

SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE XANTENO

LEIDY JULIANA PÉREZ ORDÓÑEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE XANTENO

LEIDY JULIANA PÉREZ ORDÓÑEZ

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 la lumbrera mayor y fuente de luz infinita: Dios. A mi familia, todos aquellos que están y a los que ya partieron. Al único motor eficiente y capaz de transformar el cien por ciento de su energía en amor: Elio.

Autor

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a Dios, sin su ayuda el conocimiento no es posible. A todos los colombianos por hacer posible la educación gratuita y así mi formación profesional. A la **universidad Industrial de Santander** por permitirme caminar en sus pasillos, aprender en sus aulas y recrear en sus laboratorios. Al grupo de investigación **GIFTEX** y a sus directores los profesores **Cristian Blanco** y **Yajaira Combariza**. Quiero agradecer especialmente a mi codirector **Juan Sebastián Ramírez**, por dedicar su tiempo y paciencia en enseñarme, sin su ayuda este proyecto no hubiese culminado; gracias de corazón!.

Al Dr. **Daniel R. Molina** por su colaboración en la obtención de los espectros de RMN requeridos, a los técnicos de los distintos laboratorios: **Manuel Fonseca**, **Jorge Niño**, **Ramiro Cote** y **María Helena**; por sus grandes aportes y apoyo. A la **Escuela de Química**, especialmente a su director el profesor **Arnold R. Romero** por facilitar el uso de reactivos y equipos de HPLC, espectroscopía infrarroja y gases masas, sin olvidar que él y el profesor **Alirio Palma** han sido los mejores de todos los docentes química orgánica y quienes me hicieron sentir el amor por la investigación.

A mi inspiración constante: mis padres **Alfonso** y **Nelly**, a mis hermanos **Edinson**, **Claudia**, **Yuranny**, **Norelly**, **Sandra** y **Darwin**. A la memoria de **Silvia** que siempre estará presente y a **Elio** por acompañarme en cuerpo y alma en mi camino.

Finalmente a mis amigos de vida, especialmente a **Karen Rodríguez** y **Damaris Godoy**, por su compañía en el laboratorio y por tantos momentos compartidos. A **Luisa Serrano**, **Steffany Oviedo**, **Paola Algazi** y **Sergio Patiño**, juntos comprendimos **Proverbios 17:17** *“En todo tiempo ama al amigo, es como un hermano en la adversidad”*.

CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN	1
1 SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE XANTENO	2
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.2 JUSTIFICACIÓN	2
1.3 OBJETIVOS	4
1.3.1 OBJETIVO GENERAL	4
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2 MARCO REFERENCIAL	5
2.1 MARCO TEÓRICO	5
2.2 LA LUMINISCENCIA	5
2.3 OLEDs	7
2.4 EL XANTENO	8
2.5 ANTECEDENTES	11
3 DISEÑO METODOLÓGICO	14
3.1 Síntesis del 2,7-diyodofluoreno	14
3.2 Síntesis del 2,7-diyodofluorenona	15
3.3 Síntesis del 2,7-diyodoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol	15
3.4 Síntesis del 2,7-dinitroespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol	16
3.5 Síntesis del 2,7-diaminoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol	16
3.6 Síntesis del 2,7-diyodoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-octilo	17
3.7 Síntesis del 2,7-dicianonoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-octilo	18
4 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS	20
4.1 Equipos	51
4.2 Reactivos y Materiales	52
5 CONCLUSIONES	53
6 DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	54
BIBLIOGRAFÍA	55
ANEXOS	59

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Ejemplos de compuestos fluorescentes derivados de xanteno	3
Tabla 2. Tipos de luminiscencia	5
Tabla 3. Propiedades espectroscópicas de Rh_{110} y sus derivados	10
Tabla 4. Obtención de los sistemas alquilados	17
Tabla 5. Corrimientos característicos de los sistemas espiros en el RMN ¹³ C	20
Tabla 6. Modos vibracionales de espectroscopía infrarroja	21
Tabla 7. Bandas de infrarrojo de los compuestos precursores sintetizados	22
Tabla 8. Bandas de infrarrojo características de los sistemas espiros	23
Tabla 9. comparación entre las absorciones de las transiciones electrónicas de $\pi \longrightarrow \pi^*$ y $n \longrightarrow \pi^*$	24
Tabla 10. Longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados	26
Tabla 11. Concentración de las diluciones preparadas de cada uno de los compuestos.	26
Tabla 12. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-A	28
Tabla 13. Ecuaciones de recta de las curvas de absorbancia vs concentra- ción del SFX-A	29
Tabla 14. Absortividades molares del SFX-A a los diferentes máximos de absorción	29
Tabla 15. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-CN	30
Tabla 16. Ecuaciones de recta del SFX-CN	31
Tabla 17. Absortividad molar del SFX-CN	32
Tabla 18. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-NO ₂	33
Tabla 19. Ecuaciones de recta para la determinación de la absortividad molar del SFX-NO ₂	34
Tabla 20. Absortividades molares del SFX-NO ₂ a diferentes longitudes de onda de excitación	34
Tabla 21. Medidas de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-NH ₂	35
Tabla 22. Ecuaciones de recta del SFX-NH ₂	36
Tabla 23. Absortividad molar del SFX-NH ₂ a los diferentes máximos de absorción	36
Tabla 24. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-NO ₂ -A	37
Tabla 25. Ecuaciones de recta del SFX-NH ₂	37
Tabla 26. Absortividad molar del SFX- NH ₂	37
Tabla 27. Estándares para la medida de rendimiento cuántico	38
Tabla 28. Longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados	42

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Diagrama de Jablonski	6
Figura 2. Configuración de un OLED	7
Figura 3. Transporte de carga en un OLED	8
Figura 4. Xanteno	8
Figura 5. Rodamina	9
Figura 6. Fluoresceína	10
Figura 7. Espectros de ultravioleta de los compuestos sintetizados	25
Figura 8. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones	27
Figura 9. Curvas de absorción vs concentración del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi tomadas a diferentes longitudes de onda.	27
Figura 10. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones	30
Figura 11. Curvas de calibración espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones	31
Figura 12. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol medidos a diferentes concentraciones	32
Figura 13. Curvas de calibración espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones	33
Figura 14. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol medidos a diferentes concentraciones	35
Figura 15. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones	36
Figura 16. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi	39
Figura 17. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi	40
Figura 18. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	40
Figura 19. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol	41
Figura 20. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi	41
Figura 21. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 283 nm	42
Figura 22. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 314 nm	43
Figura 23. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 325 nm	43
Figura 24. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 281 nm	45

Figura 25. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-diotoxici comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 324 nm	46
Figura 26. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 317 nm	46
Figura 27. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 324 nm	47
Figura 28. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diotoxici comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 324 nm	48
Figura 29. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diotoxici comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 319 nm	48
Figura 30. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diotoxici comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 360 nm	49
Figura 31. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol comparativo con el CH ₂ Cl ₂ a 396 nm	49
Figura 32. Espectros de emisión de los compuestos sintetizados	50

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Polímero termoestable	11
Esquema 2. Síntesis de compuestos tipo espiro a partir de una reacción de condensación	12
Esquema 3. Obtención de xanthenos/acridinas 9-funcionalizadas	12
Esquema 4. Síntesis de polímeros fluorescentes	13
Esquema 5. Síntesis de espiroxanthenos	14
Esquema 6. Obtención del 2,7-diyodofluoreno	14
Esquema 7. Obtención de la 2,7-diyodofluorenona	15
Esquema 8. Obtención del espirofluorenoxanteno (SFX)	15
Esquema 9. Obtención del SFX-NO ₂	16
Esquema 10. Obtención del SFX-NH ₂	16
Esquema 11. Obtención del compuesto SFX-CN	18

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo 1. Perfil de cromatografía líquida de alta eficiencia del 2,7-diyodofluoreno	59
Anexo 2. Cromatograma de gases del 2,7-diyodofluoreno	60
Anexo 3. Espectro infrarrojo de la 2,7-diyodofluoreno	60
Anexo 4. Espectro RMN ¹ H del 2,7-diyodofluoreno	61
Anexo 5. Espectro RMN ¹³ C del 2,7-diyodofluoreno	61
Anexo 6. Perfil de cromatografía líquida de alta eficiencia de la 2,7-diyodofluorenona	62
Anexo 7. Perfil cromatográfico de gases de la 2,7-diyodofluorenona	62
Anexo 8. Espectro infrarrojo de la 2,7-diyodofluorenona	63
Anexo 9. Espectro de RMN ¹ H de la 2,7-diyodofluorenona	63
Anexo 10. Espectro de RMN ¹³ C de la 2,7-diyodofluorenona	64
Anexo 11. Espectro infrarrojo del 2,7-diyodoespirofluorenoxanteno-9,9'-diol	64
Anexo 12. Espectro de RMN ¹ H del 2,7-diyodoespirofluorenoxanteno-9,9'-diol	65
Anexo 13. Espectro de RMN ¹³ C del 2,7-diyodoespirofluorenoxanteno-9,9'-diol	65
Anexo 14. Espectro infrarrojo del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	66
Anexo 15. Espectro de RMN ¹ H del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	66
Anexo 16. Espectro de RMN ¹³ C del del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	67
Anexo 17. Espectro de RMN DEPT90 del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	67
Anexo 18. Espectro de RMN DEPT135 del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	68
Anexo 19. Espectro de RMN COSY del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	68
Anexo 20. Espectro de RMN HMBC del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	69
Anexo 21. Espectro de RMN HSQC del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	69
Anexo 22. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	70
Anexo 23. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo	70
Anexo 24. Espectro de infrarrojo del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	71
Anexo 25. Espectro de RMN ¹ H del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	71
Anexo 26. Espectro de RMN ¹³ C del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	72
Anexo 27. Espectro de RMN DEPT90 del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	72
Anexo 28. Espectro de RMN DEPT135 del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	73
Anexo 29. Espectro de RMN COSY del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	73
Anexo 30. Espectro de RMN HMBC del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	74
Anexo 31. Espectro de RMN HSQC del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctilo	74

Anexo 32. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-diol	75
Anexo 33. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-diol	75
Anexo 34. Perfil de cromatografía líquida de alta eficiencia del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	76
Anexo 35. Espectro infrarrojo del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	76
Anexo 36. Espectro de RMN ¹ H espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	77
Anexo 37. Espectro de RMN ¹³ C del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	77
Anexo 38. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	78
Anexo 39. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol	78
Anexo 40. Espectro infrarrojo del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo	79
Anexo 41. Espectro de RMN ¹ H espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo	79
Anexo 42. Espectro de RMN ¹³ C del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo	80
Anexo 43. Espectro de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo	80
Anexo 44. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo	81
Anexo 45. Espectro de RMN ¹ H espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol	81
Anexo 46. Espectro RMN COSY ¹ H- ¹ H del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol	82
Anexo 47. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol	82
Anexo 48. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol	83
Anexo 49. Estructura del espirofluorenoxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X	83
Anexo 50. Estructura del espirofluorenoxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X	84
Anexo 51. Constantes de celda del espirofluorenoxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X	84
Anexo 52. Celda unidad del espirofluorenoxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X	84
Anexo 53. Empaquetamiento del espirofluorenoxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X	85

LISTA DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

OLED	(Organic Light Emitting Diode) Diodo Orgánico Emisor de Luz
LED	(Light Emitting Diode) Diodo Emisor de Luz
2,7-DYF	2,7-diyodofluoreno
2,7-DYFA	2,7-diyodofluorenona
SFX	Espirofluorenoxanteno
DSX-IF	Diespiroxanteno-indenofluoreno
SFX-A	Espirofluorenoxanteno-octoxy
SFX-NO ₂	2,7-dinitro-espirofluorenoxanteno
SFX-NH ₂	2,7-diamino-espirofluorenoxanteno
SFX-NO ₂ -A	2,7-dinitro-espirofluorenoxanteno-octilo
SFX-CN	2,7-diciano-espirofluorenoxanteno-octilo
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia
RMN	Resonancia Magnética nuclear
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
UV-VIS	Ultravioleta visible
IR-ATR	Espectroscopía Infrarroja
MFS	(Molecular Fluorescence Spectroscopy) Espectroscopía de Fluorescencia Molecular
ϕ	Rendimiento Cuántico de Fluorescencia
ACS	(American Chemical Society) Sociedad Americana de Química

TÍTULO: SÍNTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE XANTENO*

AUTOR: Leidy Juliana Pérez Ordóñez**

PALABRAS CLAVES: Fotoactivo, Espiroxanteno, OLED, Absorción, Emisión.

DESCRIPCIÓN:

El aprovechamiento de los fenómenos de la luz, mediante el uso de materiales orgánicos e inorgánicos fotoactivos, ha conllevado a un incremento en la investigación y utilización de este tipo de compuestos. En las últimas décadas los LEDs (materiales hechos de compuestos inorgánicos) han dominado el mercado de la tecnología, por su alta eficiencia energética, durabilidad y capacidad para producir luz blanca. No obstante existe una problemática para la implementación completa de la iluminación LED, debido a que son fuentes de luz contaminantes para el medio ambiente y perjudiciales para la salud visual del ser humano. Estos factores negativos han implicado la búsqueda de nuevas alternativas de iluminación que no, presenten los mismos riesgos que presentan el uso de los LEDs.

Mediante este proyecto investigativo se logró el desarrollo de nuevos compuestos tipo espiros a partir de una reacción de condensación y se pudo lograr mediante la funcionalización del fluoreno. Esto permitió la obtención de diferentes estructuras tipo espiroxanteno, empleando diferentes técnicas espectrocópicas se determinó su estructura molecular y algunas de sus propiedades, absorbancia, absortividad molar y emisión. Empleando reacciones sencillas se facilitó la síntesis de estos compuestos cuya particularidad, es el aprovechamiento de absorción de la radiación en una amplia variedad de longitudes de onda. Sus propiedades serán estudiadas para proponer alguna aplicación de cada sistema sintetizado.

*Proyecto de grado

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
Director: Julio Roberto Pinzón Joya, Químico, Ph.D

TITLE: SYNTHESIS OF PHOTOACTIVE COMPOUNDS DERIVED FROM XANTHENE*

AUTHOR: Leidy Juliana Pérez Ordoñez**

KEYWORDS: Photoactive, Spiroxanthene, OLED, Absorption, Emission.

DESCRIPTION:

Light harvesting is possible through the use of photoactive organic and inorganic materials. This has led to an increase in the research and use of photoactive compounds. In recent decades inorganic LEDs have dominated the technology market, for their high energy efficiency, durability and ability to produce white light. However, there is a problem for the full implementation of LED lighting, because they are polluting light sources that affect the environment and produce a detrimental to the human eye's visual health. These negative factors have boosted the search for new lighting alternatives that do not present the same risks. Through this research project, the development of new spiro-like compounds was achieved using a condensation reaction of functionalized fluorene with resorcinol. This allowed the obtention of different spiroxanthene-like structures. By using different spectroscopic techniques, their molecular structure and some of their properties: absorbance, molar absorptivity and emission were determined. The synthesis of these compounds was accomplished using simple reactions, whose particularity, absorb electromagnetic radiation in a wide variety of wavelengths. Their properties will be further studied to propose a possible application for each synthesized system.

*Proyecto de grado

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química.
Director: Julio Roberto Pinzón Joya, Químico, Ph.D

INTRODUCCIÓN

Durante la última década los sistemas fluorescentes de tipo espiroxanteno han sido objeto de amplio estudio en la fabricación de materiales. Por su gran versatilidad, estos compuestos pueden apreciarse en múltiples aplicaciones como: sensores en la detección de bacterias vivas Guilini *et al.* (2015), sondas para la transferencia fotoinducida de electrones Koide *et al.* (2011) y como colorantes. También, debido a sus altos rendimientos cuánticos se utilizan en la creación de imágenes por fluorescencia Kamino *et al.* (2014); Ma *et al.* (2015), como fotoconductores Zhang, Smith y Thomas (2014) y materias primas en la fabricación de nanopartículas fluorescentes Das *et al.* (2012).

El presente trabajo reporta la preparación de una pequeña serie de compuestos derivados de espiroxanteno, con posible aplicación como materiales fotoemisores en OLEDs (Organic Light Emitting Diode). Los OLEDs son construidos con compuestos orgánicos, empaquetados en medio de dos electrodos mediante los cuales se suministra una corriente eléctrica. Los OLEDs poseen la propiedad de transformar, la energía eléctrica aplicada en energía lumínica y su diminuto tamaño (100–500) nm facilita sus aplicaciones tecnológicas. En la actualidad el empleo de pantallas OLED para diferentes dispositivos electrónicos, se hace cada vez más común. La importancia en la preparación de estos compuestos, radica en que puede obtenerse una variedad de la longitud de onda en la radiación emitida; favoreciendo la variedad en el color de la luz.

La preparación de los compuestos derivados de espiroxanteno, se realizó utilizando la ruta sintética reportada por Tseng *et al.* (2005). La estructura de los compuestos preparados fue determinada, empleando espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (RMN¹H) y carbono (RMN¹³C). Los compuestos preparados se caracterizaron mediante espectrometría de masas (MS-EI), espectroscopia (UV-Vis) y espectroscopia infrarroja (FTIR). Se midió el rendimiento cuántico de fluorescencia y se determinaron los potenciales de reducción y oxidación en solución, utilizando voltametría cíclica (CV) y voltametría de onda cuadrada de Osteryoung (OSWV).

1. SINTESIS DE COMPUESTOS FOTOACTIVOS DERIVADOS DE XANTENO

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En los últimos años el estudio acerca de los fenómenos de la luz y sus aplicaciones ha tomado gran importancia, debido a su utilidad en el campo de la ciencia y la tecnología. Con el uso de los LEDs (light-emitting diode) como materiales semiconductores, fue posible lograr una gran variedad de colores en la radiación emitida a partir de la aplicación de un voltaje. En la actualidad se han empleado métodos para incrementar la eficiencia en la emisión del LED, pero esto incrementa el costo de producción; haciendo que a su vez se eleve el costo del dispositivo Held (2008).

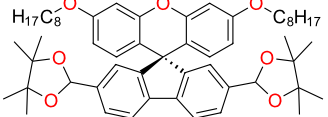
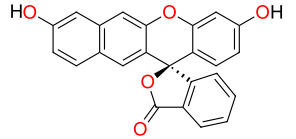
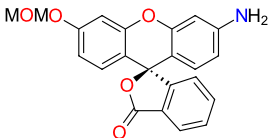
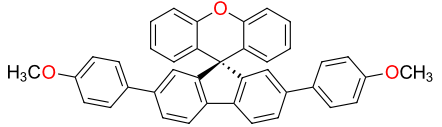
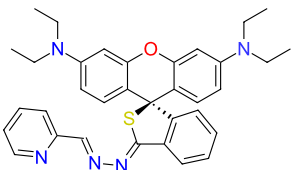
El LED es uno de los dispositivos que posee mayor emisión de luz en comparación con las fuentes convencionales de iluminación. La luz blanca que producen posee un pico en la región del espectro cerca de los (460–500) nm correspondiente al color azul. La exposición a esta radiación ocasiona daños en la retina ocular de los seres humanos. Del mismo modo ocasiona una disminución de los ritmos circadianos o variables biológicas, que pueden originar desordenes de sueño y fatiga, entre muchas otras Shang YM (2014). Los daños oculares se encuentran directamente relacionados con la reducción de fotoreceptores, debido a la exposición por periodos de tiempo prolongados Hafezi F (1997). Actualmente es posible contrarrestar estos daños, mediante el uso de materiales más eficientes para la iluminación como los OLED (Organic Light Emitting Diode). Los OLED cumplen con los requerimientos para la salud ambiental y humana pero, presentan desventajas como la alta sensibilidad a los daños por el contacto con el agua; además poseen un periodo de vida bajo y el costo de fabricación es relativamente alto lo que limita su uso.

Los compuestos tipo espiroxanteno han sido estudiados hace bastante tiempo; sin embargo, desde hace aproximadamente una década han tomado relevancia en el desarrollo de materiales tecnológicos por su estabilidad química, térmica y facilidad de procesamiento. En todo caso, hace falta ampliar la librería de compuestos disponibles y estudiar sus propiedades fotofísicas y optoelectrónicas; por esta razón planteamos la pregunta sobre ¿cómo afectan los diversos sustituyentes la energía de los orbitales HOMO y LUMO en los sistemas tipo espiroxanteno? y ¿qué efecto tienen estos sustituyentes en la luminiscencia de los mismos?

1.2. JUSTIFICACIÓN

En la tabla 1 se observa una serie de compuestos que poseen dentro de su estructura el núcleo de xanteno. Estos compuestos en general, presentan un alto rendimiento cuántico de fluorescencia por dicha particularidad.

Tabla 1. Ejemplos de compuestos fluorescentes derivados de xanteno

Compuesto	λ_{abs} nm	λ_{emis} nm	ϕ	Referencia
 1	280 y 390	418 y 443	1,0 ^a	Tseng <i>et al.</i> (2005)
 2	536	732	0,24	Azuma <i>et al.</i> (2012)
 3	477	516	0,85	Peng y Yang (2010)
 4	231	430	0,90	Huang y Huang (2010)
 5	510	585	0,42	Huang <i>et al.</i> (2009)

***MOM**= Metoximetilacetal

ϕ = Rendimiento cuántico de fluorescencia

^a Medido en tolueno utilizando 9,10-difenilantraceno como referencia.

La aplicación de los compuestos espiroxanteno en la tecnología es debida, a que sus características le confieren propiedades especiales; como su estabilidad morfológica, su elevada temperatura de transición vítrea y estructura amorfa, que en conjunto les confieren cualidades para ser empleados como OLEDs. La ventaja de funcionalizar la estructura radica en que se puede lograr una ampliación de su cadena conjugada y una variedad de corrimien-

tos espectrales. Estos sustituyentes pueden aportar un incremento o una disminución en la fluorescencia molecular del compuesto. Obteniéndose una amplia gama de colores en la luz emitida. Cha, Lee y Gong (2014)

Los OLEDs son considerados como la nueva generación de eficacia energética en iluminación. Ramchandra Pode (2011) Estos se han venido desarrollando como fuentes emisoras que logren cumplir con el objetivo, de una iluminación eficaz y amigable con el ambiente. Mediante nuevas rutas sintéticas de producción se buscan nuevos materiales de tipo orgánico electroluminiscentes que, sean capaces de ofrecer alto brillo, alta estabilidad química y eléctrica, pureza en el color, rápido procesamiento y bajo costo. Pereira (2012) Puesto que en la actualidad existe una alta demanda de dispositivos que puedan ofrecer estas características mencionadas anteriormente, los OLEDs son los compuestos más prometedores. Debido a que su tamaño mucho menor en comparación con otros dispositivos, es fundamental para la fabricación de pantallas planas. También presentan auto emisión, alta calidad de resolución y mayor reproducción del color; además sus costos de fabricación son muy bajos Nuyken *et al.* (2006).

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

- ✓ Sintetizar y caracterizar cinco compuestos fotoactivos derivados del núcleo de espiro xanteno.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar el 2,7-diiodoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol siguiendo los procedimientos reportados en la literatura.
- ✓ Funcionalizar el 2,7-diiodoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol con grupos donores y/o aceptores de electrones.
- ✓ Caracterizar las moléculas sintetizadas mediante técnicas espectroscópicas UV-Vis, FTIR, RMN¹H, RMN¹³C y espectrometría de masas.
- ✓ Medir el rendimiento cuántico de fluorescencia de los compuestos preparados.
- ✓ Medir los potenciales de oxidación y reducción de los compuestos preparados utilizando técnicas voltamétricas.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1. MARCO TEÓRICO

2.2. LA LUMINISCENCIA

La luminiscencia es un término asociado a la emisión de radiación por parte de especies que se encuentran electrónicamente excitadas. Este fenómeno ofrece información acerca de las propiedades y naturaleza del proceso fotoquímico que se desarrolla. Wayne (2005) En la tabla 2 se presentan los distintos tipos luminiscencia que pueden observarse, dependiendo del sistema y el proceso con que se encuentran relacionados:

Tabla 2. Tipos de luminiscencia

Fenómeno	Modo de excitación
Fotoluminiscencia (fluorescencia, fosforescencia)	Absorción de luz (fotones)
Radioluminiscencia	Radiación ionizante (<i>rayos</i> – X, α, β, γ)
Catodoluminiscencia	Rayos catódicos (haz de electrones)
Electroluminiscencia	Campo eléctrico
Termoluminiscencia	Calentamiento después de un almacenamiento previo de energía (e.g. irradiación radioactiva)
Quimioluminiscencia	Procesos químicos (e.g. oxidación)
Bioluminiscencia	Procesos Biológicos
Triboluminiscencia	Fricción y fuerza electrostática
Sonoluminiscencia	Ultrasonidos

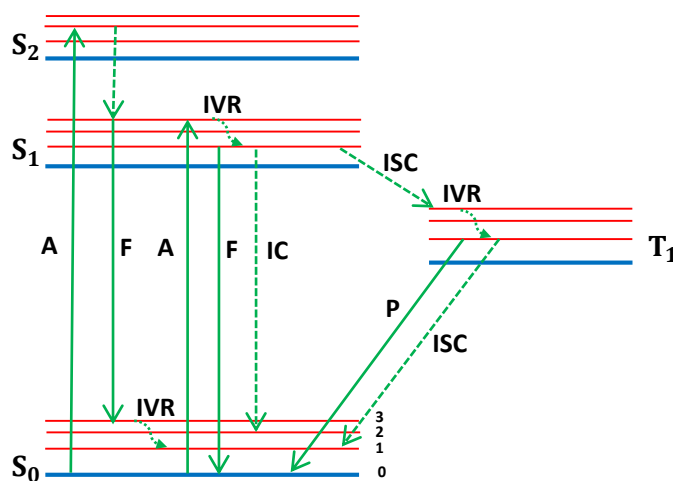
Cada uno de los fenómenos fotoquímicos y fotofísicos son originados mediante la absorción de un fotón de luz visible o ultravioleta, que conlleva a estados moleculares electrónicamente excitados. Esto puede representarse así:



Donde R y R^* son los estados fundamental y electrónico excitado, tras la absorción de un fotón de energía $h\nu$, R pasa al estado R^* . De modo específico este fenómeno llamado fluorescencia y a su vez la fosforescencia, son ejemplos de luminiscencia que pueden ocurrir cuando un sistema molecular absorbe un fotón y este conlleva a un estado electrónico excitado. El sistema al relajarse produce una emisión de la radiación absorbida, en forma de fotones. Valeur (2001) Particularmente esto puede explicarse mediante el diagrama de Jablonski (Ver figura 1), que permite la interpretar la naturaleza de la emisión por parte de las

especies excitadas.

Figura 1. Diagrama de Jablonski

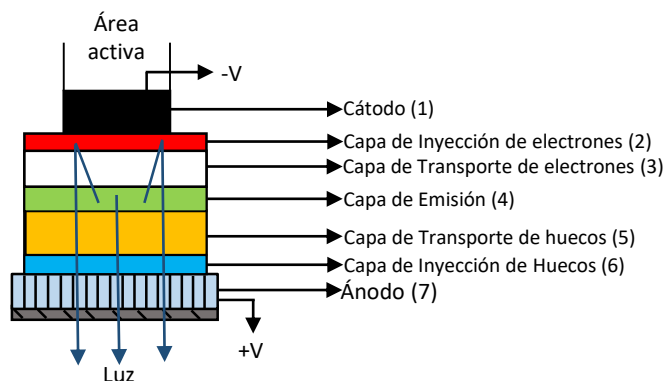


En la figura 1 los niveles energéticos se señalan como S_0 , S_1 , S_2 y T_1 los niveles vibracionales se representan como **1**, **2** y **3**. Las líneas punteadas señalan el proceso de relajación vibracional (IVR), conversión interna (IC) y entrecruzamiento de sistemas (ICS). La diferencia entre cada proceso radica en el intercambio de energía permitido que existe para cada estado electrónico. La conversión interna (IC) hace referencia a las transiciones no radiativas entre dos estados que presentan igual multiplicidad de espín. Cuando el intercambio energético se presenta entre dos estados con diferentes espines, en distintos sistemas, se señala el proceso como entrecruzamiento de sistemas (ICS). Wayne (2005)

Las transiciones electrónicas son originadas a través de la absorción (A) de un fotón, por parte de una especie química; que induce al electrón a cambiar su nivel energético. Pasando de su nivel de energía basal (S_0) a un nivel energético superior (S_1). Si en esta transición no se origina una inversión del espín; el fenómeno observado será el de fluorescencia (F). De otro manera se observará el fenómeno de fosforescencia (P), si dentro del fenómeno se presenta conversión interna (IC) entonces, en el proceso se originará una relajación vibracional (IVR). Esto es, que la molécula regresará a su estado basal a través de los niveles vibracionales 0, 1, 2 y 3, sin que haya interconversión de espín. El exceso de energía para el caso de un compuesto en solución, será cedido al disolvente en el cual se encuentra.

Otro proceso importante que se desarrolla en los fenómenos de fotoluminiscencia es el entrecruzamiento de sistemas (ICS). En este tipo de fenómeno no se origina radiación y presenta un tiempo de vida mayor comparado con los demás procesos, debido a que en este nuevo estado se requiere una inversión del giro del espín electrónico. Steen Brondsted Nielsen (2013)

Figura 2. Configuración de un OLED



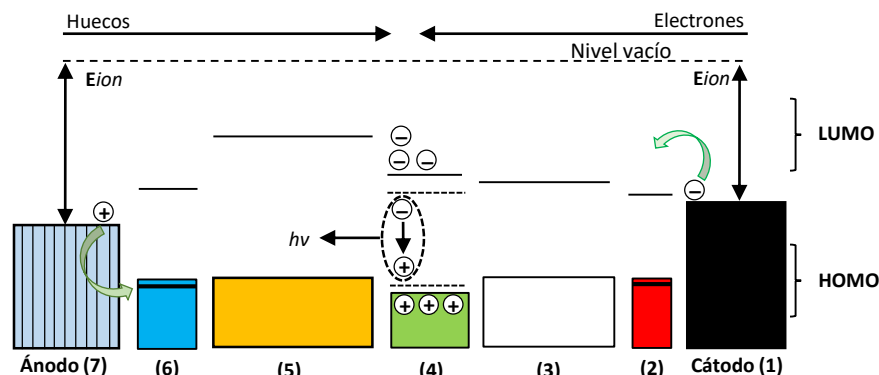
2.3. OLEDs

El aprovechamiento del fenómeno de fluorescencia, es uno de los conceptos básicos para el funcionamiento de un OLED. Puesto que este es un diodo emisor compuesto por capas electroluminiscentes constituidas por componentes orgánicos, que al entrar en contacto con una corriente eléctrica emiten radiación de una longitud de onda específica, dependiendo del tipo compuesto orgánico del cual este hecho. Chamorro (2008) Su estructura está determinada por un cátodo que esencialmente es una placa metálica hecha de elementos como el Ca, Al, Ba. El transporte de electrones y de huecos ocurre a través una capa semiconductor orgánica. El OLED está compuesto por un ánodo transparente que preferiblemente es de ITO (óxido de indio y estaño), soportados en un material flexible y transparente. A este dispositivo se le aplica una diferencia de potencial eléctrico que permite el transporte de carga entre el cátodo y el ánodo. Nuyken *et al.* (2006)

La figura 2 representa las capas que conforman un OLED cuyo funcionamiento se realiza bajo una corriente de polarización positiva, que permite la inyección huecos desde el ánodo y de electrones desde el cátodo. Tanto los electrones como los huecos deben moverse entre las capas hasta llegar a la capa de emisión, donde se encontrarán y formarán el par electrón-hueco; este par posee la probabilidad de decaer radiativamente. Para lograr alta eficiencia en el proceso cada capa del conjunto debe cumplir con una función específica.

En la figura 3 cada una de las capas son representadas por el número correspondiente según la figura 2. Cabe resaltar que los nombres de las capas han sido traducidas del inglés al español, así, la capa de inyección de electrones viene de *Electron injection layer* (EIL), la capa de transporte de electrones proviene de *Electron transport Layer* (ETL), la capa de emisión es traducción de *Emission Layer* (EML), la capa de transporte de huecos originalmente es nombrada *Hole Transport Layer* (HTL) y la capa de inyección de huecos procede de *Hole Injection layer* (HIL).

