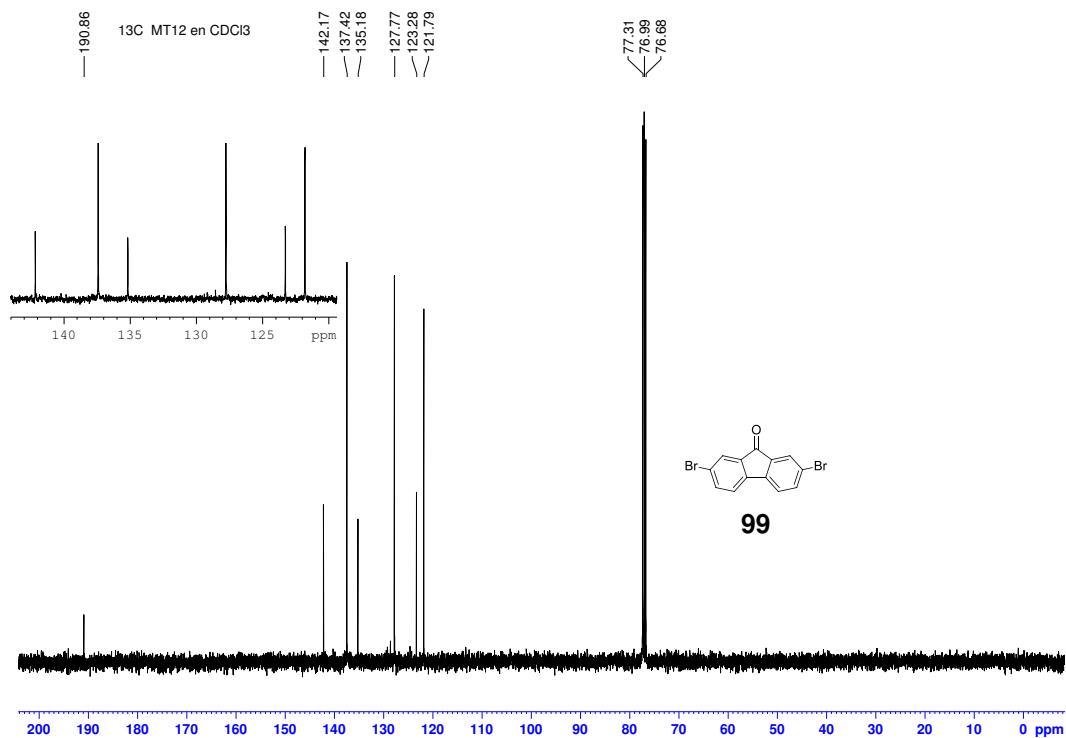
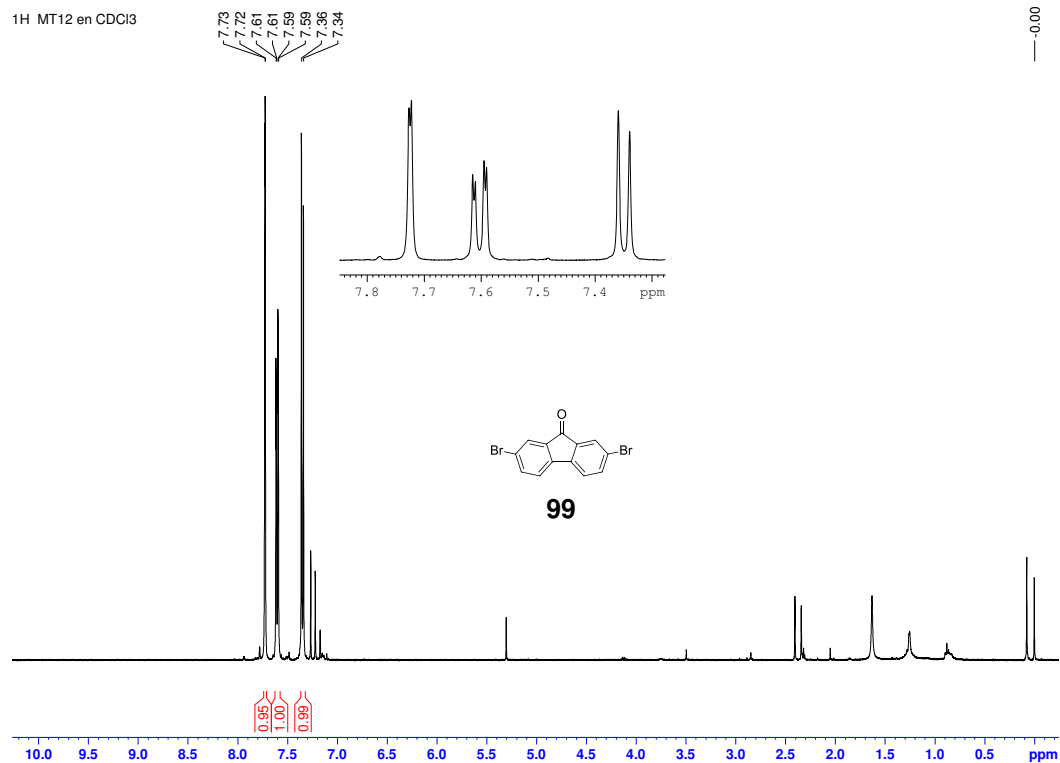
Anexo 28. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo



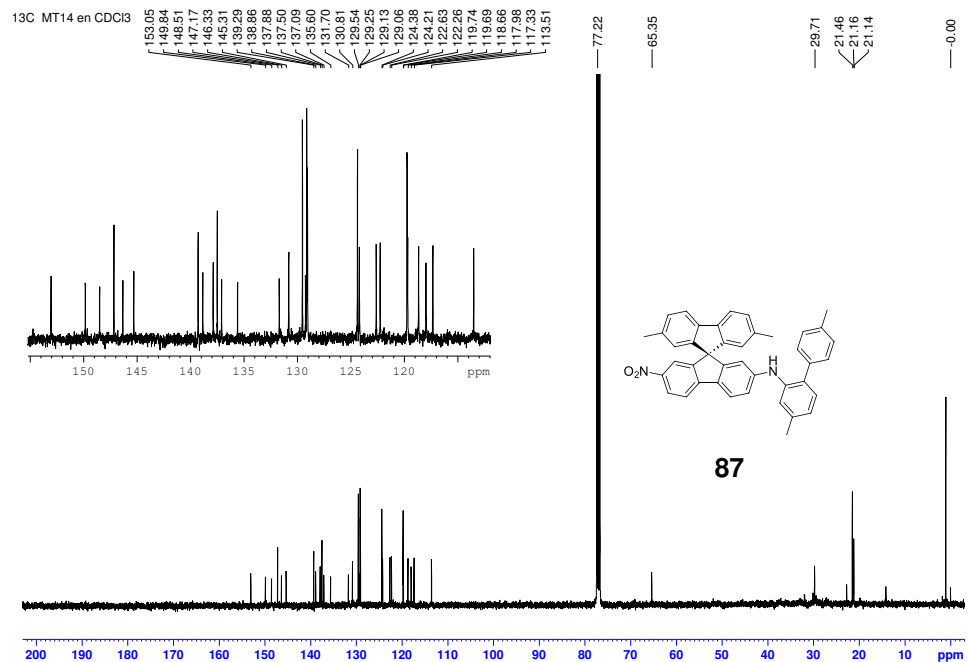
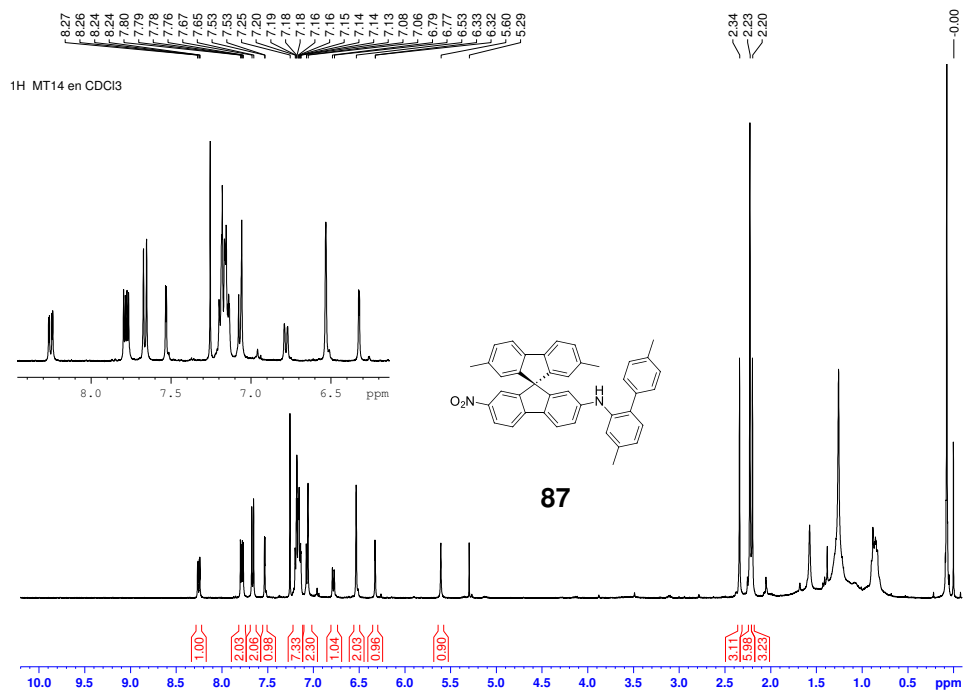
## Anexo 29. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del fluoreno



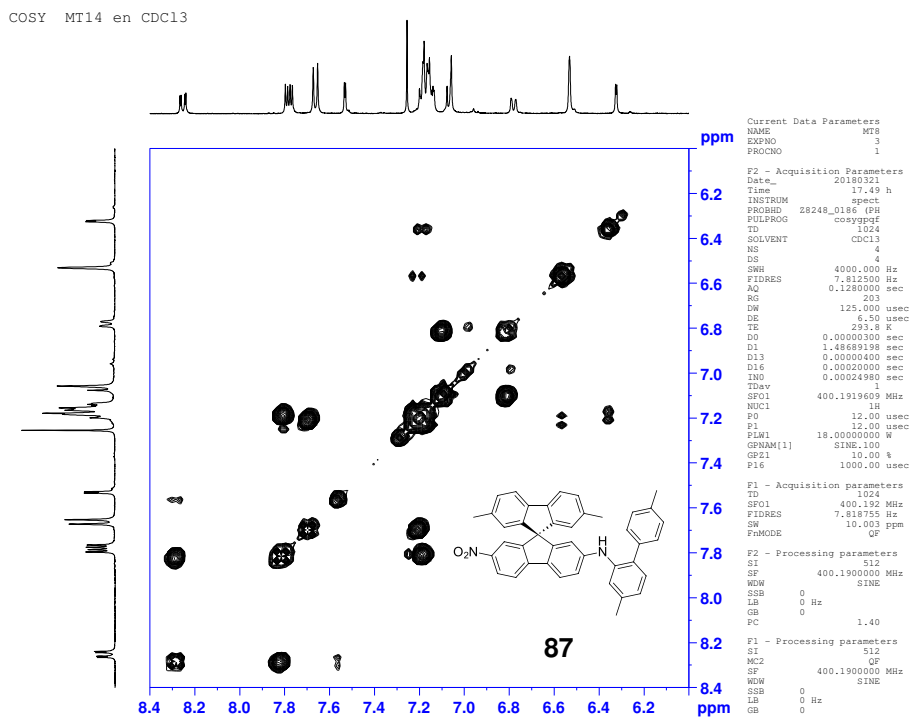
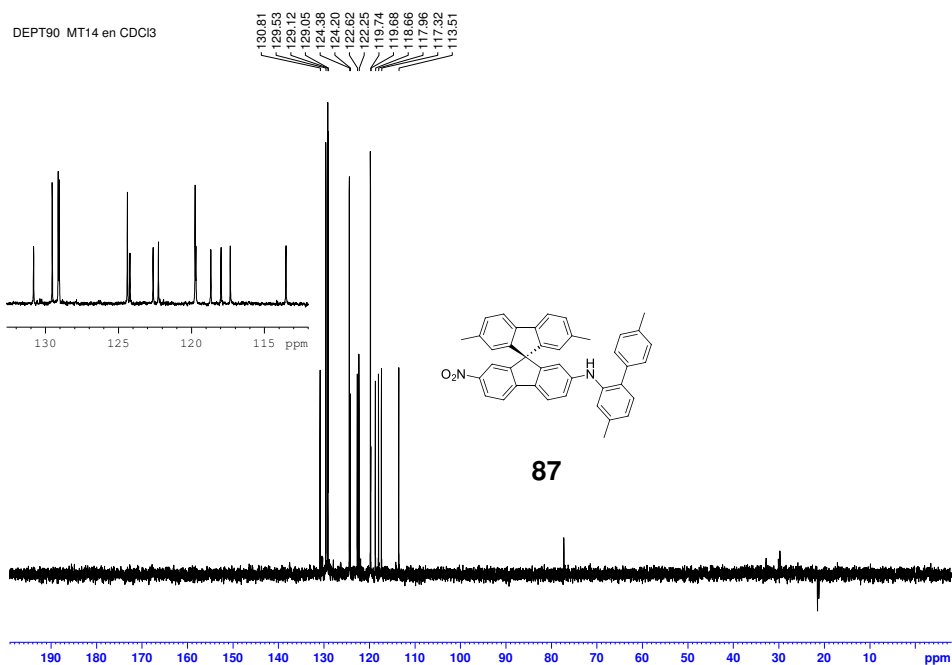
# Anexo 30. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de la 2,7-dibromo-9-fluorenona



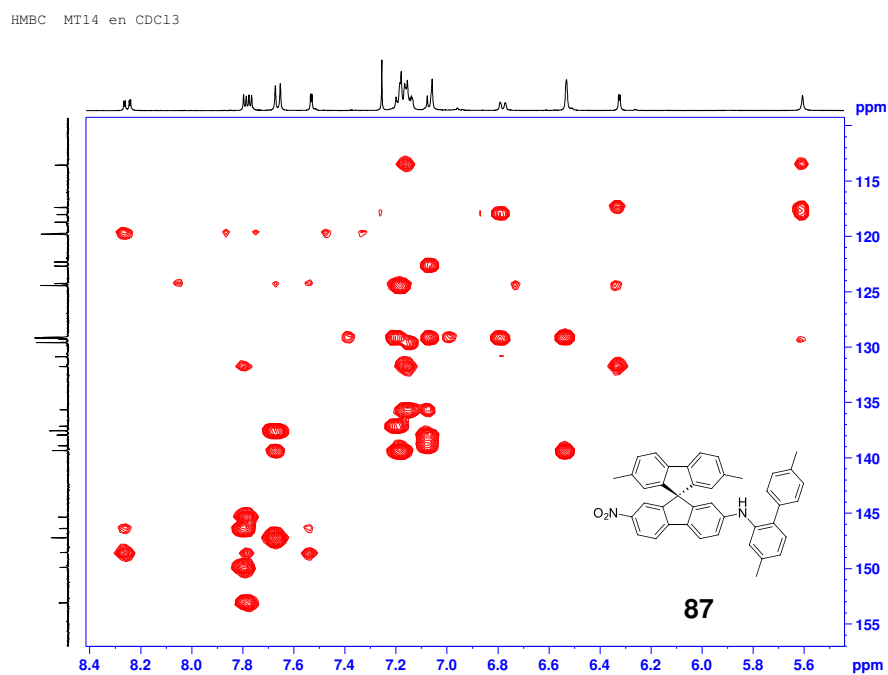
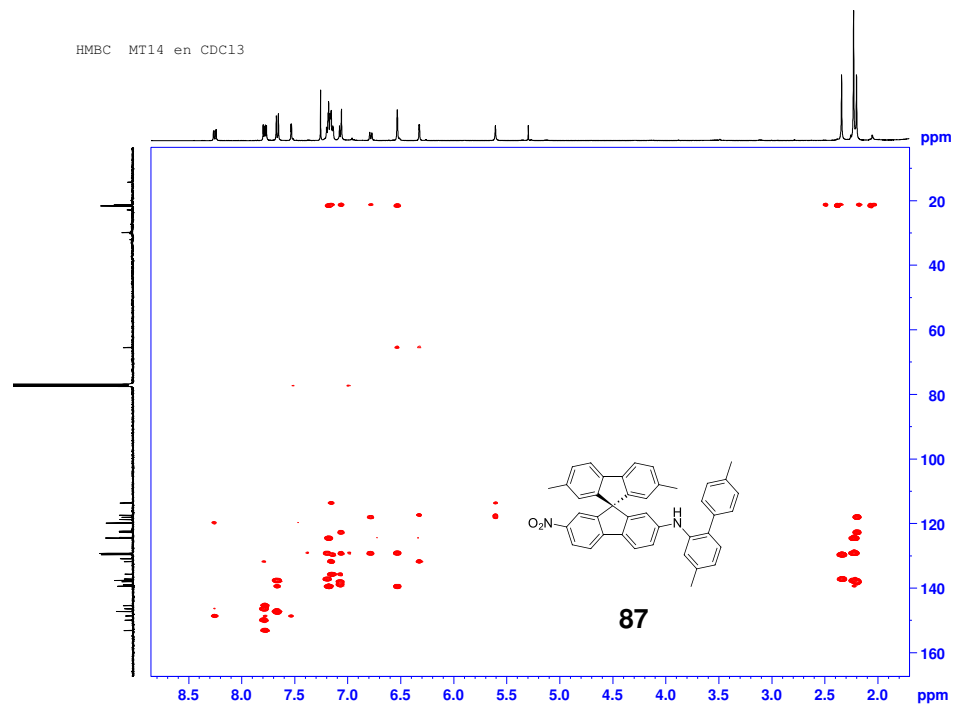
**Anexo 31.** Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



