TESIS DE DOCTORADO

DISEÑO Y SÍNTESIS DE NUEVOS COMPUESTOS AROMÁTICOS DERIVADOS DEL PIRENO, DEL ANTRACENO Y DEL TRIFENILENO

Dulce María Rey Vieites

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2021

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

DECLARACIÓN DEL AUTOR/A DE LA TESIS

Dña. **Dulce María Rey Vieites**

Título de la tesis: **Diseño y síntesis de nuevos compuestos aromáticos derivados del pireno, del antraceno y del trifenileno**

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:

1) La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.
2) De ser el caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.
3) Confirmo que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.

En Santiago de Compostela, 8 de abril de 2021.

Fdo. Dulce María Rey Vieites

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR/TUTOR DE LA TESIS

Título de la tesis: **Diseño y síntesis de nuevos compuestos aromáticos derivados del pireno, del antraceno y del trifenileno**

D. **Diego Peña Gil**
En condición de: **Tutor y director**

Dña. **María Dolores Pérez Meirás**
En condición de: **Directora**

INFORMAN:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por Dña Dulce María Rey Vieites, bajo mi dirección/tutorización, y autorizo su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director/tutor de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

En Santiago de Compostela, 8 de abril de 2021.

Fdo. Diego Peña Gil

Fdo. María Dolores Pérez Meirás

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



What good is a newborn baby?
Benjamin Franklin (1783)

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



A David

A mis padres y a mi hermano

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

AGRADECIMIENTOS

A D. Diego Peña, director de este trabajo, por la oportunidad que me ha dado, por su dedicación, generosidad e infinita paciencia.
A Dña. Dolores Pérez, directora de este trabajo, por su apoyo y motivación.
A D. Enrique Guitián, por su ayuda y consejos.
A todos los compañeros de laboratorio, por su ayuda, sus consejos y todas las horas compartidas. En especial a Iago, por su tiempo, generosidad y humor.

A Ramón, Mencha y Manuel, por todos los espectros y la ayuda en los RMN.
A todo el personal del CiQUS, por el trato afable y la amabilidad mostrada.
A todos los compañeros del CIQUS, por estar siempre dispuestos a ayudar y a compartir equipos y reactivos.

A Dimas G. de Oteyza, Leo Gross y Szymon Godlewski, por hacer posible las diferentes colaboraciones entre equipos y que haya salido este trabajo tan guapo.

A David y a mi familia, por lo que significan.
A Sonia, Merce y Lucía, por estar siempre disponibles.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Abreviaturas y acrónimos

Å	Ángstrom
abs	Absorción
AFM	Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*)
APCI	Ionización química a presión atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization)*
AR	Alta resolución
atm	Atmósfera
$B_2(pin)_2$	Bis(pinacolato)diboro
br	*Broad*
Bu	Butilo
°C	Grados centígrados
ccf	Cromatografía en capa fina
cod	Ciclooctadieno
δ	Desplazamiento químico expresado en ppm
d	Doblete
dba	*trans*,*trans*-Dibencilidenacetona
DBU	1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno
dd	Doble doblete
ddd	Doble doblete de dobletes
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	*N*,*N*-Dimetilformamida
DOS	Densidad de estados (*Density Of States*)
dt	Doble triplete
E	Electrófilo
EM	Espectro de masas
em	Emisión
equiv.	Equivalente
Et	Etilo
eV	Electronvoltio
FET	Transistor de efecto campo (*Field-Effect Transistor*)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FVP	Pirólisis a alta temperatura en fase gaseosa (*Flash Vacuum Pyrolysis*)
GNR	Nanocintas de grafeno (*Graphene Nanoribbons*)
GC-MS	Cromatografía de gases/espectrometría de masas (*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*)
GPC	Cromatografía de permeación en gel (*Gel Permeation Chromatography)*
h	Hora
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisililazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
HPA	Hidrocarburo policíclico aromático
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (*High-Performance Liquid Chromatography*)
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución (*High Resolution Mass Spectrometry*)
Hz	Hercio
I	Intensidad
i	Iso
id.	Idem
IE	Impacto electrónico
IQ	Ionización química
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)
J	Constante de acoplamiento expresada en Hz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)
λ	Longitud de onda
M	Molar
m	Multiplete, meta (*m*)
MALDI	Ionización por desorción láser asistida por matriz (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*)
max	Máximo