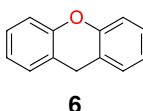
Figura 3. Transporte de carga en un OLED



La capa (6) posibilita la inyección de huecos desde el ánodo hasta la capa (5), que se encarga de transportarlos hasta la capa (4). Este proceso puede darse si se elige el nivel energético del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) de modo que este se encuentre entre el (HOMO) de la capa (5) y el potencial de ionización del ánodo. Tanto la capa de inyección de electrones (2) como la capa de transporte de electrones (3) se comportan de modo similar a las capas de inyección de huecos (6) y de transporte de huecos (5). Es decir, para niveles LUMO adecuados se verá favorecida la movilidad de los electrones hacia la capa de emisión (4). A demás, las posiciones de los orbitales HOMO y LUMO de la capa de emisión, favorece la inyección de electrones y huecos de las capas adyacentes. Chamorro (2008)

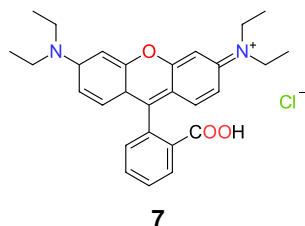
2.4. EL XANTENO

Figura 4. Xanteno



El xanteno (Ver 4) es un heterociclo orgánico, base de una gran familia de compuestos que poseen diversos usos y entre los cuales se encuentran los colorantes. Con esta aplicación los compuestos más conocidos y de uso común en investigación son la fluoresceína y la rodamina. Algunos derivados halogenados de xanteno tienen aplicación como pesticidas debido a su habilidad para formar oxígeno singlete, la cual es una forma altamente oxidante, que actúa como agente tóxico celular, atacando diversas partes de la célula como los sitios activos de enzimas, en aminoácidos y en los lípidos insaturados presentes en la membrana. Heitz (1997) Las rodaminas por su parte son empleadas en investigación no sólo como colorantes sino también como agentes trazadores de pruebas biológicas.

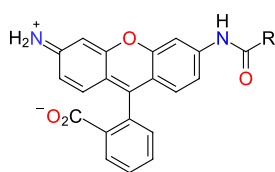
Figura 5. Rodamina



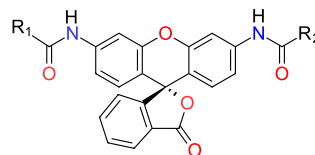
La mayoría de las moléculas fluorescentes son una herramienta de gran utilidad para el estudio de los procesos biológicos, tanto en biología como en bioquímica. Wiederschain (2011) La importancia de las rodaminas y fluoresceínas radica en que su fluorescencia es alta y se pueden modificar químicamente para obtener compuestos de uso común en bioquímica. El uso de estas moléculas son fundamentales para la realización de la prueba (ELISA), en la detección de genes indicadores, cribado enzimático y evaluación de viabilidad celular. Wiederschain (2011)

La tabla 3 brinda información a cerca de los derivados de la rodamina 110 (Rh 110), es posible observar que al introducir nuevos sustituyentes en el sistema conjugado, las propiedades espectroscópicas del nuevo compuesto varían. A cada uno de estos derivados se realizaron estudios de su rendimiento cuántico de fluorescencia según lo reportado. Es posible concluir que estos nuevos fluoróforos con respecto a la rodamina 110 sufrieron una disminución de su fluorescencia, al ser reemplazados por los nuevos sustituyentes mencionados. Aún así el carácter donador de electrones del sustituyente amina, mantiene la propiedad de fluorescencia de la molécula aunque esta se haya reducido casi a la mitad. Para cada uno de los derivados sus propiedades fotofísicas se encuentran completamente relacionadas con el carácter donador del sustituyente de la rodamina, amida y urea. Estos compuestos se han empleado como sistemas base, para la funcionalización de nuevos compuestos para estudios biológicos. Lavis, Chao y Raines (2006)

Tabla 3. Propiedades espectroscópicas de *Rh*₁₁₀ y sus derivados



8: a. R=CH₃
b. R=N(CH₃)₂

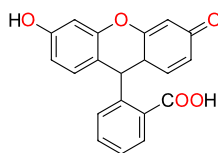


9: a. R₁, R₂=N(CH₃)₂
b. R₁=CH₃, R₂=N(CH₃)₂
c. R₁, R₂=CH₃

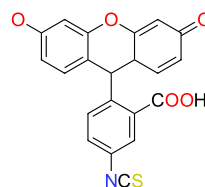
Colorante	λ_{max} nm	λ_{emis} nm	ϵ M ⁻¹ cm ⁻¹	ϕ	$\epsilon \times \phi$ (rel)
<i>Rh</i> ₁₁₀	496	517	74 000	0,92	100
1	492	518	48 600	0,49	35
2	489	522	30 200	0,28	12
3	482	517	3300	0,01	0,05
4	475	-	400	-	-
5	~ 469	-	≤ 200	-	-

La fluoresceína por otro lado, es uno de los cromóforos más empleados en investigación química y bioquímica, debido a sus propiedades fotoquímicas y a su bajo costo. Posee una longitud de onda de absorción de 490 nm y su emisión está alrededor de los 512 nm.

Figura 6. Fluoresceína



10: Fluoresceína



11: fluoresceína isocianato

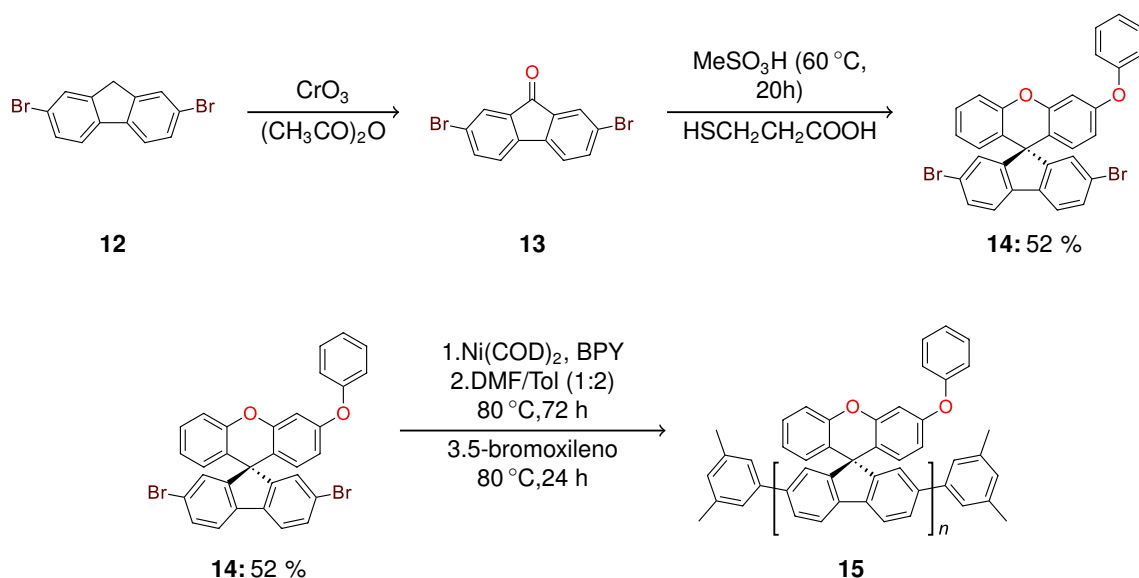
La figura 6 presenta la molécula de la fluoresceína y su derivado la fluoresceína isocianato. El derivado fluoresceína isotiocianato se utiliza en bioquímica para el marcaje de proteínas, Yang *et al.* (2005) péptidos y aminoácidos que pueden separarse por medio de electroforesis capilar con un límite de detección de 1000 moléculas Wu y Dovichi (1989). Este compuesto también se usa por su selectividad como inhibidor de las ATP-sintasas. Kim y Park (2010)

2.5. ANTECEDENTES

Seguidamente, se presentará una corta revisión bibliográfica con los artículos más relevantes publicados en los últimos diez años. Se pretende resaltar la importancia de la síntesis de compuestos fotoactivos y sus aplicaciones en el área investigativa.

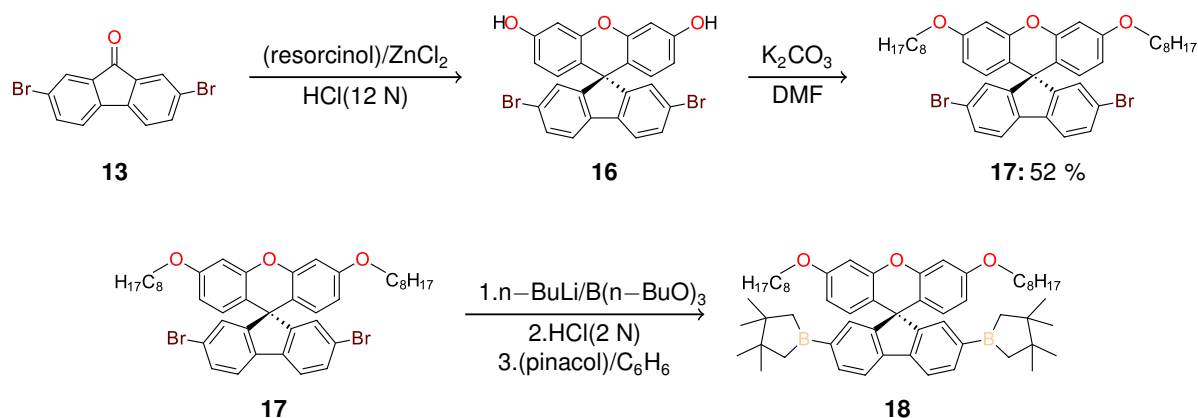
Shaune *et al.* diseñaron una ruta sintética para la obtención de homopolímeros basados en espirofluorenoxanteno, empleando el compuesto 2,7-dibromofluoreno. Seguidamente fue obtenido el compuesto 2,7-dibromofluorenona mediante una reacción de oxidación. Posteriormente por medio de una reacción de condensación con resorcinol, se logró obtener el espiroxanteno. El núcleo de xanteno se dispone en una conformación casi planar y está conectado por medio de un carbono tetra-sustituído en común con el núcleo de fluoreno de manera ortogonal.

Esquema 1. Polímero termoestable



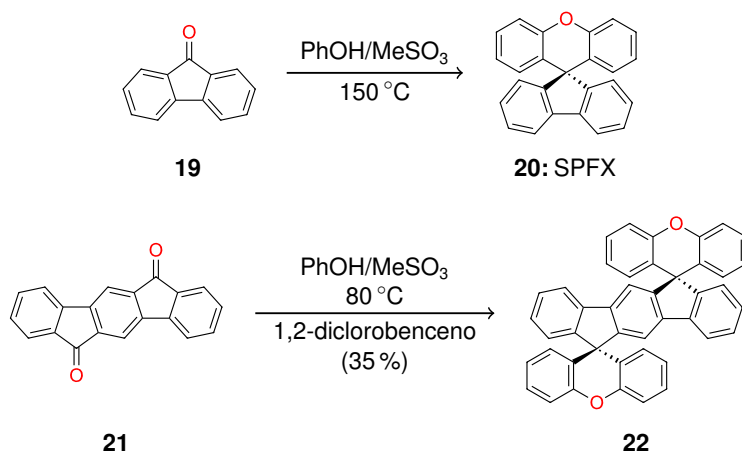
Ya-Hsien *et al.* establecieron una ruta sintética para la síntesis de un polímero termoestable poli-sustituído. Partieron del compuesto comercial 2,7-dibromofluorenona. El grupo carbonilo de este compuesto permite una reacción de condensación en presencia de cloruro de zinc, con resorcinol, en ácido metanosulfónico y ácido 3-mercaptopropiónico. Una vez realizada la condensación, se sintetizó el homopolímero con bis-(1,5-ciclooctadieno) níquel (0) en bipyridina, la reacción se llevó a cabo en dimetilsulfoxido con tolueno en relación 1:2 y 5-bromo-*m*-xylene, manteniendo un control de la temperatura. Tseng *et al.* (2005)

Esquema 2. Síntesis de compuestos tipo espiro a partir de una reacción de condensación



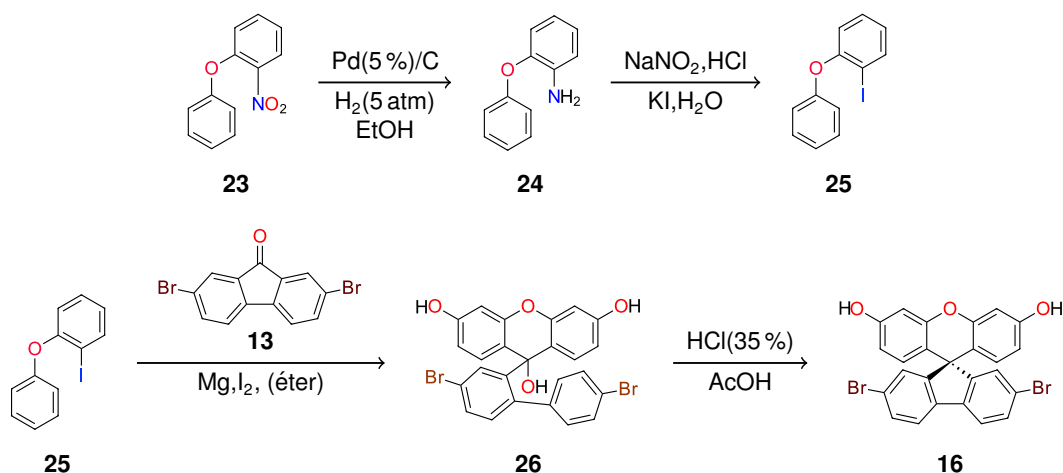
Cocherel *et al.* desarrollaron la ruta sintética presentada en el ???. Por medio de la cual fue posible obtener espirofluorenoxantenos SFXs y diespiroxantenoindeno fluorenoxantenos DSX-IF. El SFX se obtuvo mediante una reacción de condensación en una sola etapa, partiendo nuevamente de la fluorenona que reacciona con resorcinol en presencia de ácido metanosulfónico MeSO₃H. Este tipo de reacción permite que el tiempo de obtención del compuesto sea relativamente corto. Cocherel *et al.* (2010)

Esquema 3. Obtención de xanthenos/acridinas 9-funcionalizadas



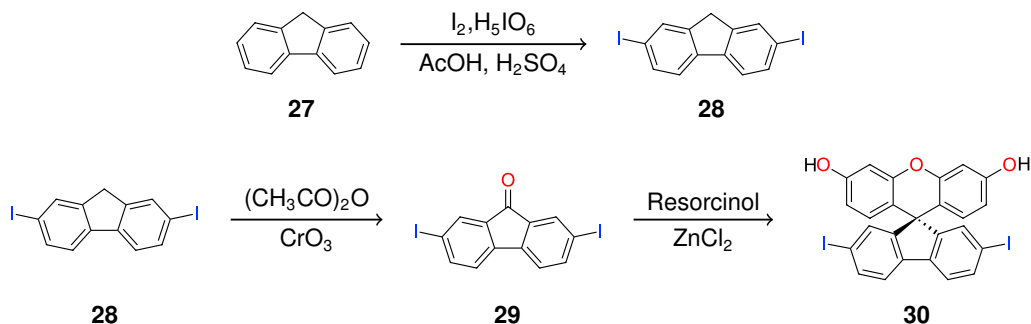
Wen *et al.* emplearon para la realización de espirofluorenoxantenos una nueva ruta sintética; por medio de la cual fue necesario partir del nitrofenoxibenceno. El primer paso fue la preparación del aminofenoxibenceno; por medio de una reducción catalítica con H_2 , en presencia de Pd/C a 5 atm; empleando EtOH como disolvente. Posteriormente el derivado de anilina obtenido en el primer paso fué convertida en la sal de diazonio empleando $NaNO_2$, HCl, y H_2O . Esta sal de diazonio se hizo reaccionar con KI para obtener el yodofenoxibenceno. En el tercer paso, el compuesto yodado se utilizó para preparar un reactivo de Grignard y este se hizo reaccionar con 2,7-dibromo-9-fluorenona para obtener un alcohol terciario. Finalmente el último paso consistió en una sustitución electrofílica aromática intramolecular entre el carbocatión formado por la deshidratación del alcohol en medio ácido y el anillo aromático adyacente. Huang y Huang (2010)

Esquema 4. Síntesis de polímeros fluorescentes



De acuerdo con Chu *et al.* una metodología eficaz para la preparación de espirofluorenoxantenos; es partiendo del compuesto comercial fluoreno. Seguidamente puede realizarse una yodación en presencia de I_2/H_5IO_6 en medio ácido. En la siguiente etapa el compuesto 2,7–diyodofluoreno fue disuelto en anhídrido acético y se le adicionó lentamente CrO_3 mientras la mezcla estaba en constante agitación, hasta lograr el producto de oxidación. La tercera etapa es la correspondiente a la formación del espiroxanteno mediante una condensación se dará formación de un carbono cuaternario, característico de los compuestos espiro. Finalmente el compuesto obtenido se funcionalizará en las posiciones 2,7 del fluoreno y el 9,9' del xanteno, con grupos sustituyentes, que amplíen su cadena conjugada y por ende generaran un aumento de la fluorescencia de los compuestos sintetizados. Chu *et al.* (2012)

Esquema 5. Síntesis de espiroxantenos

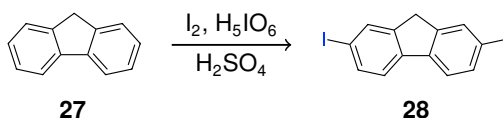


3. DISEÑO METODOLÓGICO

Partiendo de los compuestos comerciales fluoreno **27** y 2,7-dinitrofluorenona **31** se obtuvieron los sistemas espiros reportados en este trabajo. En la primera etapa del procedimiento el fluoreno **27** se halogenó y posteriormente se oxidó para hacerlo reaccionar con 1,3-bencenodiol y así lograr la obtención de los compuestos deseados.

3.1. Síntesis del 2,7-diiodofluoreno

Esquema 6. Obtención del 2,7-diiodofluoreno

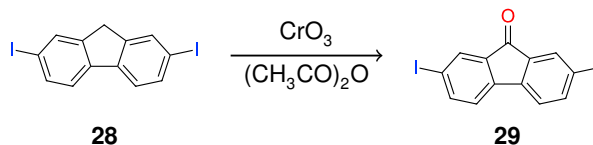


En un balón Schlenk de 100 mL se adicionó 1,00 g (6,00 mmol) de fluoreno **27**, 0,3 mL de H_2SO_4 , 0,45 g (2,00 mmol) de H_5IO_6 y 1,67 g (6,60 mmol) de I_2 . A la mezcla se añadió una solución preparada previamente de 20,0 mL de AcOH y 4,0 mL de H_2O . Posteriormente se calentó a 65 °C por 12 h, transcurrido el tiempo se enfrió a temperatura ambiente y se filtró lavándolo consecutivamente con 100 mL de H_2O , 100 mL de NaHCO_3 1M para neutralizar el ácido y con 100 mL de NaHSO_3 1M para retirar el yodo remanente.

Se obtuvo un crudo blanco, con rendimiento de reacción del 90 %. Sólido blanco, $R_f=0,85$ medido en una mezcla de heptano:diclorometano en relación (90:10). $P_f(155 - 156^\circ\text{C})$, la pureza del compuesto se puede verificar en Anexo 1, medido en el equipo de HPLC Agilent de la escuela de química. Anexo 3: **IR** [$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$] = 1600-1900 (sobretonos, ν), 1385 [ν ($-\text{C}=\text{C}$) del anillo aromático], 439 [ν ($\text{C}-\text{I}$)]. Anexo 4: **RMN ^1H** (400 Hz, cloroformo- d), δ (ppm): 7,88 (d, $J=0,96$ Hz H-1, 2H), 7,72-7,69 (dd, $J=8,05, 1,59$ Hz 2H, H-3), 7,50 (d, $J=8,05$ Hz, 2H, H-4), 3,84 (s, 2H, H-9). Anexo 5: **RMN ^{13}C** (400 Hz, cloroformo- d) δ (ppm): 144,12(C-9a), 139,68(C-4a), 135,28(C-3), 133,46(C-2), 120,87(C-4), 91,73(C-2), 35,57(C-9).

3.2. Síntesis del 2,7-diyodofluorenona

Esquema 7. Obtención de la 2,7-diyodofluorenona

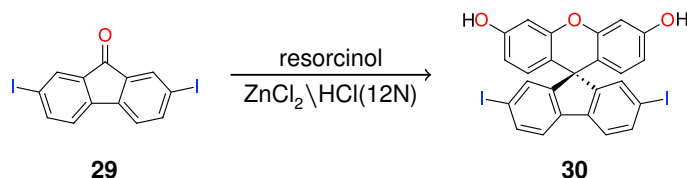


La 2,7–diyodofluorenona **29** se sintetizó a partir de compuesto **28**. En un erlenmeyer de 50,00 mL se disolvió 1,00 g (2,39 mmol) de diyodofluoreno **28** en 15,0 mL $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, lentamente se adicionaron 0,47 g (4,78 mmol) de CrO_3 . La mezcla anterior se mantuvo en agitación constante y temperatura ambiente por 12 h. Transcurrido el tiempo se filtró y se lavó con agua fría. El compuesto se cristalizó en EtOH y el rendimiento de la reacción fue del 80 %. *Rf*: 0,72 en 100 % diclorometano, *Pf*: (197–198 °C).

Sólido amarillo. la pureza del compuesto se puede verificar en Anexo 6, medido en el equipo de HPLC Agilent de la escuela de química. Anexo 8: IR [$\bar{\nu}$ (cm^{-1})] = 1740 [ν (C=O), del anillo de 5 miembros], 1390 [γ del C–O], 438 [ν de C–I]. Anexo 9: RMN ^1H (400 Hz, cloroformo- d), δ (ppm): 7,96 (d, J = 1,2 Hz, 2H, H-1), 7,84 (dd, J = 7,8, 1,6 Hz, 2H, H-3), 7,27 (d, J = 9,4 Hz, 2H, H-4). Anexo 10: RMN ^{13}C (400 Hz, cloroformo- d) δ (ppm): 190,69(C-9), 143,12(C-3), 142,65(C-8a), 134,50(C-4b), 133,22(C-1), 121,82(C-4), 94,13(C-2).

3.3. Síntesis del 2,7-diyodoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol

Esquema 8. Obtención del espirofluorenóxanteno (SFX)



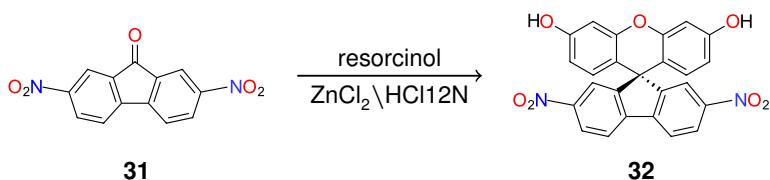
En un balón de 100 mL se adicionaron 1,00 g (2,27 mmol) de 2,7-diyodofluorenona **29**, 1,50 g (13,62 mmol) de resorcinol y 0,1 g de ZnCl_2 . La mezcla se mantuvo a 140 °C, hasta su fundición y con agitación constante por 5 h. Transcurrido este tiempo se adicionó 1 mL de $\text{HCl}(12\text{ N})$ y se dejó reaccionar por 1 h más. Finalmente la mezcla se dejó enfriar y se adicionaron 20 mL de H_2O manteniendo la agitación por 30 min. Finalmente el crudo de la reacción se filtró y se lavó con H_2O . El rendimiento fue del 40 %; el compuesto se purificó por cromatografía flash empleando una mezcla de heptano:Acetato en relación (80:20) y se obtuvo un sólido de color blanco correspondiente al SFX **30**.

Finas agujas blancas, *Rf*: 0,35 en (heptano:acetato, 80:20). Anexo 11: IR [ATR, $\bar{\nu}$ (cm^{-1})] = 3504 [ν (O–H)], 1494 [ν (s) (C–O)], 1165 [γ (O–H)]. Anexo 12: **RMN** ^1H (400 Hz, cloroformo-

d), δ (ppm): 9,72 (s, 2H, H-O), 7,79 (d, $J = 8,1$, 2H H-4-flu), 7,74 (dd, $J = 8,0$, 1,6 Hz, 2H, H-3-flu), 7,27(d, $J = 1,1$ Hz, 2H, H-1-flu), 6,60 (d, $J = 2,5$ Hz, 2H, H-1-xan), 6,31 (dd, $J = 8,6$ Hz, 2,5 Hz, 2H, H-3-xan), 6,05 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H-4-xan). Anexo 13: **RMN¹³C**(400 Hz, cloroformo-*d*) δ (ppm): 157,64(C-2-xan), 156,91(C-4b-xan), 151,19(C-9a-flu), 137,87(C-1-flu), 136,78(C-4a-flu), 133,46(C-3-flu), 128,27(C-4-flu), 122,86(C-4-xan), 113,04(C-4a-xan), 111,91(C-3-xan), 102,74(C-1-xan), 94,70(C-3-l), 52,64(C-9).

3.4. Síntesis del 2,7-dinitroespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol

Esquema 9. Obtención del SFX-NO₂

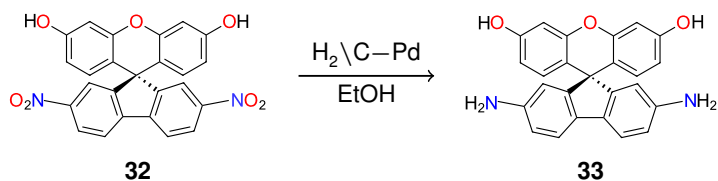


A partir del compuesto comercial 2,7-dinitrofluorenona **31** se obtuvo el SFX- NO₂ **32**. Se procedió de acuerdo con la metodología empleada para la síntesis de los compuestos análogos, reportada por Chu *et al.* (2012). El rendimiento de la reacción fue del 40 %, el compuesto se purificó mediante cromatografía flash (heptano:acetato, 70:30) y se obtuvo un sólido amarillo correspondiente al SFX- NO₂ **32**. *Rf.* 4,3 medido en heptano:acetato en relación (70:30).

Finos cristales amarillos, su pureza puede ser confirmada con el cromatograma mostrano en el Anexo 34. Anexo 35: **IR [ATR, $\bar{\nu}(cm^{-1})$]**= 3649 [ν (O—H)], 1502 [ν (N—O)], 1335 [ν (Ar—NO₂)]. Anexo 37: **RMN¹H** (400 Hz, cloroformo-*d*) δ (ppm): 9,87 (s, 2H, O-H), 8,44 (d, $J = 8,4$ Hz, H-1-flu), 8,36 (dd, $J = 8,5$, 2,1 Hz, 2H, H-2-flu), 7,80 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H, H-4flu), 6,67 (d, $J = 2,4$ Hz, 2H, H-4-xan), 6,29 (dd, $J = 8,6$ 2,4 Hz, 2H, H-3-xan), 6,11 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H, H-1-xan). Anexo 37: **RMN¹³C**(400 Hz, cloroformo-*d*) δ (ppm): 158,11(C-2-xan), 157,41(C-4b-xan), 151,52(C-2-NO₂), 148,70(C-2-flu), 143,17(C-4a-flu), 128,15(C-9a-flu), 124,39(C-4-flu), 123,53(C-4-xan), 120,04(C-1-flu), 112,17(C-4a-xan), 111,59(C-3-flu), 103,14(C-3-xan), 53,56(C-9-espiro).

3.5. Síntesis del 2,7-diaminoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-diol

Esquema 10. Obtención del SFX-NH₂



En un balón de dos bocas equipado con un refrigerante se adicionaron 100 mg de SFX- NO₂ **32** y 0,1 mol % de Pd—C. Al montaje anterior se le conectó una bomba de vacío para

mantener el sistema bajo presión. La mezcla se mantuvo en agitación por 5 min, bajo corriente de H₂. Finalmente se adicionó a la reacción 7 mL de CH₃OH y se dejó reaccionar por 12 h. Transcurrido el tiempo la mezcla se filtró y purificó por cromatografía flash. El rendimiento final de la reacción fue del 80 %, el R_f 0,41 fue medido empleando una mezcla Heptano:acetato en relación (3:1).

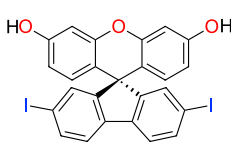
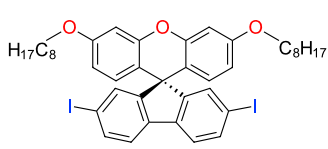
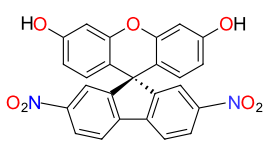
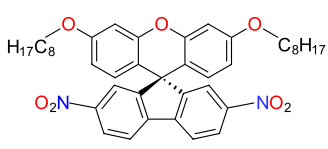
Compuesto de color amarillo, R_f 0,6 medido en 100 % Hexano. Anexo 45: **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5,74 (s, 2H, NH₂), 6,24 (d, 2H, *J* = 2,0 H-1-xan), 6,62 (dd, *J* = 2,0 Hz (dd solapado) H-3-xan), 7,74 (d, *J* = 2,2, 2,1 Hz, 2H, H-4-xan), 7,57 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H, H-1-flu), 7,8 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, H-4-flu), 8,2 (dd, *J* = 8,45 2,5 Hz, 2H, H-3-flu), 9,75 (s, 2H, O-H).

3.6. Síntesis del 2,7-diiodoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-octilo

Los compuestos **26** y **32**, obtenidos anteriormente; fueron sometidos a una reacción de alquilación para aumentar su solubilidad en disolventes orgánicos. A continuación se explica la metodología empleada:

En un balón schlenk de 100 mL se adicionó 0,5 g (4 mmol) del compuesto **26**, posteriormente se adicionó 2,0 g (5 mmol) de K₂CO₃, 2,0 mL de 1-bromo-octano y 20 mL de DMF. La reacción se mantuvo en agitación constante, bajo corriente de argón y a 120 °C por 12 h. Transcurrido el tiempo de reacción, se extrajo cada compuesto con diclorometano y se purificaron por cromatografía flash. Se eluyó con una mezcla de Hexano-Diclorometano (80:20). Analogamente se realizó el mismo procedimiento para los compuestos **32** y **33**. Finalmente en la tabla 4 se reportan los R_f de los productos y su aspecto físico.

Tabla 4. Obtención de los sistemas alquilados

Precursor	Producto	Aspecto	R _f
 30	 34	Sólido blanco	0,8 ^a
 32	 35	Sólido amarillo	0,5 ^b

Medido en: ^a Hep-Dic(80:20), ^b Hep-Dic(60:40)

A continuación se exponen cada una de las bandas de infrarrojo de los compuestos muestra-

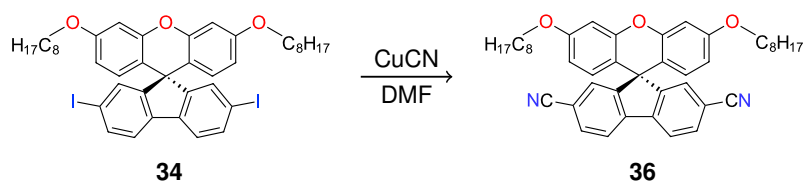
dos en la tabla 4, también se presentan sus señales de RMN¹ H y RMN¹³ C.

SFX-A **34**: Anexo 14: **IR** [ATR, $\bar{\nu}(cm^{-1})$] = 2883 [ν de (C—H) m o s], 1501 [ν (banda de N—O) asim.s], 1136 [ν de (N—O) sim. s]. Anexo 15: RMN¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0,87 (6H, t, J = 6,1 Hz, CH₃-cadena), 1,25-1,5 (m, 20H CH₂-cadena), 1,73-1,83 (m, 4H, CH₂-cadena), 3,94 (t, 4H, J = 6,6 Hz, CH₂-O), 6,23 (d, 2H, J = 8,7 Hz, H-4-xan), 6,40 (dd, 2H, J = 8,7, 2,5 Hz, H-3-xan), 6,72 (d, 2H, J = 2,6 Hz, H-2-xan), 7,41 (d, 2H, J = 2,16 Hz, H-1-flu), 7,48 (d, 2H, J = 8,1 Hz, H-4-flu), 7,67 (dd, 2H, J = 8,0, 1,6 Hz, H-3-flu). Anexo 16: **RMN**¹³C (400 Hz, cloroformo-*d*) δ (ppm): 159,47(C-2-xan), 157,13(C-4b-xan), 151,98(C-9a-flu), 138,31(C-4a-flu), 137,11(C-3-flu), 134,90(C-4-flu), 128,77(C-1-flu), 121,73(C-4-xan), 114,85(C-4a-xan), 111,49(C-3-xan), 101,95(C-1-xan), 94,18(C-2-l), 68,35(CH₂-5-O), 53,44(C-9-espiro), 31,96(CH₂-6), 29,48(CH₂-7), 29,38(CH₂-8), 29,33(CH₂-10), 26,20(CH₂-11), 22,81(CH₂-12), 14,26(CH₃-13).