**Anexo 32.** Espectros de RMN DEPT-90 y COSY del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno

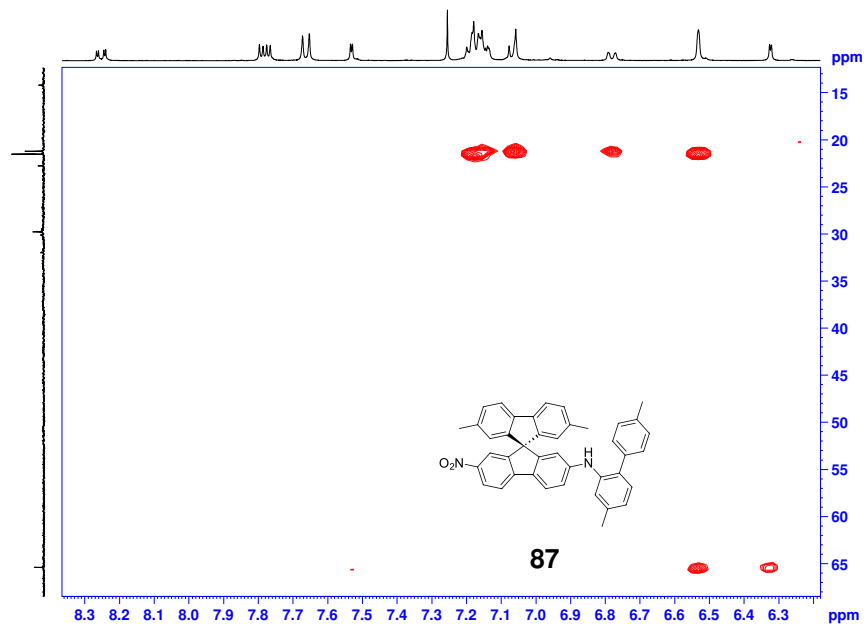


**Anexo 33.** Espectro de RMN HMBC y una de las ampliaciones del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espiro bifluoreno

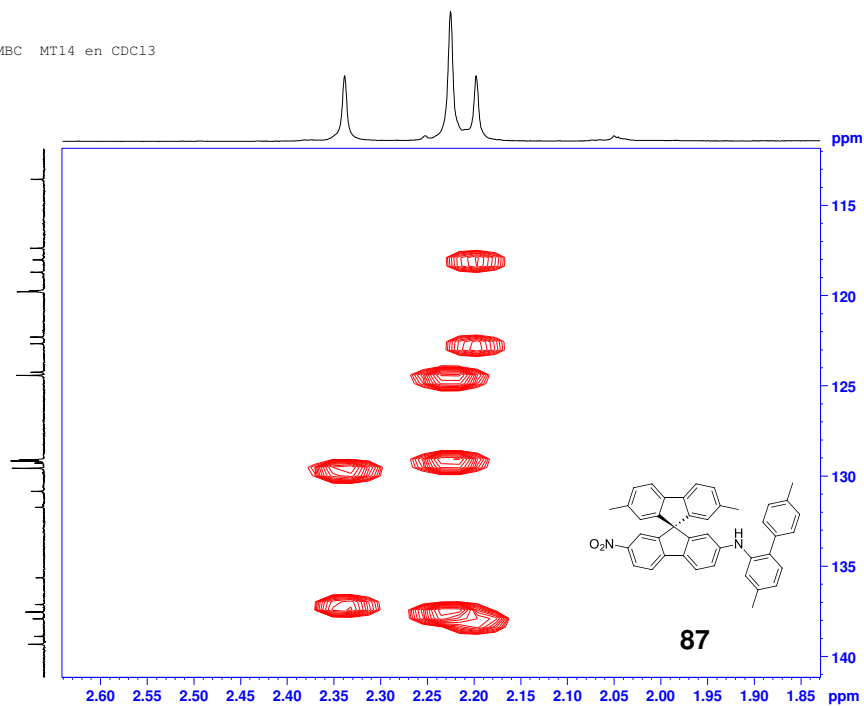


**Anexo 34.** Ampliaciones del espectro de RMN HMBC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno

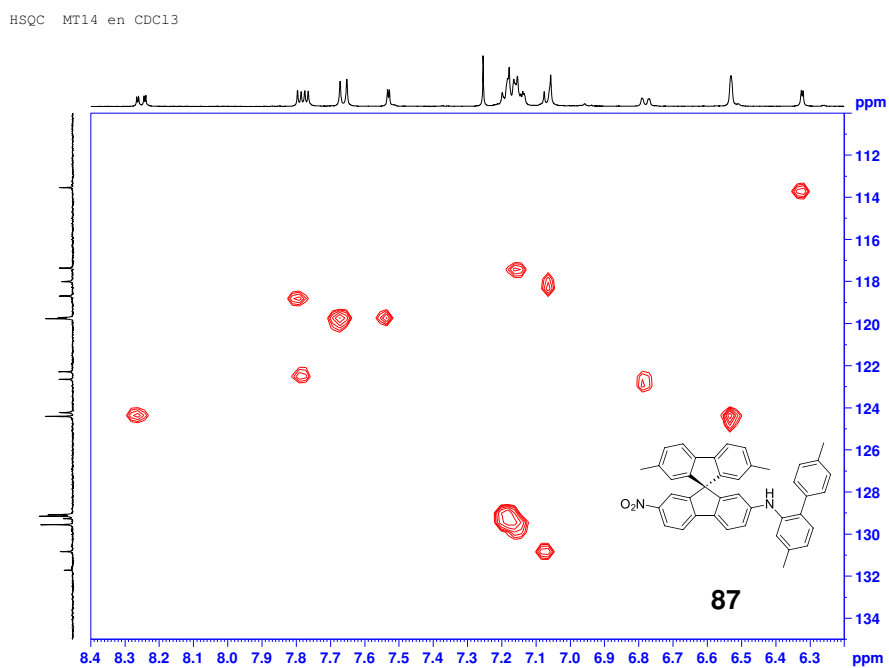
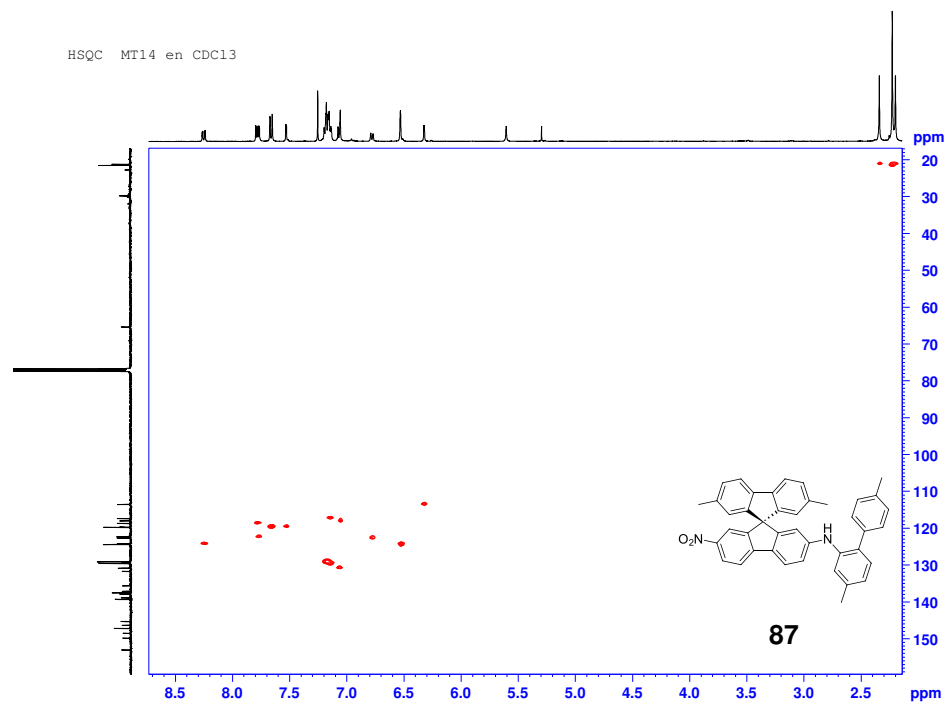
HMBC MT14 en CDCl<sub>3</sub>



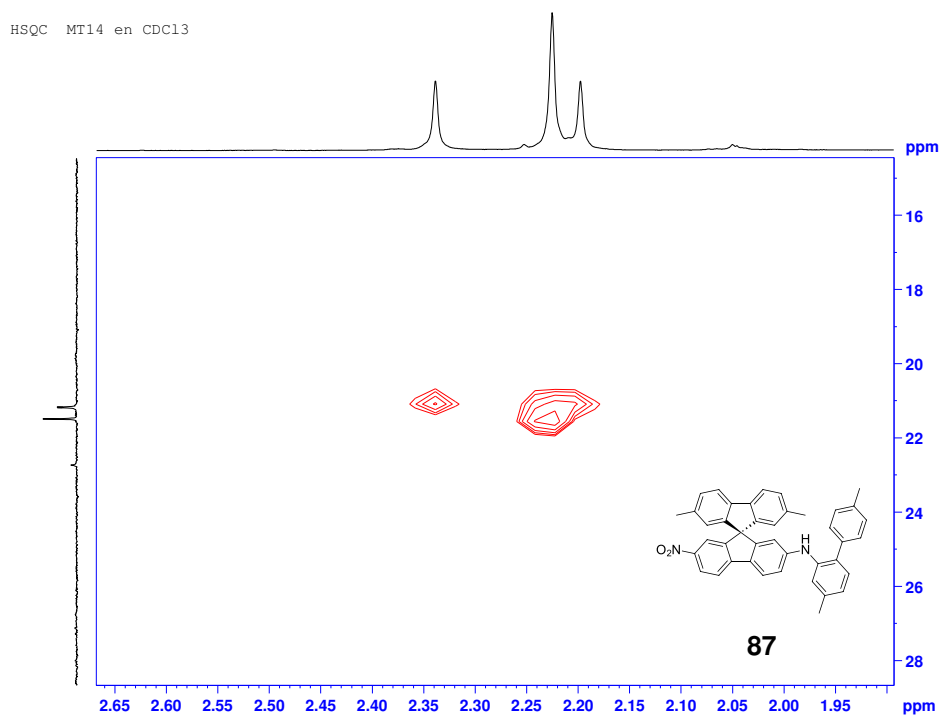
HMBC MT14 en CDCl<sub>3</sub>



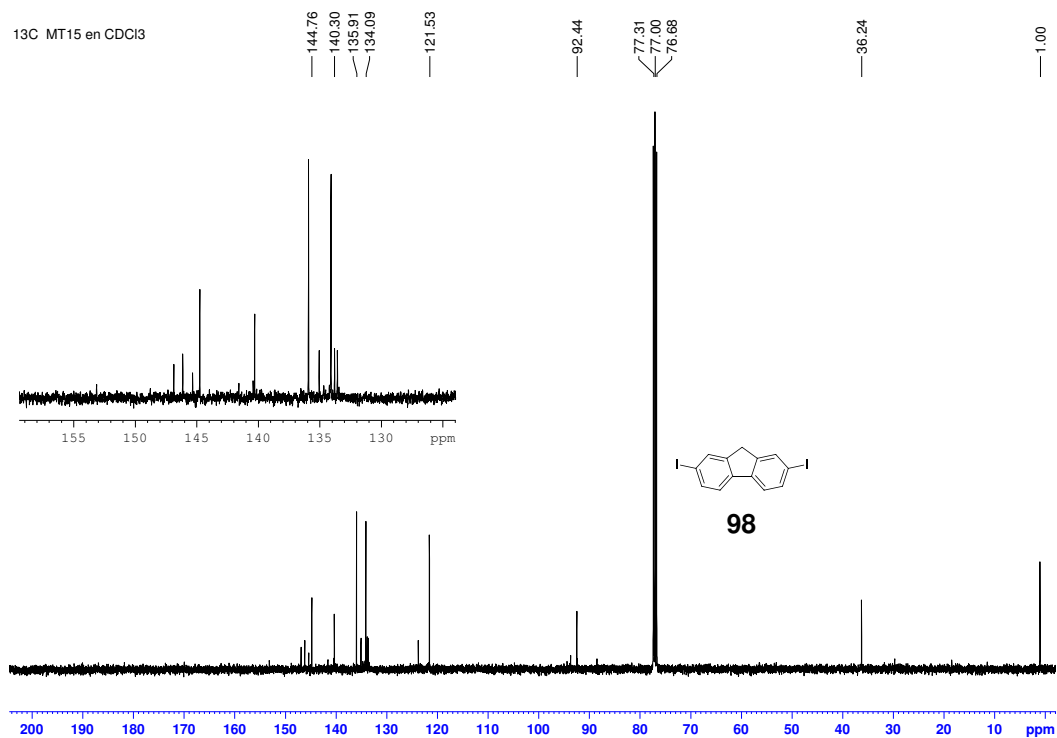
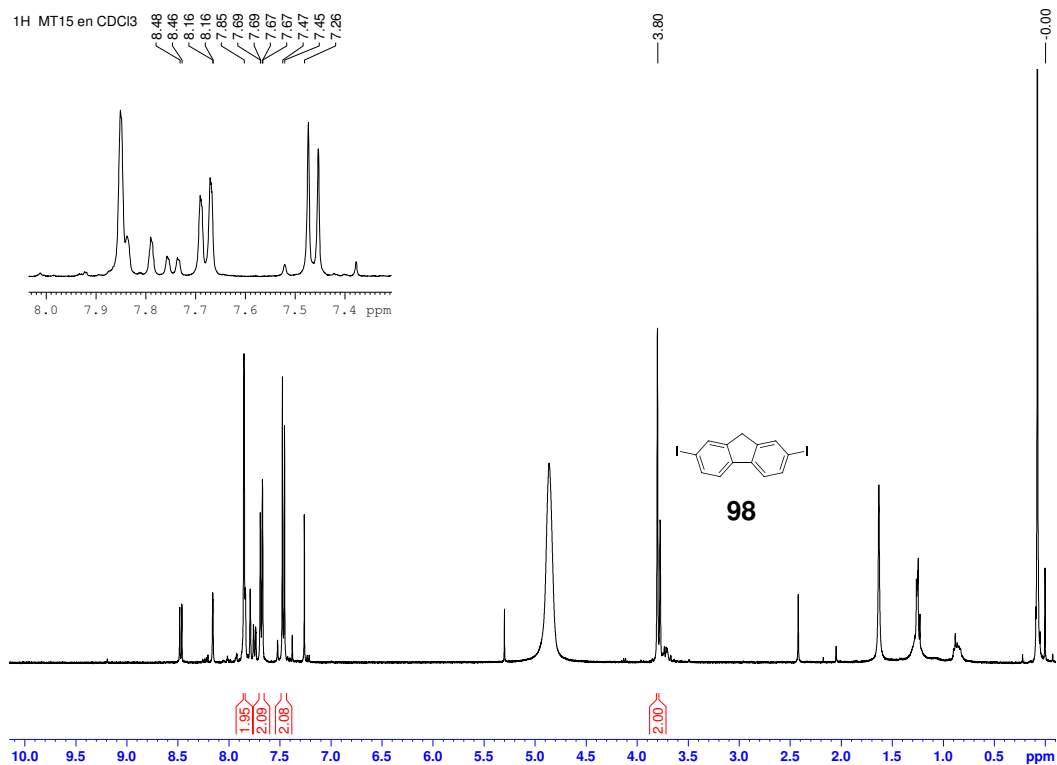
**Anexo 35.** Espectro de RMN HSQC y una de sus correspondientes ampliaciones del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



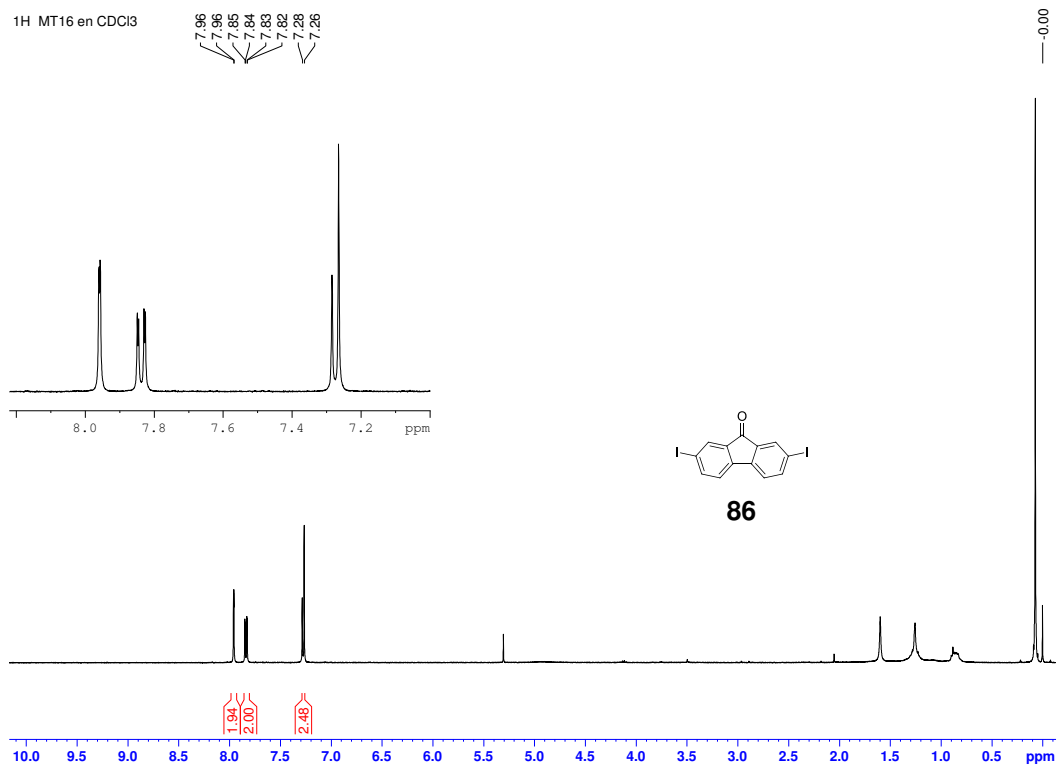
**Anexo 36.** Ampliación del espectro de RMN HSQC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