Me	Metilo
MHz	Megahercio
min	Minuto
m/*z*	Relación masa/carga
NBS	*N*-Bromosuccinimida
n-BuLi	*n*-Butillitio
nm	Nanómetro
NMP	*N*-Metil-2-pirrolidona
Nu	Nucleófilo
o	orto
o-DCB	*o*-Diclorobenceno
OFET	Transistor de efecto campo orgánico (*Organic Field-Effect Transistor*)
OLED	Diodo emisor de luz orgánico (*Organic Ligth-Emitting Diode*)
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
ox	Oxidación
p	para
p. ej.	Por ejemplo
pA	Picoamperio
pag	Página
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
Py	Piridina
red	Reducción
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete, segundo
SPM	Microscopía de sonda de barrido (*Scanning Probe Microscopy*)
STM	Microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*)
STS	Espectroscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Spectroscopy*)
t	Triplete, tiempo o *tert* (*t*)
t.a.	Temperatura ambiente

TBA	*tert*-Butilamina
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TCB	1,2,4-Triclorobenceno
td	Triple doblete
Tf	Trifluorometanosulfonilo
Tf_2O	Anhídrido trifluorometanosulfónico (anhídrido tríflico)
THF	Tetrahidrofurano
TIPS	Triisopropilsililo
TMEDA	*N*,*N*,*N'*,*N'*-Tetrametiletilendiamina
TMS	Trimetilsililo
UHV	Ultra-alto vacío (*Ultra-High Vacuum*)
UV	Ultravioleta
V	Voltaje, voltio
Vis	Visible
vs	Versus

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Índice

Abreviaturas y acrónimos .....

Índice .....

1. INTRODUCCIÓN .....

1.1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos **3**

1.1.1. El grafeno 8

1.1.2. Síntesis de HPAs 14

1.1.2.1. Síntesis de HPAs mediante reacciones de cicloadición 16

1.1.2.1.1. Cicloadiciones tipo Diels-Alder 16

1.1.2.1.2. Cicloadiciones [2+2+2] 21

1.1.2.2. Síntesis de HPAs mediante secuencias de acoplamiento y ciclodeshidrogenación 26

1.1.2.2.1. Acoplamiento cruzado 26

1.1.2.2.2. Acoplamiento mediante activación C-H 27

1.2. Química sobre superficie **29**

1.2.1. Microscopía de efecto túnel 30

1.2.2. Microscopía de fuerza atómica 35

1.2.3. Química orgánica sobre superficie 38

1.2.3.1. Acoplamientos de tipo Ullmann 40

1.2.3.2. Acoplamiento de tipo Glaser 43

1.2.3.3. Acoplamiento de tipo Sonogashira 45

1.2.3.4. Ciclaciones de alquinos 47

1.2.3.5. Ciclodeshidrogenaciones (CDH) 48

2. OBJETIVOS ***51***

2.1. Objetivo general **53**

2.2. Objetivos específicos **53**

2.2.1. Diseño y síntesis de derivados del pireno 53

2.2.2. Diseño y síntesis de derivados del antraceno 54

2.2.3. Diseño y síntesis de derivados del trifenileno 54

3. TRABAJO REALIZADO ***55***

3.1. Síntesis de derivados del pireno **58**

3.1.1. Antecedentes ... 58
3.1.2. Síntesis del 2-vinilpireno ... 60
3.1.3. Generación y reactividad del 1,2-dideshidropireno ... 64
3.1.3.1. Síntesis y reactividad de los precursores del 1,2-dideshidropireno ... 64
3.1.3.2. Generación del 1,2-dideshidropireno y participación en cicloadiciones [4+2] ... 68
3.1.3.3. Participación del 1,2-dideshidropireno en cicloadiciones [2+2+2] ... 70
3.1.4. Síntesis del 1-bromo-2-etinilpireno y estudio de su reactividad sobre superficie ... 73
3.1.4.1. Síntesis del 1-bromo-2-etinilpireno ... 74
3.1.4.2. Reactividad del 1-bromo-2-etinilpireno sobre superficie ... 74

3.2. Síntesis de derivados del antraceno ... 79

3.2.1. Antecedentes ... 79
3.2.2. Acoplamiento intramolecular entre alquinos terminales mediante manipulación atómica ... 80
3.2.2.1. Síntesis del dímero de 1,8-dietinilantraceno ... 82
3.2.2.2. Estudio del dímero de antraceno sobre superficie ... 83
3.2.3. Síntesis de precursores de HPAs de capa abierta ... 87

3.3. Síntesis de derivados del trifenileno ... 97

3.3.1. Antecedentes ... 97
3.3.2. Síntesis del precursor de [4]trianguleno ... 98
3.3.3. Síntesis de un precursor de un grafeno nanoporoso ... 107
3.3.4. Síntesis de un precursor de coranuleno extendido ... 114

4. RESUMEN Y CONCLUSIONES ... 119

5. PARTE EXPERIMENTAL ... 123

5.1. Procedimientos generales ... 125

5.2. Síntesis de los precursores de arino ... 127

5.2.1. Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenileno (**212**) ... 127
5.2.2. Preparación del trifluorometanesulfonato de 10-(trimetilsilil) fenantren-9-ilo (**219**) ... 128