SFX-NO₂-A **32**: Anexo 40: **IR** [ATR, $\bar{\nu}(cm^{-1})$] = 2883 [ν de (C—H) m o s], 1144 [ν (banda de C—O—C) m], 1091 [ν de (C—O—C)s]. Anexo 41: **RMN**¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0,87 (t, 6H, J = 6,0 Hz, CH₃-cadena), 1,23-1,48 (m, 20H, CH₂-cadena), 1,73-1,80 (m, 4H, CH₂-cadena), 3,95 (t, 4H, J = 6,5 Hz, CH₂-O), 6,16 (d, 2H, J = 8,7 Hz, H-4-xan), 6,38 (dd, 2H, J = 8,7, 2,6 Hz, H-3-xan), 6,78 (d, 2H, J = 2,6 Hz, H-1-xan), 8,0 (d, 2H, J = 8,5, 2,6 Hz, H-1-flu), 8,01 (d, 2H, J = 2,1 Hz, H-4-flu), 8,33 (dd, 2H, J = 8,4, 2,1 Hz, H-3-flu). Anexo 42: **RMN**¹³C (400 Hz, cloroformo-*d*) δ (ppm): 160,0(C-OH-xan), 158,19(C-4b-xan), 152,16(C-2-flu), 149,28(C-4a-flu), 143,14(C-9a-flu), 128,11(C-4-xan), 124,31(C-1-flu), 121,83(C-4a-xan), 121,65(C-3-flu), 112,58(C-3-xan), 111,96(C-1-xan), 102,42, 68,44(O-C-CH₂), 54,29(C-9-espiro), 31,94(C-CH₂), 29,45(C-CH₂), 29,37(C-CH₂), 29,24(C-CH₂), 26,15(C-CH₂), 22,79(C-CH₂), 14,24(C-CH₃).

3.7. Síntesis del 2,7-dicianonoespiro[fluoreno-9,9'-xanteno]-3',6'-octilo

Esquema 11. Obtención del compuesto SFX-CN



Este compuesto se sintetizó de acuerdo con la metodología propuesta para la síntesis el compuesto **34**. El crudo final de la reacción fue purificado por cromatografía flash y se empleó una mezcla de (heptano:diclorometano, en relación 60:40). Se obtuvo un sólido de color blanco cuyo *Rf*. es de 0,60 medido en una mezcla de heptano/diclorometano en relación (40:60).

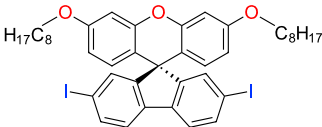
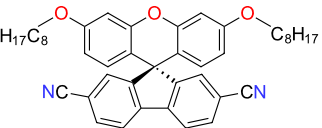
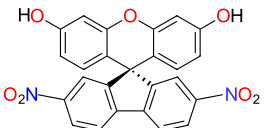
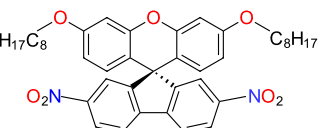
SFX-CN **36**: Anexo 24: **IR** [ATR, $\bar{\nu}(cm^{-1})$] = 2924 [ν de (C—H)], 2197 [ν (banda de C—N) asim.s], 1147 [ν de (C—O)]. Anexo 41: **RMN**¹H (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0,87 (6H, t, J = 6,1 Hz, CH₃-cadena), 1,25-1,45 (m, 20H, CH₂-cadena), 1,75-1,82 (m, 4H, CH₂-cadena),

3,95 (t, 4H, $J = 6,5$ Hz, $\text{CH}_2\text{-O}$), 6,14 (d, 2H, $J = 8,7$ Hz, H-1-xan), 6,40 (dd, 2H, $J = 8,7, 2,6$ Hz, H-3-xan), 6,76 (d, 2H, $J = 2,5$ Hz, H-4-xan), 7,45 (d, 2H, $J = 0,7$ Hz, H-4-flu), 7,69 (dd, 2H, $J = 8,0, 1,5$ Hz, H-3-flu), 7,90 (d, 2H, $J = 8,6$ Hz, H-1-flu). Anexo 42: **RMN¹³ C** (400 Hz, cloroformo-*d*) δ (ppm): 159,95(C-2-xan), 156,63(C-4b-xan), 152,17(C-4a-flu), 141,96(C-9a-flu), 132,38(C-1-flu), 129,91(C-3-flu), 128,03(C-4-flu), 121,69(C-4-xan), 118,64(C-4a-xan), 113,35(C-N), 113,24(C-2-flu), 111,83(C-3-xan), 102,37(C-O), 68,46(C-espiro), 31,96(CH_2), 29,46(CH_2), 29,38(CH_2), 29,27(CH_2), 26,17(CH_2), 22,80(CH_2), 14,25(CH_3).

4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Resonancia magnética nuclear

Tabla 5. Corrimientos característicos de los sistemas espiros en el RMN¹³C

Compuesto	Señal	Región (ppm)
 34	C—I C espiro CH ₃	94,18 53,44 14,26
 36	C—N CH ₃ C espiro	113,35 14,25 68,46
 32	O—H C-NO ₂ C espiro	158,11 151,52 53,56
 35	C—espiro CH ₃ C-NO ₂	54,29 14,24 152,16

En la tabla 5 puede observarse cada una de las señales más características de los compuestos finales, especialmente las señales correspondientes a los carbonos cuaternarios de que unen los dos sistemas (fluoreno y xanteno). También puede notarse los corrimientos que se presentan en la posición 2 del fluoreno y que varían respecto del grupo sustituyente corriendose a regiones de campo bajo.

Al compuesto SFX-NH₂ no se le realizó la toma del espectro de RMN¹³C debido a que la cantidad de la muestra fue muy mínima. Sin embargo, las señales de su espectro de RMN¹H confirman la formación de dos sistemas de espiros diferentes. SFX-NH₂: **RMN¹H** (400 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 5,74 (s, 2H, NH₂), 6,24 (d, 2H, J = 2,0 Hz, H-1-xan), 6,62 (dd, J = 2,0 Hz, dd solapado) H-3-xan), 7,74 (d, J = 2,2, 2,1 Hz, 2H, H-4-xan), 7,57 (d, J = 2,2 Hz, 2H, H-1-flu), 7,8 (d, J = 8,5 Hz, 2H, H-4-flu), 8,2 (dd, J = 8,45, 2,5 Hz, 2H, H-3-flu), 9,75 (s, 2H, O-H).

En la sección de anexos se encuentran los espectros de RMN DEPT y bidimensionales de cada compuesto como evidencia de la formación de cada sistema espiro. Los resultados mostrados en los Anexo 50, Anexo 51, Anexo 52 y Anexo 53 muestran la estructura cristalina del compuesto SFX-A confirmando, que la metodología empleada para la síntesis de los espiros es efectiva. Puede observarse en el Anexo 52 las constantes de la celda unitaria del compuesto y en los Anexo 52 y Anexo 53 se muestra como se encuentra empaquetado dentro de una celda.

Espectroscopía Infrarroja

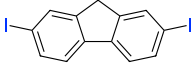
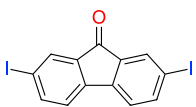
A cada uno de los compuestos sintetizados se les determinó por medio de espectroscopía infrarroja. Se logró observar cada una de las bandas vibracionales características y todas se exponen a continuación en las tablas 7 y 8. También se presenta en la tabla 6 los tipos de movimientos vibracionales y la intensidad que puede presentar una banda de vibración en un espectro IR.

Tabla 6. Modos vibracionales de espectroscopía infrarroja

Vibración	Denotación	Intensidad	Denotación
Estiramiento	ν	Muy fuerte (81 – 100 %)	vw
Tensión en el plano	δ	Fuerte (61 – 80 %)	s
Flexión fuera del plano	γ	Media (41 – 60 %)	m
-	-	Baja (21 – 40 %)	w
-	-	muy baja(0 – 20 %)	ww

Fuente: Adaptado de la referencia Arden-Jacob J. y H (1997)

Tabla 7. Bandas de infrarrojo de los compuestos precursores sintetizados

Compuesto	Banda	Región (cm ⁻¹)	Tipo
	Sobretonos	1600-1900	ν
 28	—C=C—	1385	δ (w)
	C—I	493	ν (s)
 29	C=O	1704	ν (s)
	C—O	1390	γ (s)
	C—I	438	ν (s)

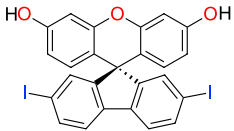
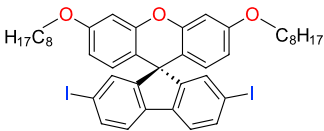
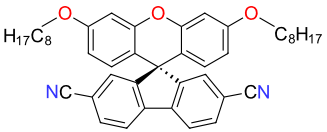
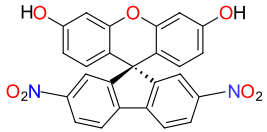
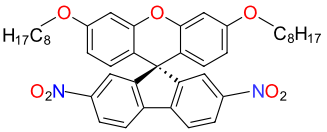
En la tabla anterior puede observarse la presencia de la banda de estiramiento correspondiente al enlace C—I cercana a los (493 cm⁻¹), que confirma la yodación fluoreno **27**. También se observa la presencia de la banda de estiramiento correspondiente al enlace C=O cerca de (1704 cm⁻¹), la cual confirma la oxidación de la posición 9 del 2,7-diiodofluoreno **28**. La presencia de esta banda permite concluir que sintetizó con éxito el compuesto 2,7-diiodofluorenona **29**. En la tabla 8 se observan las bandas de los compuestos derivados de espirofluorenoxanteno (SFX) **30**, compuesto que presenta una estructura tipo fenol. La presencia de las bandas O—H y C—O en los (3504 cm⁻¹) y (1494 cm⁻¹) respectivamente, brindan un indicio de la formación del compuesto **30**. A partir del compuesto **30** se sintetizó el compuesto SFX-A **34**, el cual presenta dos bandas una en (1144 cm⁻¹) y la otra en (1091 cm⁻¹) las cuales; corresponden a tensiones de enlace C—O—C. Estas dos bandas son características del enlace tipo éter formado entre el oxígeno de las posiciones 9 y 9' del xanteno y las cadenas alquílicas presentes en la estructura.

El compuesto SFX-CN **36** también se preparó a partir del compuesto **30**, formando un nitrilo en las posiciones 2 y 7 del fluoreno **27**. En el espectro de infrarrojo mostrado en el Anexo 24 puede evidenciarse la presencia de la banda C—N que confirma la formación del enlace en la región de los (2917 cm⁻¹). También se puede verificar la banda del enlace éter en (1147 cm⁻¹). Para la formación de los compuestos SFX-NO₂ **32**, SFX-NO₂ **35** y SFX-NH₂ **33** fue necesario emplear el compuesto comercial 2,7-dinitrofluorenona **31**. Puede observarse en la tabla 8 las vibraciones características de estos compuestos. Para el compuesto SFX-NO₂ **32** su espectro de infrarrojo expuesto en el Anexo 35, evidencia una banda de tensión debida al enlace O—H del fenol en (3469 cm⁻¹). Cerca de los (1502 cm⁻¹) se puede ver la banda de estiramiento asimétrico debida al enlace N—O y en (1136 cm⁻¹) la banda de estiramiento simétrico de la banda Ar—NO₂, bandas características de los compuestos nitroaromáticos.

Vibraciones muy similares ocurren en el espectro infrarrojo del compuesto SFX-NO₂ **35**

mostrado en el Anexo 40, en el cual se observan las mismas dos bandas debidas al enlace N—O y la presencia de la nueva banda en (2922 cm⁻¹) correspondiente a los estiramientos del enlace C—H de la nueva cadena alquílica formada.

Tabla 8. Bandas de infrarrojo características de los sistemas espiros

Compuesto	Banda	Región (cm ⁻¹)	Tipo
 30	O—H	3504	δ (s)
	C—O	1494	δ (s)
	O—H	1165	γ (m)
 34	C—H	2883	ν (m o s)
	C—O—C	1144	δ (s)
	C—O—C	1091	δ (s)
 36	C—H	2924	ν (m o s)
	C—N	2197	ν (s)
	C—O	1147	ν (s)
 32	O—H	3469	δ (s)
	N—O	1502	ν (asim., s)
	Ar—NO ₂	1335	ν (sim., s)
 35	C—H	2922	ν (m o s)
	N—O	1501	ν (asim., s)
	N—O	1136	ν (sim., s)

Espectroscopía Ultravioleta

La espectroscopía ultravioleta es una de las técnicas más comúnmente empleadas en investigación. Se fundamenta en el principio de absorción de la luz por parte de un sistema molecular. Cuando una molécula absorbe energía pueden originarse transiciones electrónicas y estas a su vez dan origen a estados electrónicamente excitados, siempre y cuando la energía es la suficiente para promover un electrón a un nivel electrónico superior al estado

basal.

La absorción del UV-visible por parte de las moléculas orgánicas, pueden originar dos diferentes tipos de transiciones electrónicas: $n \rightarrow \sigma^*$ y $n \rightarrow \pi^*$. En la tabla 9 se muestra una comparación entre estas dos transiciones, que dan origen a los estados electrónicos excitados en moléculas orgánicas. Mediante la teoría de orbital molecular, pueden explicarse los dos teniendo en cuenta que energéticamente la transición electrónica más favorecida será; la que ocurra desde el orbital HOMO (orbital molecular de mayor energía ocupado) hasta el orbital LUMO (el orbital molecular desocupado de menor energía). Es decir, la transición será HOMO $\rightarrow$ LUMO que corresponde a la transición menos energética en una molécula orgánica Wardle (2009).

Como lo describe la tabla 9 el efecto de los sustituyentes en las moléculas orgánicas, ocasionan corrimientos a diferentes longitudes de onda. para nuestro caso particular se esperaba obtener corrimientos hacía longitudes de onda mayores (corrimientos batocrómicos).

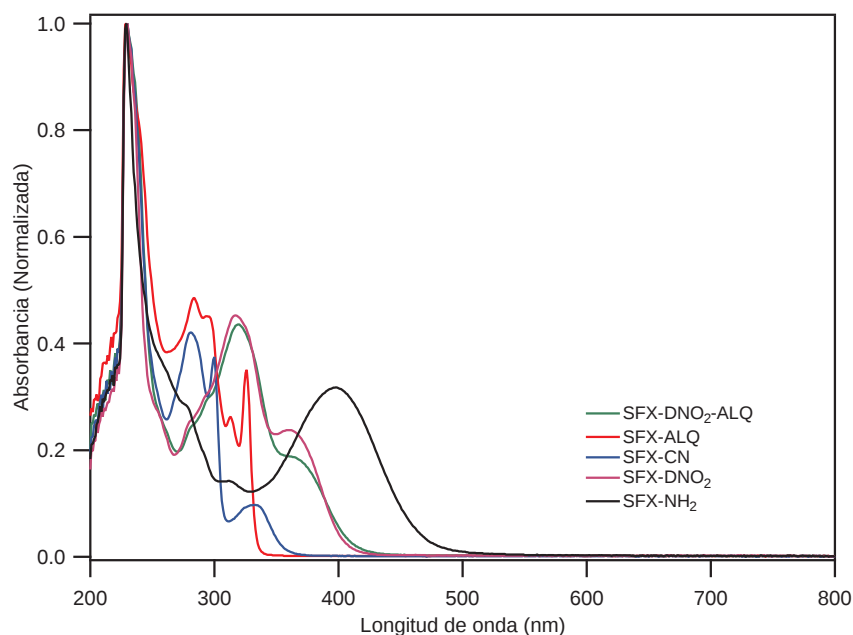
Tabla 9. comparación entre las absorciones de las transiciones electrónicas de $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \pi^*$

Transición desde $\pi \rightarrow \pi^*$	Transición desde $n \rightarrow \pi^*$
Ocorre a longitudes de onda más cortas que la transición de $n \rightarrow \pi^*$	Ocorre a longitudes de onda más largas que las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$
Los sustituyentes mueven la absorción a longitudes de onda más largas	Los sustituyentes mueven la absorción a longitudes de onda más cortas
Absorciones relativamente fuertes con valores de ϵ_{max} entre $\sim 10^3$ a 10^5 [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]	Absorciones relativamente débiles con valores de ϵ_{max} entre ~ 1 a 10^2 [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]
En un disolvente polar la banda de absorción sufre un desplazamiento batocrómico	En un disolvente polar la banda de absorción sufre un desplazamiento hipsocrómico

En la figura 7 se exponen todos los espectros de UV-visible presentados como Anexo 22, Anexo 32, Anexo 38, Anexo 43 y Anexo 47 correspondientes a los compuestos SFX-A, SFX-CN, SFX-NO₂, SFX-NO₂-A y SFX-NH₂ respectivamente. La absorbancia fué normalizada y se midieron en un rango de 200-800 nm. Puede observarse que el máximo de absorción se corre hacia longitudes de onda mayores cuando, se produce un cambio de sustituyente en las posiciones 2,7 del fluoreno. El compuesto SFX-A no presenta ningún corrimiento hacía a mayores longitudes de onda y se observa con mayor intensidad la pico máximo de absorción atribuída a al región aromática (~ 220 nm).

El compuesto SFX-NH₂ es el que presente un corrimiento más significativo hacia la región visible del espectro, teniendo su máximo de absorción cerca de los 410 nm. Esta banda es debida al tipo de cromóforo que para este caso corresponde al grupo amino, los compuestos SFX-NO₂ y SFX-NO₂-A también presentan un leve corrimiento hacia a la región visible, cercano a los 380 nm.

Figura 7. Espectros de ultravioleta de los compuestos sintetizados



Cálculo de la absortividad molar

El cálculo de la absortividad molar se realizó a partir de los máximos de absorción, que presentó cada uno de los compuestos. En la tabla 10 se pueden observar las longitudes de onda seleccionadas de acuerdo con los espectros de ultravioleta reportados, en la sección de anexos.

Tabla 10. Longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados

Compuesto	Máximos de absorción (nm)				
	λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5
SFX-A	226	240	284	312	326
SFX-CN	226	238	280	300	330
SFX-NO2	226	255	315	360	
SFX-NH2	226	273	400		
SFX-NO2-A	315	325	370		

La absorptividad molar de cada compuesto se midió a partir de una solución de concentración (1×10^{-3} M) en 10 mL de CH_2Cl_2 . De la solución anterior se tomaron fracciones de (0,5 μL , 10 μL , 15 μL , 20 μL y 25 μL) aforando a 3 mL con CH_2Cl_2 . En la tabla 11 se pueden observar las concentraciones de las diluciones empleadas, para determinar su absorbancia a diferentes longitudes de onda y posteriormente hallar la absorptividad molar. La concentración se pudo medir mediante la ecuación (2):

$$V_i C_i = V_f C_f \quad (2)$$

Como ejemplo se calcula la concentración de la dilución de 0,5 μL del SFX-A.

$$\frac{(5,0 \times 10^{-3} \text{ mL})(0,001 \text{ M})}{(3,0 \text{ mL})} = 1,66 \times 10^{-6} \text{ (M)} \quad (3)$$

De igual manera se procedió de para las demás diluciones. Los resultados se pueden apreciar en la tabla 11:

Tabla 11. Concentración de las diluciones preparadas de cada uno de los compuestos.

$V_i C_i = V_f C_f$				
V_0 (μL)	V_i (ml)	C_i (M)	V_f (ml)	C_f (M)
0.5	0.0005	0.001	3.00	$1,66 \times 10^{-6}$
10	0.010	0.001	3.00	$3,3 \times 10^{-6}$
15	0.015	0.001	3.00	$5,0 \times 10^{-6}$
20	0.020	0.001	3.00	$6,6 \times 10^{-6}$
25	0.025	0.001	3.00	$8,3 \times 10^{-6}$

Mediante el método gráfico se obtuvo el valor de las absorptividades molares de cada compuesto. Determinándolas para cada máximo de absorción, se hayó la ecuación de recta, cuya pendiente corresponde al coeficiente de extinción molar.

Figura 8. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones

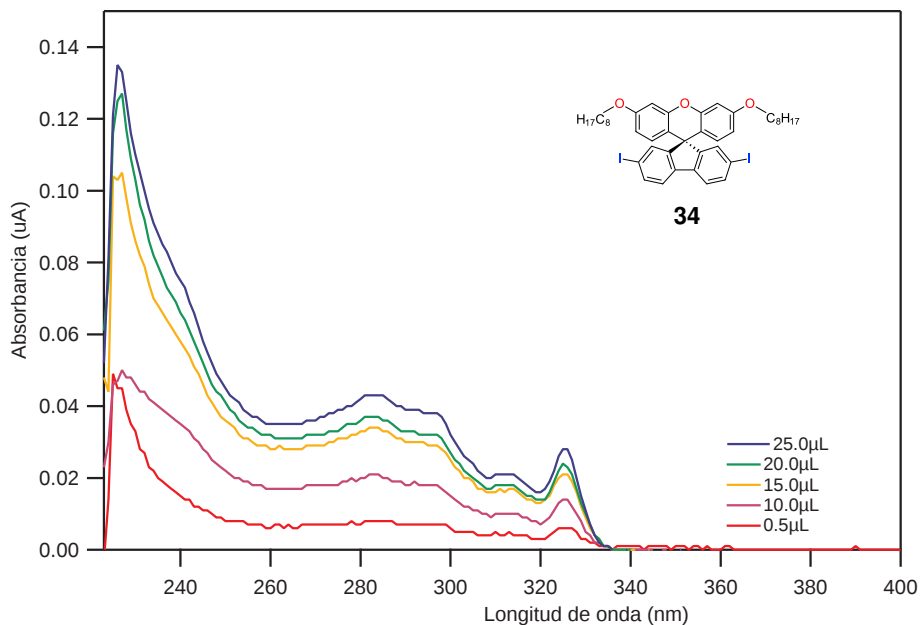


Figura 9. Curvas de absorbancia vs concentracion del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctoxi tomadas a diferentes longitudes de onda.

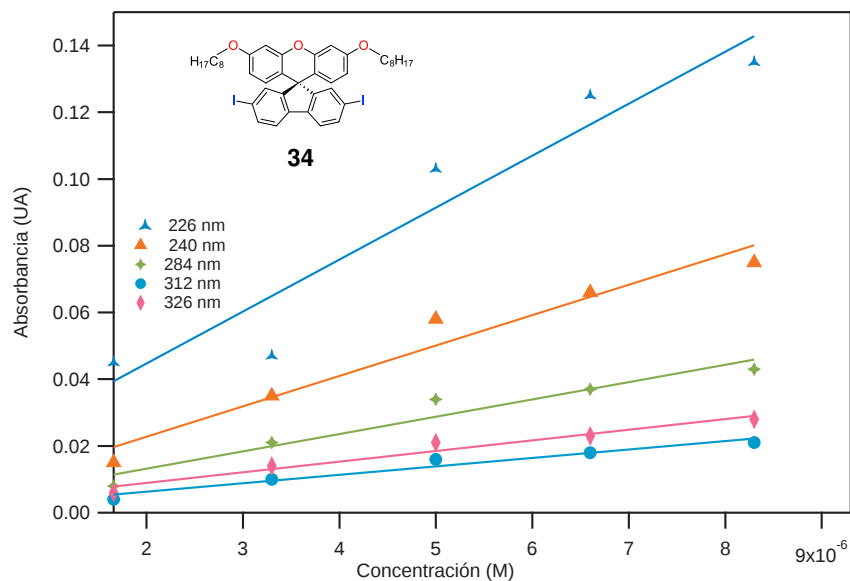


Tabla 12. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-A

λ_{max} (nm)	SFX-A					
226	Abs (UA)	0.045	0.047	0.103	0.125	0.135
	Conc(M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
240	Abs (UA)	0.015	0.035	0.058	0.066	0.075
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
284	Abs (UA)	0.008	0.021	0.034	0.037	0.043
	Conc(M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
312	Abs (UA)	0.004	0.01	0.016	0.018	0.021
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
326	Abs (UA)	0.006	0.014	0.021	0.023	0.028
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$

La ley de Lambert-Beer (ecuación 4) manifiesta que la absorbancia de una especie es igual, al producto de su concentración C en unidades de molaridad (M), por la trayectoria de la luz b (cm) (es decir; la longitud de la celda a través de la cual pasa la luz) y la asortividad molar ϵ La cual presenta unidades de ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) Zhao *et al.* (2017). Lo anterior puede escribirse como:

$$A = C\epsilon b \quad (4)$$

De la ecuación 4 se puede definir la absorptividad molar como el cociente de la Absorbancia A entre la concentración C y el recorrido de la trayectoria de la luz b :

$$\frac{A}{Cb} = \epsilon (\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad (5)$$

Generalmente la longitud de la celda que debe atravesar la luz es de 1 cm por lo tanto; la ecuación 5 puede reescribirse así:

Si,

$$b = 1 \text{ cm} \quad (6)$$

Entonces,

$$\frac{A}{C} = \epsilon(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}) \quad (7)$$

Para cada una de las curvas mostradas anteriormente (9), se calculó el valor de la pendiente b (tabla 13), las cuales correspondieron al valor de la absorptividad molar para, cada máximo de absorción de las diluciones (tabla 10).

Tabla 13. Ecuaciones de recta de las curvas de absorvancia vs concentración del SFX-A

$y = a + bx$			
λ_{max} (nm)	a	b	r^2
226	0.013587	15570	0.914448
240	0.004501	9110.8	0.952901
284	0.0027949	5190.1	0.938344
312	0.0011995	2534.3	0.955462
326	0.0024964	3198.6	0.955933

Finalmente la absorptividad molar se expresa como:

$$\log_{10}(\epsilon) = n\left(\frac{\text{L}}{\text{mol cm}}\right) \quad (8)$$

Siendo n un valor cualquiera.

Tabla 14. Absorptividades molares del SFX-A a los diferentes máximos de absorción

λ_{max} (nm)	ϵ	$\log_{10}(\epsilon) \left(\frac{\text{L}}{\text{mol cm}}\right)$
226	15570	4.192
240	9110.8	3.959
284	5190.1	3.715
312	2534.3	3.043
326	3198.6	3.504

Figura 10. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones

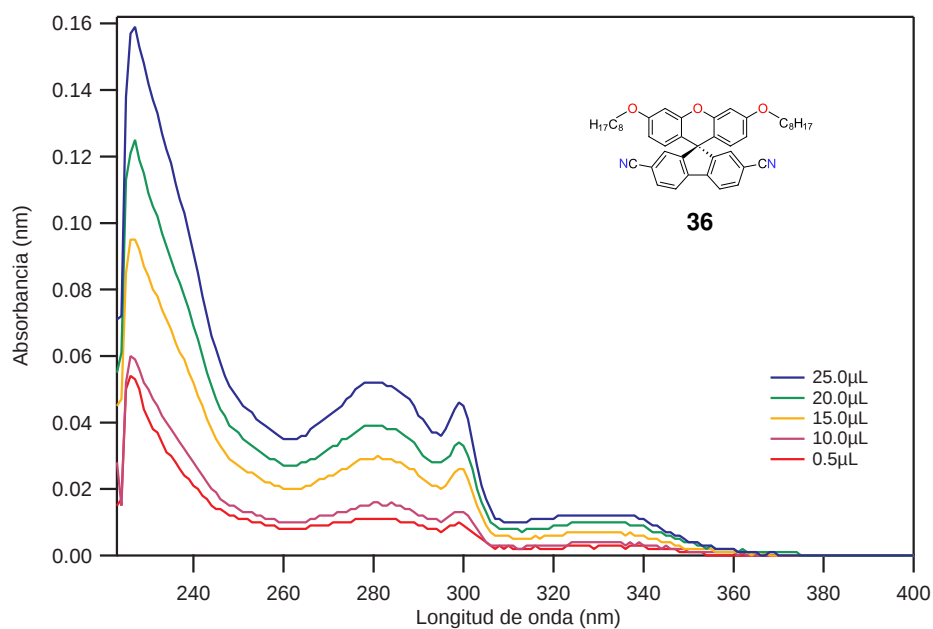


Tabla 15. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-CN

λ_{max} (nm)	SFX-CN					
226	Abs(UA)	0.054	0.06	0.095	0.121	0.157
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
238	Abs (UA)	0.024	0.032	0.059	0.078	0.103
	Conc(M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
280	Abs (UA)	0.011	0.016	0.029	0.039	0.052
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
300	Abs (UA)	0.009	0.013	0.026	0.033	0.045
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
330	Abs (UA)	0.003	0.004	0.007	0.01	0.012
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$

Figura 11. Curvas de calibración espirofluorenóxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones

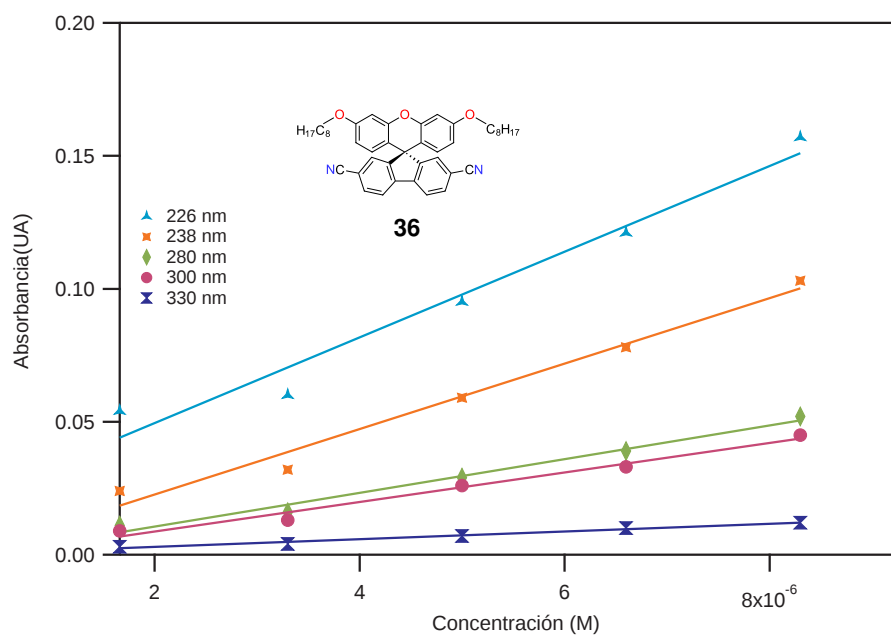


Tabla 16. Ecuaciones de recta del SFX-CN

$y = a + bx$			
λ_{max} (nm)	a	b	r^2
226	0.017286	16113	0.964921
238	-0.0020063	12310	0.980078
280	-0.0021006	6335.6	0.98422
300	-0.0024107	5553.2	0.980345
330	0.0415	1447.3	0.979322

Tabla 17. Absortividad molar del SFX-CN

λ_{max} (nm)	b	$\log_{10}(\epsilon) (\frac{L}{mol\ cm})$
226	16113	4.207
238	12310	4.090
280	6335.6	3.801
300	5553.2	3.744
330	1447.3	3.160

Figura 12. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol medidos a diferentes concentraciones

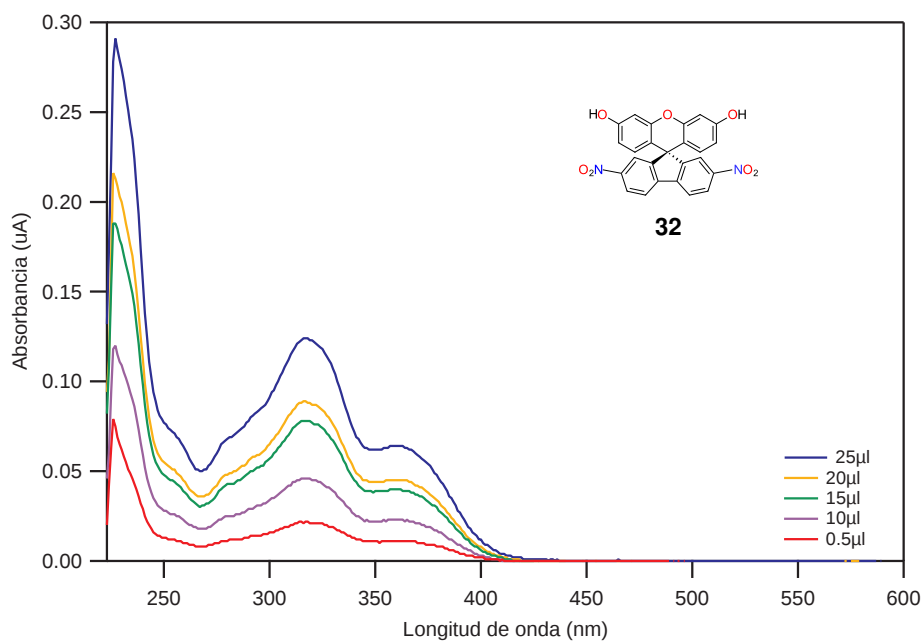


Tabla 18. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-NO₂

λ_{max} (nm)	SFX-NO ₂					
226	Abs (M)	0.079	0.118	0.188	0.216	0.278
	Conc	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
255	Abs (M)	0.012	0.026	0.044	0.051	0.071
	Conc	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
315	Abs (M)	0.022	0.046	0.078	0.088	0.123
	Conc	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$
360	Abs (M)	0.011	0.023	0.04	0.045	0.064
	Conc	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$

Figura 13. Curvas de calibración espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones