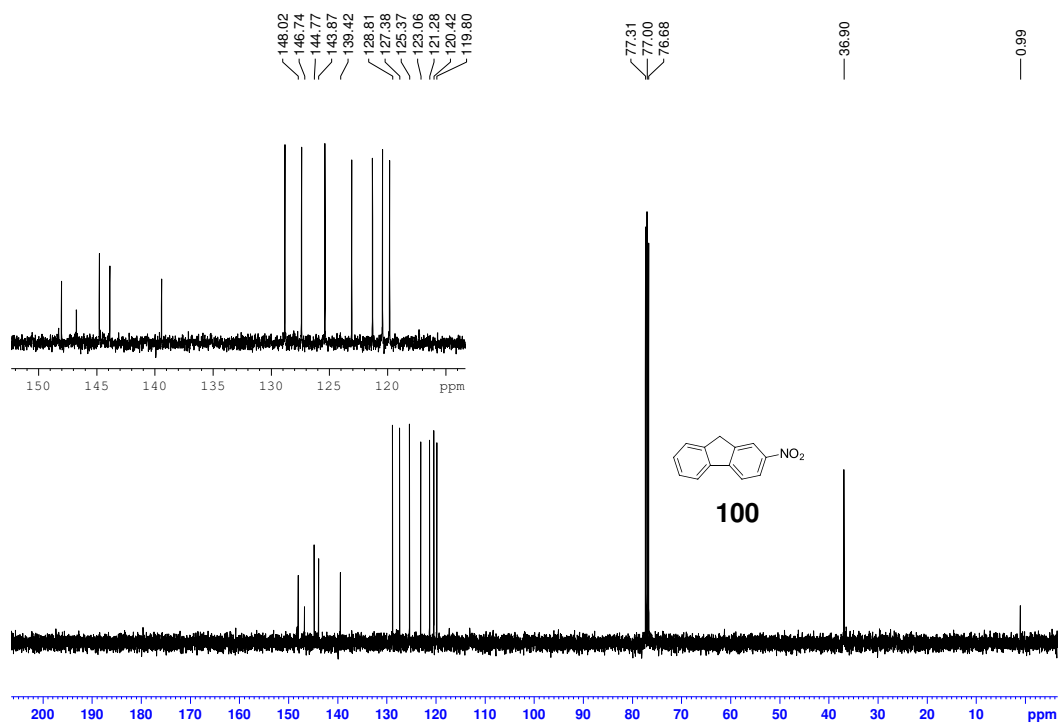
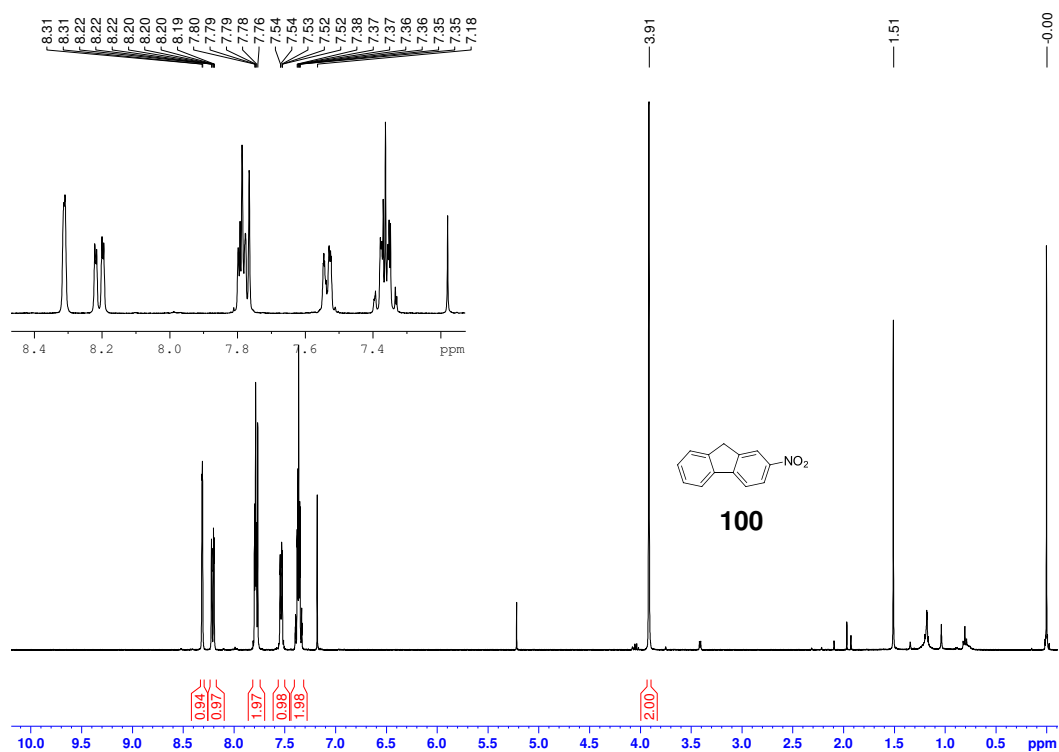
### Anexo 37. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2,7-diyodo-fluoreno



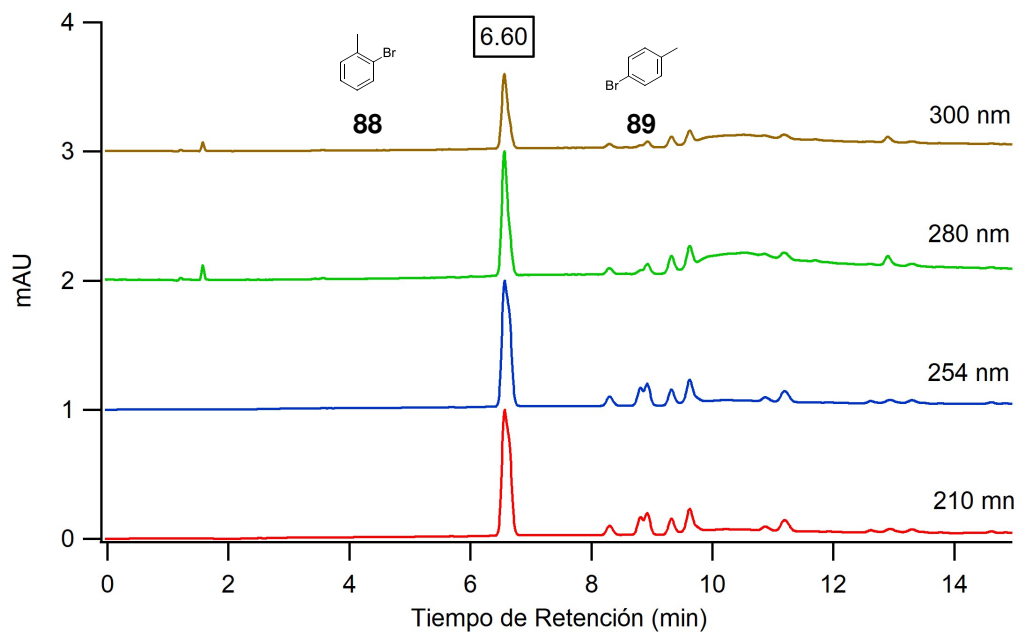
### Anexo 38. Espectro de RMN<sup>1</sup>H de la 2,7-diyodo-9-fluorenona



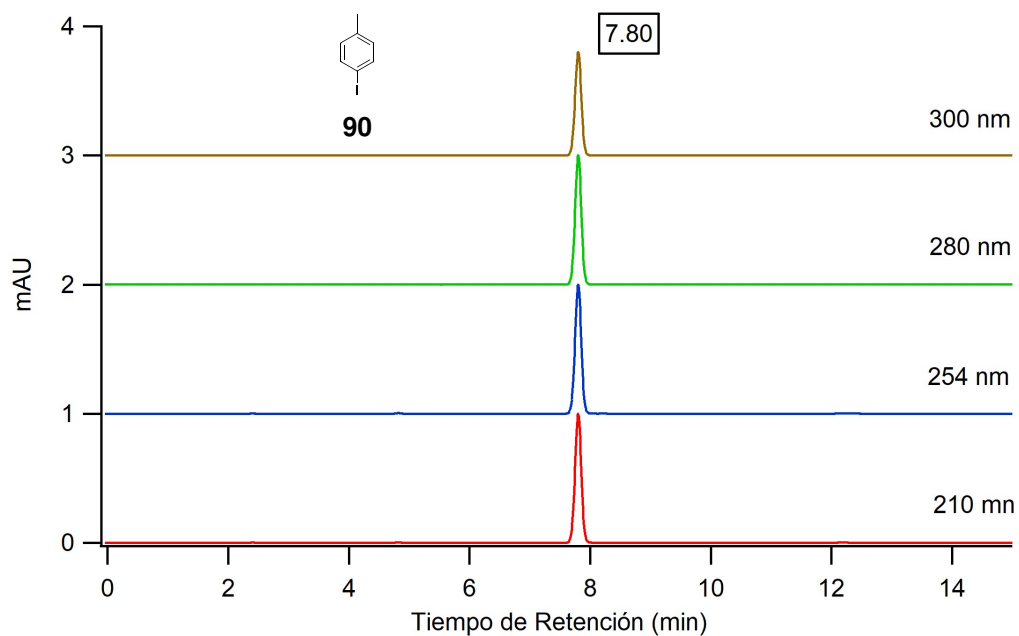
### Anexo 39. Espectros de RMN<sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C del 2-nitrofluoreno



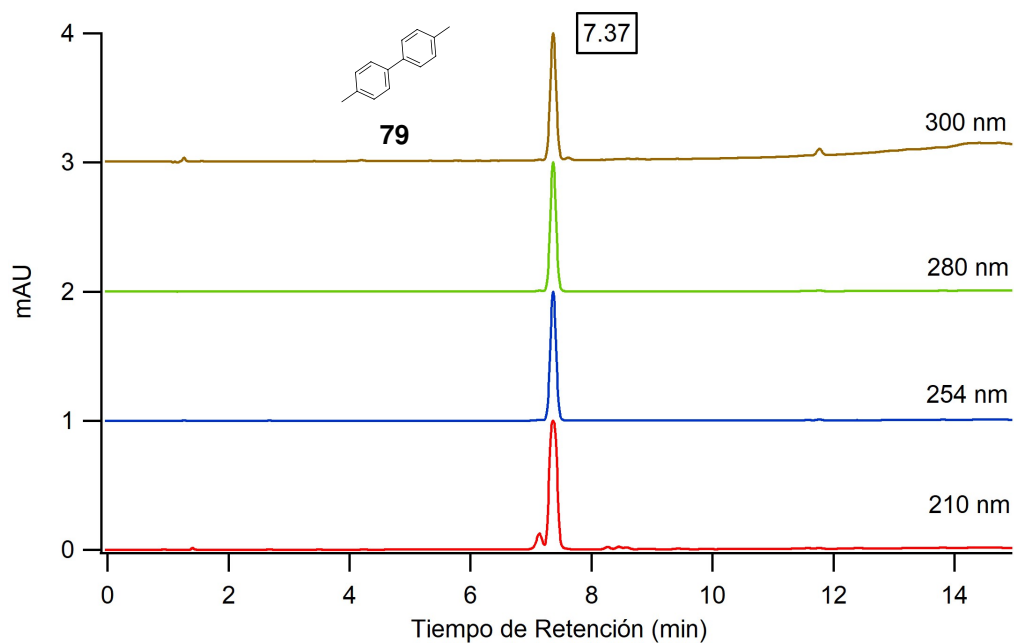
#### Anexo 40. Cromatograma HPLC de *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno



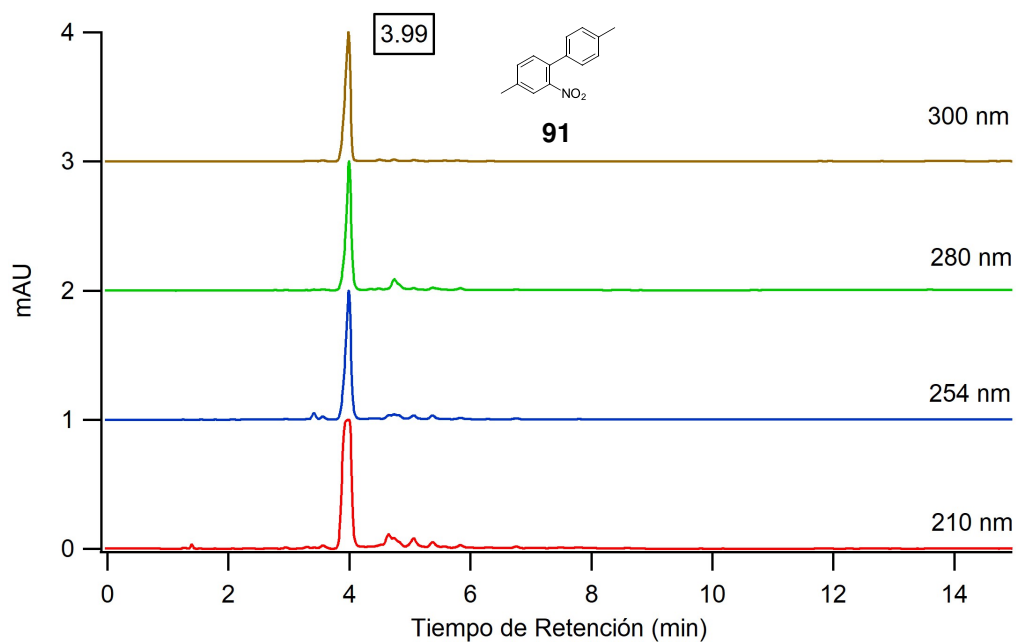
#### Anexo 41. Cromatograma HPLC de *p*-yodotolueno



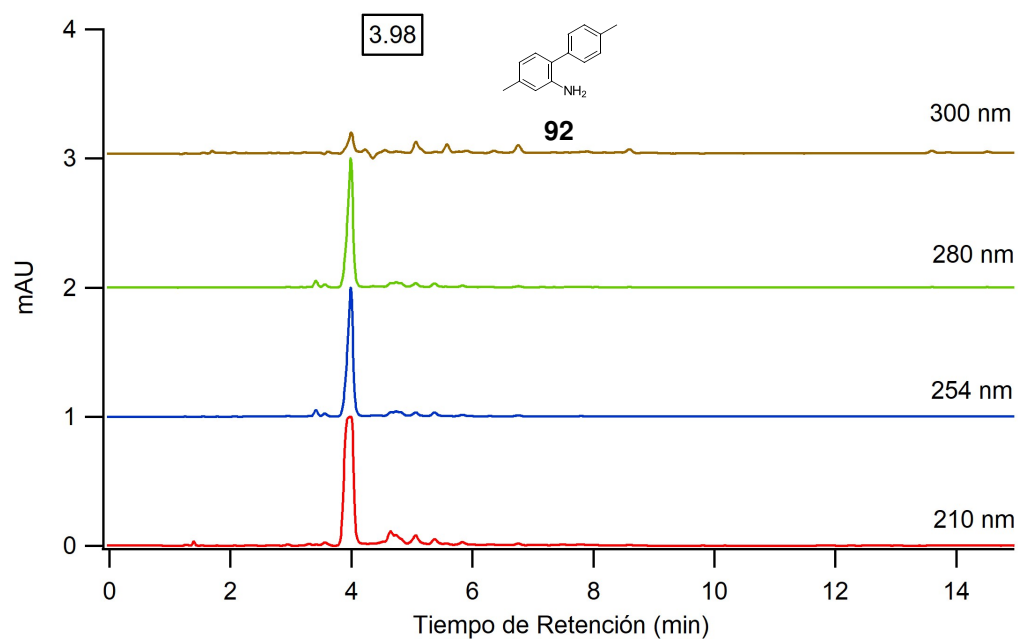
**Anexo 42.** Cromatograma HPLC de 4,4'-dimetilbifenilo



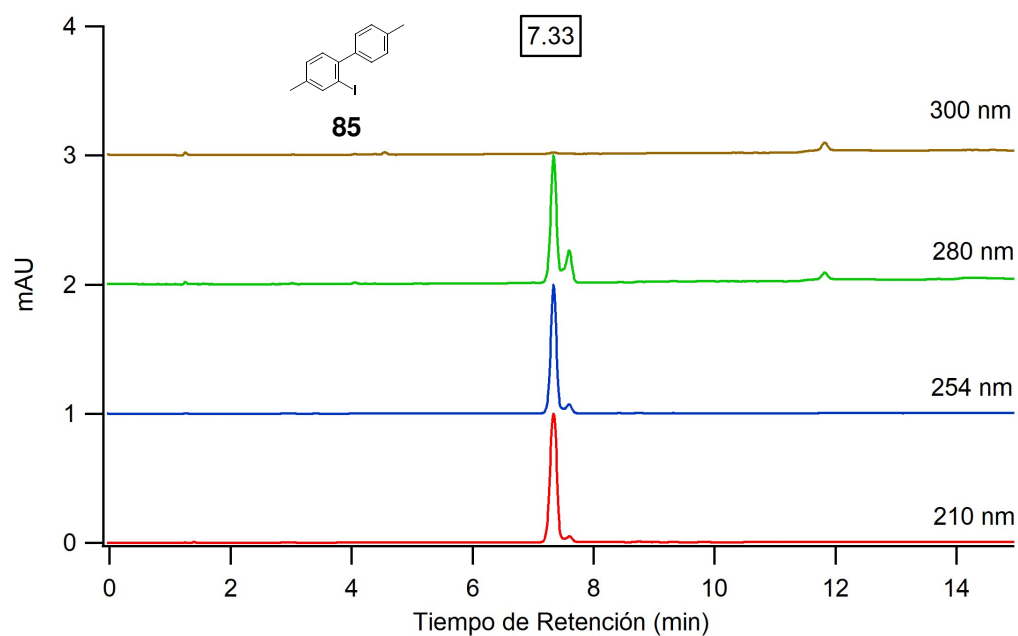
**Anexo 43.** Cromatograma HPLC de 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo



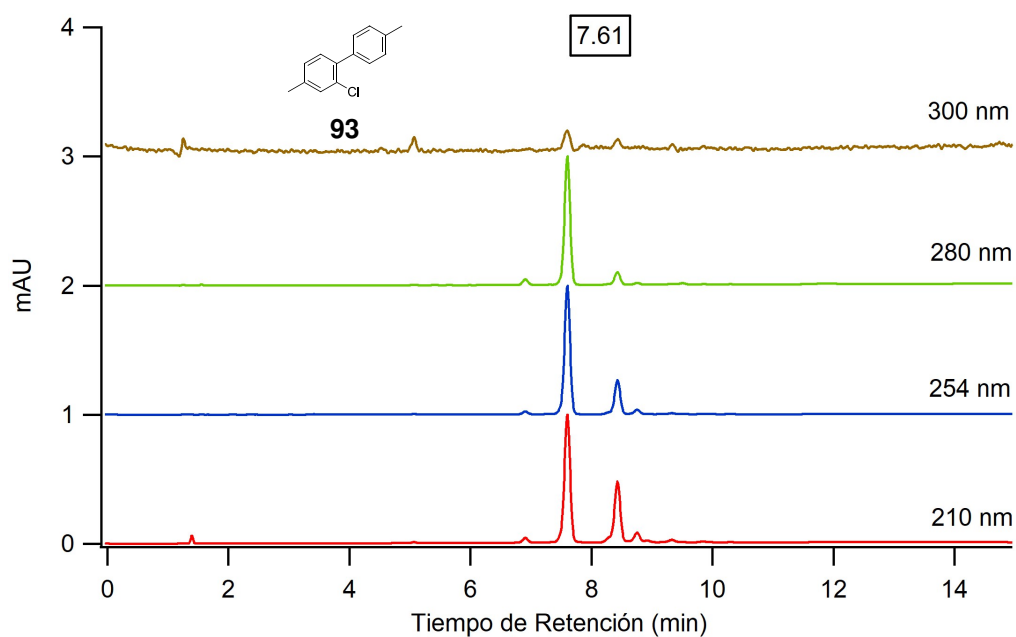
#### Anexo 44. Cromatograma HPLC de 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo



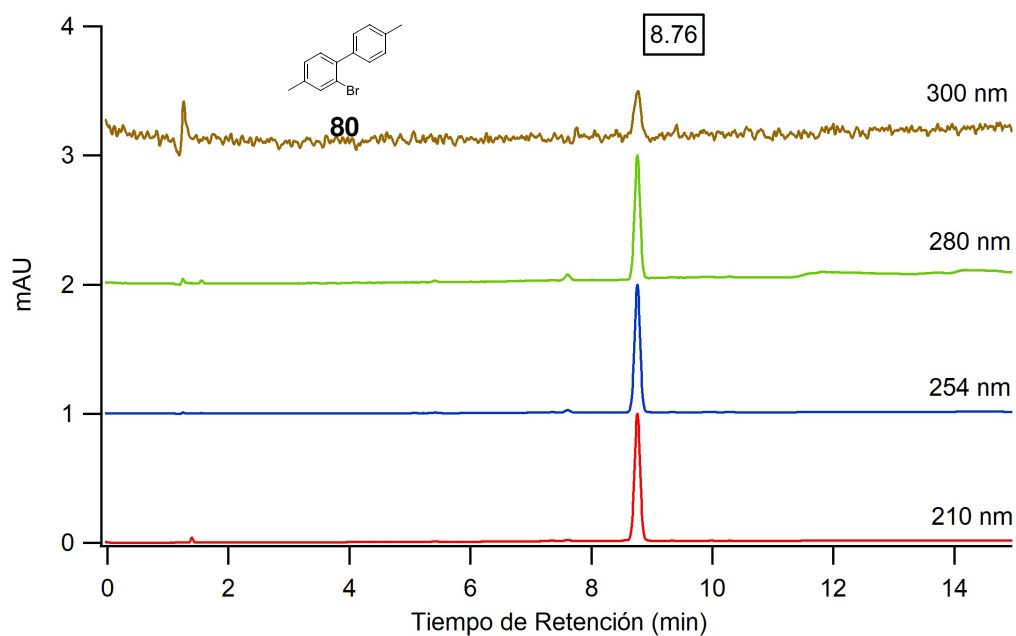
#### Anexo 45. Cromatograma HPLC de 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo



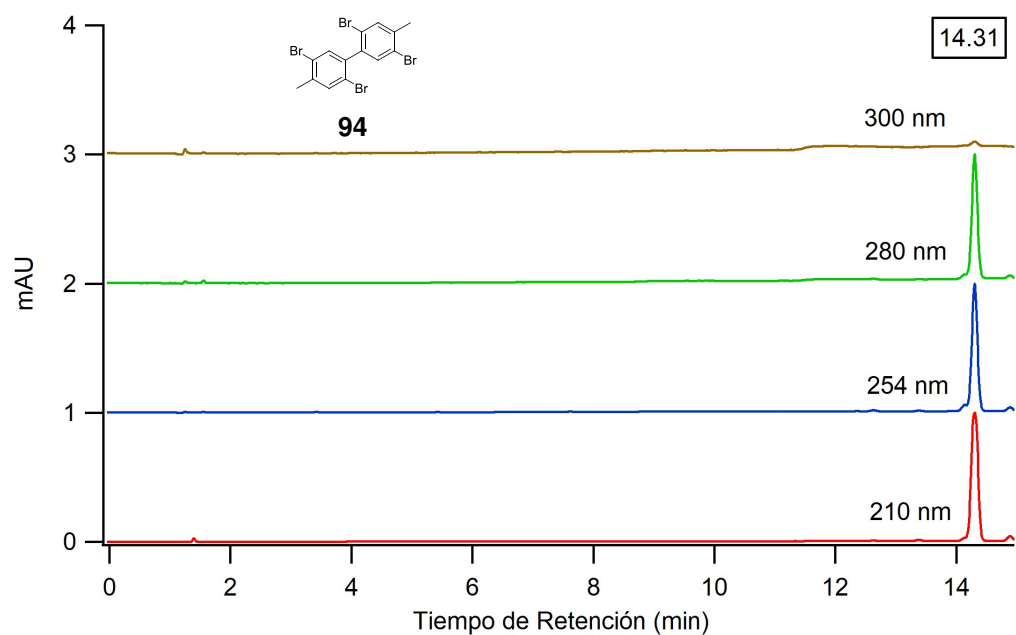
### Anexo 46. Cromatograma HPLC de 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo



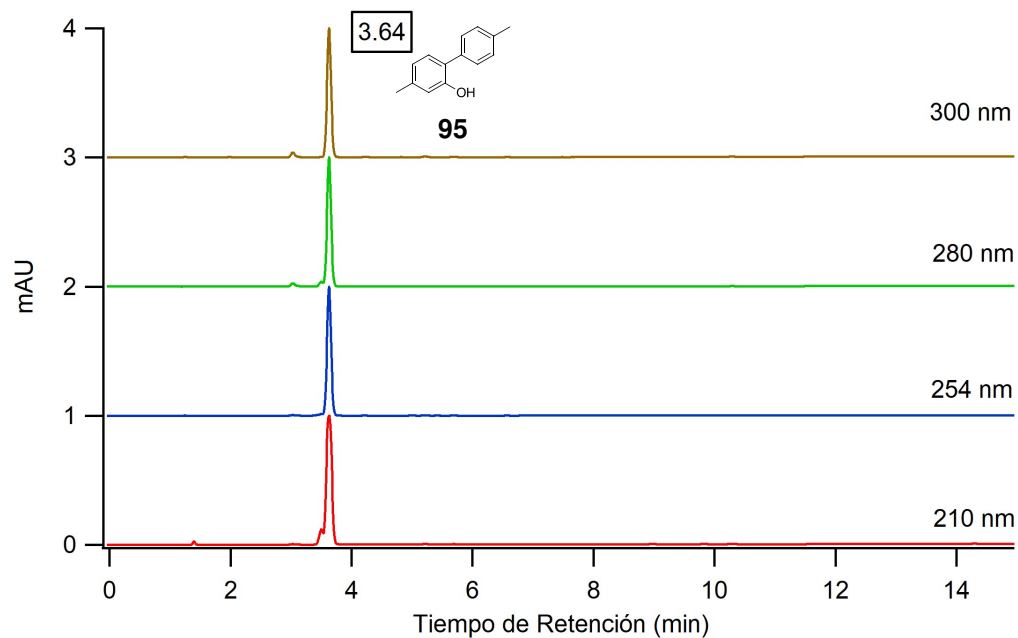
### Anexo 47. Cromatograma HPLC de 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo



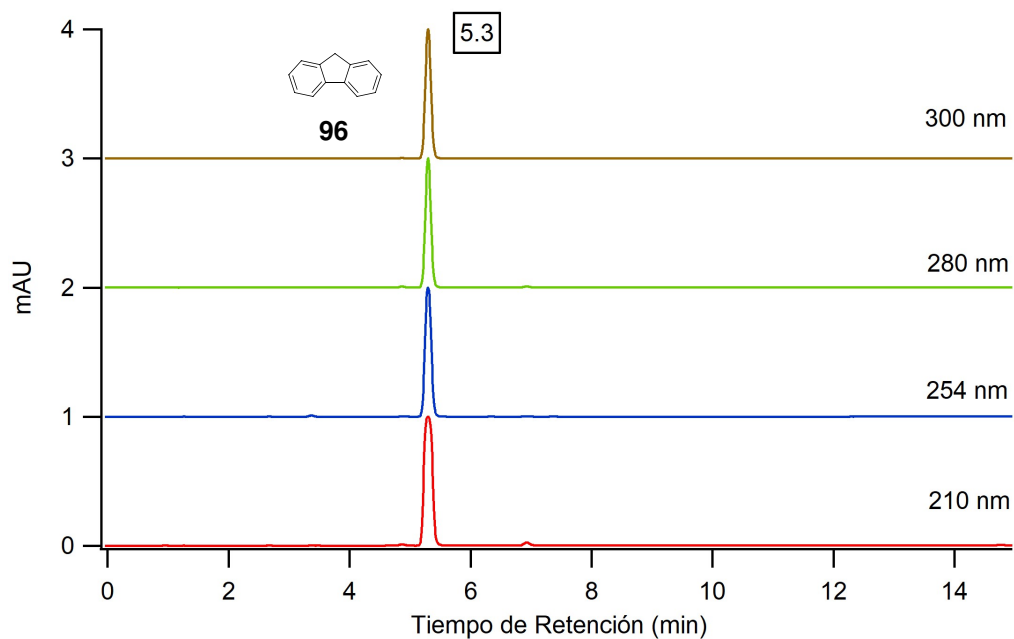
**Anexo 48.** Cromatograma HPLC de 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo



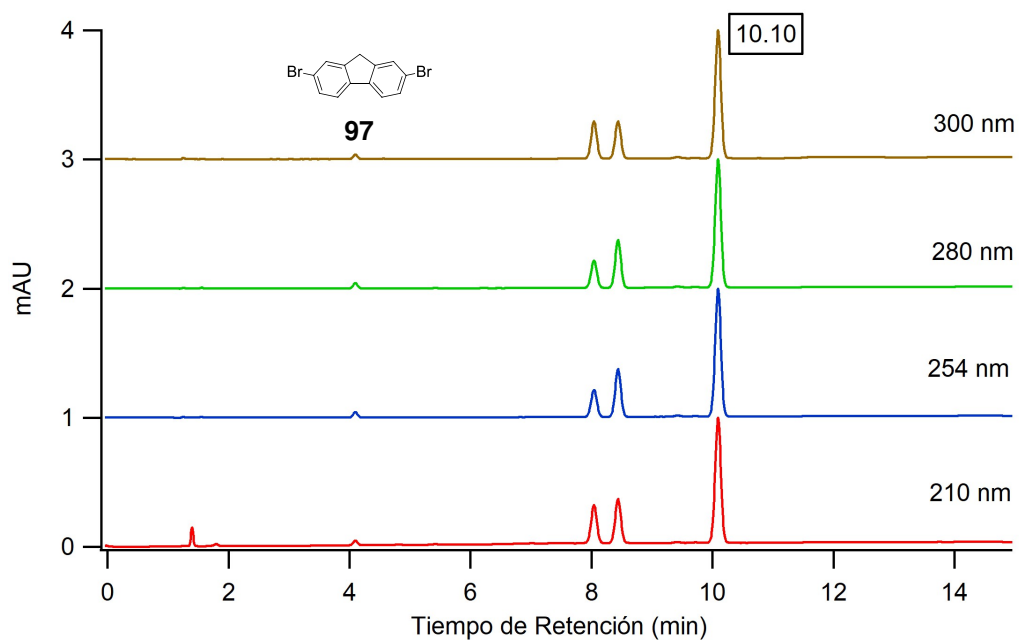
**Anexo 49.** Cromatograma HPLC de 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo (95)



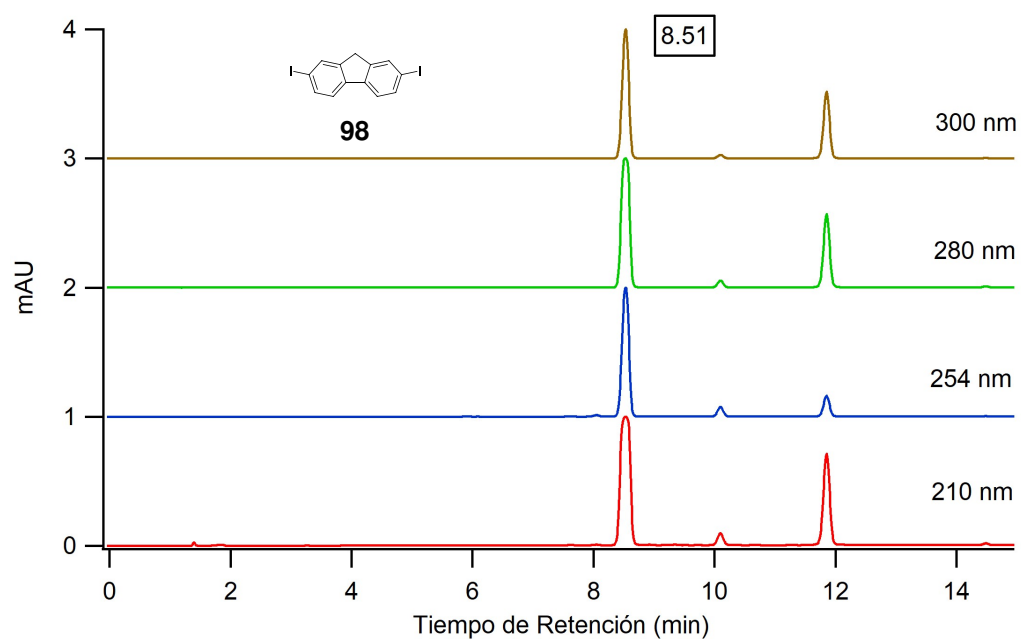
### Anexo 50. Cromatograma HPLC del fluoreno



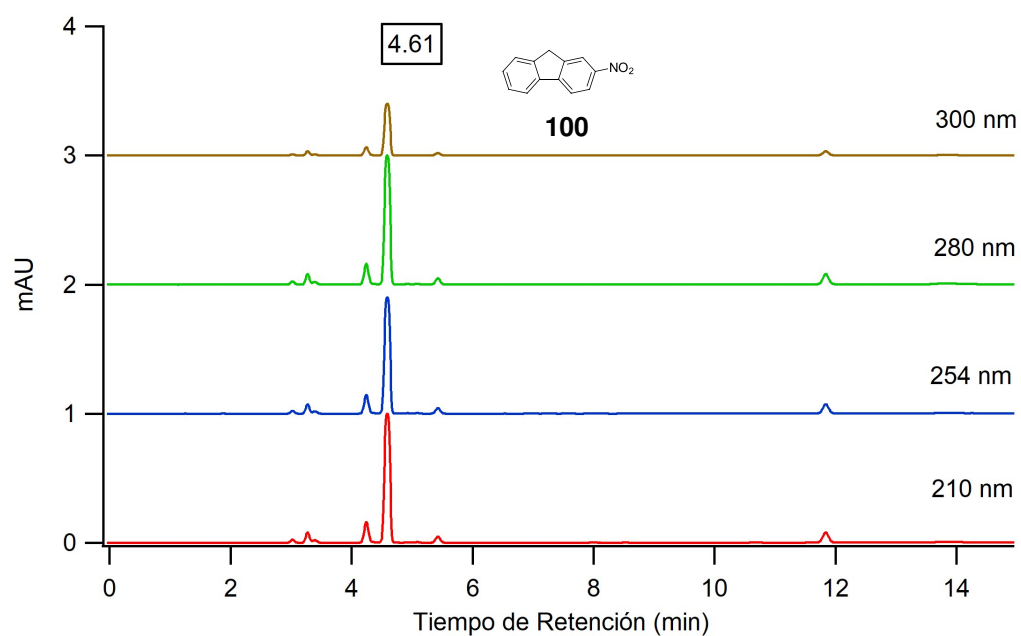
### Anexo 51. Cromatograma HPLC del 2,7-dibromofluoreno



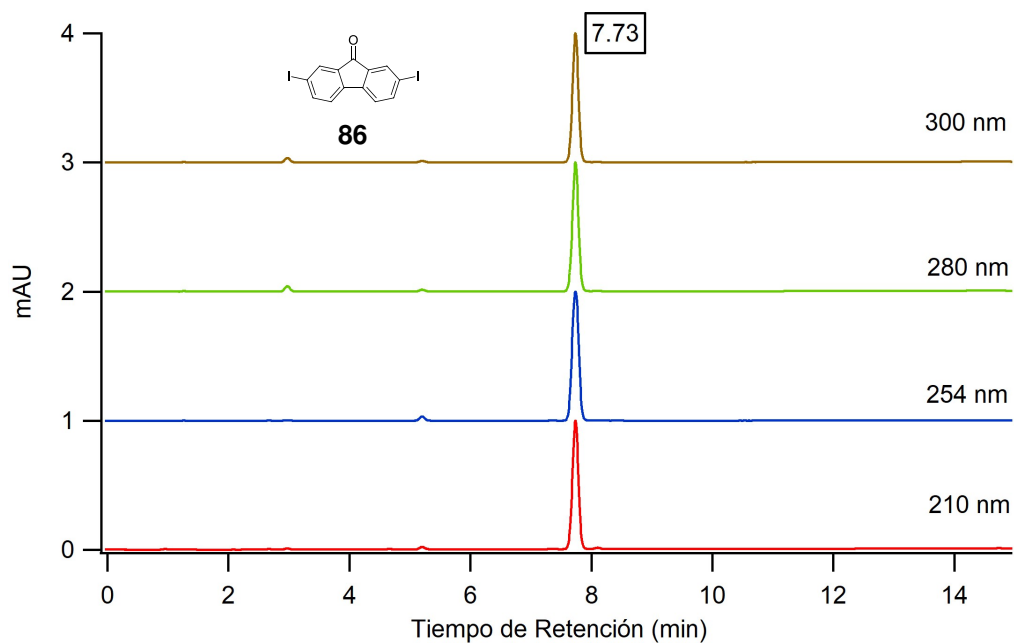
### Anexo 52. Cromatograma HPLC del 2,7-diyodofluoreno



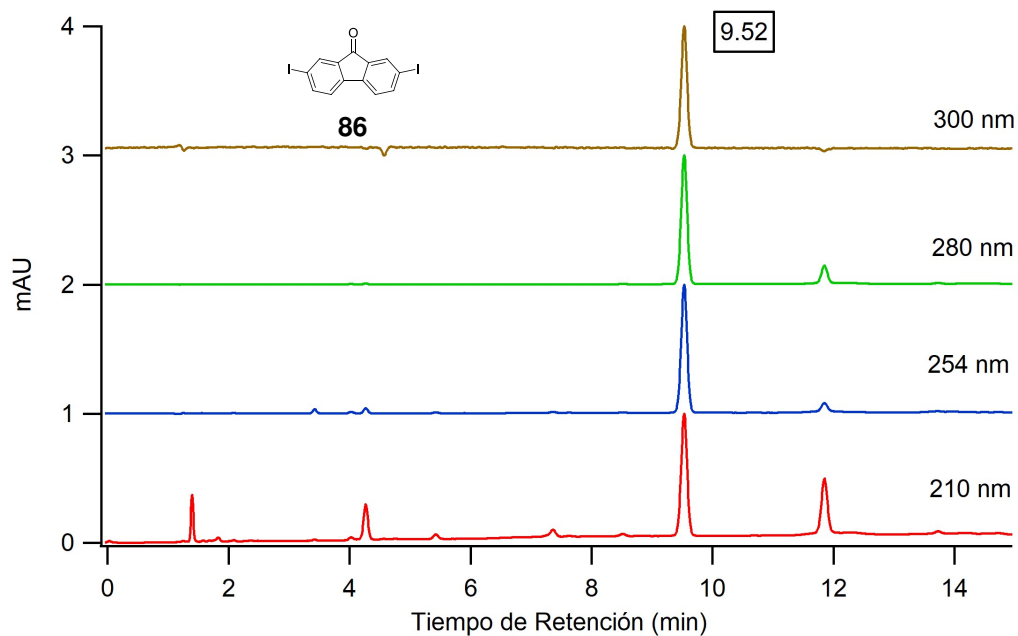
### Anexo 53. Cromatograma HPLC del 2-nitro-fluoreno



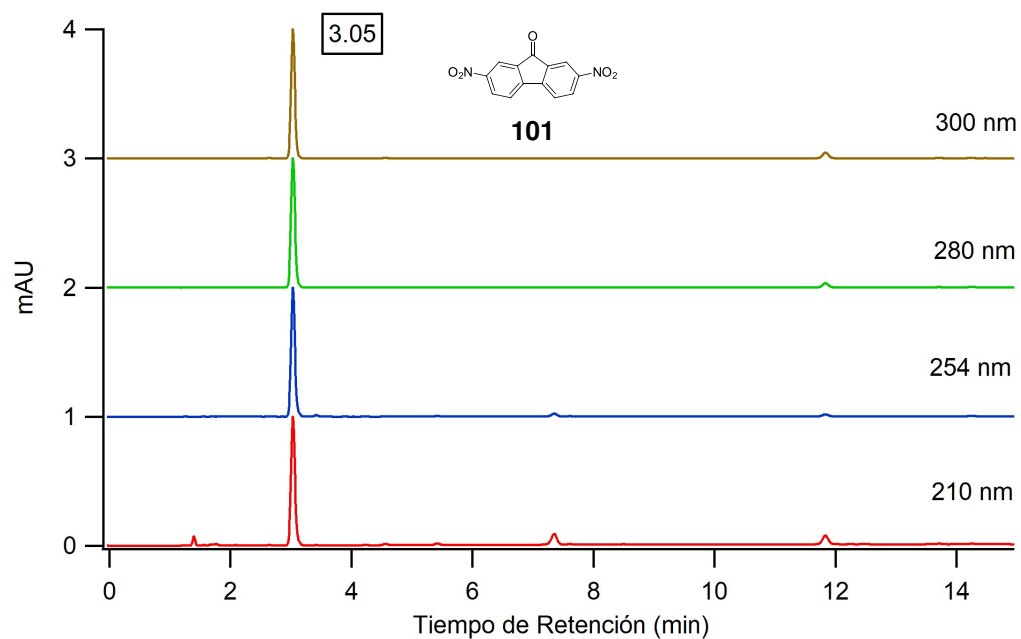
**Anexo 54.** Cromatograma HPLC de la 2,7-dibromo-9-fluorenona



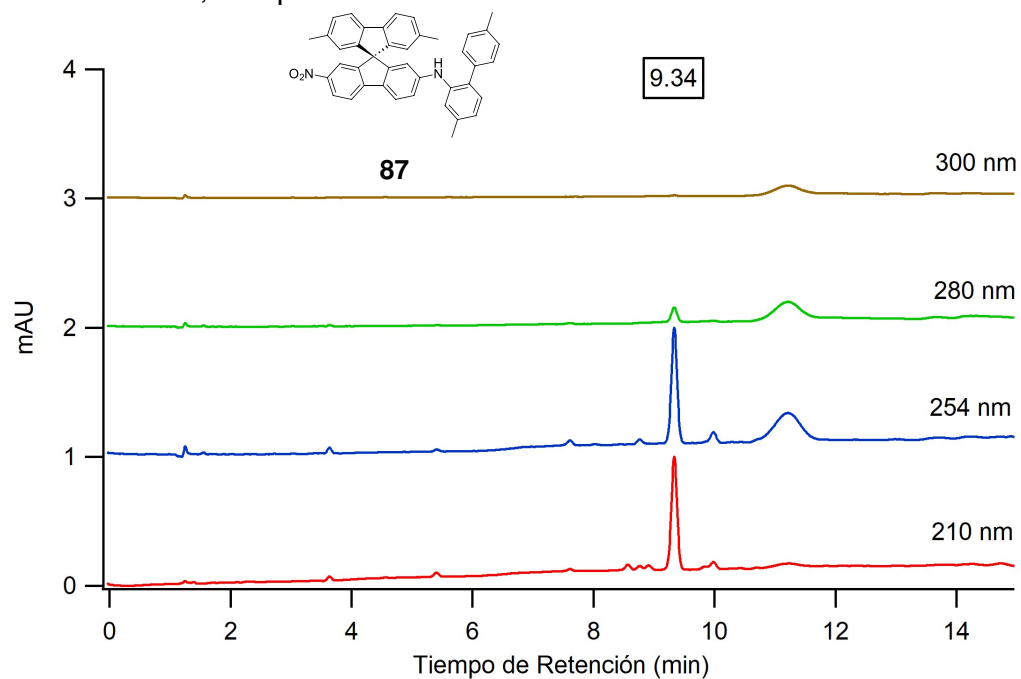
**Anexo 55.** Cromatograma HPLC de la 2,7-diiodo-9-fluorenona



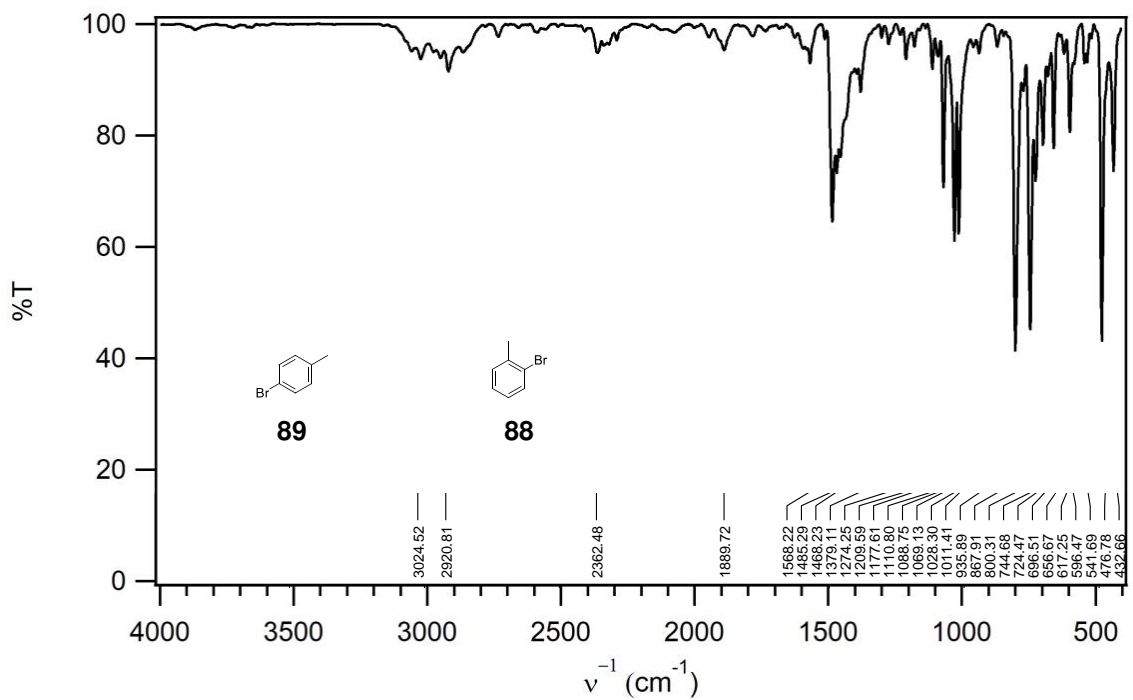
**Anexo 56.** Cromatograma HPLC de la 2,7-dinitro-9-fluorenona



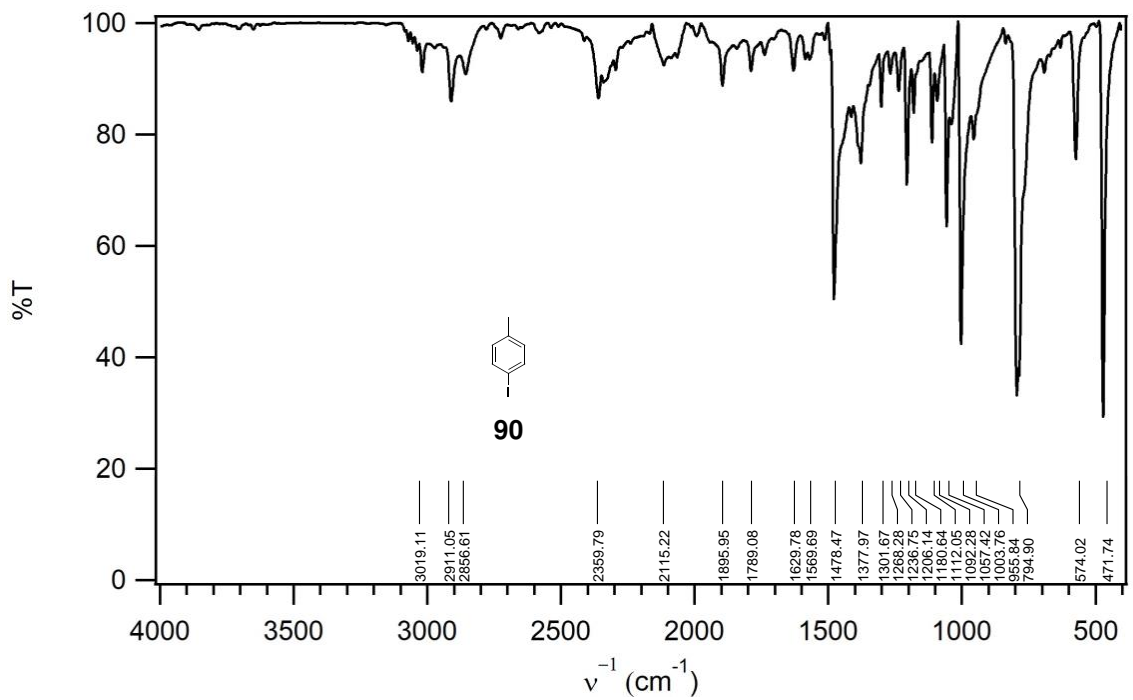
**Anexo 57.** Cromatograma de HPLC del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



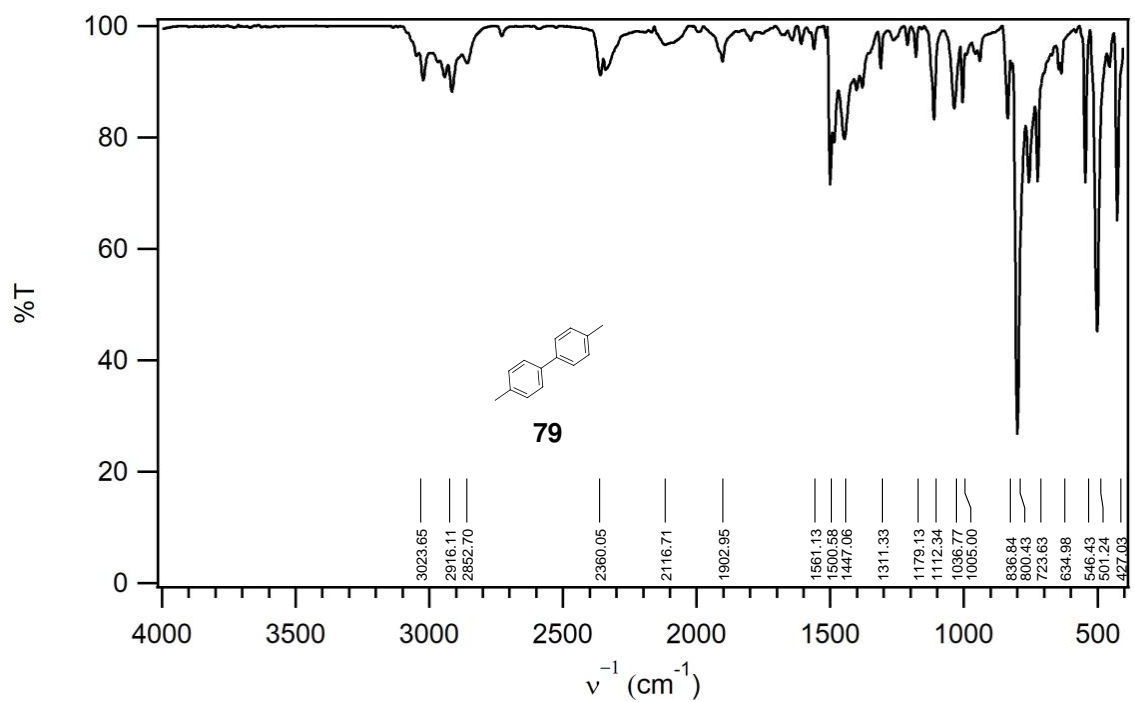
**Anexo 58.** Espectro IR de *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno



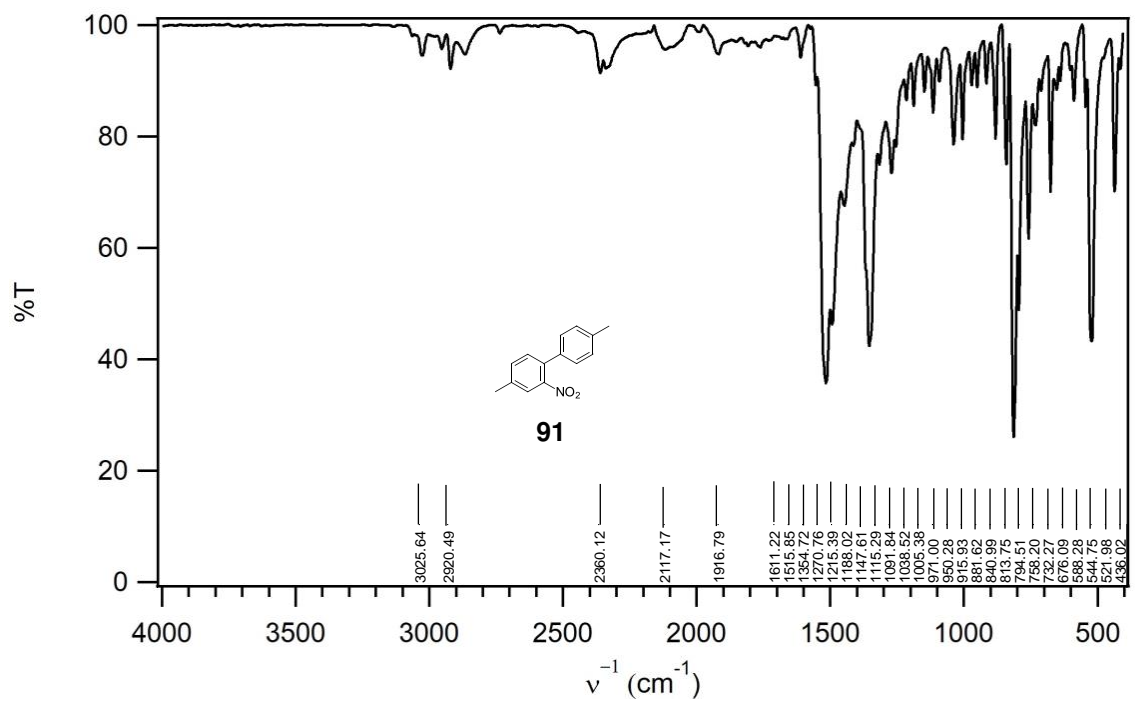
**Anexo 59.** Espectro IR del *p*-yodotolueno



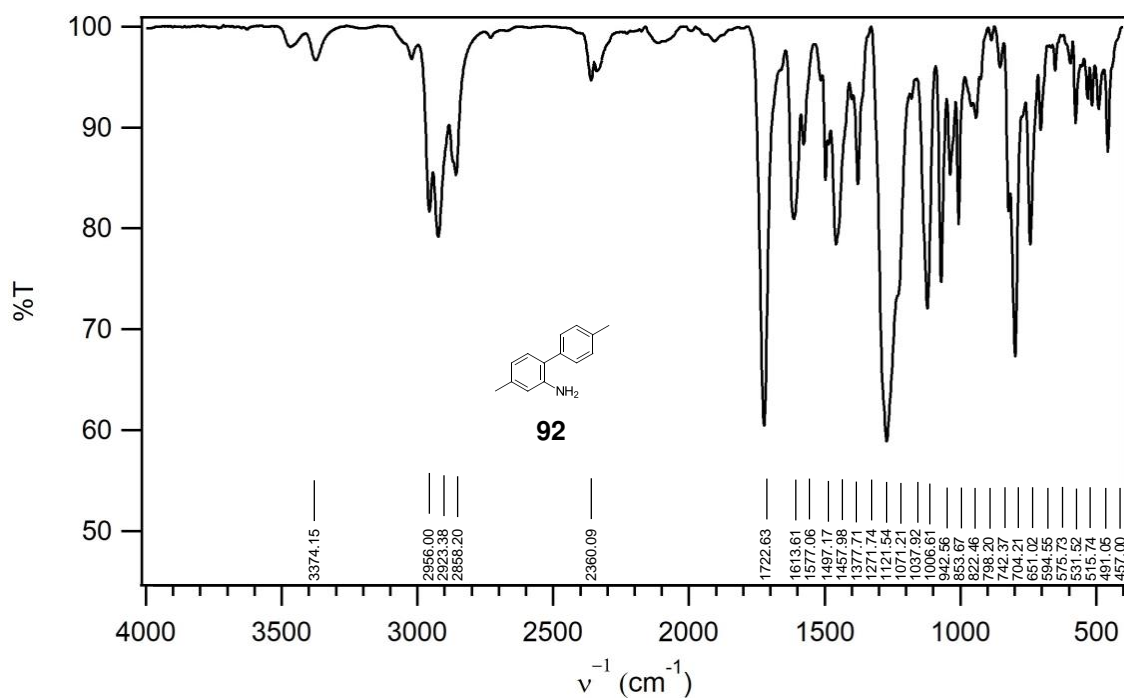
**Anexo 60.** Espectro IR del 4,4'-dimetilbifenilo