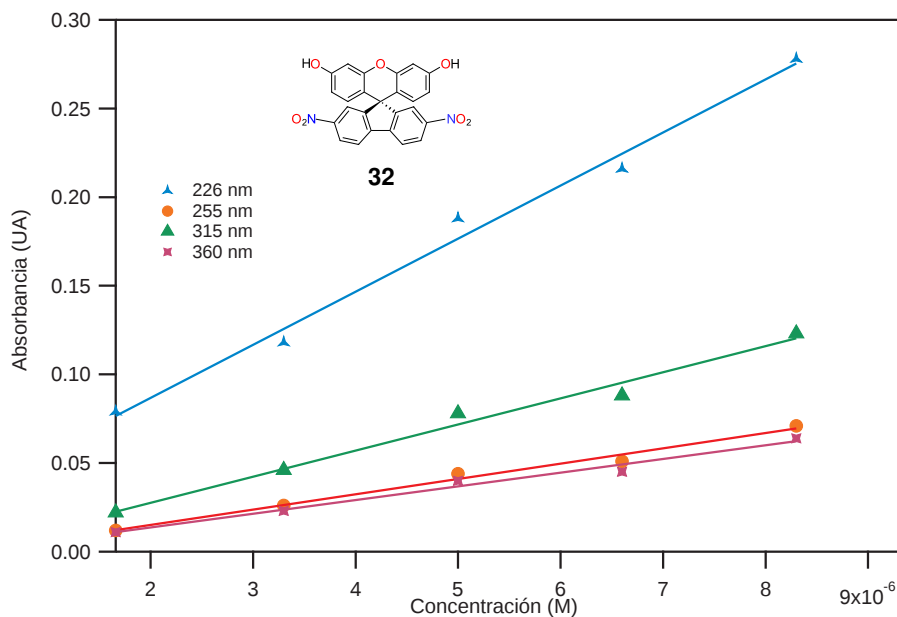


Tabla 19. Ecuaciones de recta para la determinación de la absorptividad molar del SFX-NO₂

$y = a + bx$			
λ_{max} (nm)	a	b	r^2
226	0.026929	29942	0.989001
255	-0.0021226	8632.9	0.987495
315	-0.0018491	14732	0.983456
360	-0.0018287	7729	0.981529

Tabla 20. Absorptividades molares del SFX-NO₂ a diferentes longitudes de onda de excitación

λ_{max} (nm)	b	$\log_{10}(\epsilon)(\frac{L}{mol\ cm})$
226	29942	4.476
255	8632.9	3.936
315	14732	4.168
360	7729	3.888

Figura 14. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol medidos a diferentes concentraciones

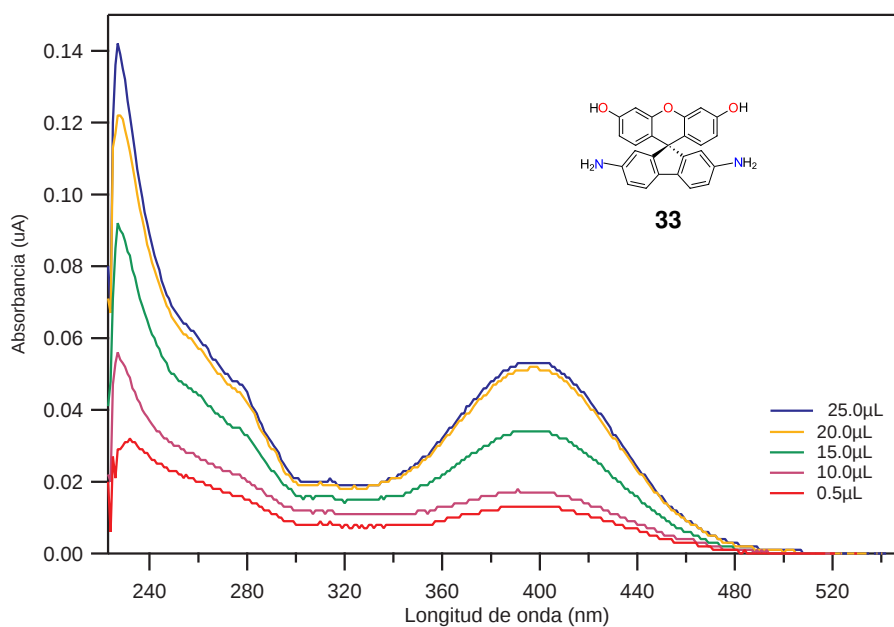


Tabla 21. Medidas de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-NH₂

λ_{max} (nm)		SFX-NH ₂				
226	Abs (UA)	0.021	0.053	0.085	0.117	0.136
	Conc (M)	0.5	10	15	20	25
273	Abs (UA)	0.017	0.023	0.036	0.047	0.049
	Conc (M)	0.5	10	15	20	25
400	Abs (UA)	0.013	0.017	0.034	0.051	0.053
	Conc (M)	0.5	10	15	20	25

Tabla 22. Ecuaciones de recta del SFX-NH₂

$y = a + bx$			
λ_{max} (nm)	a	b	r^2
226	-0.0057298	17725	0.991531
273	0.0080249	5304.7	0.958401
400	-0.00056056	6870.6	0.94094

Tabla 23. Absortividad molar del SFX-NH₂ a los diferentes máximos de absorción

λ_{max} (nm)	b	$\log_{10}(\epsilon)(\frac{L}{mol\,cm})$
226	17725	4.248
273	5304.7	3.724
400	6870.6	3.836

Figura 15. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi medidos a diferentes concentraciones

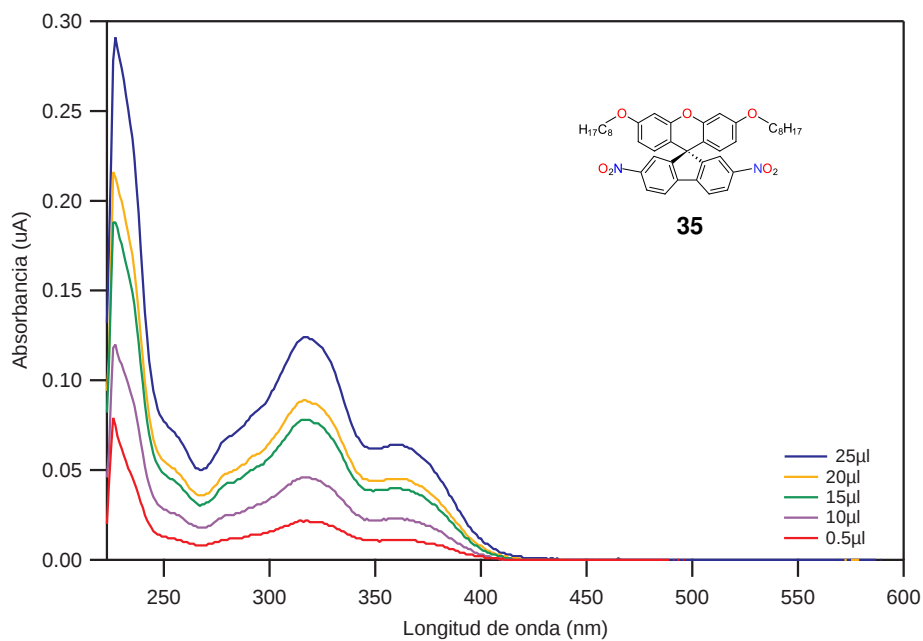


Tabla 24. Medida de absorbancia a diferentes concentraciones de SFX-NO₂-A

λ_{max} (nm)	SFX-NO ₂ -A					
315	Abs (nm)	0.031	0.075	0.12	0.151	0.153
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
325	Abs (nm)	0.037	0.08	0.125	0.155	0.156
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$
370	Abs (nm)	0.016	0.034	0.054	0.067	0.068
	Conc (M)	$1,66 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$	$5,0 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-6}$	$8,3 \times 10^{-6}$

Tabla 25. Ecuaciones de recta del SFX-NH₂

y=a+bx			
LO nm	a	b	r ²
315	0.010093	19289	0.928577
325	0.01679	18868	0.92387
370	0.0067366	8258.9	0.929794

Tabla 26. Absortividad molar del SFX- NH₂

λ_{max} (nm)	b	$\log_{10}(\epsilon)(\frac{L}{mol\,cm})$
315	19289	4.285
325	18868	4.275
370	8258.9	3.916

Determinación de rendimiento cuántico

El rendimiento cuántico de fluorescencia se define como, la relación entre el número de fotones absorbidos por una molécula y el número de fotones emitidos por la misma Lakowicz (2006). Dicho de otro modo, es la relación existente entre el número total de moléculas que están emitiendo; respecto del número de moléculas excitadas.

El rendimiento cuántico puede expresarse matemáticamente como:

$$\phi = \frac{\# \text{fotones emitidos}}{\# \text{fotones absorbidos}} \quad (9)$$

Donde el rendimiento cuántico es denotado como ϕ y es aproximadamente 1 para sustancias con alta eficacia Lakowicz (2006). Normalmente para calcular el rendimiento de una sustancia pueden emplearse diversos compuestos como estándares de fluorescencia. Posteriormente mediante una comparación entre el patrón y un compuesto cualquiera, es posible determinar su rendimiento cuántico. En la tabla 27 se exponen algunos de los compuestos más empleados como estándares de fluorescencia y su rendimiento, medido a 20 °C.

Tabla 27. Estándares para la medida de rendimiento cuántico

Rango (nm)	Compuesto	Solvente	ϕ_f	ref
315-480	2-aminopiridina	0,2 molL ⁻¹ H ₂ SO ₄	0,60 ± 0,05	R. y C. (1968)
360-480	antraceno	etanol	0,27 ± 0,03	R. y M.W (1968)
400-500	9,10-difenilantraceno	ciclohexano	0,90 ± 0,02	Melhuish (1961)
600-650	Rodamina 101	etanol	1 ± 0,2	T. y K. (1980)
600-650	violeta de crisol	metanol	0,54 ± 0,03	Magde y J. (1979)

Como se observa en la tabla anterior la rodamina 101 es un sistema, que posee un rendimiento cuántico de 1; razón por la cual es una de las sustancias más empleadas como estándar de comparación para, la determinación de la eficacia cuántica. Williams y Winfield (1983)

Un factor importante que influye en el rendimiento cuántico, es el tiempo de vida media que puede tener un fluoróforo. Entre más interactúe éste o se difunda en el medio en el cual se encuentre, mayor será su emisión. Generalmente la fluorescencia se presenta a escalas de tiempo del orden de los (10×10^{-12} s- 10×10^{-14} s) Wardle (2009).

En este proyecto se pretendía calcular el rendimiento cuántico de los compuestos sintetizados a partir, del método indirecto. Este se fundamentalmente se aplica para sustancias en disolución. Mediante la comparación de las emisiones de la muestra y la del patrón(El cuál debe tener un rendimiento cuántico conocido) se determina la eficacia cuántica de la muestra deseada, este metodología fue expuesta por Williams *et. al.* Williams y Winfield (1983).

De acuerdo con Williams *et. al.*, se determinó primero la absorbancia de cada compuesto y se prepararon diluciones de concentración (1×10^{-3} M) en CH₂Cl₂. A estas disoluciones se le midió su emisión a partir de la información presentada por el espectro de ultravioleta de cada compuesto. A continuación se describe la metodología empleada:

- ✓ Se prepararon 5 diluciones de 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 y 2,5 μL en CH_2Cl_2 , a partir de una solución de 1×10^{-3} M de cada compuesto.
- ✓ Se midió el espectro de ultravioleta a cada una de las diluciones.
- ✓ Mediante la información que aportó cada espectro de ultravioleta (máximos de absorción) se midieron los espectros de emisión, excitando cada muestra a las longitudes de onda pertinentes.

Seguidamente se presentan los resultados obtenidos para cada compuesto:

Figura 16. Espectros de ultravioleta del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-dioctoxi

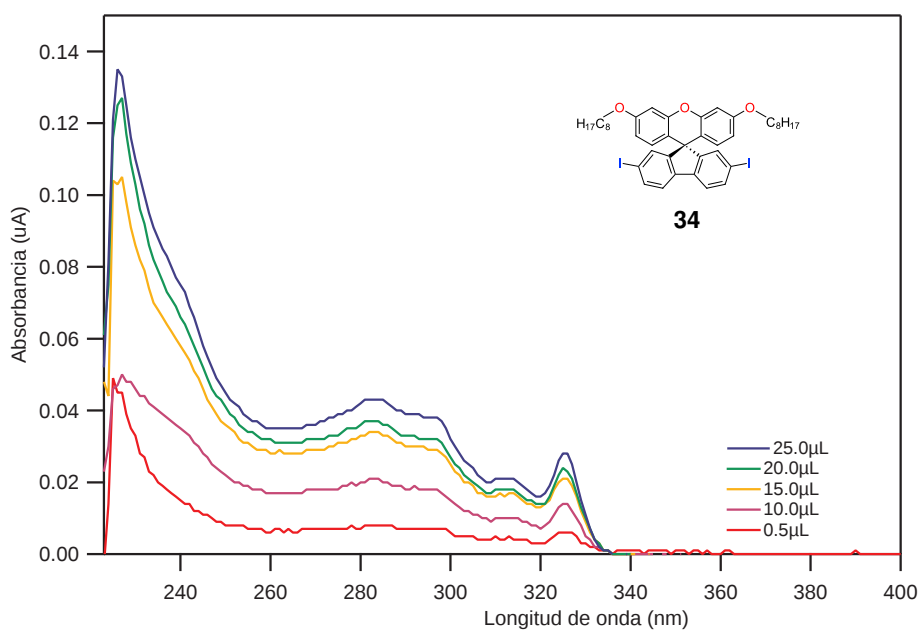


Figura 17. Espectros de ultravioleta del espirofluorenóxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi

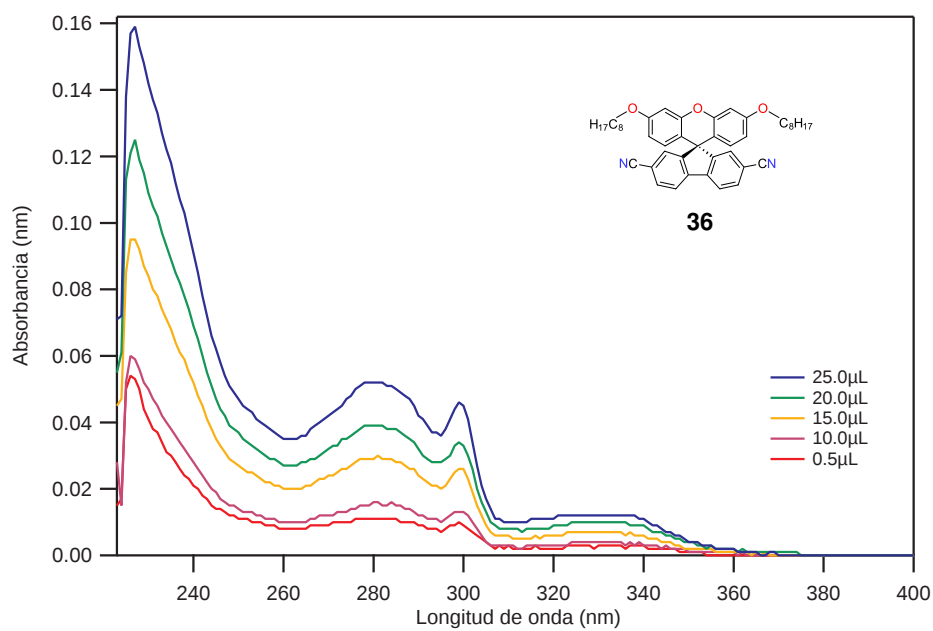


Figura 18. Espectros de ultravioleta del espirofluorenóxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol

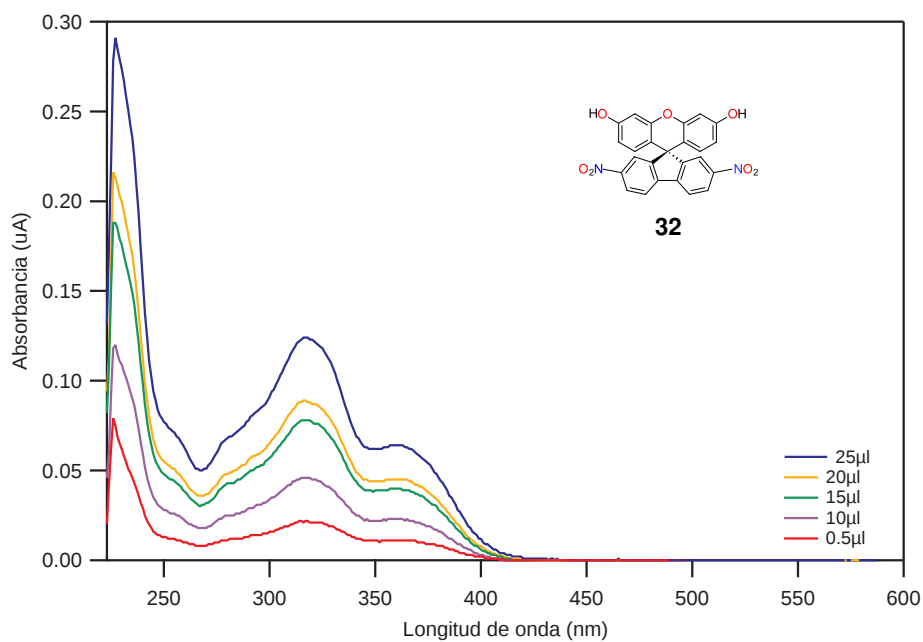


Figura 19. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol

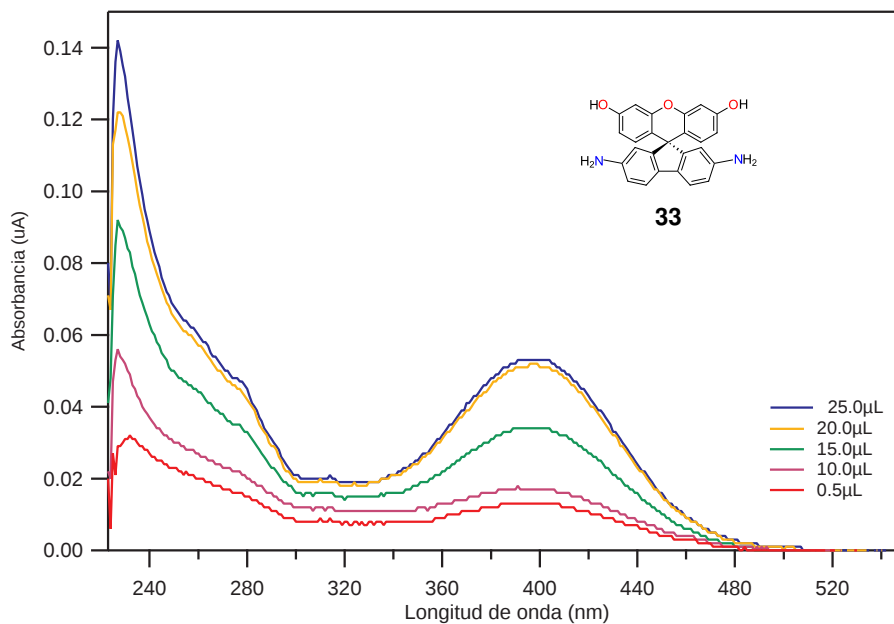
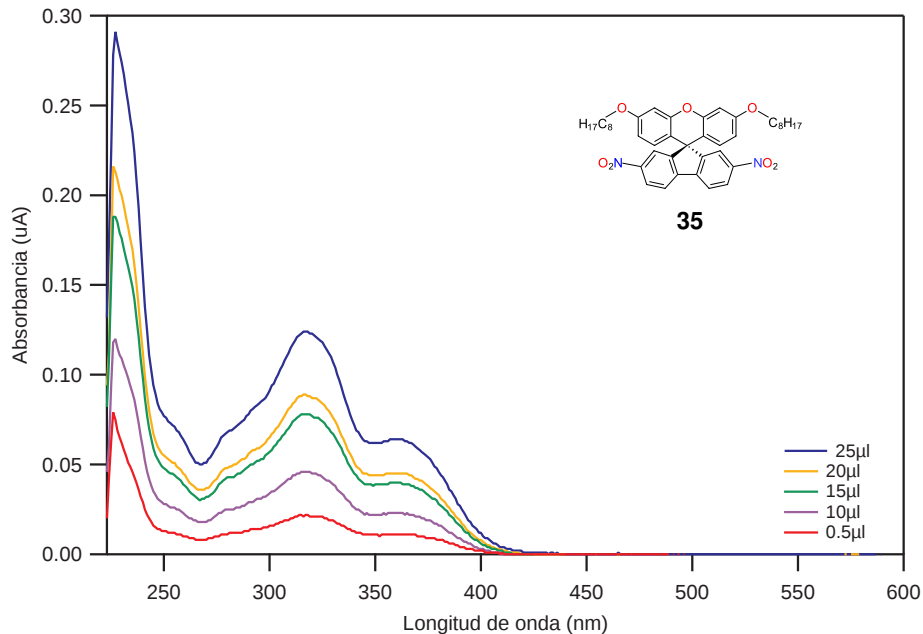


Figura 20. Espectros de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi



De las figuras 16, 17, 18, 19 y 20, puede concluirse que en primer lugar la absorbancia presenta una relación directa con la concentración. A mayor concentración, mayor absorbancia. Puede observarse que los máximos de absorción se mantienen iguales para cada una de las diluciones, de cada compuesto. También es importante resaltar que compuesto SFX-CN

(36) es quién presenta una absorción más cercana a la región visible, muy seguramente por efecto de su estructura y sustituyentes en las posiciones 2,7 del fluoreno.

De los espectros anteriores tomaron los máximos de absorción de cada compuesto para así, medir los espectros de emisión. En la tabla 28 se muestran los máximos tomados:

Tabla 28. Longitudes de onda de máxima absorción de los compuestos sintetizados

Compuesto	λ_{max} (nm)		
	λ_1	λ_2	λ_3
SFX-A	283	314	325
SFX-CN	281	324	300
SFX-NO ₂	317	324	-
SFX-NH ₂	396	-	-
SFX-NO ₂ -A	319	324	360

A partir de estos datos y de la dilución de 20 μ L de cada compuesto, se midieron los espectros de emisión. Seguidamente se presentan los resultados de cada compuesto con respecto al disolvente empleado:

Figura 21. Espectro de emisión del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH₂Cl₂ a 283 nm

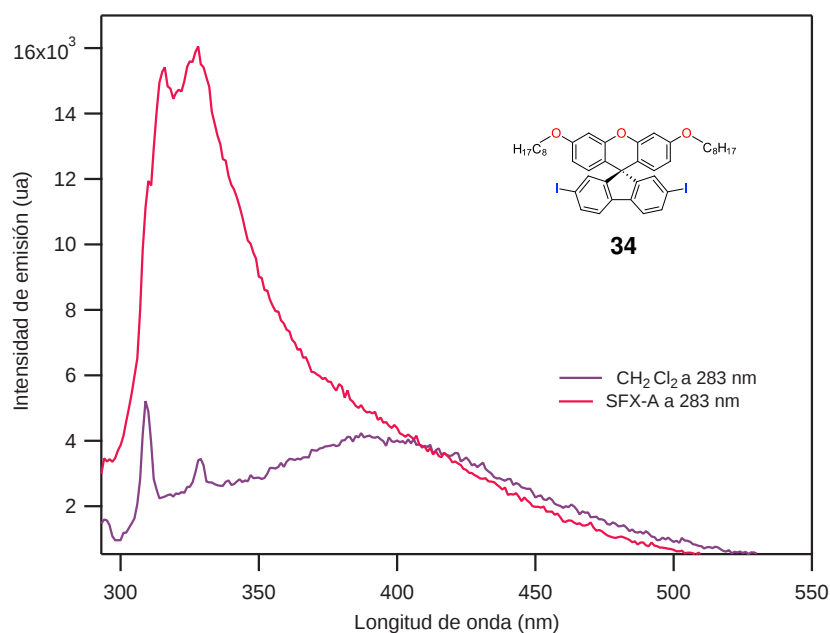


Figura 22. Espectro de emisión del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH_2Cl_2 a 314 nm

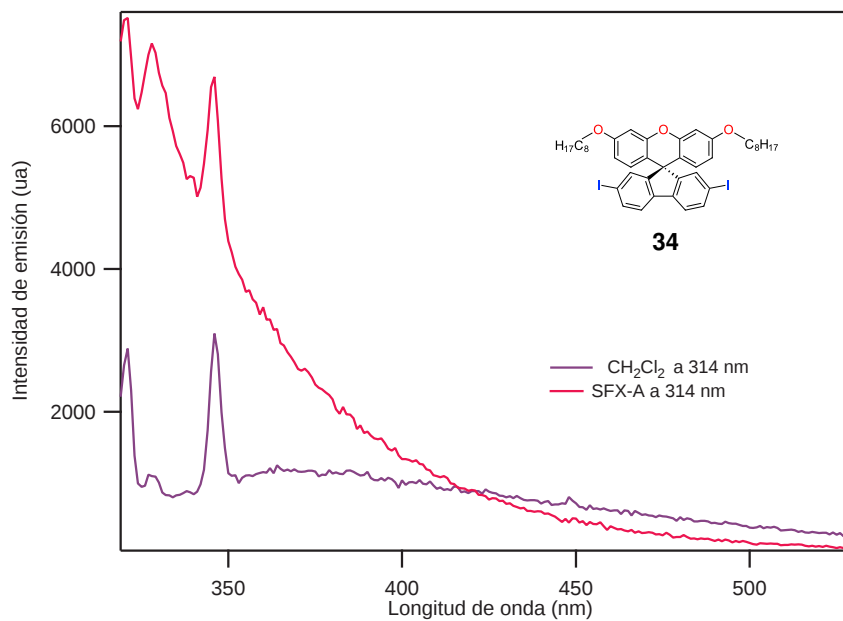
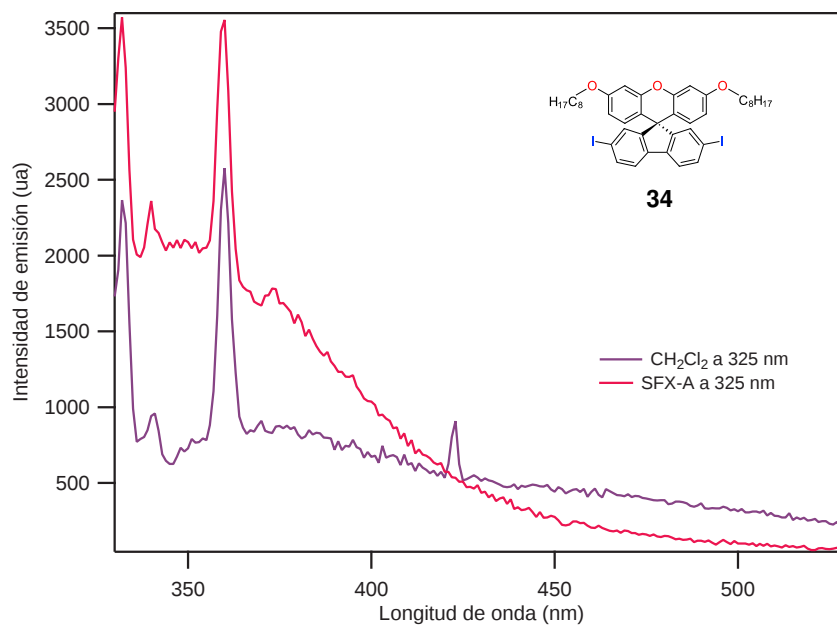


Figura 23. Espectro de emisión del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH_2Cl_2 a 325 nm



Como puede observarse en las figuras 21, 22 y 23 para el compuesto SFX-A (**34**) se realizaron tres mediciones y cada medición fue comparada con el espectro del CH_2Cl_2 . Es importante resaltar que este compuesto no posee una emisión significativa y es muy posible que esto se deba a los diversos factores que contribuyen a la desactivación de la fluorescencia.

El SFX-A (**34**), posee en su estructura cadenas largas de ocho carbonos con enlaces sencillos, que le permiten rotar libremente favoreciendo el decaimiento de la fluorescencia. También contiene yodo, el cual es un átomo pesado que puede favorecer el cruce de sistemas y por tanto, el decaimiento de la emisión.

existen diversos factores que pueden afectar la emisión de un sistema, entre los comunes tenemos:

✓ **La temperatura**

Un aumento en la temperatura de la disolución, conlleva a un incremento de la energía cinética de las partículas del sistema. Esto a su vez, aumenta la posibilidad de colisionar entre sí o con las partículas del disolvente. Generalmente esta particularidad favorece la generación de procesos no radiativos, como vibraciones intramoleculares, rotaciones moleculares y colisiones. Valeur (2001)

✓ **La rigidez estructural**

Este factor puede darse a través de la propia rigidez del sistema molecular, que disminuye la rotación de enlaces o mediante un enfriamiento del disolvente; evitando así un menor número interacciones con las partículas del mismo. Wardle (2009)

✓ **Polaridad del disolvente**

Las variaciones en la polaridad del disolvente pueden generar diferentes tipos de corrimientos, que se manifestarán en el espectro hacia menores o mayores longitudes de onda; por efecto del disolvente sobre el compuesto. Los corrimientos hacia menores longitudes de onda se denominan, corrimientos hipsocrómicos y los corrimientos hacia mayores longitudes se denominan batocrómicos. Otero (2007)

✓ **Efecto de átomo pesado**

La presencia de un átomo pesado interno o externo halógeno, favorece el decaimiento de la fluorescencia. Esto es ocasionado por la generación de un entrecruce de sistemas. De igual manera la presencia de oxígeno en el medio o el sistema puede generar el mismo proceso. Esto se debe principalmente a sus propiedades paramagnéticas y oxidantes. Lakowicz (2006)

✓ **Efecto de los grupos sustituyentes**

Los grupos sustituyentes electro-donores como: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$, $-\text{NHR}$ y $-\text{NR}_2$ generan un aumento de la fluorescencia puesto que, hay un crecimiento del coeficiente de absorción molar Valeur (2001). Por otra parte, la presencia de grupos electro-aceptores como: $-\text{CHO}$, $-\text{CO}_2\text{H}$ y $-\text{NO}_2$ producen una disminución, que es debido al favorecimiento de las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de menor energía comparada con las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Wardle (2009)

✓ **Efecto del pH**

La variación del pH puede producir una disminución de la fluorescencia, puesto que; ciertas especies pueden existir o no a determinado pH. Otero (2007)

A partir de la información anterior, puede deducirse que es muy posible que; el SFX-A (**34**) sufra directamente los efectos de átomo pesado y cadenas de enlaces sencillos. Por su parte la presencia de átomos halógenos favorece el entrecruce de sistemas y las cadenas alquílicas contribuyen a que se presenten rotaciones de esos enlaces sencillos. Estas dos afectaciones conllevan a que presente muy baja emisión.

Los espectros mostrados en las figuras 24 y 25 correspondientes al SFX-CN (**36**) muestran, que la intensidad de emisión nuevamente es muy baja. Sin embargo, para este caso puede observarse que el máximo de emisión, sufrió un corrimiento hacia longitudes de onda mayores (corrimiento batocrómico). Si bien es cierto, que este compuesto dentro de su estructura posee grupos sustituyentes aceptores ($-\text{CN}$) que favorecen la intensidad de la emisión; también posee cadenas alquílicas que benefician las rotaciones de los enlaces sencillos y que contrarrestan la eficiencia emisiva.

Figura 24. Espectro de emisión del espirofluorenóxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH_2Cl_2 a 281 nm

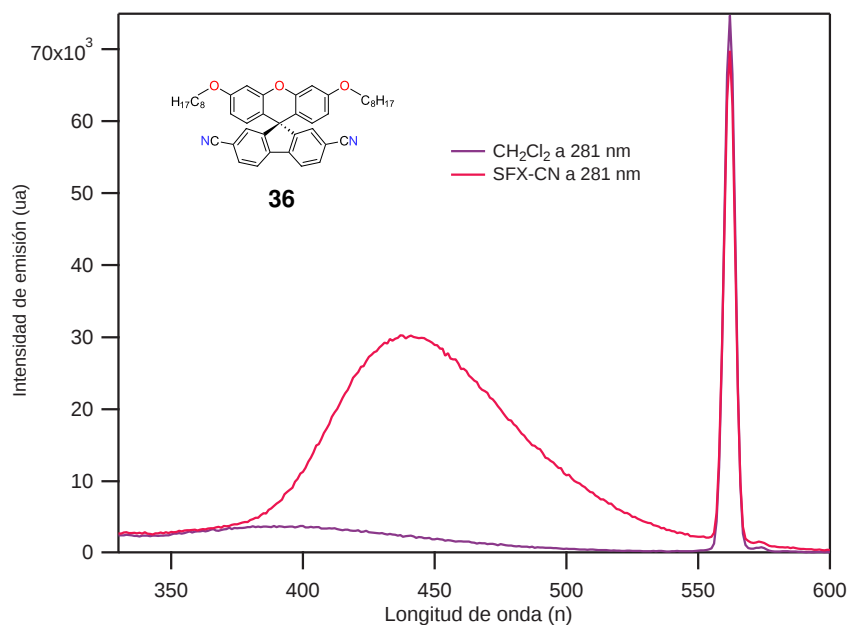


Figura 25. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH_2Cl_2 a 324 nm

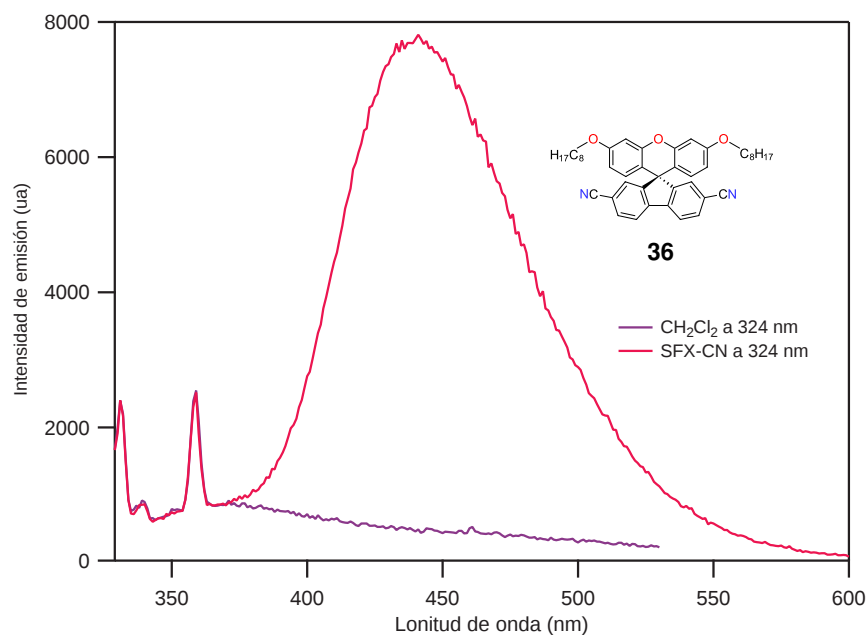


Figura 26. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol comparativo con el CH_2Cl_2 a 317 nm

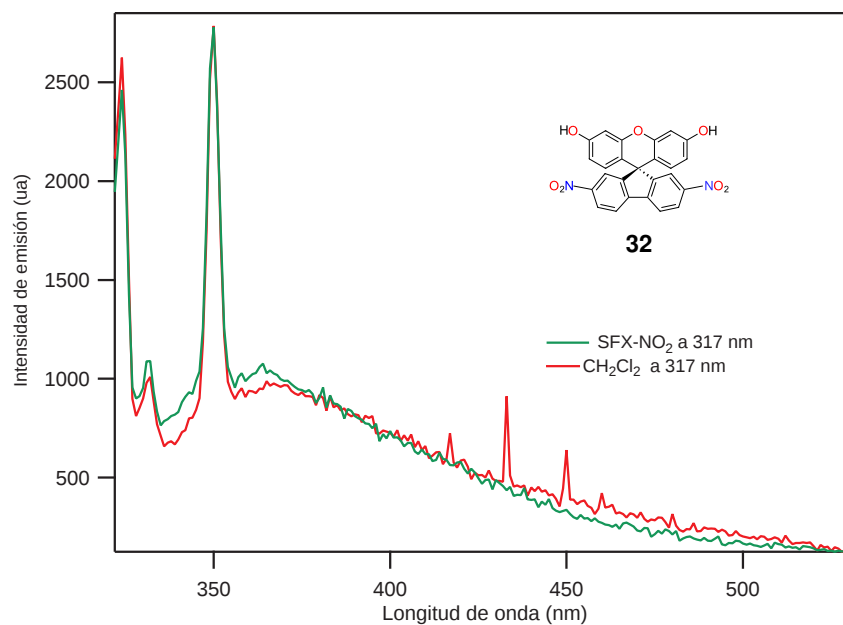
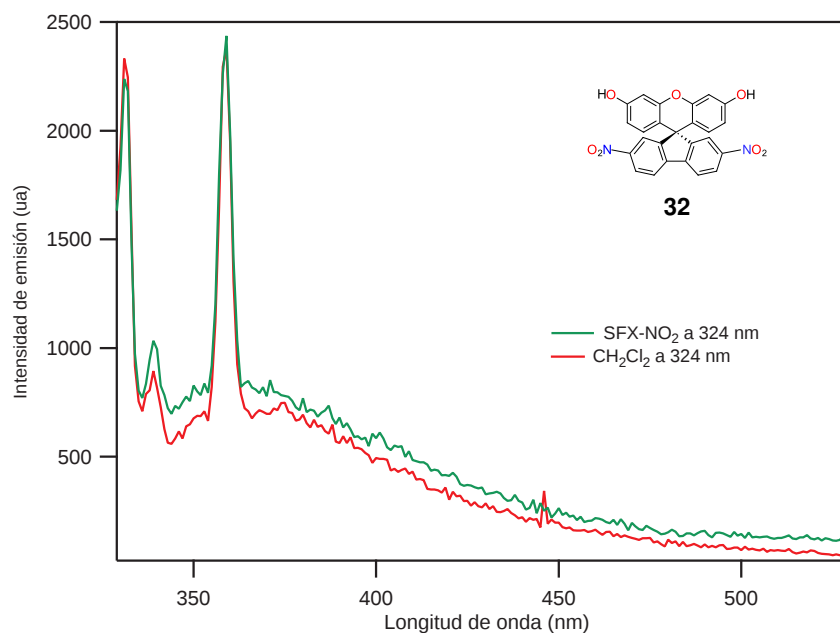


Figura 27. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol comparativo con el CH₂Cl₂ a 324 nm



Las figuras 26 y 27 exponen los espectros de emisión del compuesto SFX- NO₂ a dos diferentes longitudes de onda de excitación. Como puede notarse la emisión de este compuesto es prácticamente nula y sólo se observa la emisión del disolvente. Muy posiblemente esto se fundamente en la presencia de oxígeno en su estructura molecular. El oxígeno como se explicó anteriormente favorece el cruce de sistemas y por consiguiente afecta la emisión.

De igual manera los espectros mostrados en las figuras 28, 29 y 30 evidencian que el compuesto SFX- NO₂-A (**35**) no presenta emisión y al igual que el caso anterior. Como puede evidenciarse en los espectros, sólo se observa el espectro de emisión del disolvente. Al igual, que en el caso anterior el oxígeno presente en su estructura puede ser la causa de la no emisión, pues él actúa como un desactivador de la fluorescencia. Adicionalmente las cadenas alquílicas presentes pueden rotar libremente y desfavorecer aún más el proceso de emisión.

Figura 28. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH₂Cl₂ a 324 nm

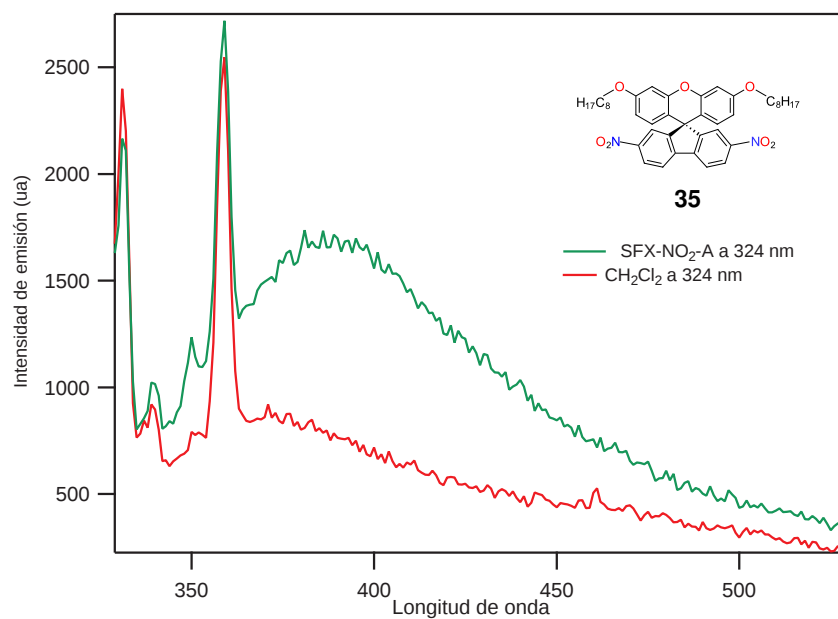


Figura 29. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH₂Cl₂ a 319 nm

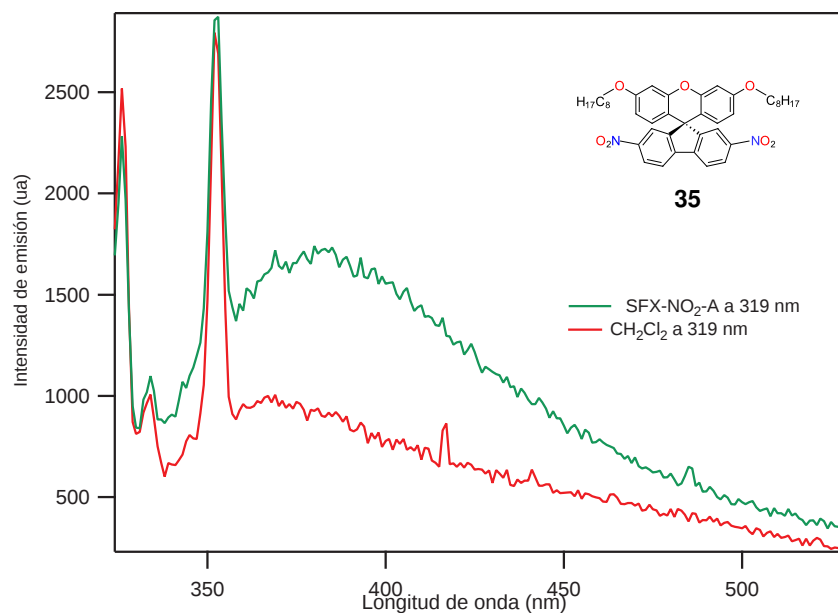


Figura 30. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctoxi comparativo con el CH_2Cl_2 a 360 nm

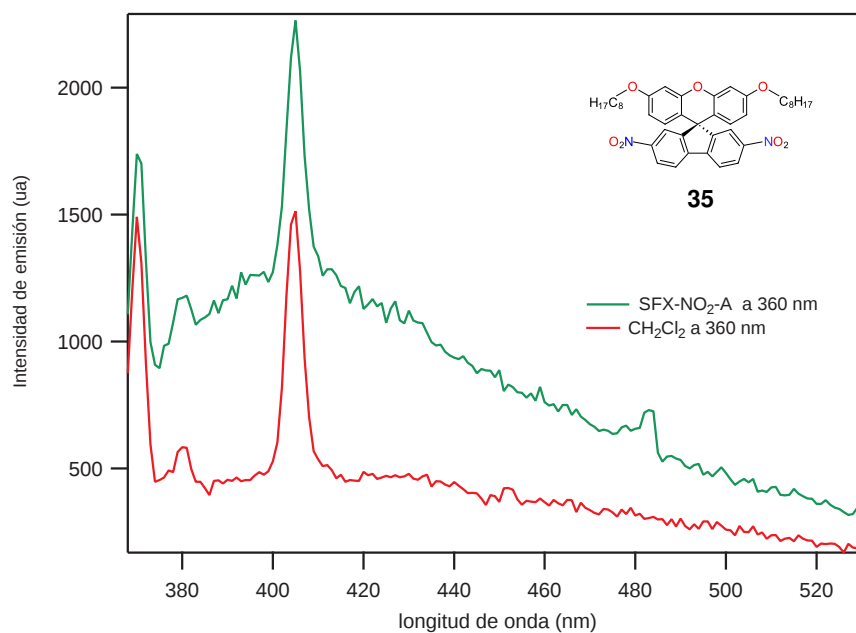
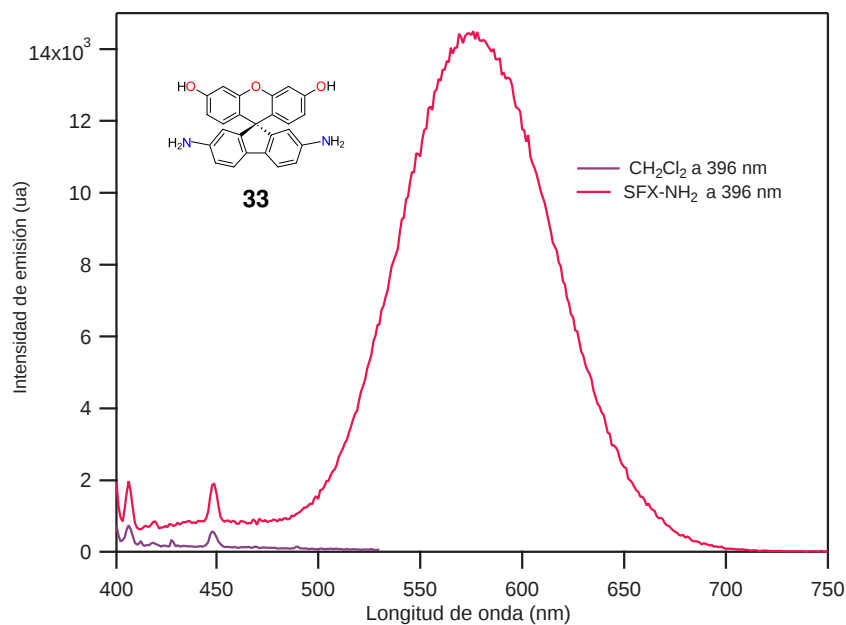


Figura 31. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol comparativo con el CH_2Cl_2 a 396 nm

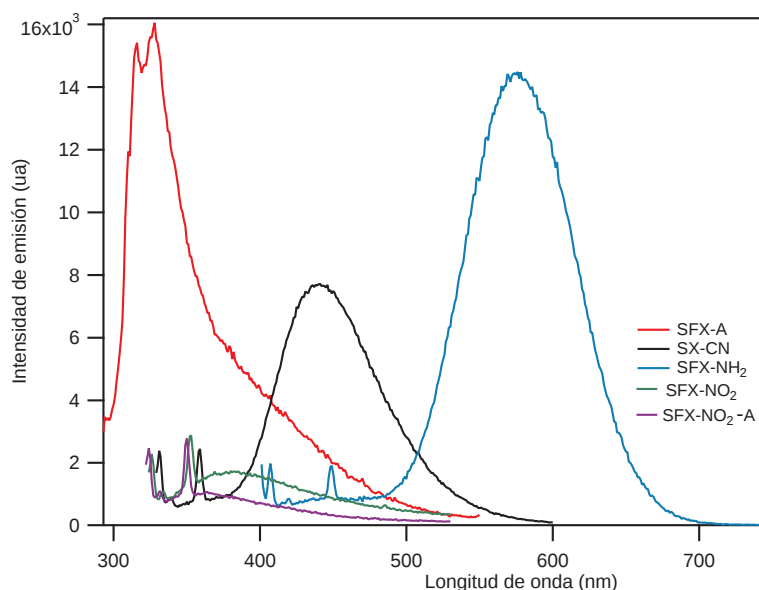


La figura 31 correspondiente al espectro de emisión del compuesto SFX-NH₂ muestra claramente, que hay un máximo de emisión significativo respecto de los espectros anteriores. El SFX-NH₂ presenta un, máximo de emisión cerca de los 570 nm y su intensidad de emisión llega hasta 14,000 u.a. Para este caso particular, puede atribuirse el corrimiento batocrómico a sus grupos aminos, que actúan como grupos aceptores. Sin embargo, su emisión no es tan eficiente comparada con la emisión de la Rodamina 101.

Seguidamente se muestran los espectros de emisión de los compuestos sintetizados en la figura 32. Puede observarse que la longitud de onda a la cual emiten cada compuesto es diferente y se debe al tipo de cromóforo con el cual se encuentra sustituido. Puede notarse compuestos SFX-A, SFX-NO₂ y SFX-NO₂-A no presentan ninguna emisión cerca de la región visible; a demás, su emisión es prácticamente nula.

Por otro parte, el compuesto sustituido con el grupo nitrilo (—CN) presenta un corrimiento de su máximo de emisión hacia longitudes de onda cercanas a 440 nm. Sin embargo, su intensidad de emisión sigue siendo muy baja. Finalmente el compuesto SFX-NH₂ es quien presenta un corrimiento a longitudes de onda cercanas a 570 nm es decir, un corrimiento más hacia la región visible. Su intensidad de emisión es de aproximadamente 14,000 u.a y de los compuestos sintetizados, es el que mejor propiedades de emisión presenta.

Figura 32. Espectros de emisión de los compuestos sintetizados



Como puede notarse las propiedades emisivas de los compuestos no son lo suficientemente apropiadas para realizar la determinación de su rendimiento cuántico. Se pretendía emplear Rodamina 101 como estándar para la medición, este compuesto presenta un rendimiento cuántico de $1,00 \pm 0,2$ como se mostró en la tabla 27. Es decir, que no se justifica el calculo del rendimiento cuántico, debido a casi nula emisión de los compuestos comparada con la del estándar.

Sin embargo, con los datos presentados en los espectros ultravioleta se calculó la absorptividad molar de cada compuesto; como se mostró anteriormente. El análisis de cada uno de los compuestos por espectrometría de masas y Voltamperometría se está llevando a cabo en Estados Unidos puesto que, no fué posible obtenerlos en el país.

4.1. Equipos

Resonancia magnética nuclear: Los espectros de RMN fueron obtenidos a partir de un espectrómetro Bruker Top Spin de 400 MHz, empleando cloroformo y dimetilsulfóxido deuterado; ambos con TMS como referencia (Equipo del laboratorio de resonancia magnética nuclear, ubicado en el parque tecnológico de Guatiguará).

Espectroscopía infrarroja: Los espectros de infrarojo se obtuvieron a partir de un espectrómetro Bruker Tensor 27 con celda ATR (Equipo de la escuela de química).

Espectroscopía ultravioleta: Cada uno de los espectros ultravioleta se midieron en un espectrofotómetro marca Thermo Scientific GENESYS 10S UV-Vis de doble haz, con lámpara flash de Xenón, detector de fotodiodos duales de silicio y celda de cuarzo de 1 cm paso óptico (Equipo del laboratorio GIFTEX). Por otra parte los espectros de ultravioleta expuestos en la sección de anexos como: 8, 10, 12, 14 y 15. Se midieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2401-PC. La fuente consta de dos lámparas, una de wolframio y la otra de deuterio. El equipo emplea un detector photomultiplier R-928 y celda de cuarzo de 1,0 cm de paso óptico (Equipo del laboratorio espectroscopia molecular LEAM).

Fluorescencia molecular: Los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un equipo Quanta Master 40 PTI. Se empleó en modo emisión en un rango de (280- 600 nm). Ubicado en el laboratorio de espectroscopia molecular LEAM en el Parque Tecnológico de Guatiguará.

Cromatografía flash: Para la purificación primaria de los compuestos, se empleó un equipo de cromatografía flash. Detector de luz LED UV, REACH Devices RD2 con longitudes de onda de detección de 250 nm y 280 nm. Rango de detección de 0.001-800 AU. Se empleó sílica para cromatografía flash, esférica de tamaño de partícula (40-70 μm) y tamaño de poro 70 angstrom, marca Sorbent Technologies (Equipo del laboratorio GIFTEX).

Cromatografía HPLC preparativa: equipo HPLC preparativo marca Rainin Dynamax equipado con dos bombas SD-200 con cabezales de 25 mL/min y un detector UV-1 con celda de doble paso óptico de 9 y 1 mm (Equipo del laboratorio GIFTEX).

Cromatografía HPLC: Los cromatogramas se obtuvieron en un equipo HPLC marca Agilent serie 1100 equipado con columna Agilent Zorbax Eclipse XDB-C18, 150x4,6 mL, 5,0 μm y detector de arreglo de fotodiodos DAD (Equipo de la escuela de química).

Gases masas: Se empleó un cromatógrafo Bruker (columna Rxi-5Sil MS con 15 m de longitud), acoplado a un detector selectivo de masas (analizador de triplecuadrupolo), con ionización por impacto de electrones usando como gas de arrastre helio.

Difracción de rayos X: La toma de datos se realizó en un difractómetro de monocristal marca Rigaku, modelo XTaLab P200, empleando como Fuente de radiación un tubo de molibdeno. Se empleó el software Crystalclear para la identificación del sistema cristalino, constantes de celda unidad y el programa Olex".1 para solución y refinar la estructura.

4.2. Reactivos y Materiales

Cada uno de los materiales empleados fueron grado analítico, adquiridos de las marcas: Sigma Aldrich, Merck y Alfa Aesar. Los distintos disolventes utilizados para hacer control de reacción y purificar los compuestos sintetizados, fueron de marca J. T. Baker. Los dos disolventes deuterados empleados para la toma de espectros de RMN se obtuvieron de Merck, ambos con trimetilsilano(TMS) como referencia: CDCl_3 y $\text{DMSO}-d_6$.

5. CONCLUSIONES

1. Se sintetizaron derivados de espirofluorenoxanteno mediante, la metodología planteada. Esta reacción transcurrió mediante una condensación; realizada en fase sólida y se empleó ZnCl_2 como catalizador, obteniéndose rendimientos de reacción aceptables.
2. Los compuestos espiros derivados de xanteno se caracterizaron por espectroscopía de resonancia magnética nuclear y en cada uno de los espectros tomados, se observan con claridad las señales características de cada compuesto.
3. Los espectros de ultravioleta permiten deducir que, el compuesto SFX-NH_2 presenta un corrimiento significativo hacia longitudes de onda mayores. Lo cual se debe a la presencia de los grupos sustituyentes NH_2 en su estructura.
4. El espectro de emisión mostrado en el Anexo 48, evidencia que el compuesto SFX-NH_2 fué quien reportó una mayor emisión comparada con la de sus análogos. Sin embargo, no fué lo suficientemente buena para posibles cálculos posteriores.
5. No fué posible determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia por que la emisión presentada por los compuestos sintetizados no fué lo suficientemente alta, para ameritar el cálculo. Sin embargo a partir de los resultados obtenidos se calculó la absorptividad molar de cada compuestos, a diferentes longitudes de onda.
6. Los resultados mostrados como Anexo 50, Anexo 51, Anexo 52 y Anexo 53 confirman la síntesis del sistema espiro en general. Mostrando también las constante de celda y el empaquetamiento en la red cristalina.
7. Las señales y corrimientos observados en los espectros de RMN evidencian la formación de dos sistemas de espines diferentes, que confirman la síntesis de los compuestos esperados.
8. Los análisis de voltamperimetría cíclica y espectrometría de masas, se están realizando actualmente en Estados Unidos, se presentarán en una posible publicación de un artículo del trabajo realizado.

6. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos fueron expuestos mediante la modalidad de póster en el XVII Congreso Colombiano de Química, celebrado del 25 al 27 de octubre de 2017, en la ciudad de Bucaramanga, Colombia.

BIBLIOGRAFÍA

- ARDEN-JACOB J., M. N. J. y H, D. K. En: *J. Fluorescence* (1997), 7, 91S
- AZUMA, E.; NAKAMURA, N.; KURAMOCHI, K. *et al.*, Exhaustive syntheses of naphthofluoresceins and their functions. En: *J. Org. Chem.* (2012), 77(7), 3492–3500, doi: 10.1021/jo300177b, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jo300177b>
- 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(4), 1215–1224, doi:10.1007/s10895-014-1403-2, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s10895-014-1403-2>
- CHAMORRO, G. J. R. P. L., P., Fundamentos de la tecnología OLED. Universidad de Valladolid. Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Telecomunicación (2008)
- CHU, Z.; WANG, D.; ZHANG, C. *et al.*, Synthesis of spiro[fluorene-9,9-xanthene] derivatives and their application as hole-transporting materials for organic light-emitting devices. En: *Synth. Met.* (2012), 162(7–8), 614 – 620, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2012.02.009>, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037967791200063X>
- COCHEREL, N.; PORIEL, C.; VIGNAU, L. *et al.*, Dispiroanthene-indenofluorene: A new blue emitter for nondoped organic light emitting diode applications. En: *Org. Lett.* (2010), 12(3), 452–455, doi:10.1021/ol9025952, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ol9025952>
- DAS, S.; POWE, A. M.; BAKER, G. A. *et al.*, Molecular fluorescence, phosphorescence, and chemiluminescence spectrometry. En: *Anal. Chem.* (2012), 84(2), 597–625, doi: 10.1021/ac202904n, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac202904n>
- GUILINI, C.; BAEHR, C.; SCHAEFFER, E. *et al.*, New fluorescein precursors for live bacteria detection. En: *Analytical Chemistry* (2015), 87(17), 8858–8866, doi:10.1021/acs.analchem.5b02100, URL <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b02100>
- HAFEZI F, M. K. R. C., MARTI A, Light-induced apoptosis: differential timing in the retina and pigment epithelium. En: *Exp. Eye Res.* (1997), 64(6), 963–970, doi: 10.1006/exer.1997.0288
- HEITZ, J. R., Pesticidal applications of halogenated xanthene dyes. En: *Phytoparasitica* (1997), 25(2), 89–92, doi:10.1007/BF02981188, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF02981188>
- HELD, G., Introduction to Light Emitting Diode Technology and Applications, volumen I. Capítulo 7. Auerbach Publications (2008)
- HUANG, W.; SONG, C.; HE, C. *et al.*, Recognition preference of rhodamine-thiospirolactams for mercury(II) in aqueous solution. En: *Inorg. Chem.* (2009), 48(12), 5061–5072, doi: 10.1021/ic8015657, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ic8015657>

- HUANG, W. Y. y HUANG, S. Y., Sterically encumbered fluorene-based poly(arylene ether)s containing spiro-annulated substituents on the main chain. En: *Macromolecules* (2010), 43(24), 10355–10365, doi:doi:10.1021/ma102093t, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ma102093t>
- KAMINO, S.; MURAKAMI, M.; TANIOKA, M. *et al.*, Design and syntheses of highly emissive aminobenzopyrano-xanthene dyes in the visible and far-red regions. En: *Org. Lett.* (2014), 16(1), 258–261, doi:10.1021/ol403262x, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ol403262x>
- KIM, E. y PARK, S. B., Advanced Fluorescence Reporters in Chemistry and Biology I: Fundamentals and Molecular Design, capítulo Discovery of New Fluorescent Dyes: Targeted Synthesis or Combinatorial Approach?, pp. 149–186. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-642-04702-2 (2010)
- KOIDE, Y.; URANO, Y.; HANAOKA, K. *et al.*, Evolution of group 14 rhodamines as platforms for near-infrared fluorescence probes utilizing photoinduced electron transfer. En: *ACS Chemical Biology* (2011), 6(6), 600–608, doi:10.1021/cb1002416, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cb1002416>
- LAKOWICZ, J. R., Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd edition edición, Springer US (2006), doi:10.1007/978-0-387-46312-4
- LAVIS, L. D.; CHAO, T.-Y. y RAINES, R. T., Fluorogenic label for biomolecular imaging. En: *ACS Chem. Biol.* (2006), 1(4), 252–260, doi:10.1021/cb600132m, URL <http://dx.doi.org/10.1021/cb600132m>
- MA, S.; YANG, Z.; SHE, M. *et al.*, Design and synthesis of functionalized rhodamine based probes for specific intracellular fluorescence imaging of fe3+. En: *Dyes Pigm.* (2015), 115, 120 – 126, doi:Ma2015, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720814004689>
- MAGDE, C. T., BRANNON J. H y J., O. En: *J. Phys. Chem.* (1979), 83, 696
- McFARLANE, S. L.; COUMONT, L. S.; PIERCEY, D. G. *et al.*, One-pot synthesis of a thermally stable blue emitter: Poly[spiro(fluorene-9,9-(2-phenoxy-xanthene)]. En: *Macromolecules* (2008), 41(21), 7780–7782, doi:doi:10.1021/ma801123d, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ma801123d>
- MELHUISH, H. W. En: *J. Phys. Chem.* (1961), 72, 2680
- NUYKEN, O.; JUNGERMANN, S.; WIEDERHIRN, V. *et al.*, Modern trends in organic light-emitting devices (oleds). En: *Monatsh. Chem.* (2006), 137(7), 811–824, doi:10.1007/s00706-006-0490-4, URL <http://dx.doi.org/10.1007/s00706-006-0490-4>
- OTERO, B. R., Estudio estructural y dinámico de sistemas organizados mediante sondas Fluorescentes. Tesis de Doctorado, Univesidad de Santiago de Compostela (2007)
- PENG, T. y YANG, D., Construction of a library of rhodol fluorophores for developing new fluorescent probes. En: *Org. Lett.* (2010), 12(3), 496–499, doi:10.1021/ol902706b, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ol902706b>

- PEREIRA, L., Organic Light Emission, volumen I. Cap. 1. Pan Stanford Publishing (2012)
- R., D. W. y M.W, W. *En: J. phy. Chem.* (1968), 72, 3251
- R., R. y C., T. A. *En: J. phys. Chem* (1968), 72, 2680
- RAMCHANDRA PODE, B. D., Solar Lighting. Springer London (2011), doi:10.1007/978-1-4471-2134-3
- SHANG YM, S. D. Y. C. L. L., WANG GS, White light-emitting diodes (leds) at domestic lighting levels and retinal injury in a rat model. *En: Environ. Health Perspect.* (2014), 122(3), 269–276, URL <http://dx.doi.org/10.1289/ehp.1307294>
- STEEN BRONSTED NIELSEN, J. A. W., Photophysics of Ionic Biochromophores. Springer Berlin Heidelberg (2013), doi:10.1007/978-3-642-40190-9
- T., K. y K., K. *En: J. Phys. Chem.* (1980), 84, 1871
- TSENG, Y.-H.; SHIH, P.-I.; CHIEN, C.-H. *et al.*, Stable organic blue-light-emitting devices prepared from poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)]. *En: Macromolecules* (2005), 38(24), 10055–10060, doi:doi:10.1021/ma051798f, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ma051798f>
- VALEUR, B., Molecular Fluorescence: Principles and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH (2001)
- WARDLE, B., Principles and applications of Photochemistry. John Wiley & Sons, Ltd (2009)
- WAYNE, R. P., Environmental Photochemistry Part II, capítulo Basic Concepts of Photochemical Transformations, pp. 1–47. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, ISBN 978-3-540-31494-3 (2005), doi:10.1007/b138178, URL <http://dx.doi.org/10.1007/b138178>
- WIEDERSCHAIN, G. Y., The molecular probes handbook. a guide to fluorescent probes and labeling technologies. *En: Biochemistry (Moscow)* (2011), 76(11), 1276–1276, doi:10.1134/S0006297911110101, URL <http://dx.doi.org/10.1134/S0006297911110101>
- WILLIAMS, A. T. R. y WINFIELD, S. A., Relative fluorescence quantum yield using a computer-controlled luminescence spectrometer. *En: Royal Chemical Society* (1983), 108, 1067–1071
- WU, S. y DOVICH, N. J., First international symposium on high-performance capillary high-sensitivity fluorescence detector for fluorescein isothiocyanate derivatives of amino acids separated by capillary zone electrophoresis. *En: J. Chromatogr. A* (1989), 480, 141 – 155, doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(01)84284-9, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967301842849>
- YANG, W.-C.; SCHMERR, M. J.; JACKMAN, R. *et al.*, Capillary electrophoresis-based non-competitive immunoassay for the prion protein using fluorescein-labeled protein a as a fluorescent probe. *En: Anal. Chem.* (2005), 77(14), 4489–4494, doi:10.1021/ac050231u, URL <http://dx.doi.org/10.1021/ac050231u>

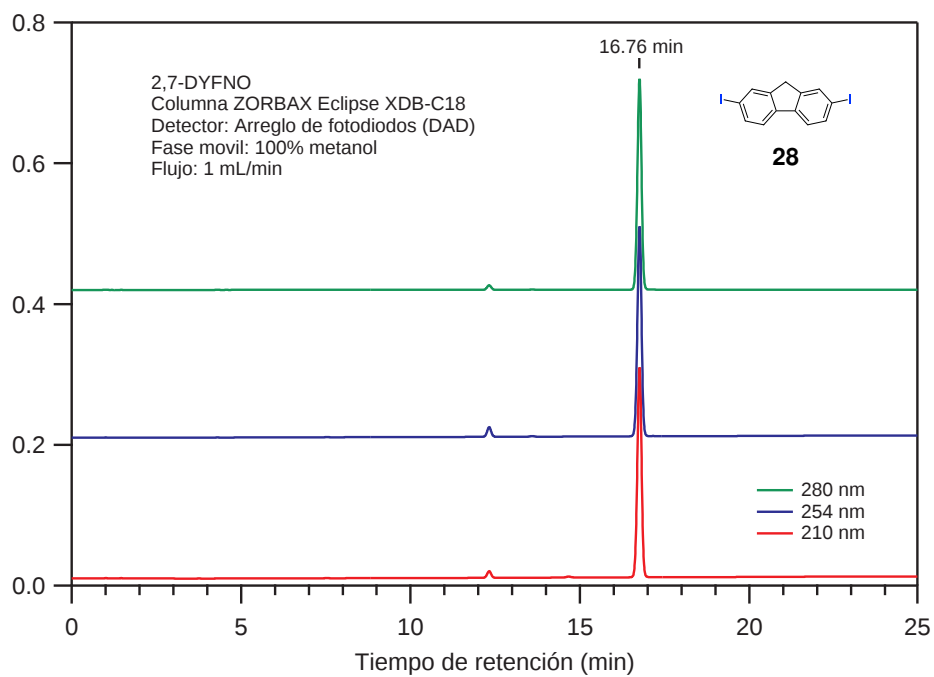
ZHANG, J.; SMITH, Z. C. y THOMAS, S. W., Electronic effects of ring fusion and alkyne substitution on acene properties and reactivity. En: *J. Org. Chem.* (2014), 79(21), 10081–10093, doi:10.1021/jo501696d, URL <http://dx.doi.org/10.1021/jo501696d>

ZHAO, L.-C.; GUO, M.-H.; LI, X.-D. *et al.*, Molar range detection based on sideband differential absorption spectroscopy with a concentrated reference. En: *Anal. Chem.* (2017), 89(24), 13429–13433, doi:10.1021/acs.analchem.7b03722, URL <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03722>, pMID: 29168378

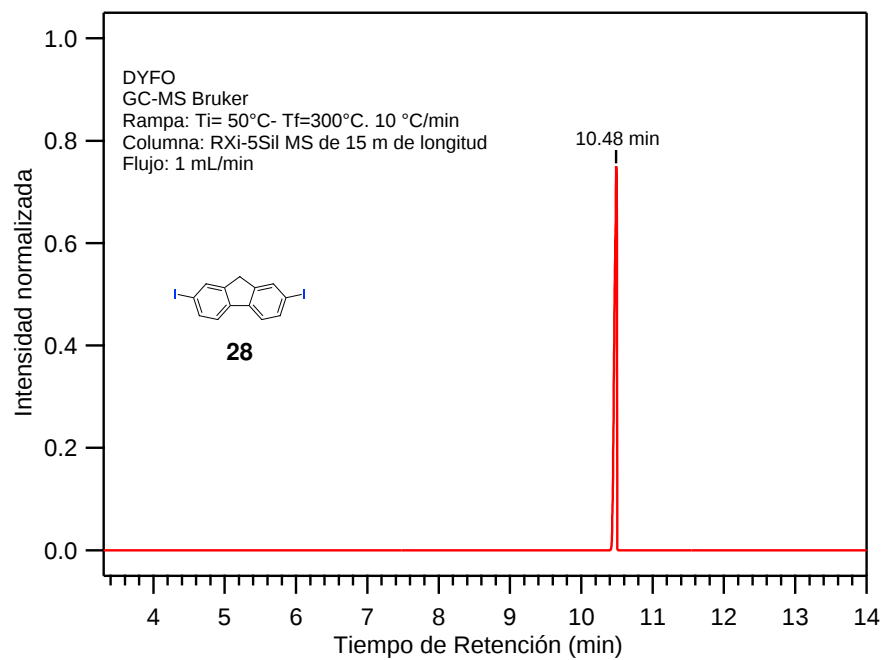
ANEXOS

A continuación se presentan los resultados analíticos de cada uno los compuestos sintetizados.