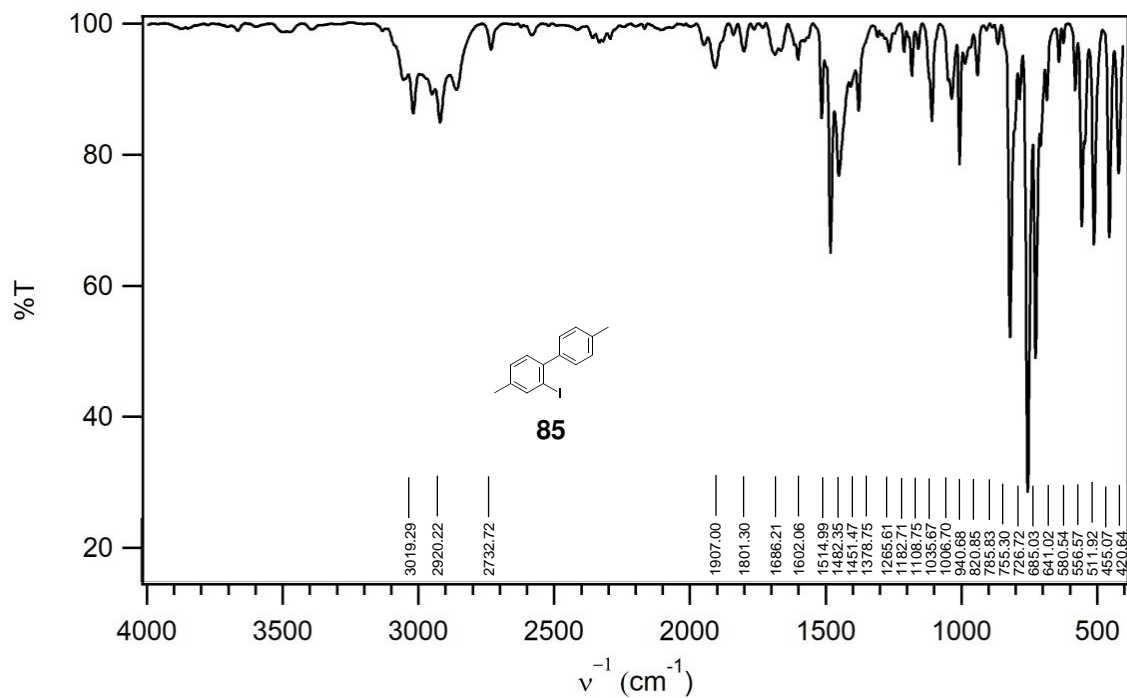
**Anexo 61.** Espectro IR del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo



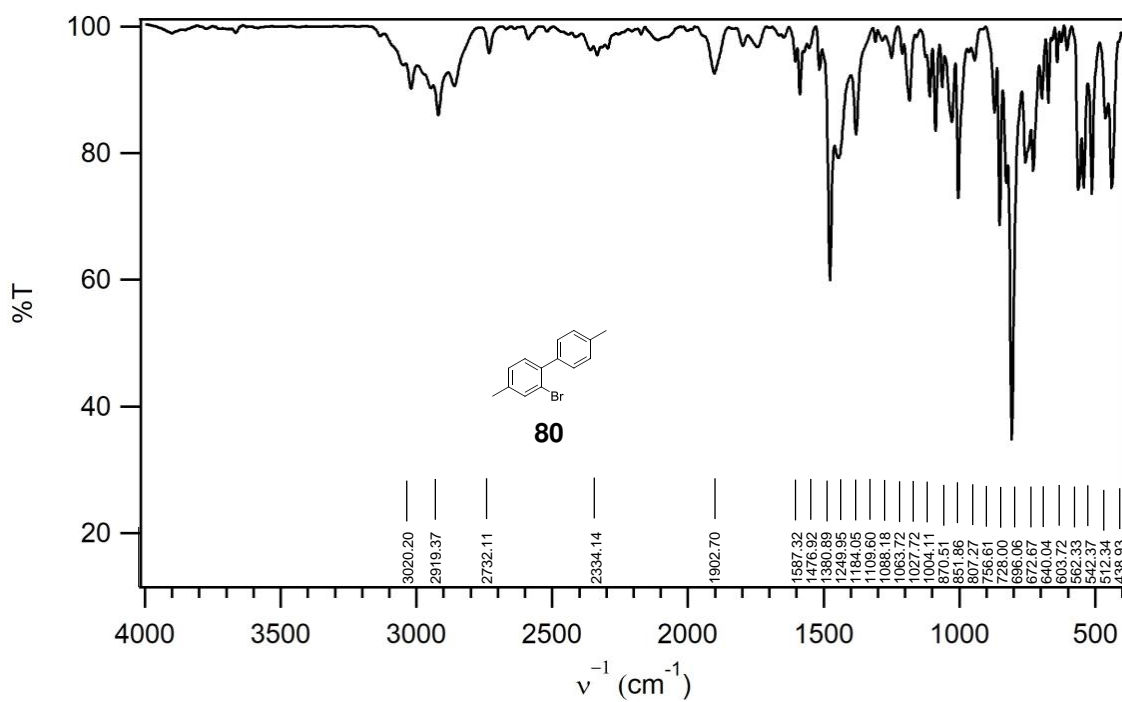
**Anexo 62.** Espectro IR del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo



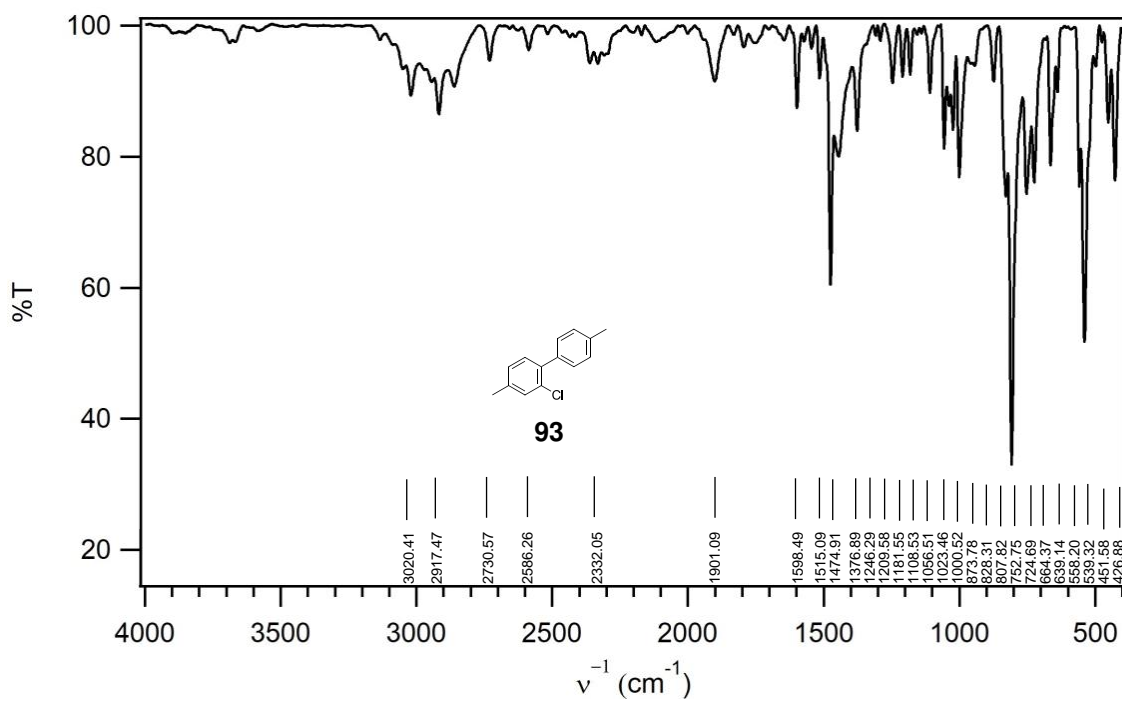
**Anexo 63.** Espectro IR del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo



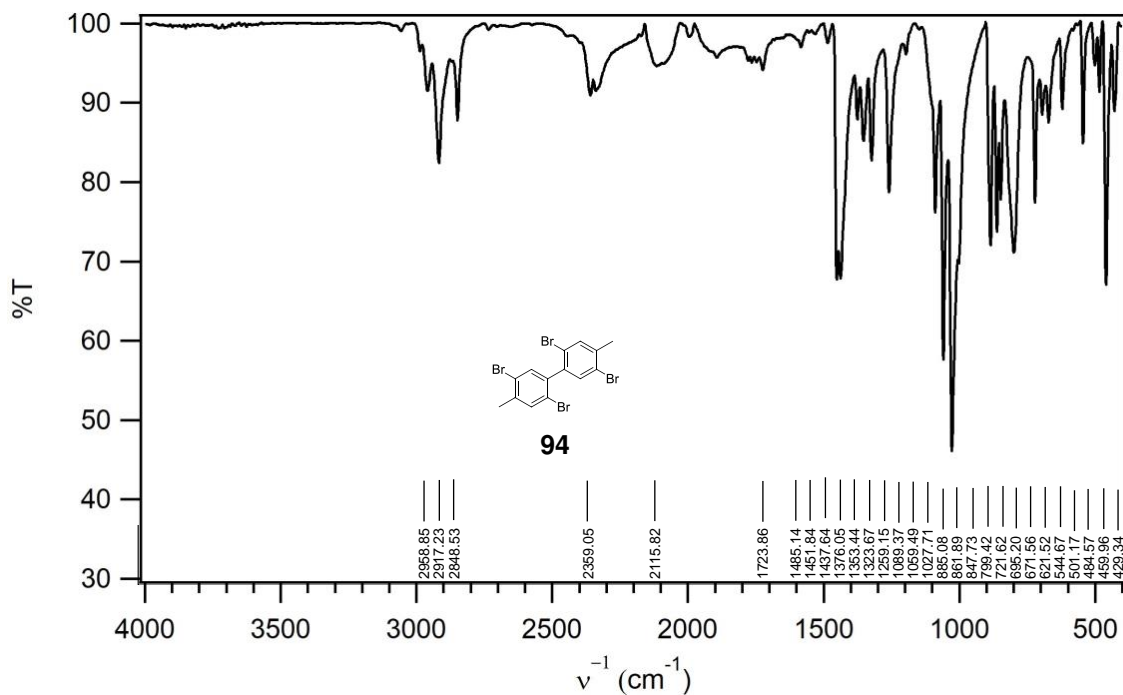
**Anexo 64.** Espectro IR del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo



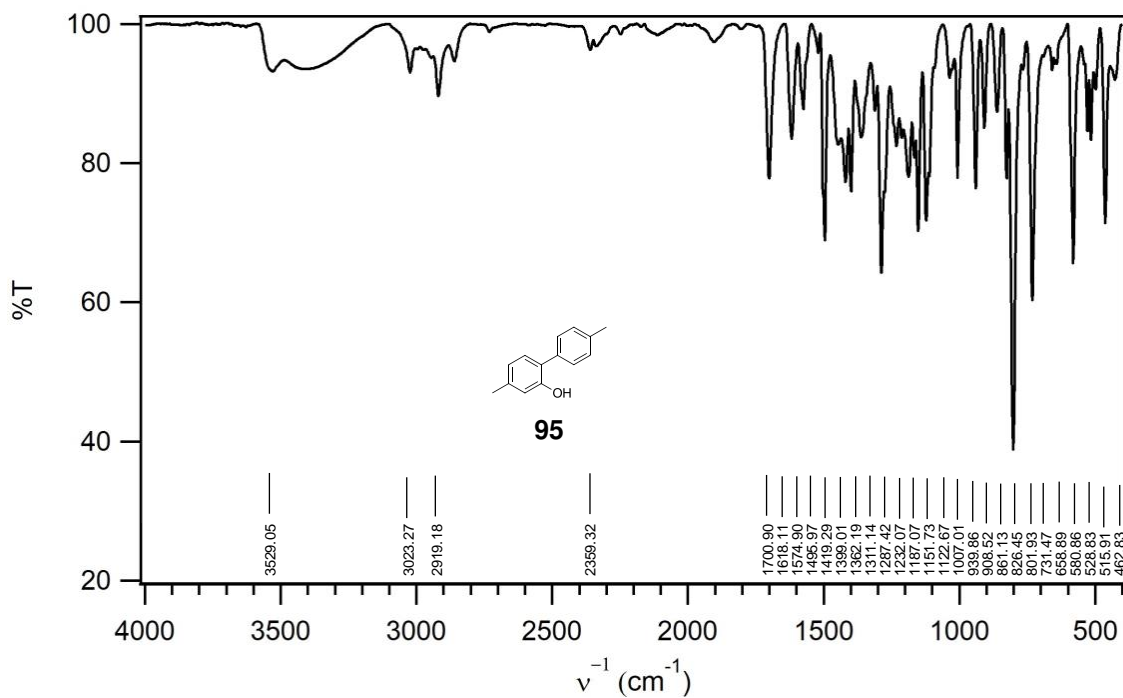
**Anexo 65.** Espectro IR del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo



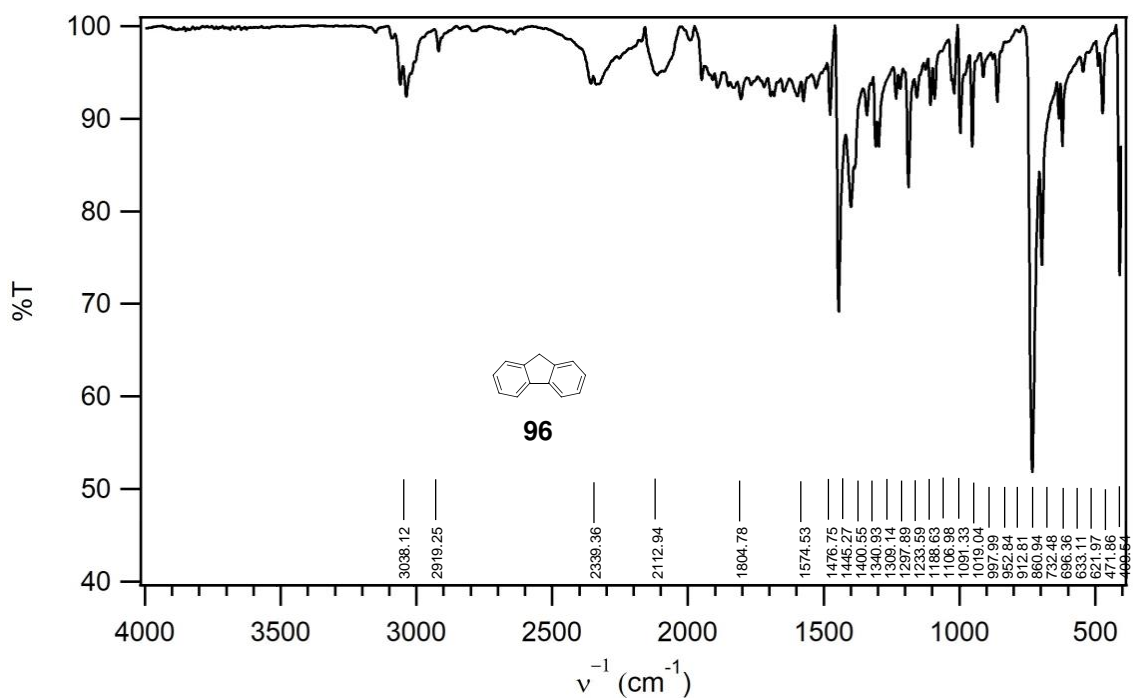
**Anexo 66.** Espectro IR del 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo



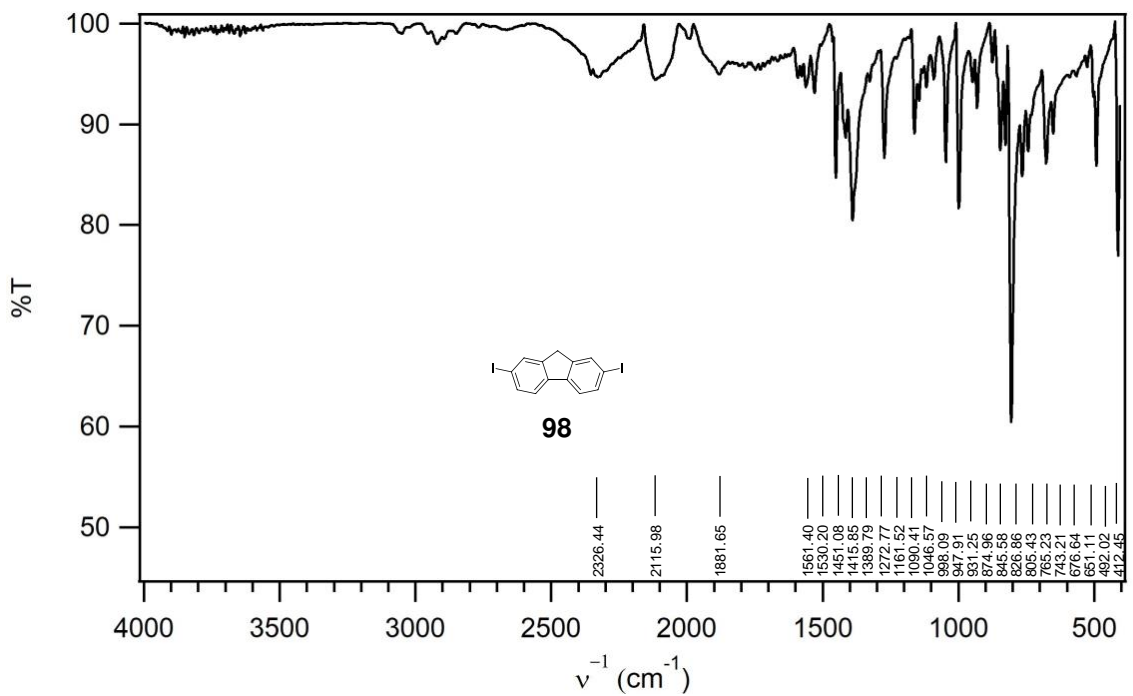
**Anexo 67.** Espectro IR del 2-hidroxi-4,4'-dimetilbifenilo