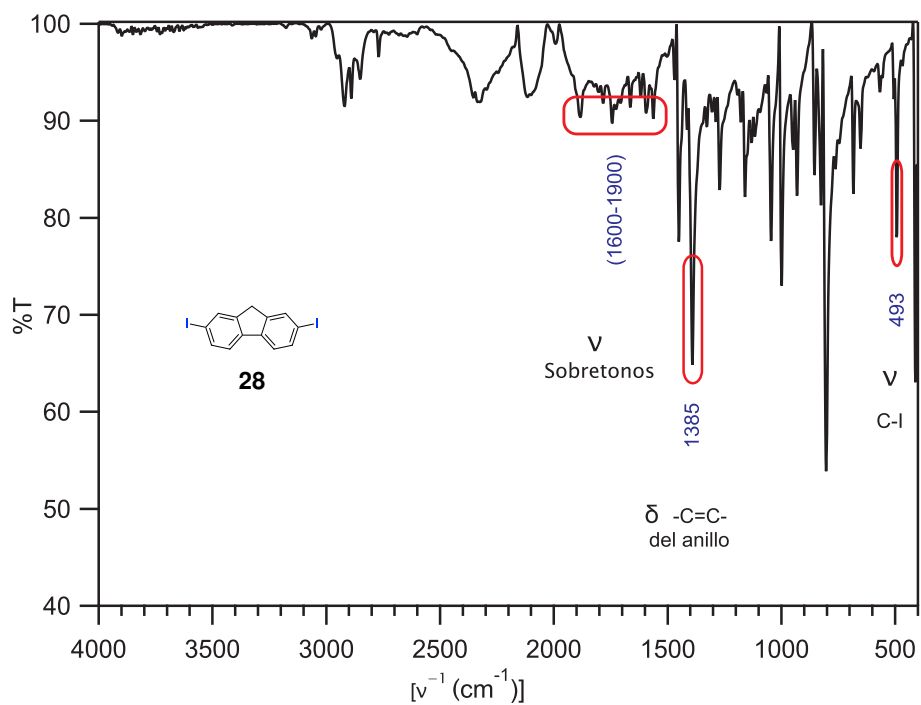
Anexo 1. Perfil de cromatografía líquida de alta eficiencia del 2,7-diyodofluoreno



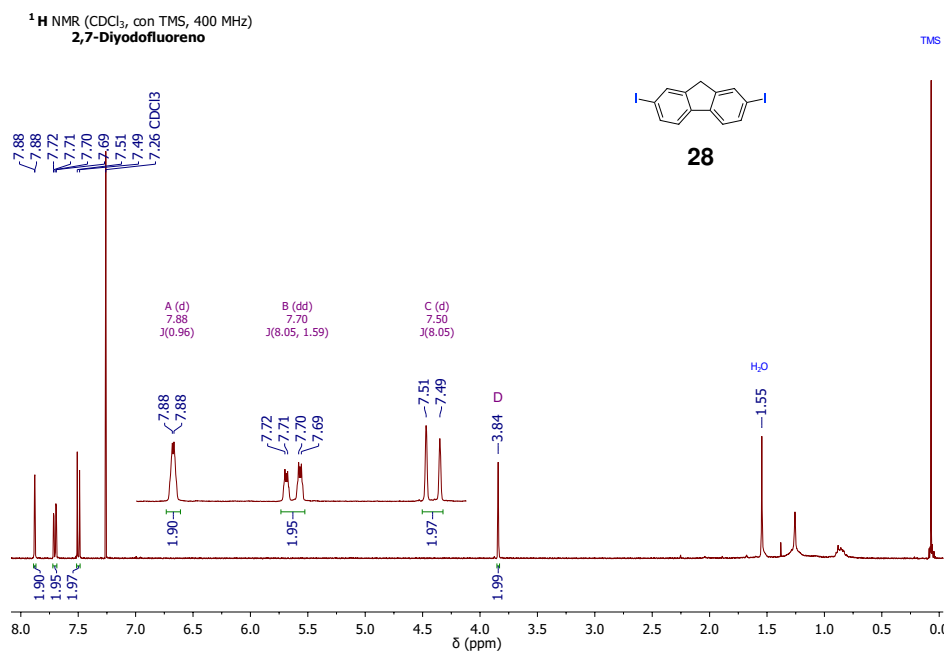
Anexo 2. Cromatograma de gases del 2,7-diyodofluoreno



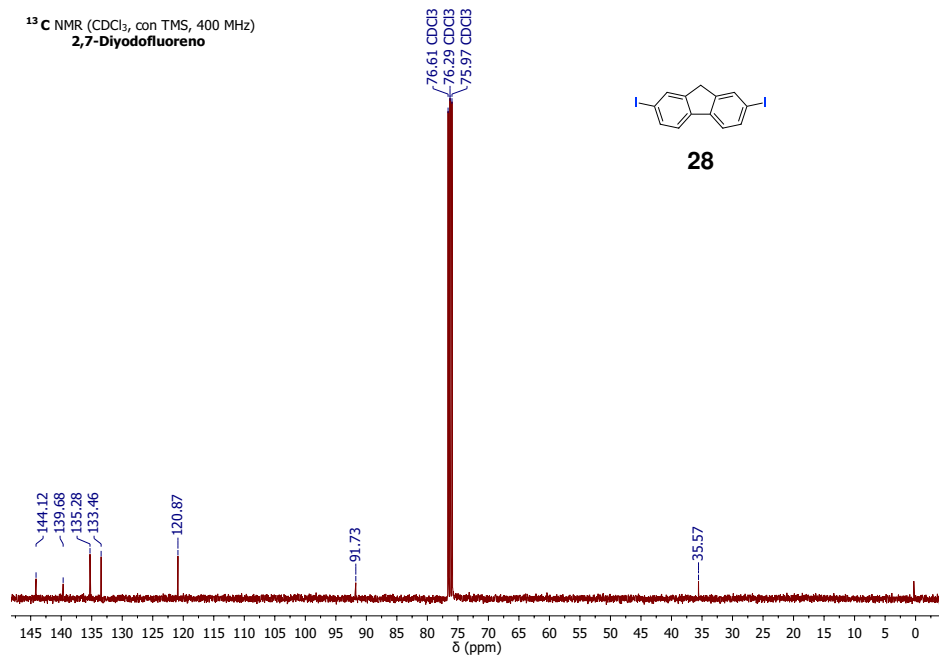
Anexo 3. Espectro infrarrojo de la 2,7-diyodofluoreno



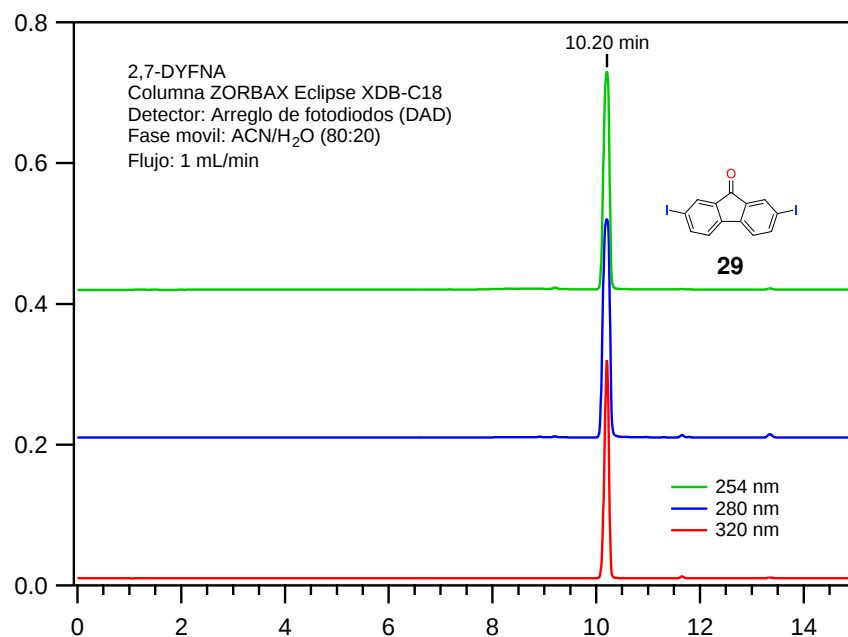
Anexo 4. Espectro RMN¹H del 2,7-diyodofluoreno



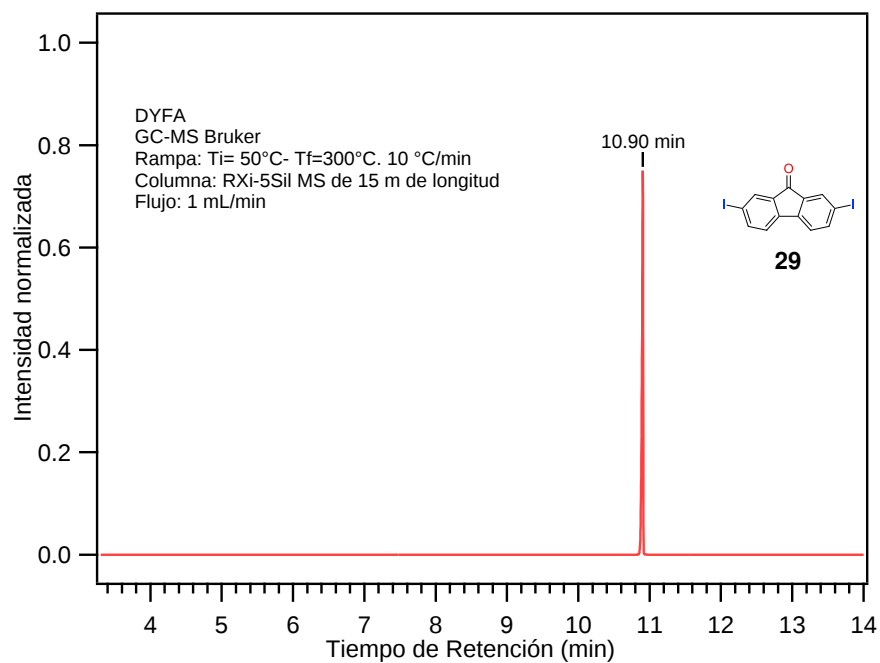
Anexo 5. Espectro RMN¹³C del 2,7-diyodofluoreno



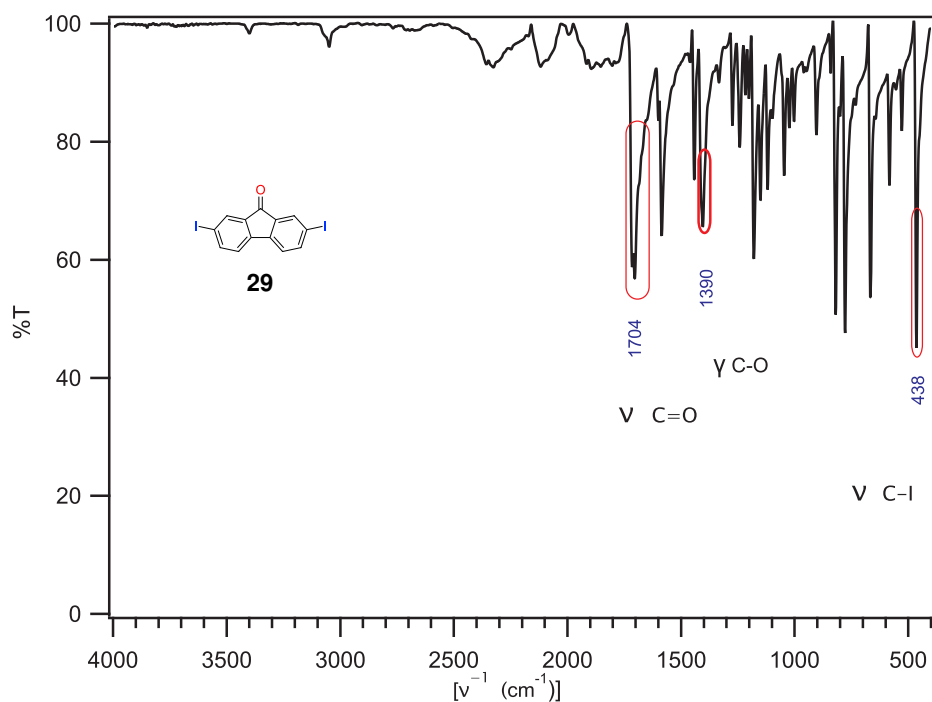
Anexo 6. Perfil de cromatografía líquida de alta eficiencia de la 2,7-diyodofluorenona



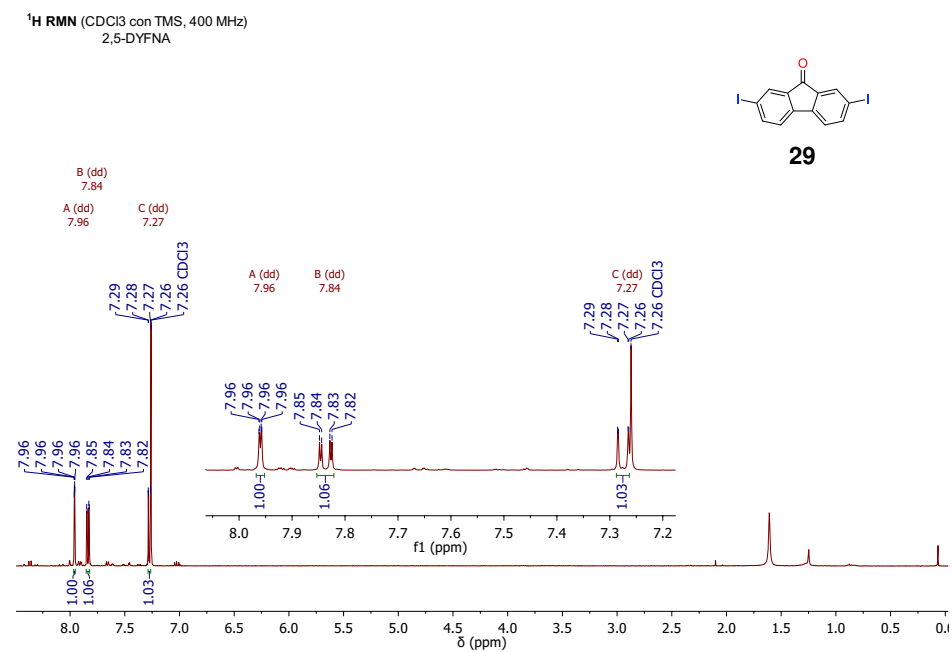
Anexo 7. Perfil cromatográfico de gases de la 2,7-diyodofluorenona



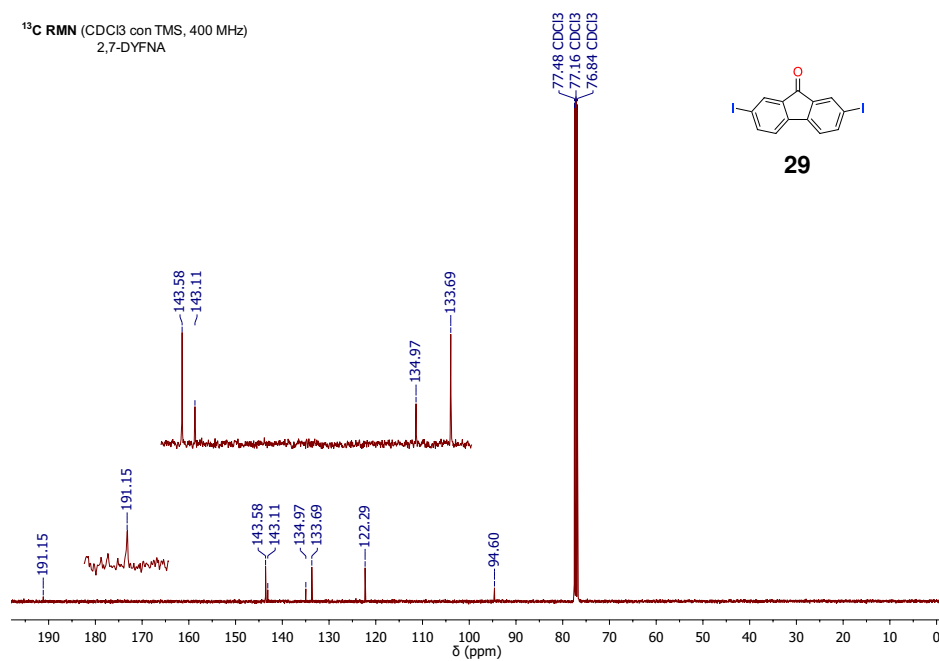
Anexo 8. Espectro infrarrojo de la 2,7-diyodofluorenona



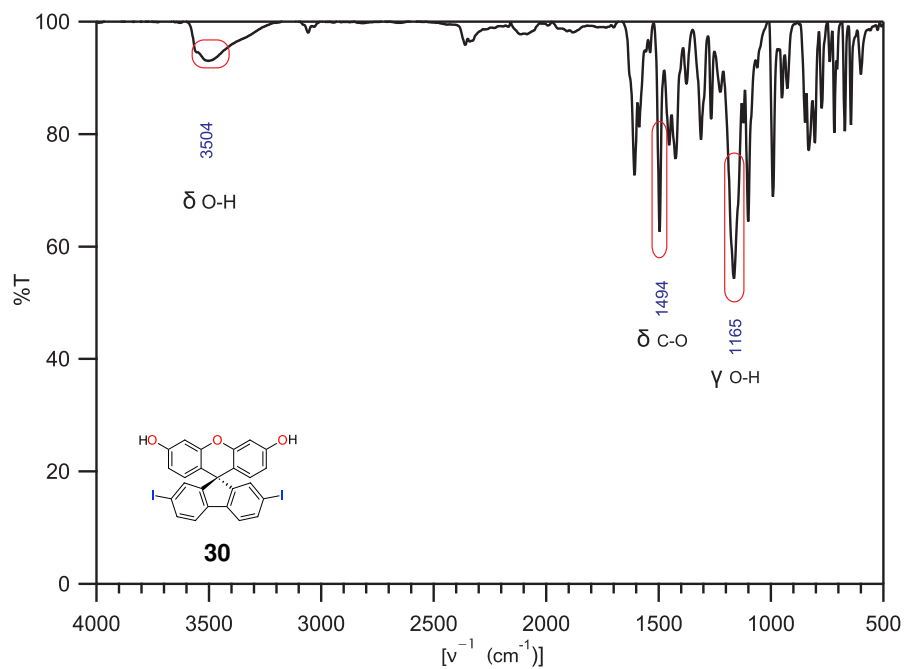
Anexo 9. Espectro de RMN¹H de la 2,7-diyodofluorenona



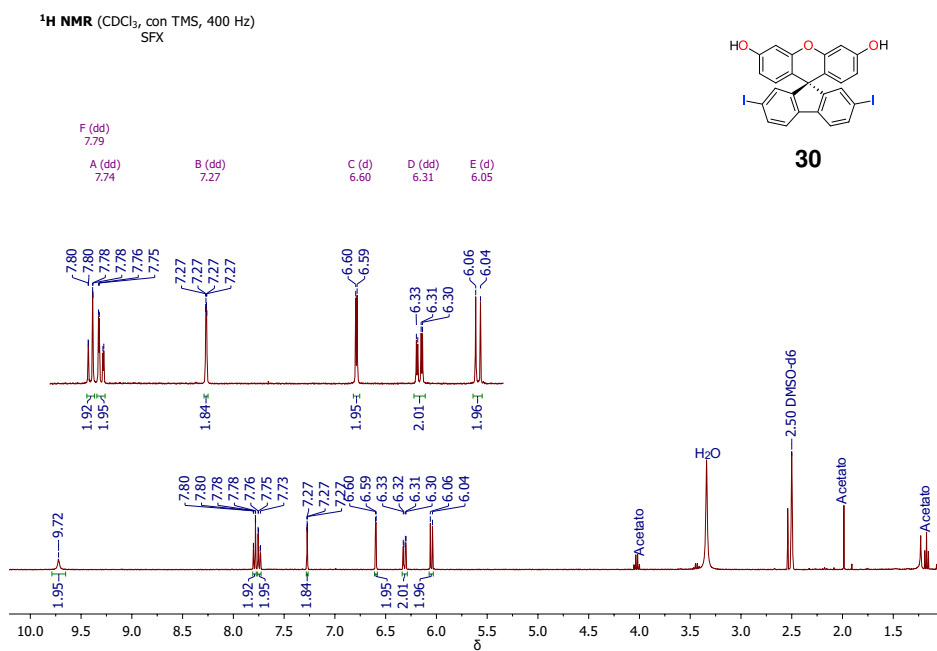
Anexo 10. Espectro de RMN¹³C de la 2,7-diyodofluorenona



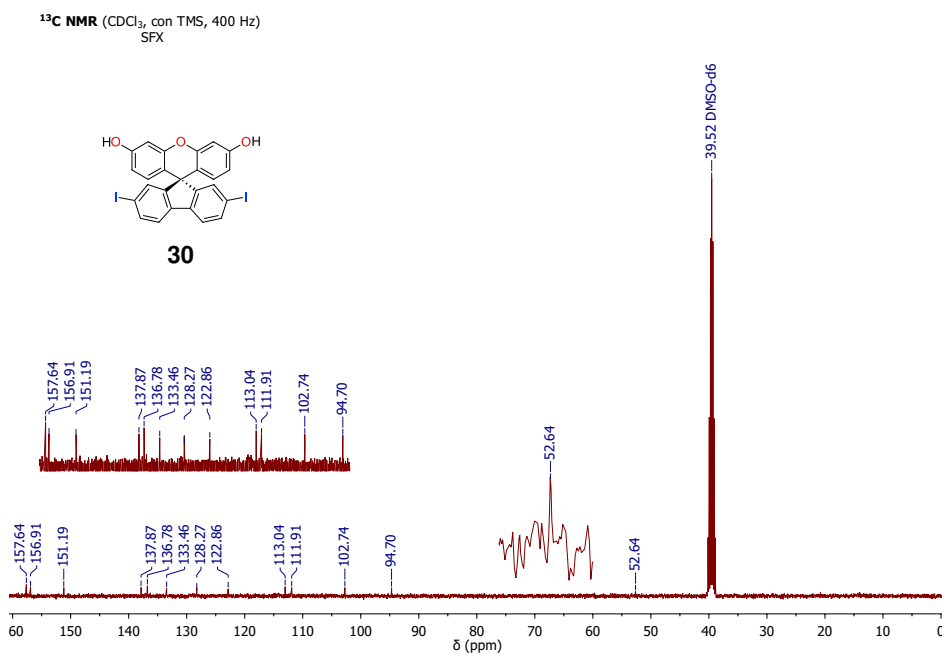
Anexo 11. Espectro infrarrojo del 2,7-diyodoespirofluorenóxanteno-9,9'-diol



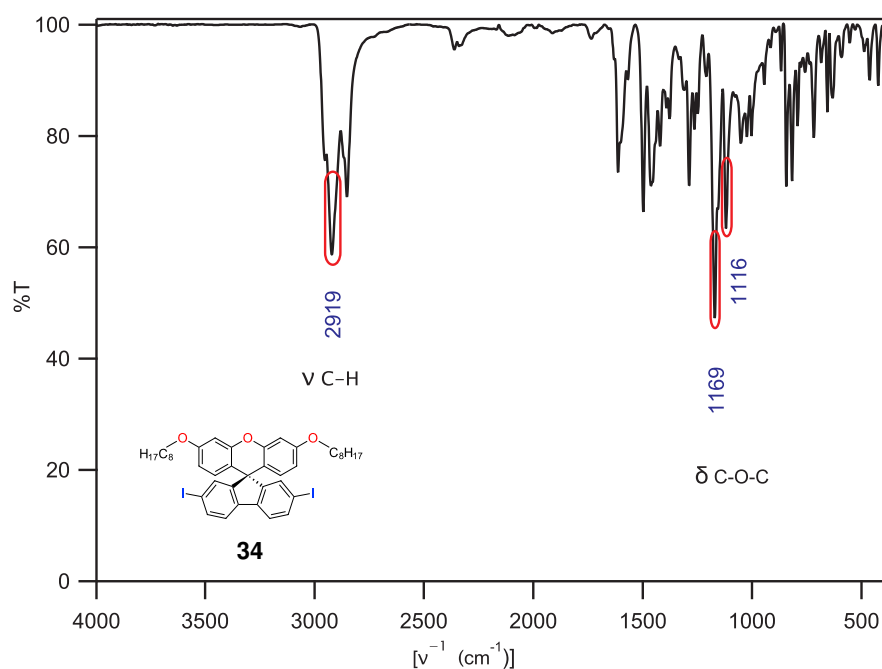
Anexo 12. Espectro de RMN¹H del 2,7-diyodoespirofluorenóxanteno-9,9'-diol



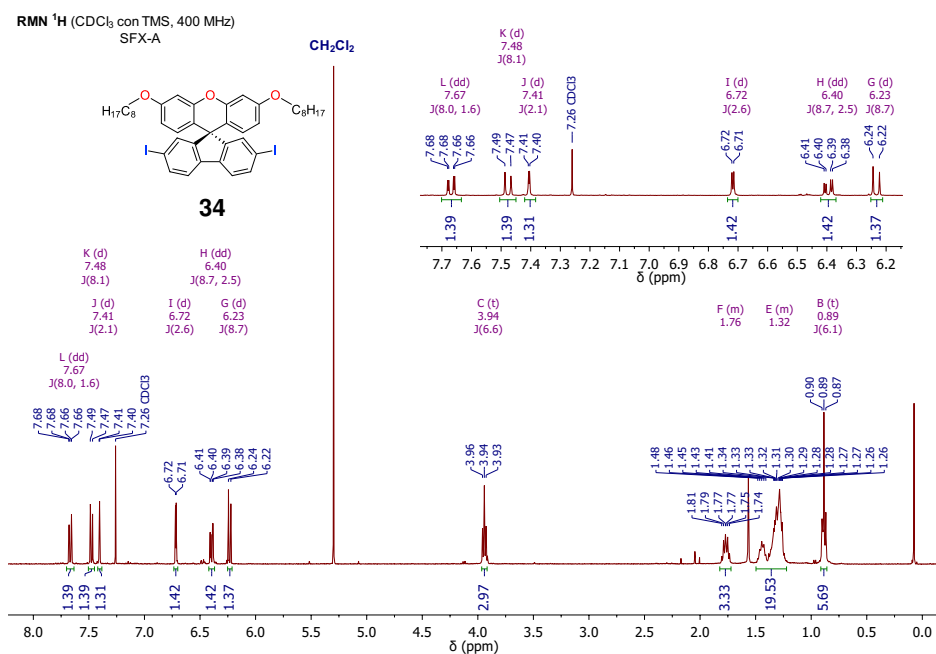
Anexo 13. Espectro de RMN¹³C del 2,7-diyodoespirofluorenóxanteno-9,9'-diol



Anexo 14. Espectro infrarrojo del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo

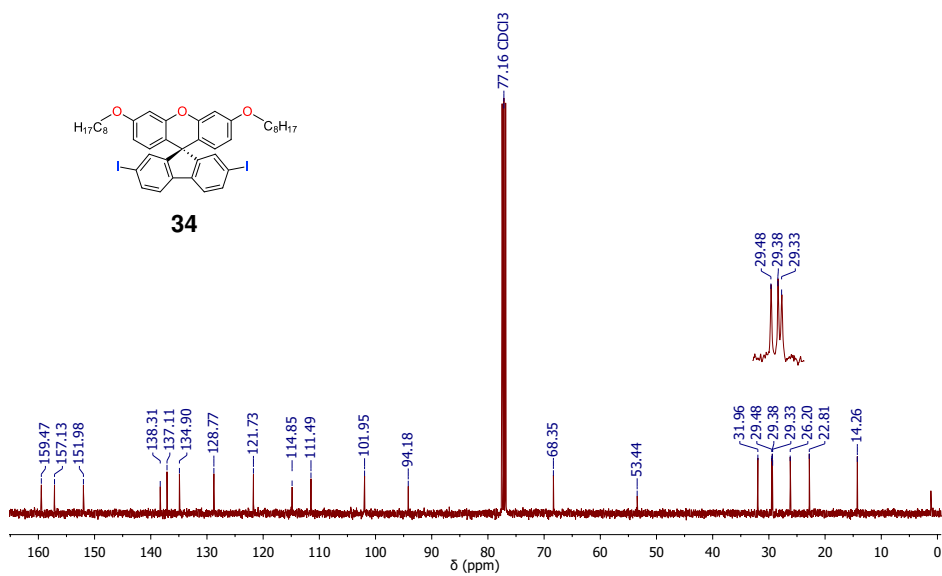


Anexo 15. Espectro de RMN¹H del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-dioctilo



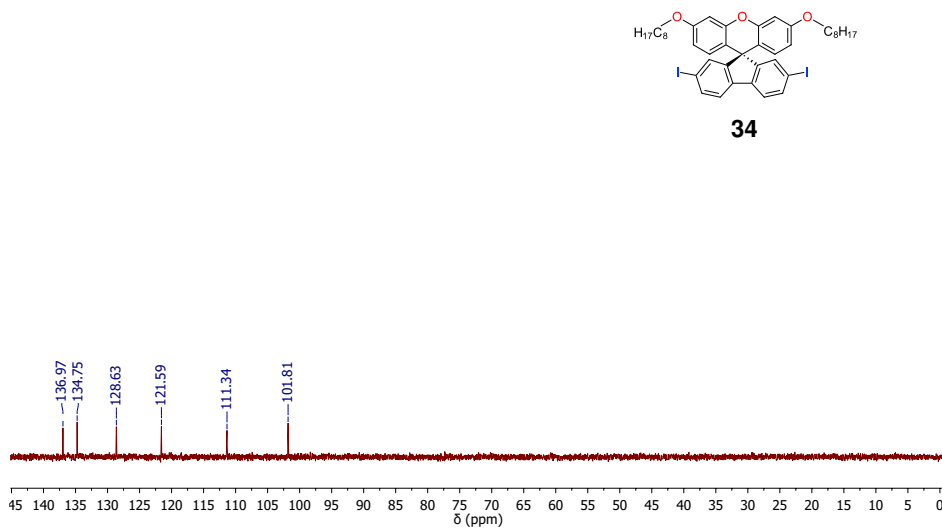
Anexo 16. Espectro de RMN ^{13}C del del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo

RMN ^{13}C (CDCl_3 con TMS, 400 MHz)
SFX-A

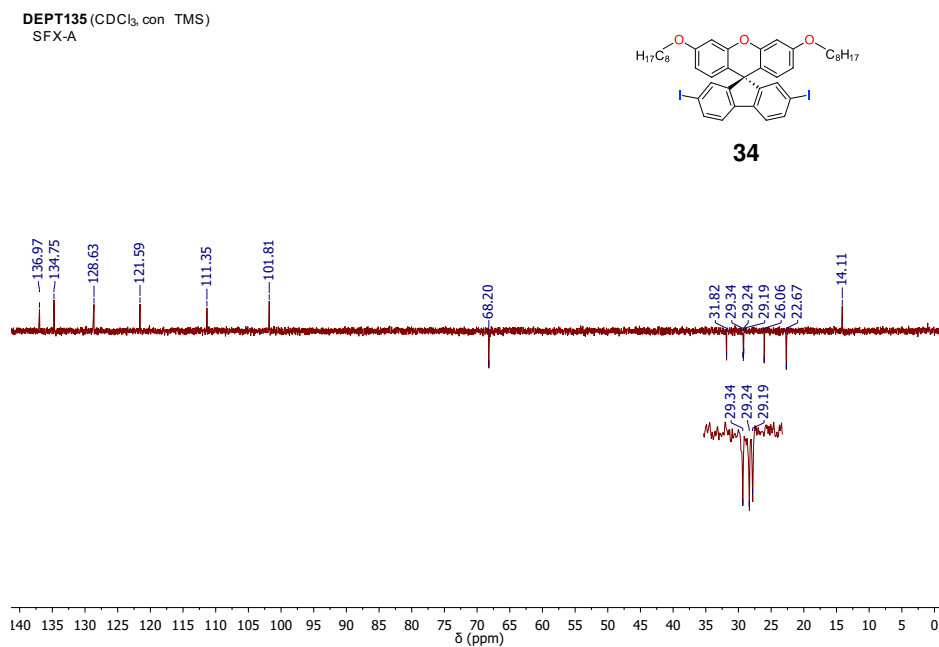


Anexo 17. Espectro de RMN DEPT90 del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo

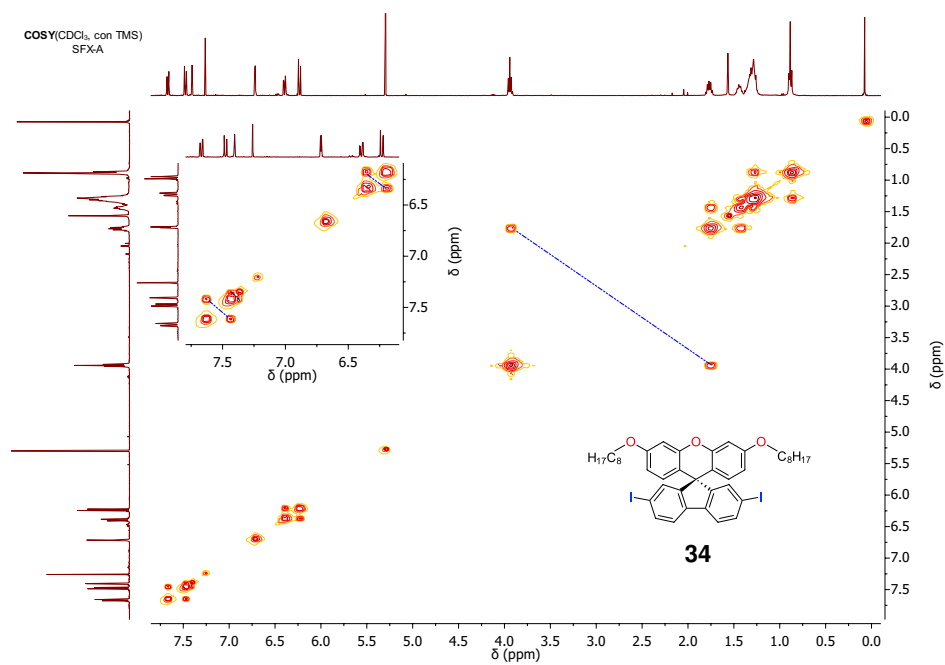
DEPT90 (CDCl_3 con TMS, 400 MHz)
SFX-A



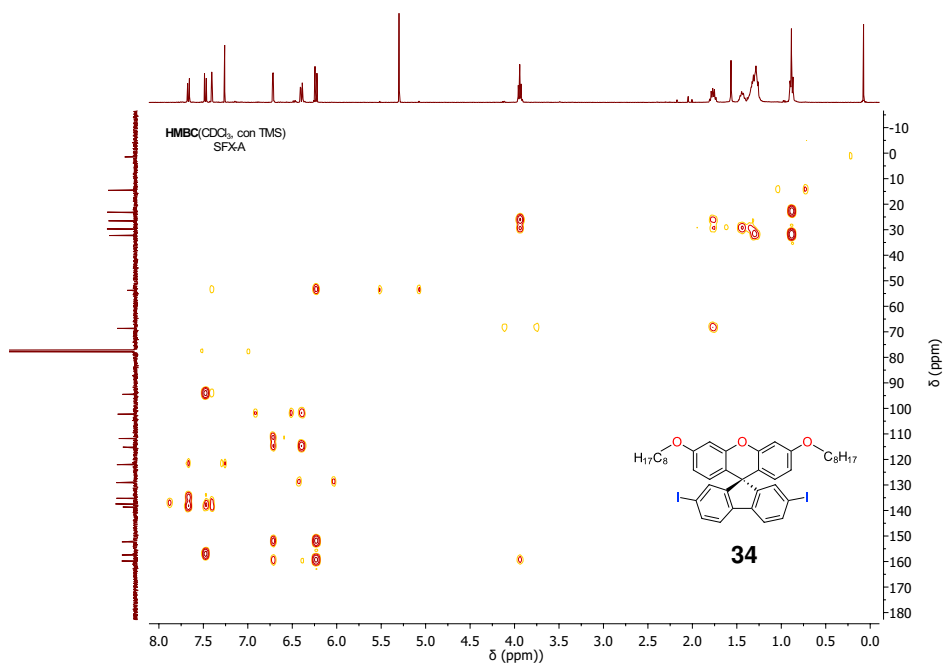
Anexo 18. Espectro de RMN DEPT135 del espirofluorenioxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo



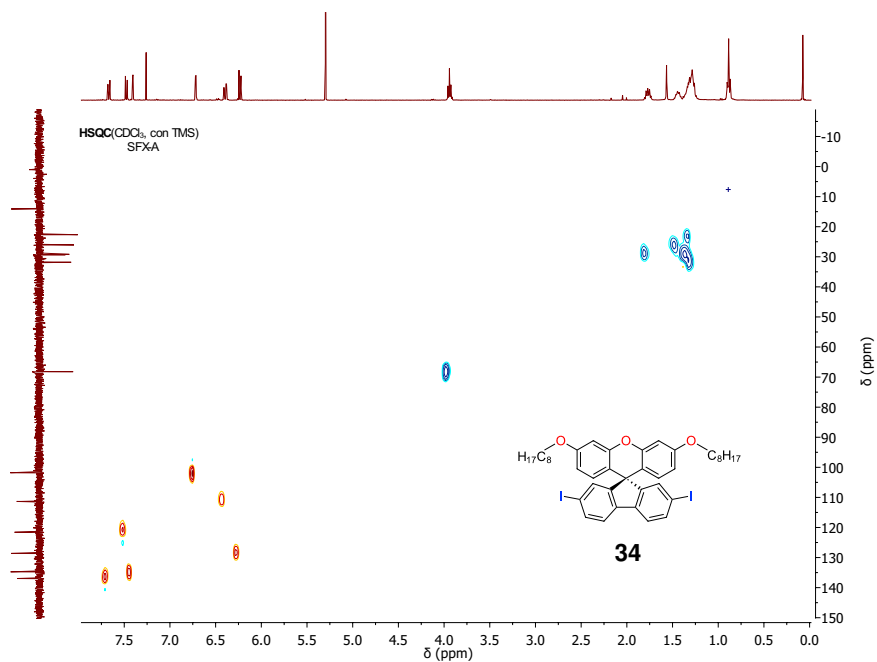
Anexo 19. Espectro de RMN COSY del espirofluorenioxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo



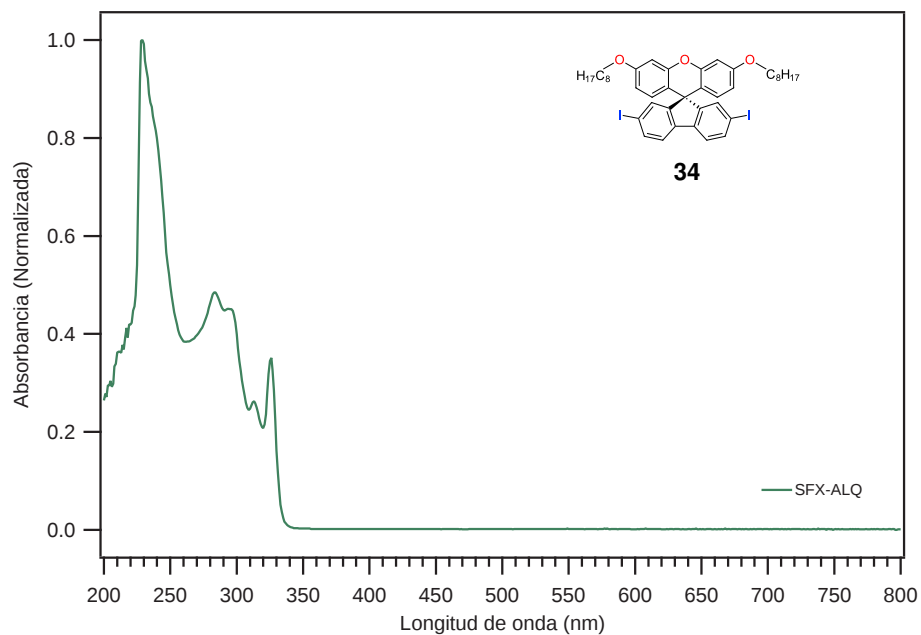
Anexo 20. Espectro de RMN HMBC del espirofluorenioxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo



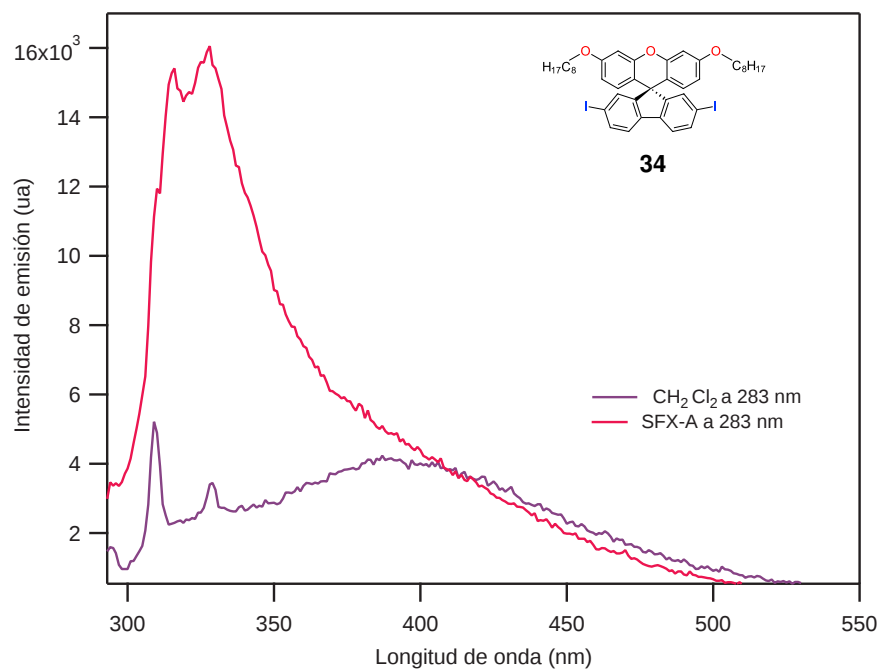
Anexo 21. Espectro de RMN HSQC del espirofluorenioxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo



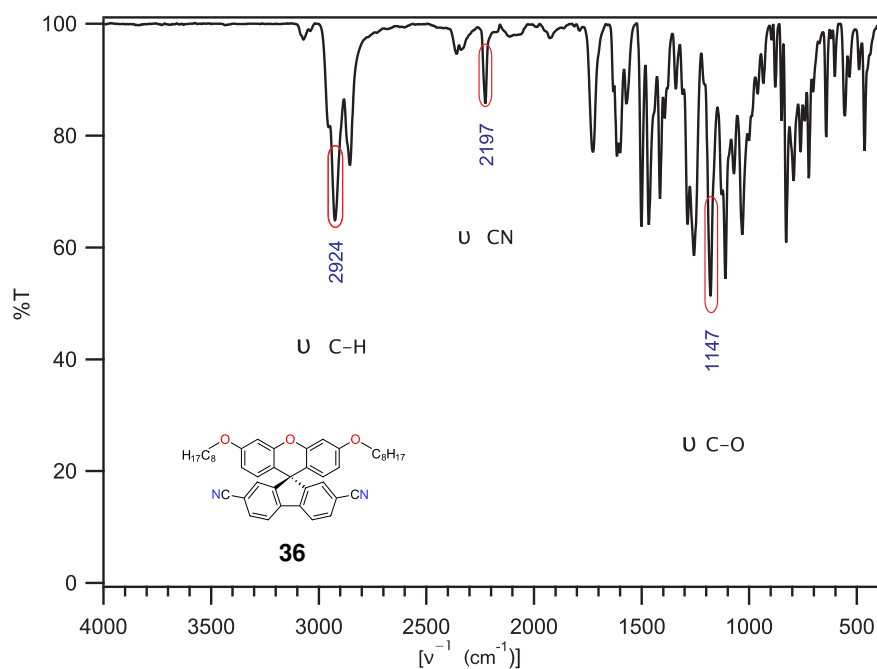
Anexo 22. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo



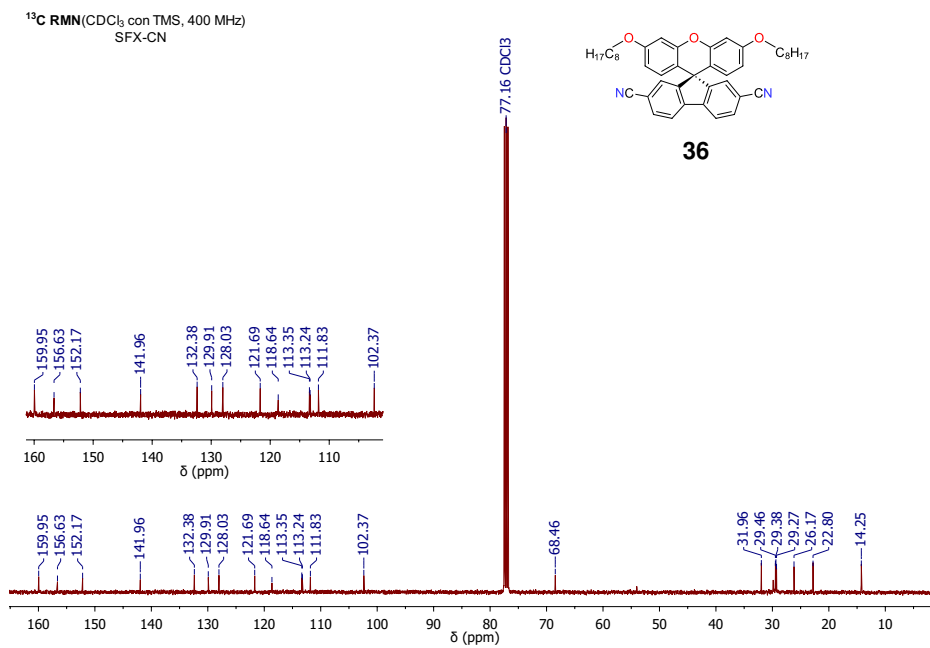
Anexo 23. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-dioctilo



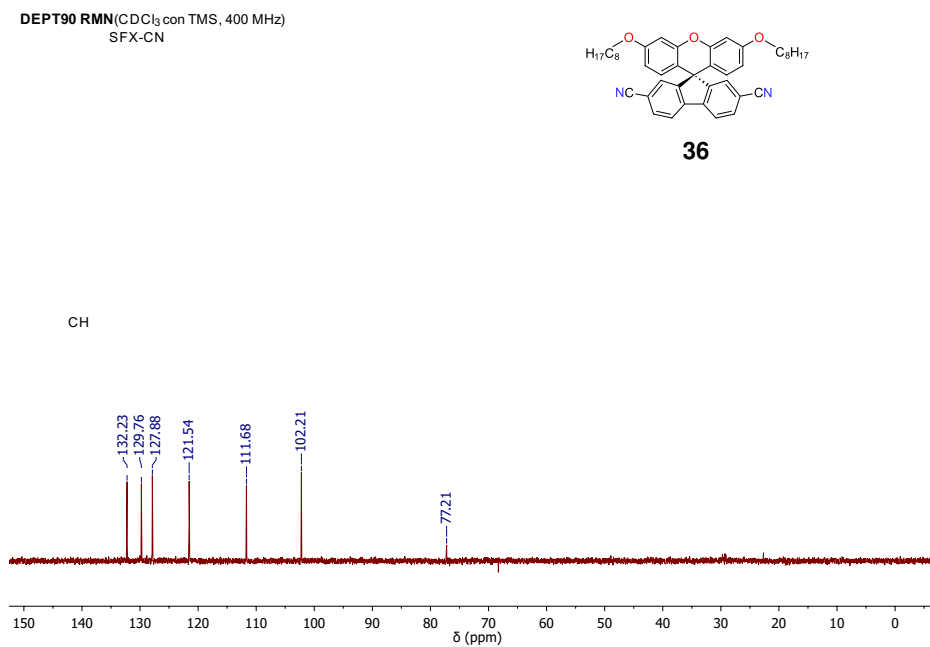
Anexo 24. Espectro de infrarrojo del espirofluorenóxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



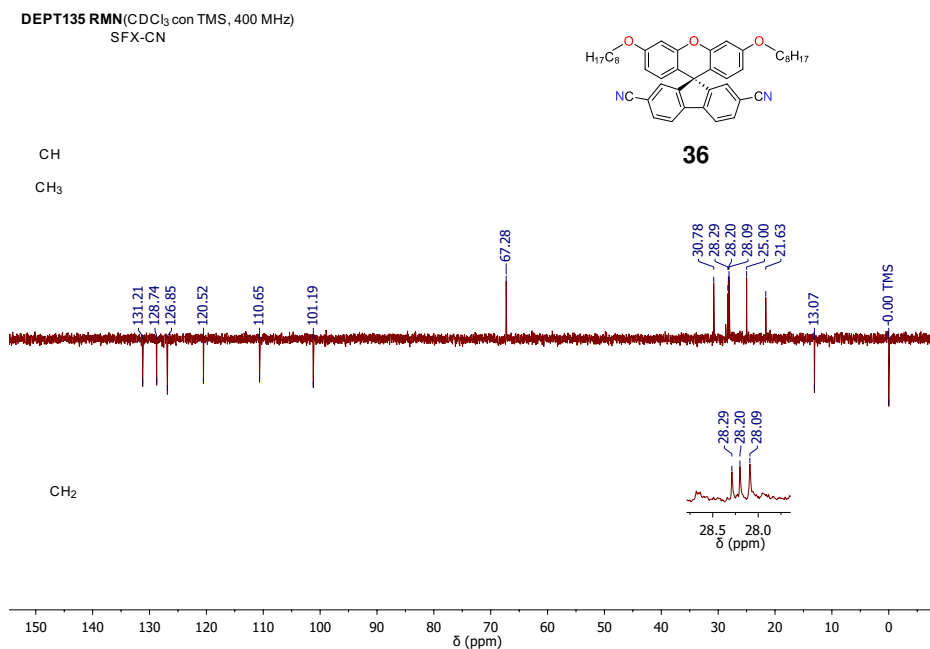
Anexo 26. Espectro de RMN ^{13}C del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



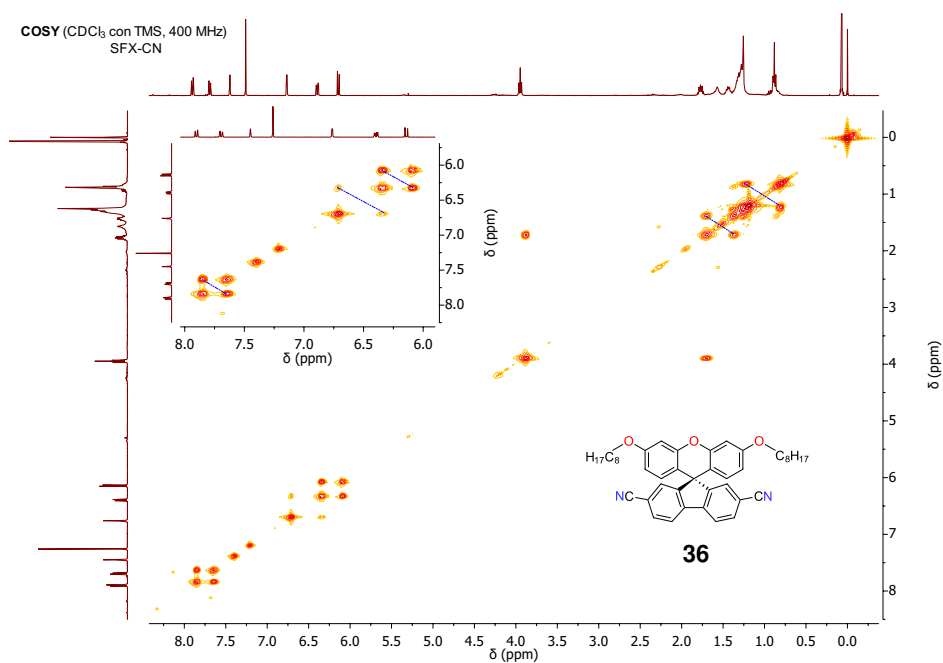
Anexo 27. Espectro de RMN DEPT90 del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



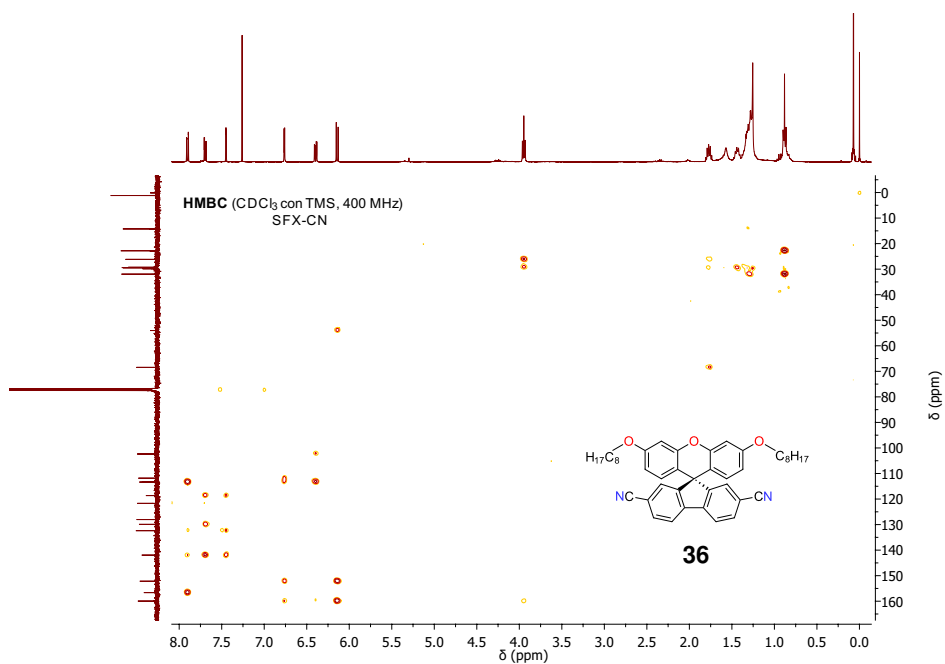
Anexo 28. Espectro de RMN DEPT135 del espirofluorenioxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



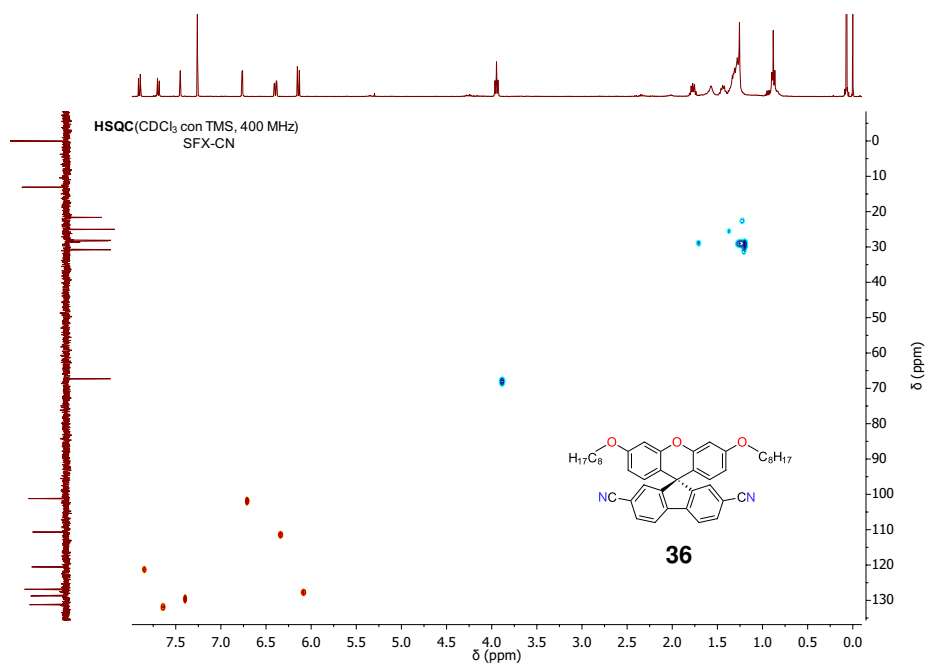
Anexo 29. Espectro de RMN COSY del espirofluorenioxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



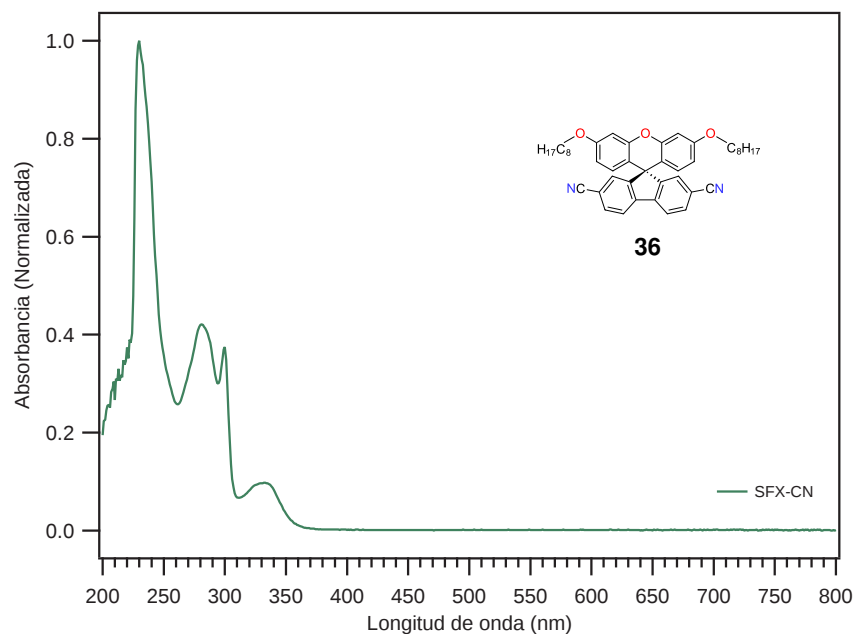
Anexo 30. Espectro de RMN HMBC del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



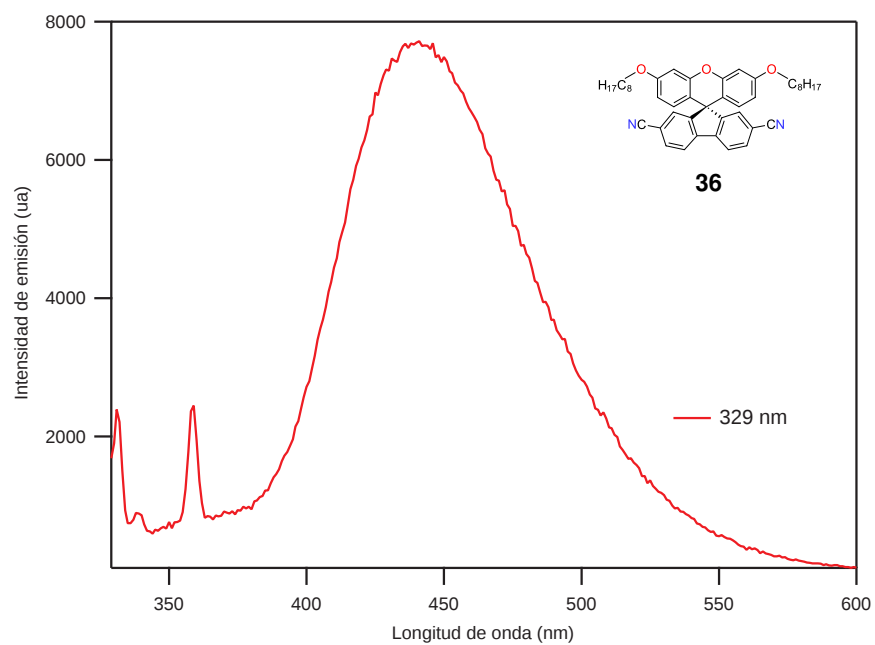
Anexo 31. Espectro de RMN HSQC del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9-dioctilo



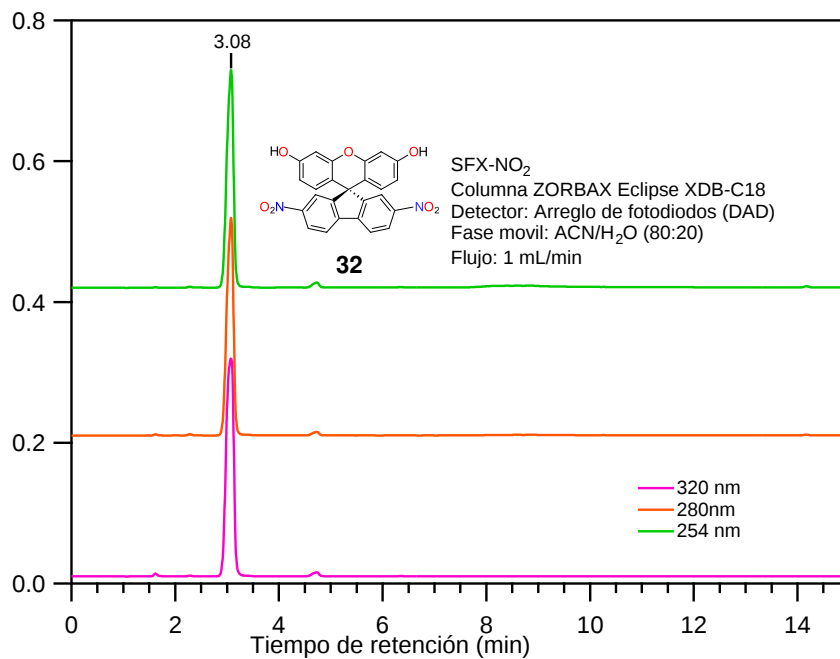
Anexo 32. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-diol



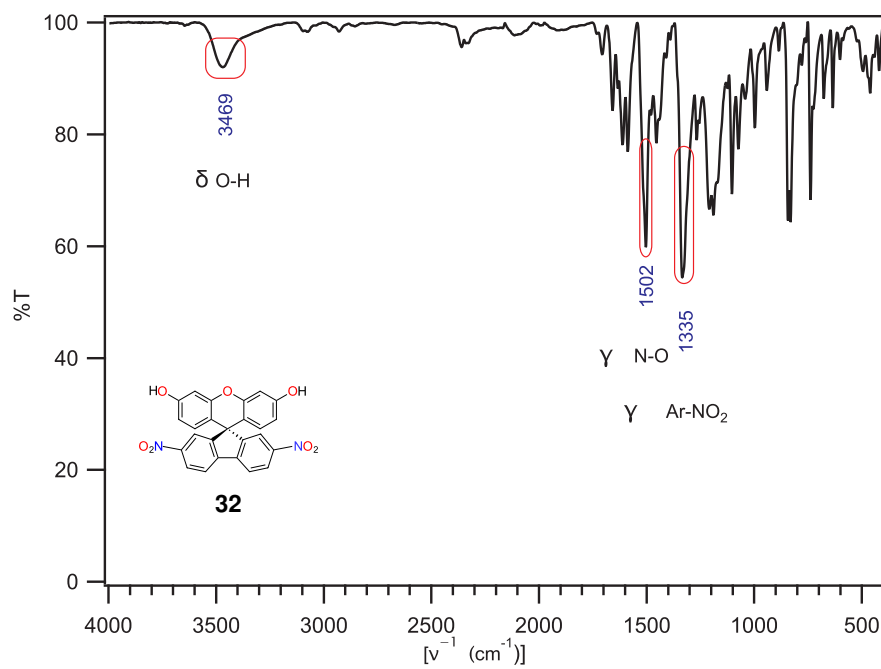
Anexo 33. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diciano-9,9'-diol