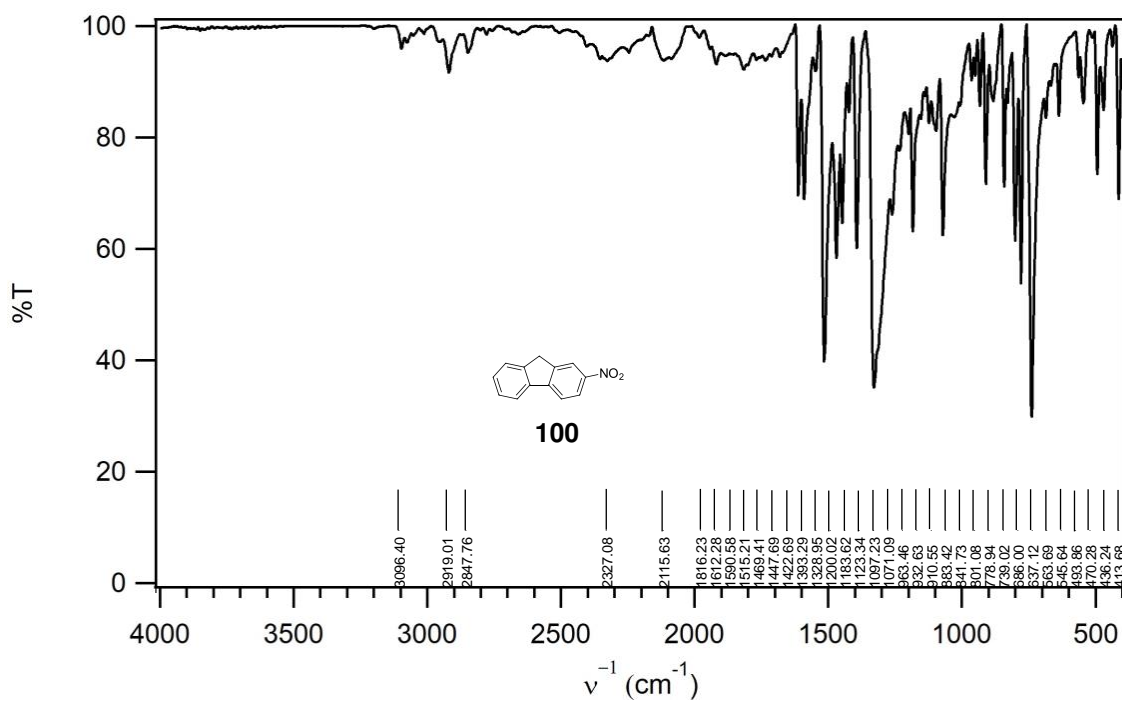
### Anexo 68. Espectro IR del fluoreno



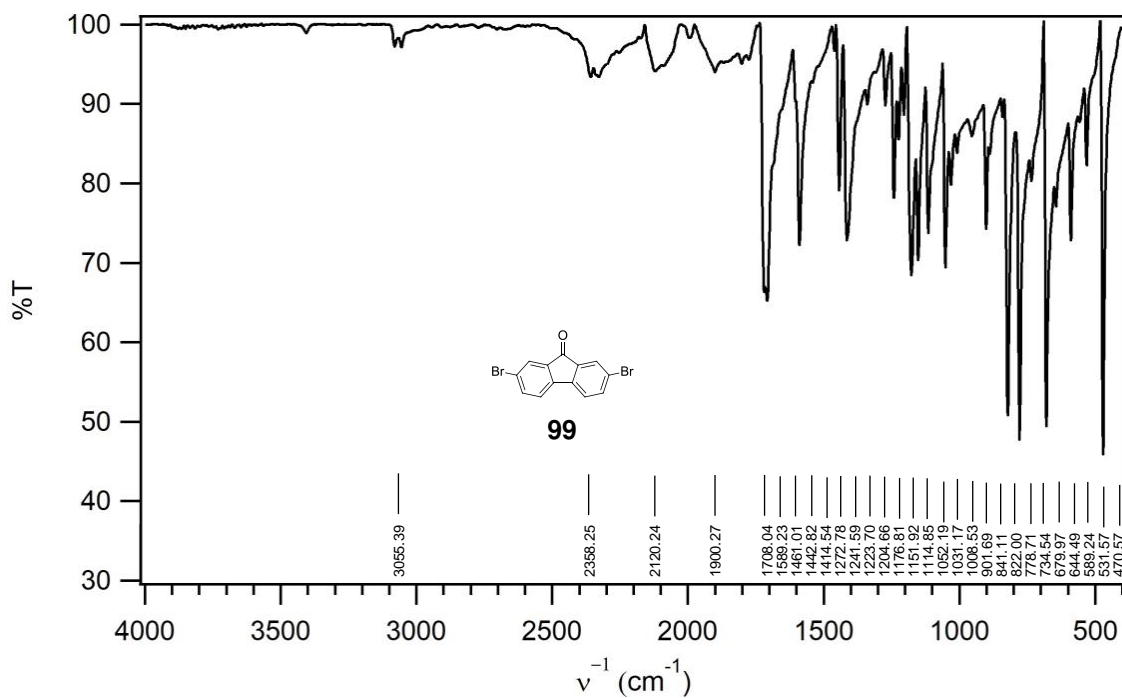
### Anexo 69. Espectro IR del 2,7-diyodofluoreno



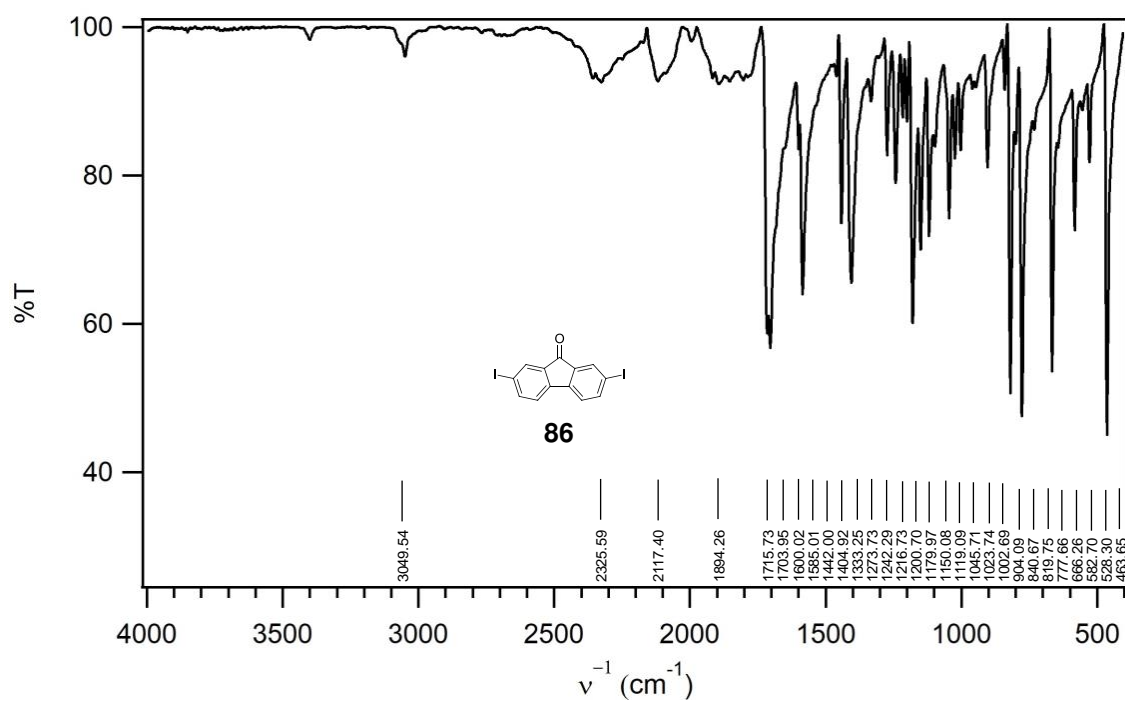
### Anexo 70. Espectro IR del 2-nitrofluoreno



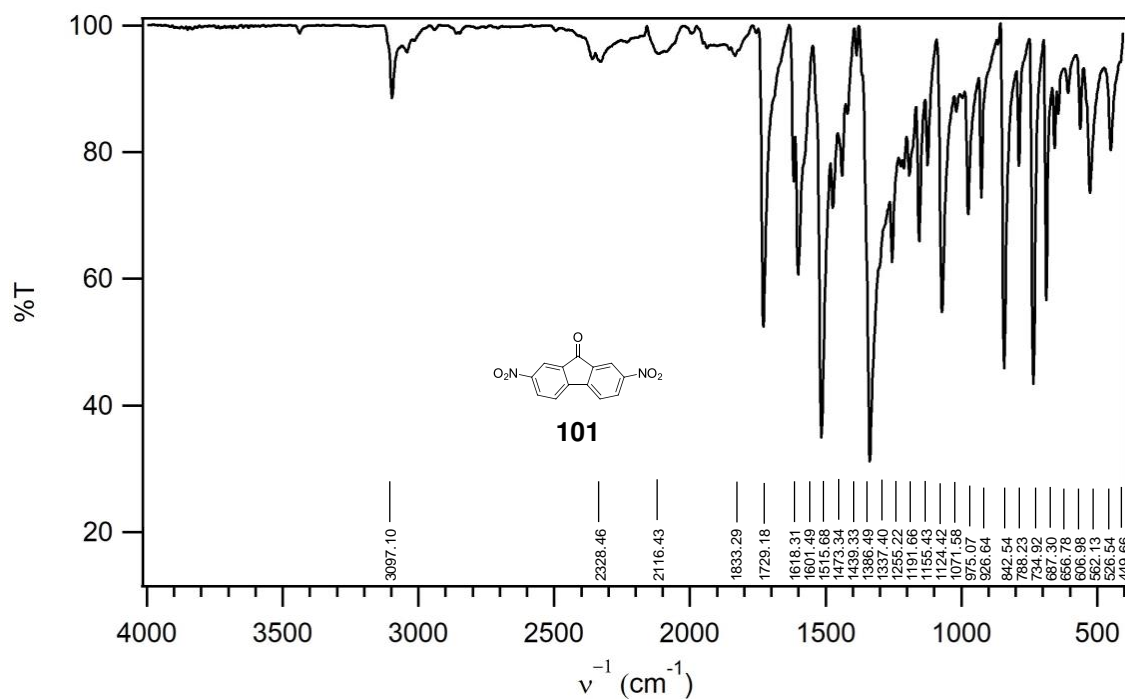
### Anexo 71. Espectro IR de la 2,7-dibromo-9-fluorenona



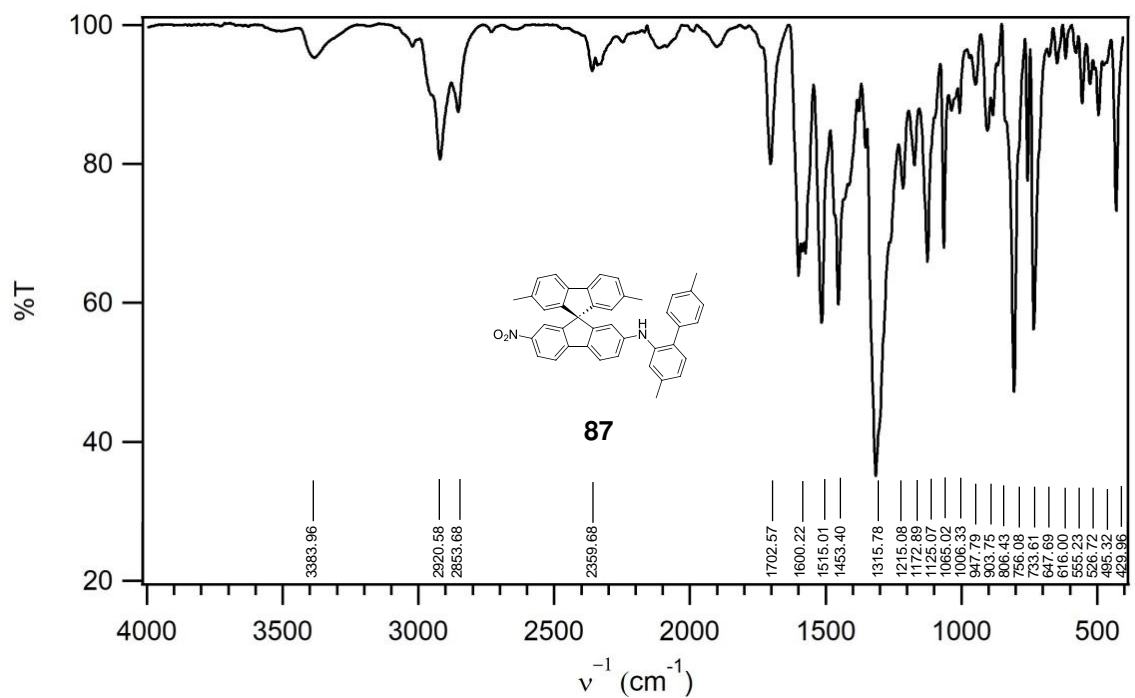
## Anexo 72. Espectro IR de la 2,7-diiodo-9-fluorenona



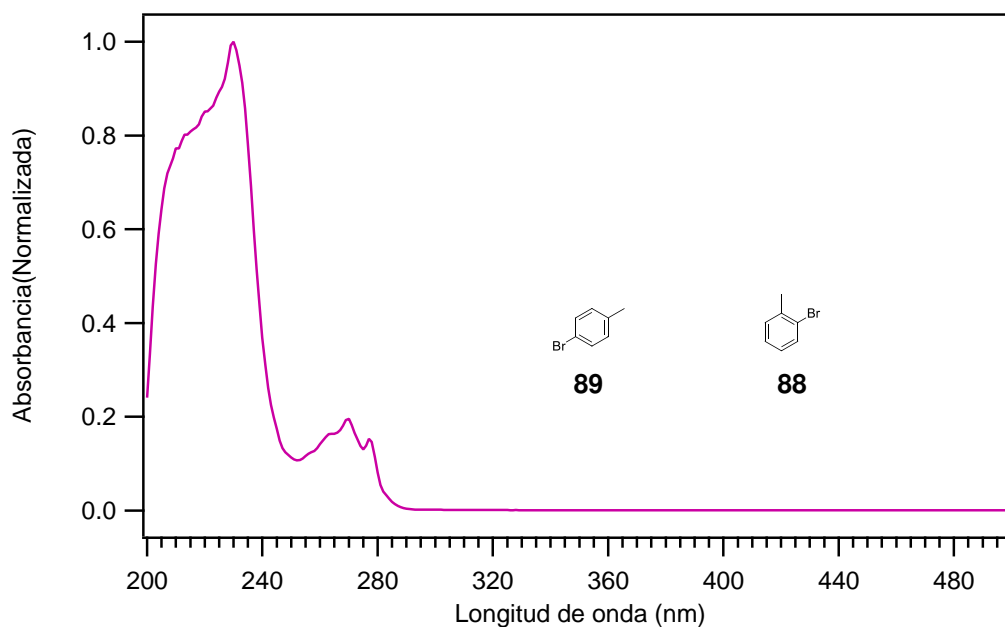
## Anexo 73. IR de la 2,7-dinitro-9-fluorenona



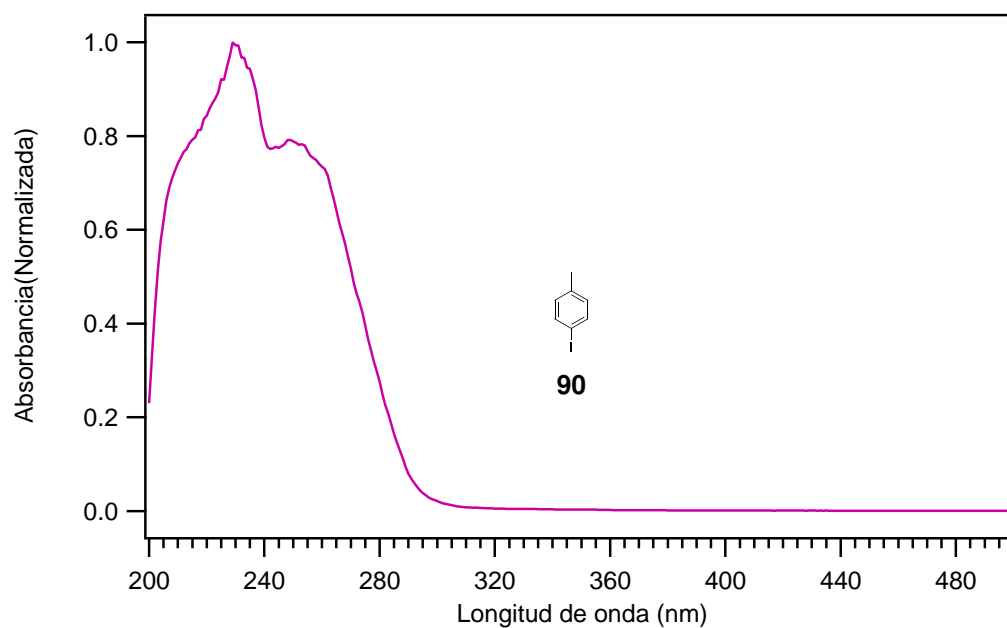
**Anexo 74.** Espectro IR del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno



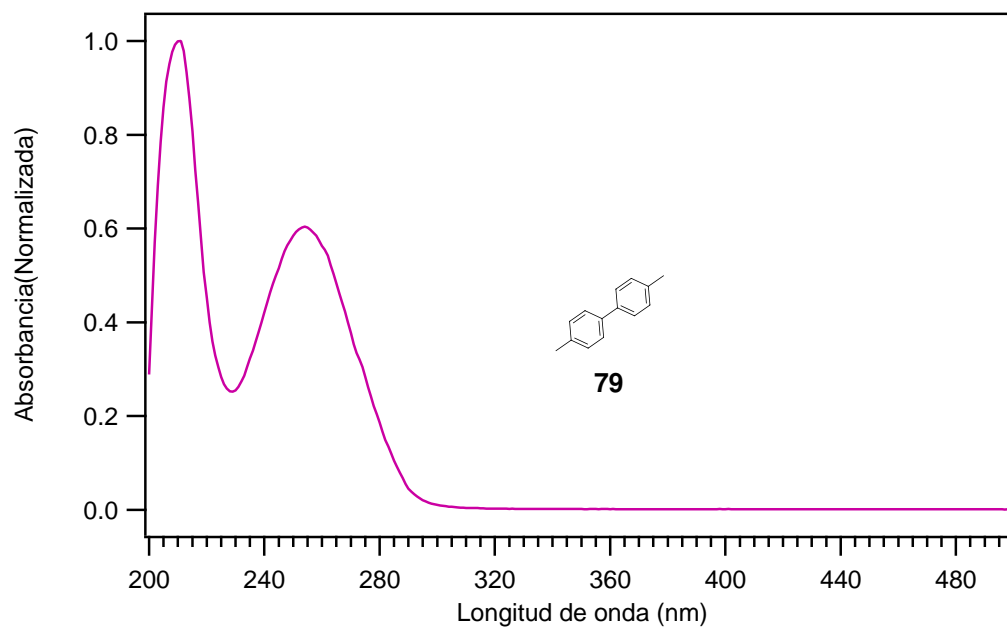
**Anexo 75.** Espectro UV-Vis del *p*-bromotolueno y *o*-bromotolueno



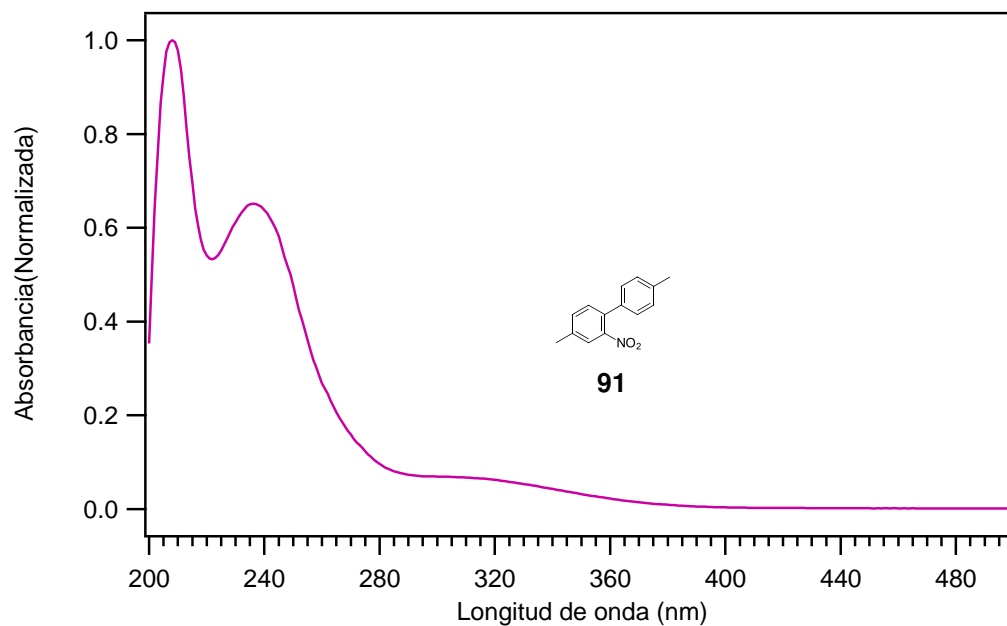
### Anexo 76. Espectro UV-Vis del *p*-yodotolueno



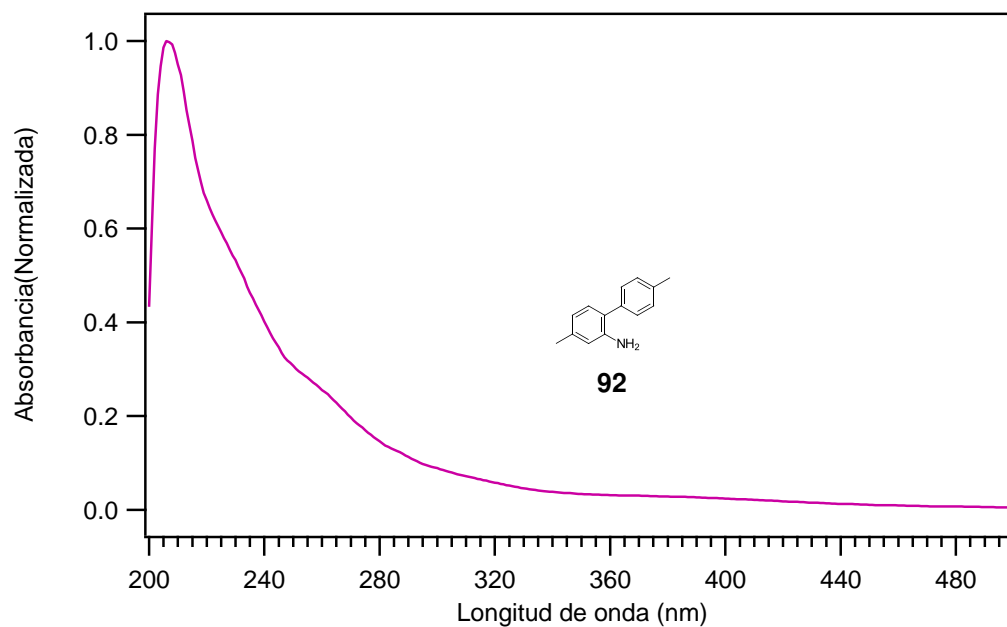
### Anexo 77. Espectro UV-Vis del 4,4'-dimetilbifenilo



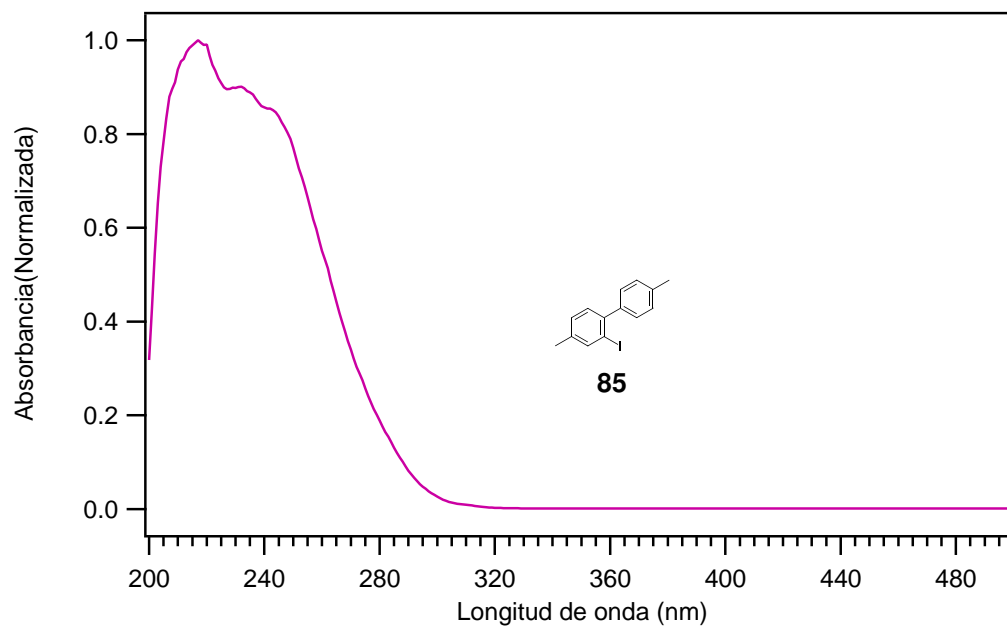
**Anexo 78.** Espectro UV-Vis del 4,4'-dimetil-2-nitrobifenilo



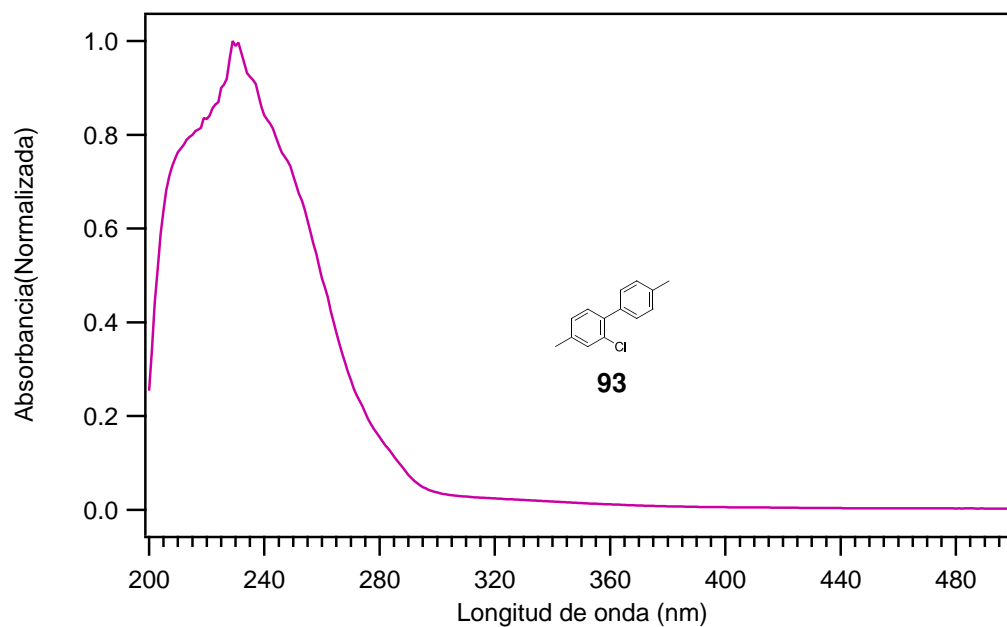
**Anexo 79.** Espectro UV-Vis del 2-amino-4,4'-dimetilbifenilo



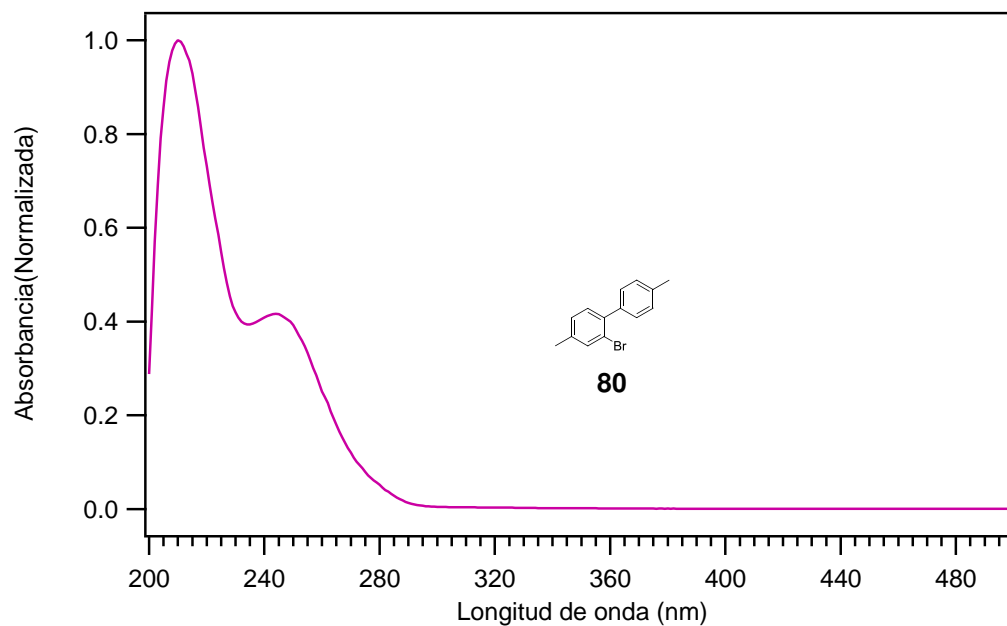
**Anexo 80.** Espectro UV-Vis del 4,4'-dimetil-2-yodobifenilo



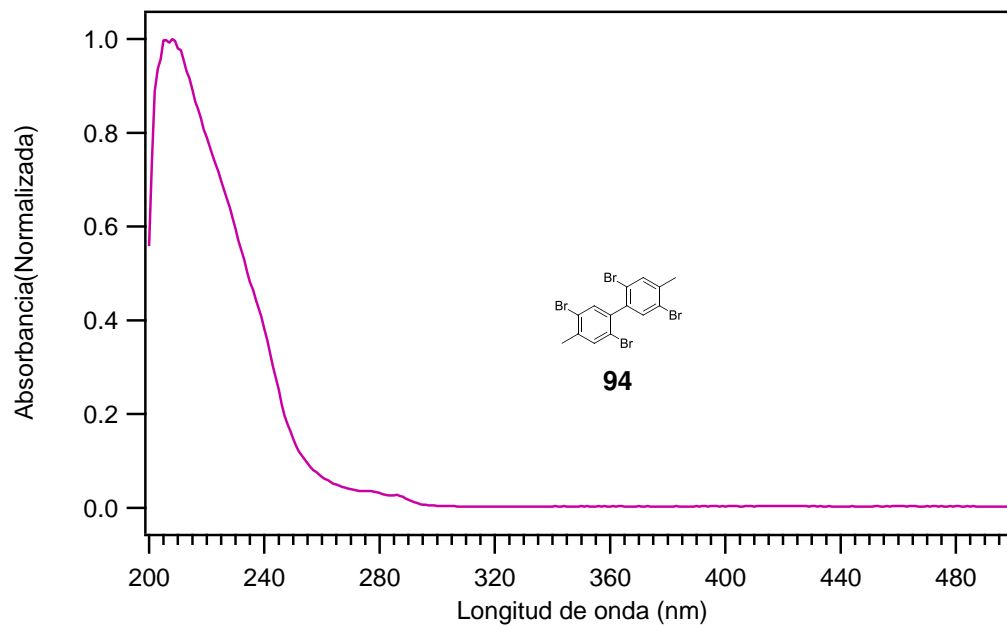
**Anexo 81.** Espectro UV-Vis del 2-cloro-4,4'-dimetilbifenilo



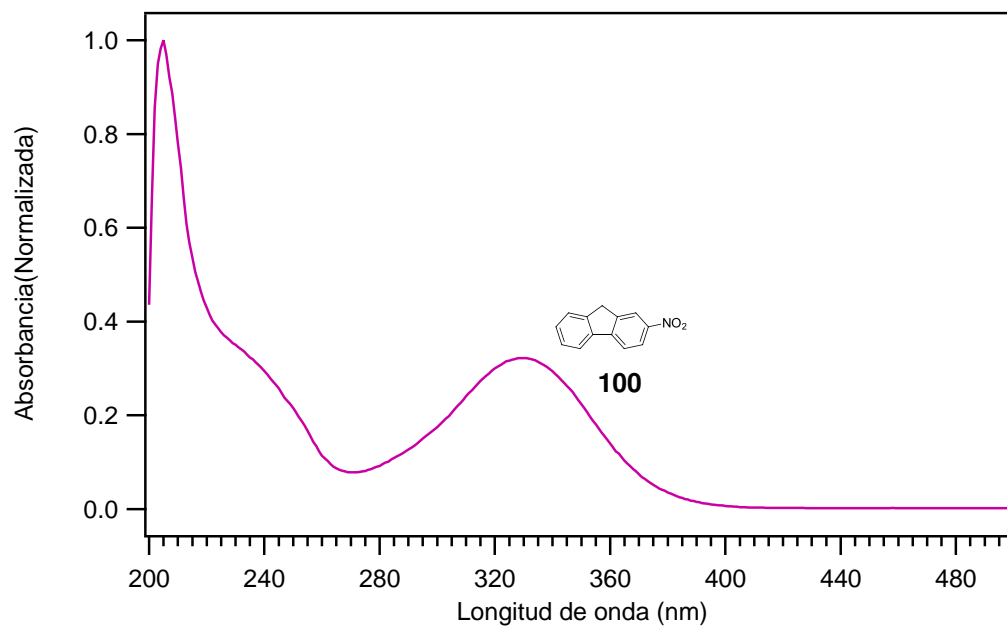
**Anexo 82.** Espectro UV-Vis del 2-bromo-4,4'-dimetilbifenilo



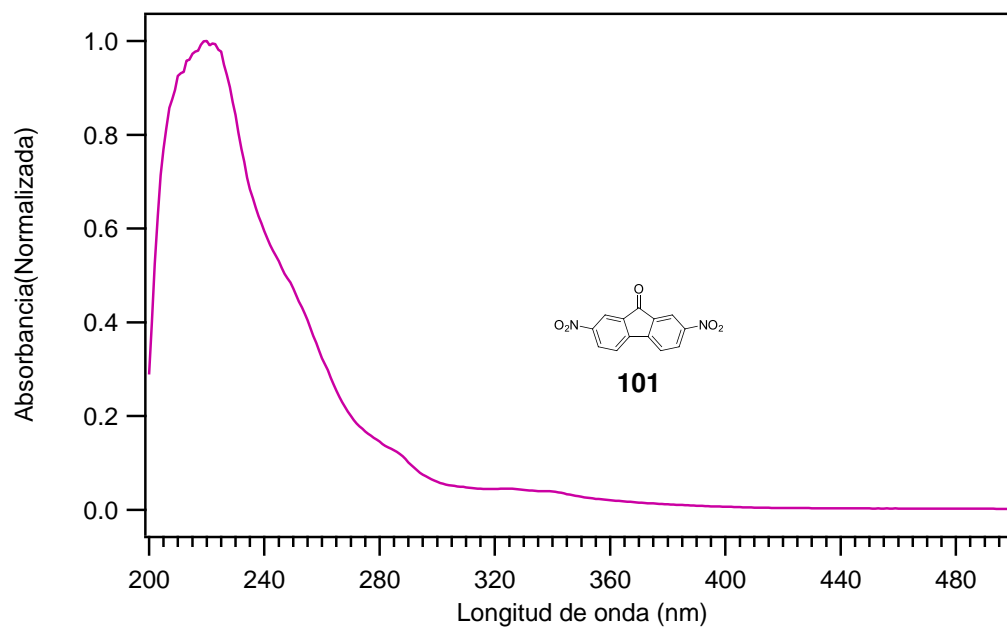
**Anexo 83.** Espectro UV-Vis del 2,2',5,5'-tetrabromo-4,4'-dimetilbifenilo



#### Anexo 84. Espectro UV-Vis del 2-nitrofluoreno



#### Anexo 85. Espectro UV-Vis del 2-nitro-9-fluorenona



**Anexo 86.** Espectro UV-Vis del 2-(2-amino-4,4'-dimetilbifenilo)-2',7'-dimetil-7-nitro-9,9'-espirobifluoreno