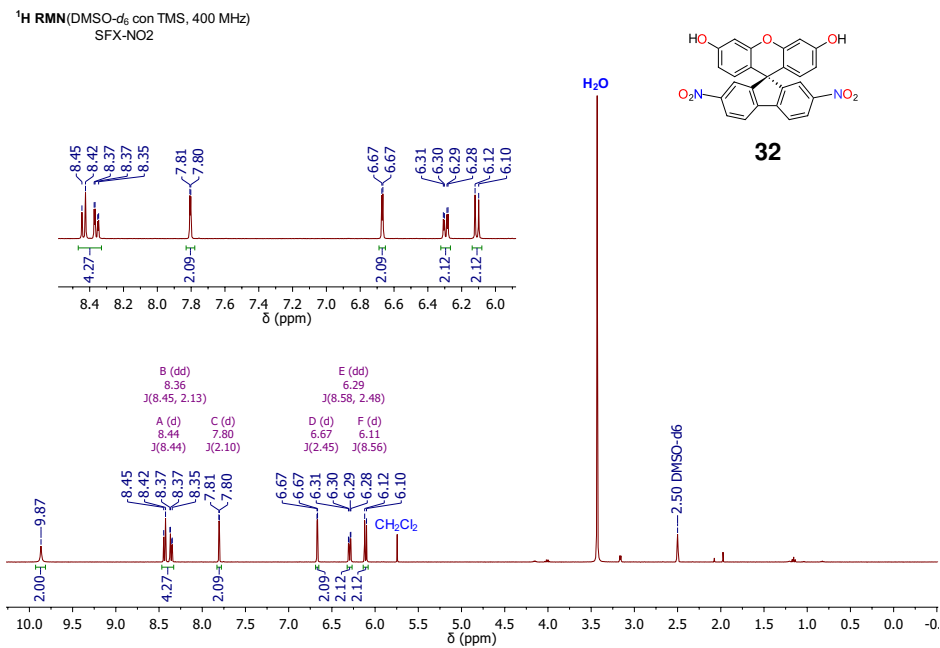
Anexo 34. Perfil de cromatografía líquida de alta eficiencia del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9-diol



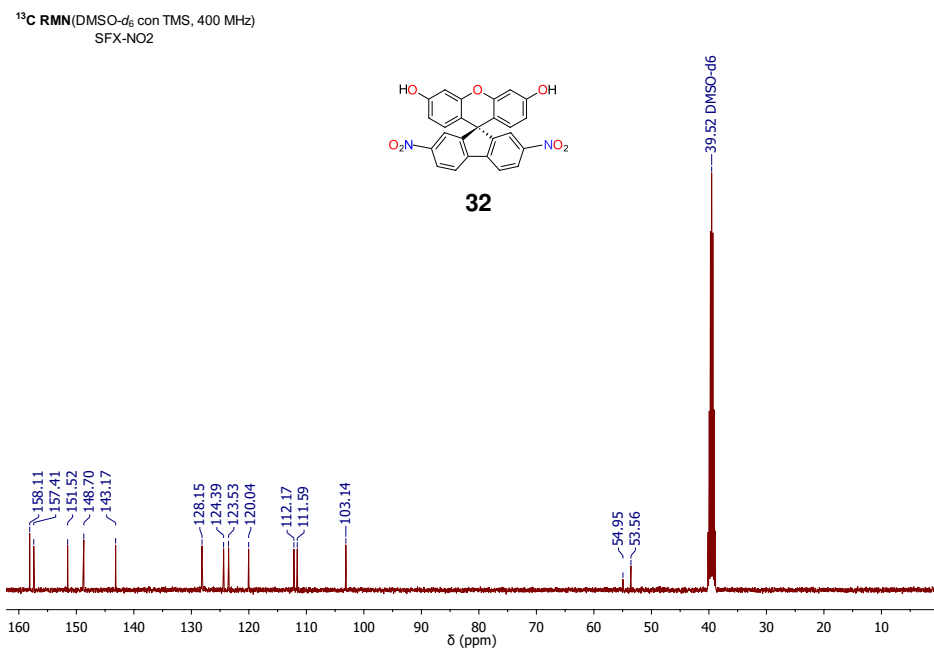
Anexo 35. Espectro infrarrojo del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol



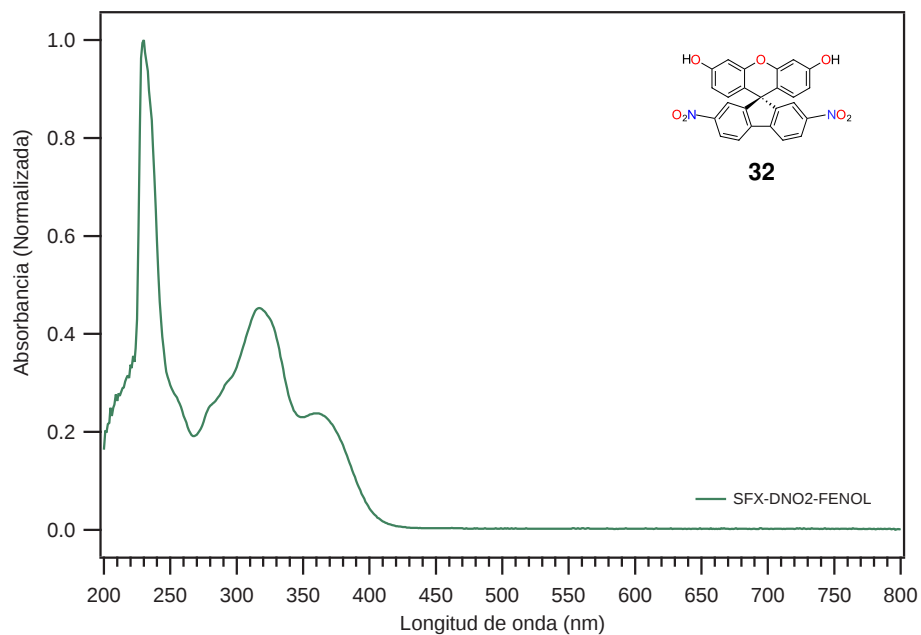
Anexo 36. Espectro de RMN¹H espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'diol



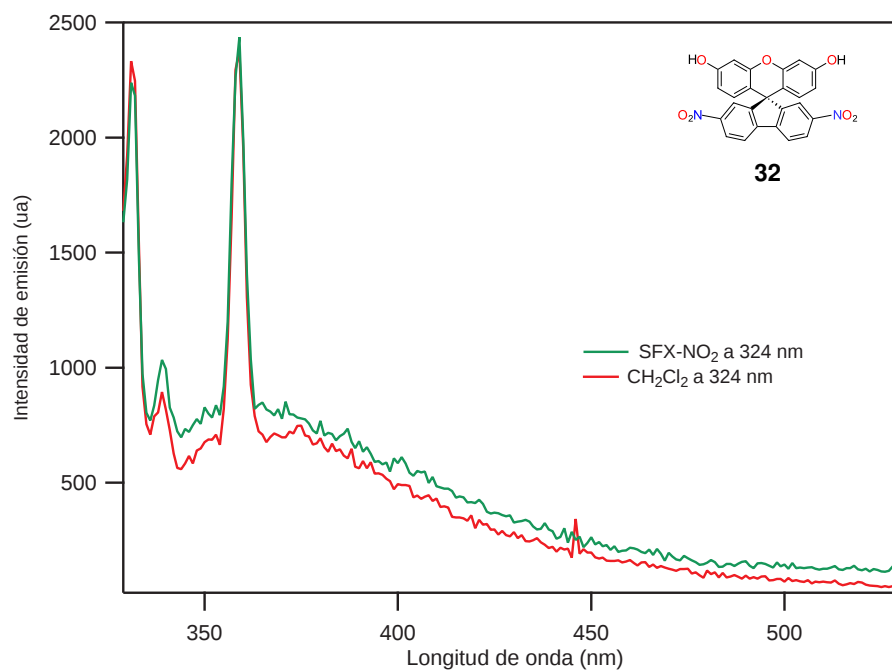
Anexo 37. Espectro de RMN¹³C del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'diol



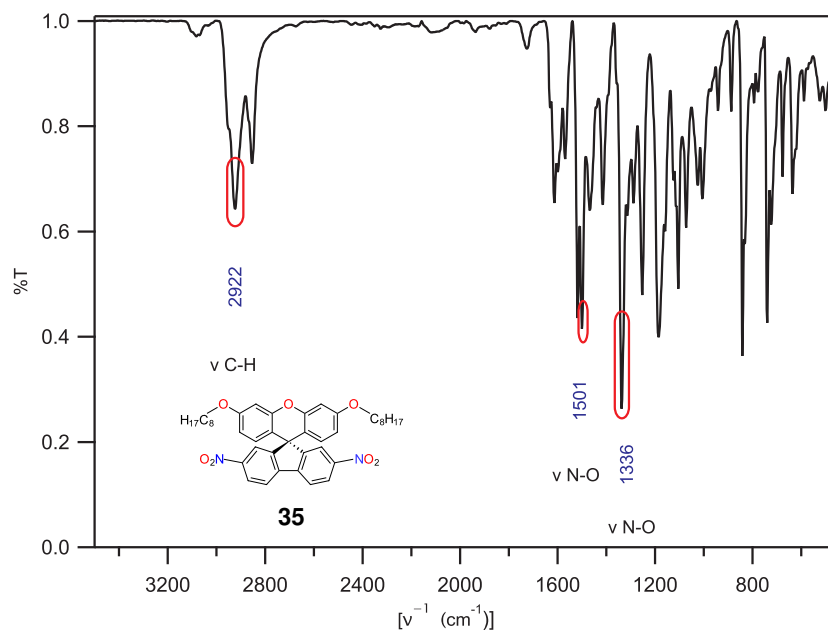
Anexo 38. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol



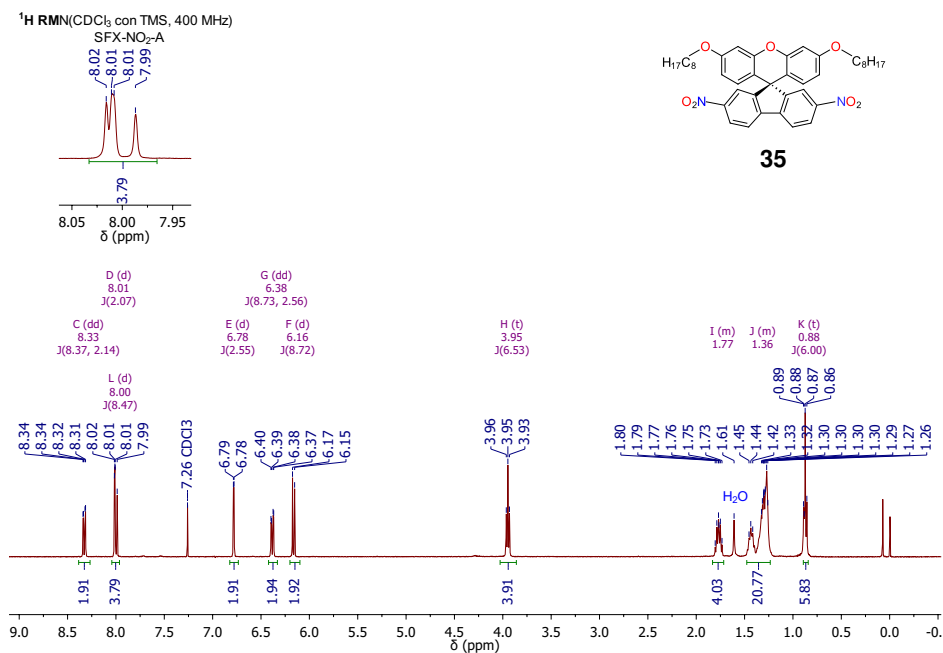
Anexo 39. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-diol



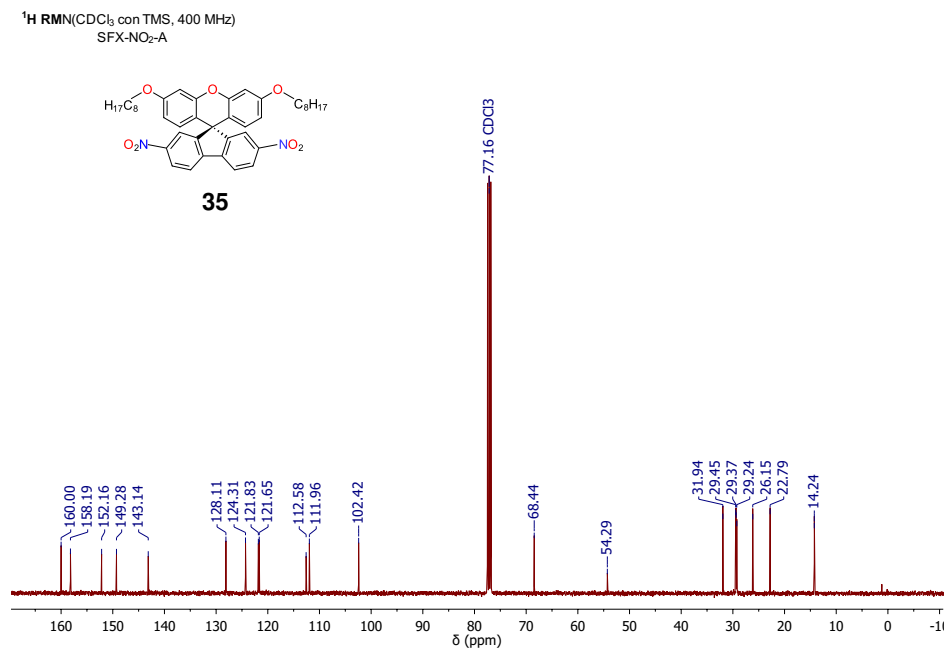
Anexo 40. Espectro infrarrojo del espirofluorenóxanteno-2,7-dinitro-9,9'dioctilo



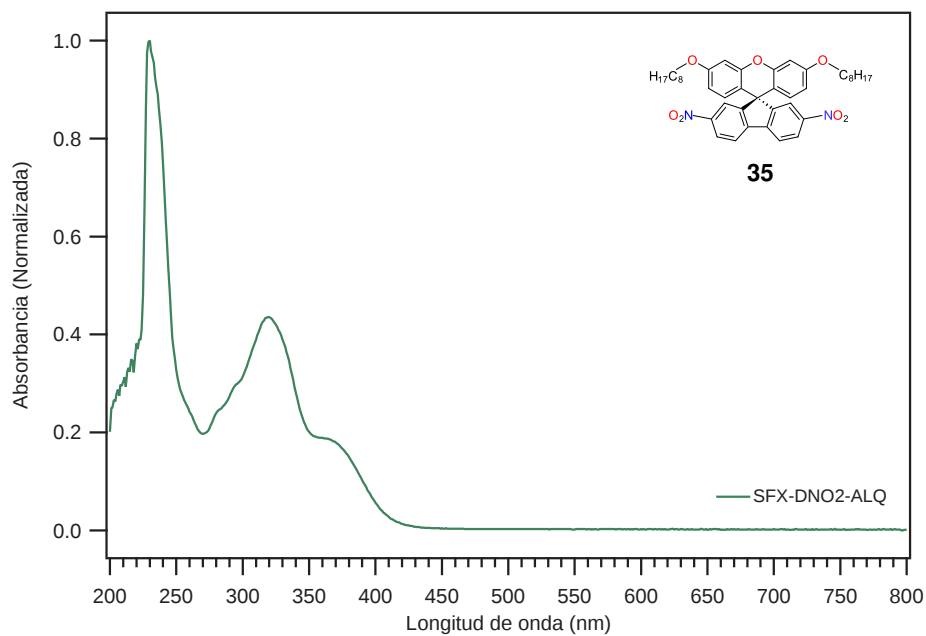
Anexo 41. Espectro de RMN¹H espirofluorenóxanteno-2,7-dinitro-9,9'dioctilo



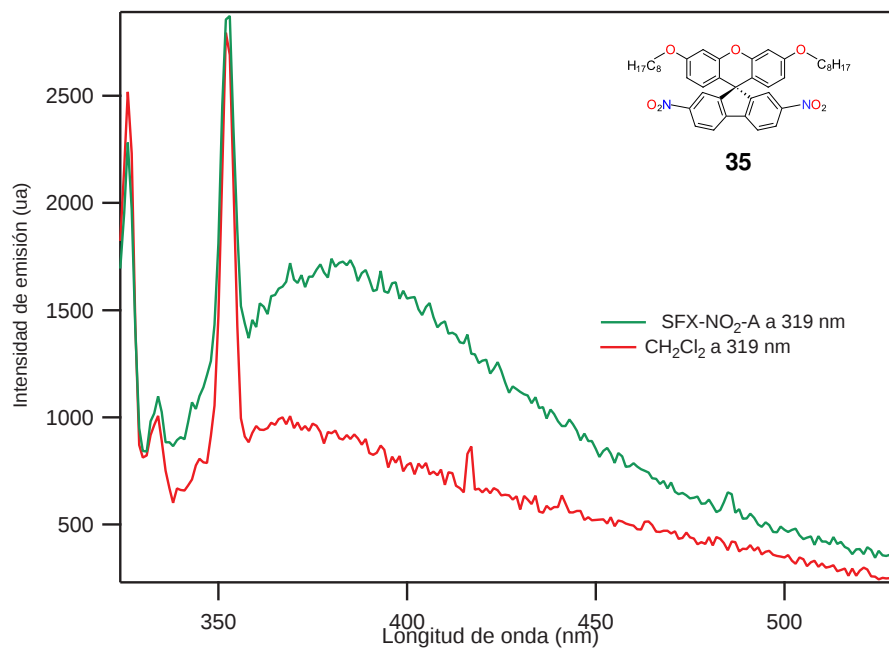
Anexo 42. Espectro de RMN¹³C del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo



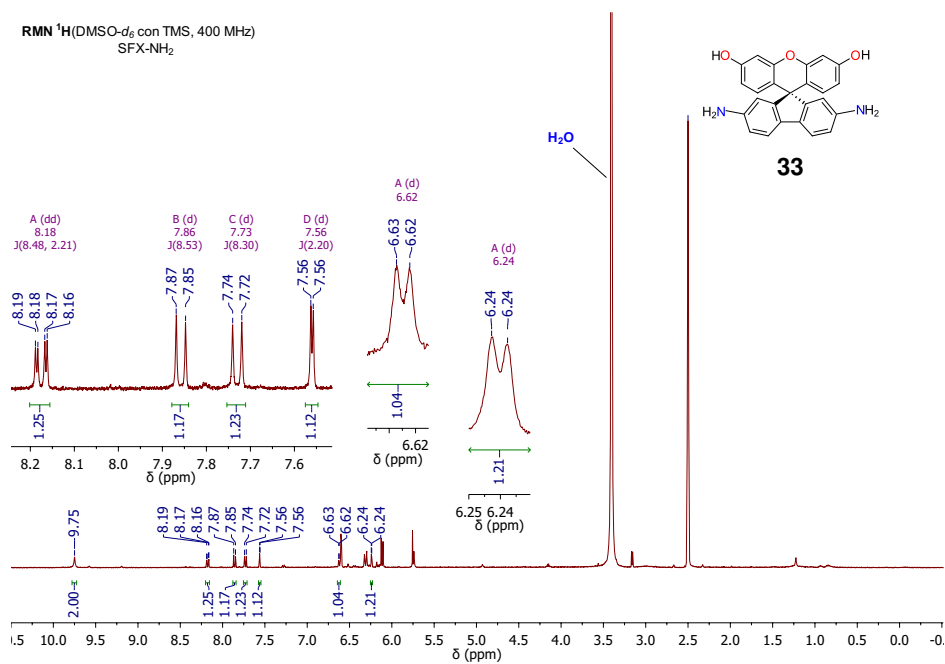
Anexo 43. Espectro de ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo



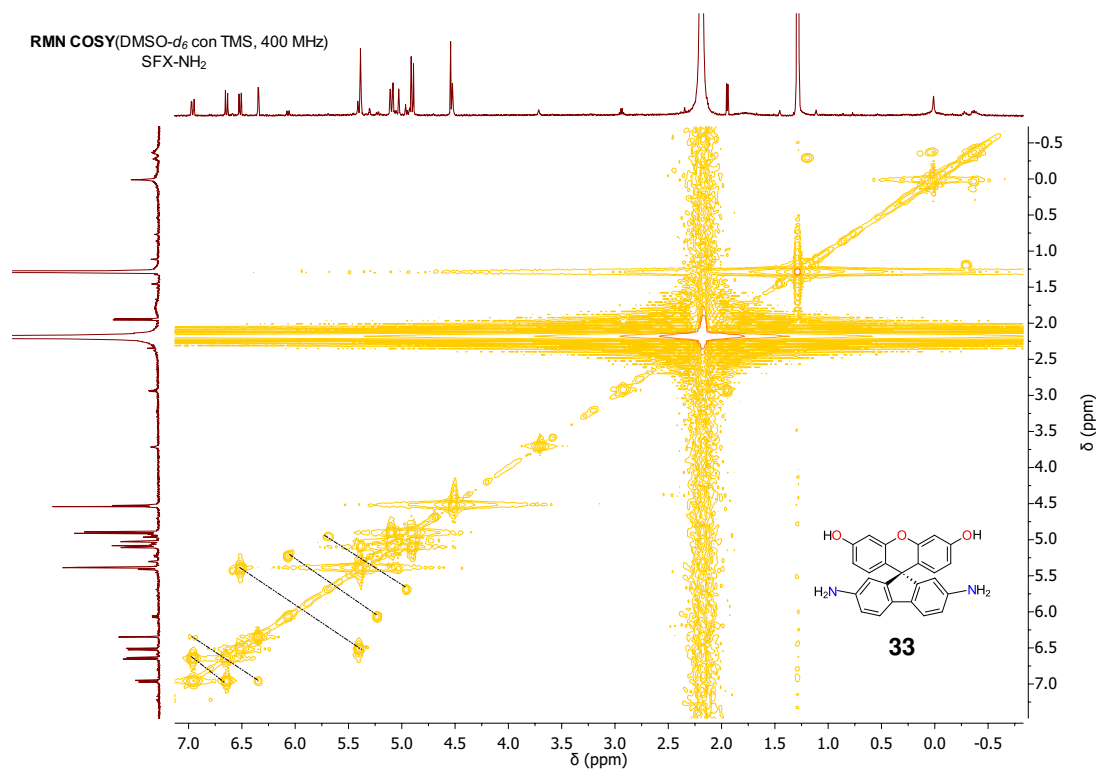
Anexo 44. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-dinitro-9,9'-dioctilo



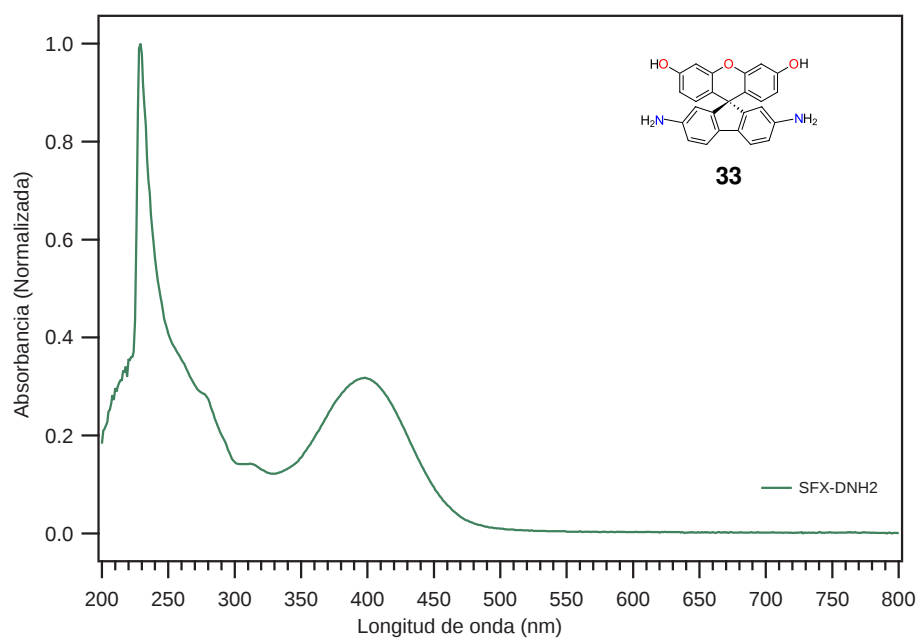
Anexo 45. Espectro de RMN¹H espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol



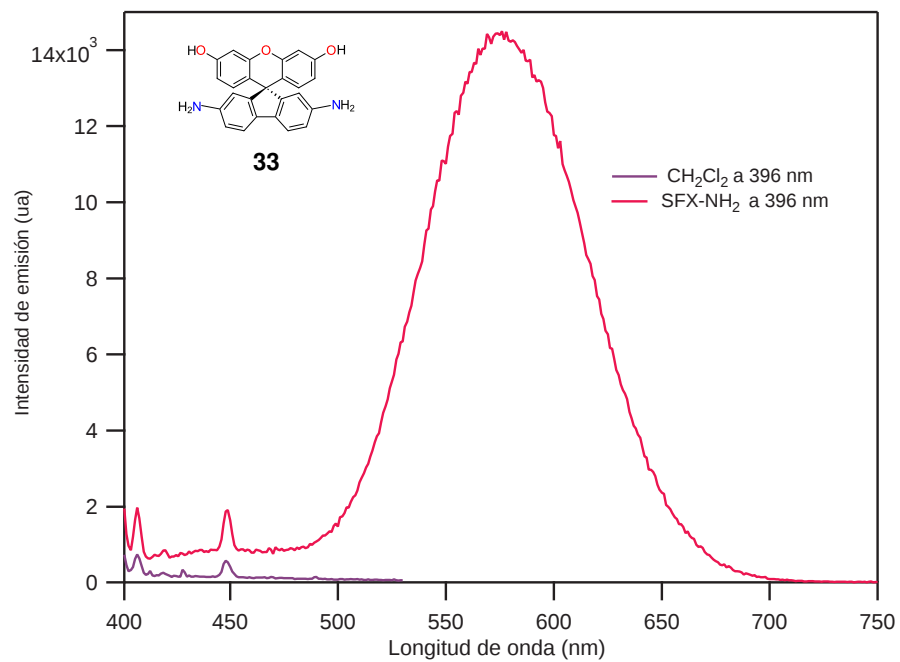
Anexo 46. Espectro RMN COSY ^1H - ^1H del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol



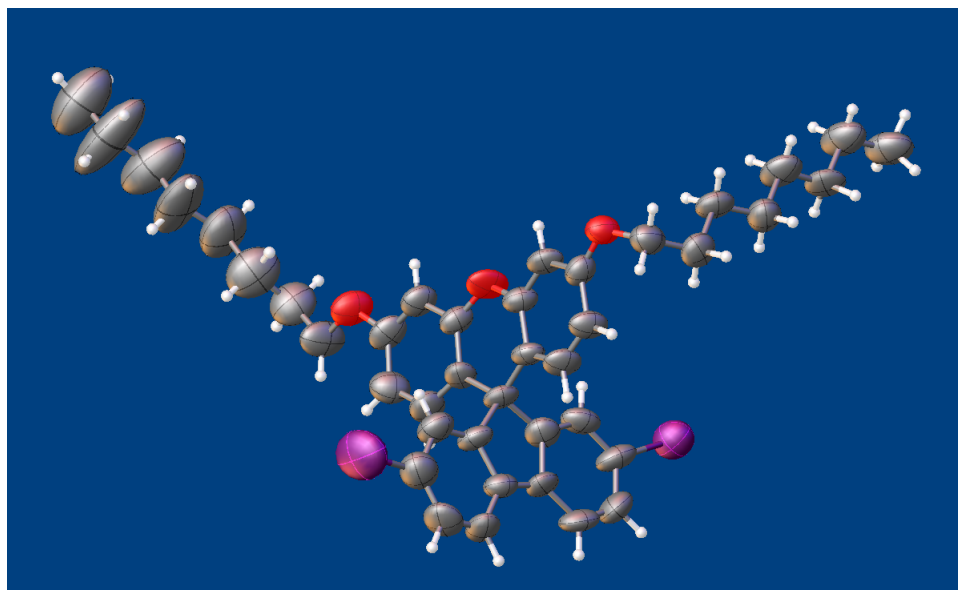
Anexo 47. Espectro ultravioleta del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol



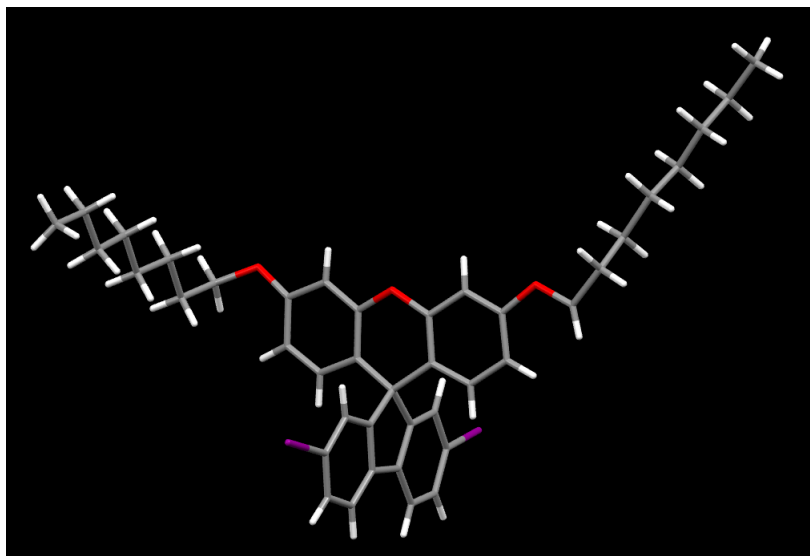
Anexo 48. Espectro de emisión del espirofluorenoxanteno-2,7-diamino-9,9'-diol



Anexo 49. Estructura del espirofluorenoxanteno-2,7-diyodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X



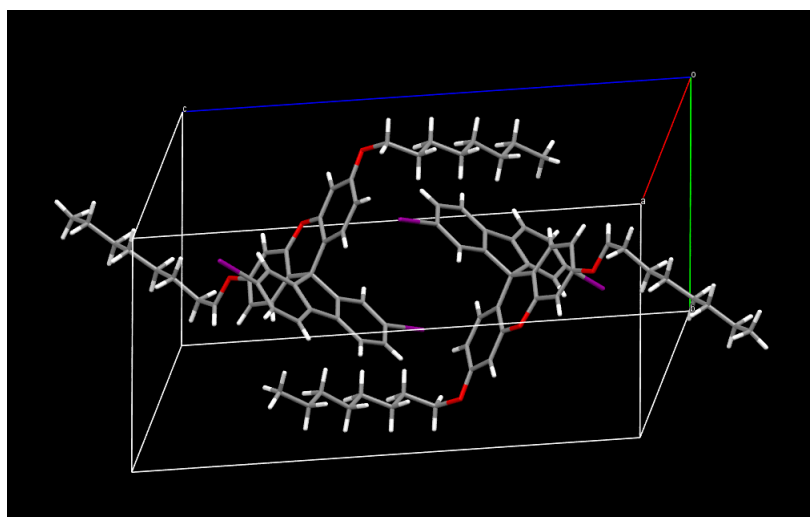
Anexo 50. Estructura del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X



Anexo 51. Constantes de celda del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X

18043001 trans			$P\bar{1}$
C:\Users\Rigaku\Desktop\DATOS PARA ...ructure 18043001\18043001_trans.ins			
<chem>C41H45I2O3</chem>			
a = 8.5630(6)	$\alpha = 81.820(9)^\circ$	Z = 2	9.21
b = 10.5981(7)	$\beta = 82.631(8)^\circ$	Z' = 1	
c = 21.9064(16)	$\gamma = 72.718(8)^\circ$	V = 1871.2(2)	

Anexo 52. Celda unidad del espirofluorenóxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X



Anexo 53. Empaquetamiento del espirofluorenoxanteno-2,7-diiodo-9,9'-octilo determinada por difracción de rayos X