5.3. Síntesis de los compuestos derivados del pireno ... 129

5.3.1. Preparación de 4,4,5,5-tetrametil-2-(piren-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (**97**) ... 129
5.3.2. Preparación de piren-2-ol (**98**) ... 130
5.3.3. Preparación del trifluorometanesulfonato de piren-2-ilo (**99**) ... 131
5.3.4. Preparación del 2-vinilpireno (**94**) ... 132
5.3.5. Preparación del 1-bromopiren-2-ol (**107**) ... 134

5.3.6. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1-(trimetilsilil)piren-2-ilo (**105**) 135
5.3.7. Preparación del 2-bromopireno-1-ol (**110**) 136
5.3.8. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)piren-1-ilo (**106**) 137
5.3.9. Preparación del 7,10-dihidro-7,10-epoxibenzo[*p,q,r*]tetrafeno (**112**) 138
5.3.10. Preparación del 7,8,9,10-tetrafenilbenzo[*p,q,r*]tetrafeno (**115**) 139
5.3.11. Preparación del 7,12-dihidro-7,12-[1,2]naftobenceno[2,1,8-*q,r,a*]tetraceno (**117**) 141
5.3.12. Preparación del 9-bencil-9H-pireno[1,2-*d*][1,2,3]triazol (**118**) y del 7-bencil-7H-fenaleno[1,9-*fg*]indazol (**119**) 142
5.3.13. Preparación del trinafto[2,1,8-*c*1,*d*1,*a*:2',1',8'-*i,j,k*:2'',1'',8''-*s,t,u*]trinaftileno (**121**) y del trinaftho[2,1,8-*c*1,*d*1,*a*:2',1',8'-*i,j,k*:8'',1'',2''-*w,x,y*]trinaftileno (**122**) 143
5.3.14. Preparación del benzo[*pqr*]tetrafeno-7,8,9,10-tetracarboxilato de tetrametilo (**123**) 144
5.3.15. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1-bromopiren-2-ilo (**127**) 145
5.3.16. Preparación del ((1-bromopiren-2-il)ethinil)trimetilsilano (**128**) 146
5.3.17. Preparación del 1-bromo-2-etinilpireno (**96**) 147

5.4. Síntesis de los compuestos derivados del antraceno 148

5.4.1. Preparación del 1,8-bis((trimetilsilil)etinil)antraceno (**140**) 148
5.4.2. Preparación del 1,8-dietinilantraceno (**141**) 149
5.4.3. Preparación del ((8-etinilantraceno-1-il)etinil)triisopropilsilano (**142**) 150
5.4.4. Preparación del 1,4-bis(8-((triisopropilsilil)etinil)antracen-1-il)buta-1,3-diino (**143**) 151
5.4.5. Preparación del 1,4-bis(8-etinilantraceno-1-il)buta-1,3-diino (**135**) 152
5.4.6. Preparación del 1,4-bis(8-etinilantraceno-1-il)buta-1,3-diino (**156**) 153
5.4.7. Preparación del 9-(2,6-dimetilfenil)antraceno (**137**) 154
5.4.8. Preparación del 9,10-bis(2,6-dimetilfenil)antraceno (**148**) 155
5.4.9. Preparación del trifluorometanosulfonato de antracen-9-ilo (**167**) 156
5.4.10. Preparación de la 2,7-dinitroantraceno-9,10-diona (**171**) 157
5.4.11. Preparación de la 2,7-diaminoantraceno-9,10-diona (**172**) 158
5.4.12. Preparación de la 2,7-dibromoantraceno-9,10-diona (**173**) 159
5.4.13. Preparación de la 3,6-dibromoantracen-9(10H)-ona (**174**) 160
5.4.14. Preparación del 2,7-dibromo-10-(2,6-dimetilfenil)antraceno (**152**) 161

5.5. Síntesis de los compuestos derivados del trifenileno 162

5.5.1. Preparación del 2-bromo-6-metilfenol (**181**) 162
5.5.2. Preparación del trifluorometanesulfonato de 2-metil-6-(trimetilsilil)fenilo (**182**) 163
5.5.3. Preparación del 5-metil-1,4-dihidro-1,4-epoxinafthaleno (**188**) 164

5.5.4. Preparación del 8-metilnaftalen-1-ol (183) y del 5-metilnaftalen-1-ol (**190**) 165
5.5.5. Preparación del 2-bromo-8-metilnaftalen-1-ol (**184**)..... 166
5.5.6. Preparación del trimetil(8-metil-1-((trimetilsilil)oxi)nafthalen-2-il)silano (**192**) 167
5.5.7. Preparación del trifluorometanosulfonato 8-metil-2-(trimetilsilil)nafthalen-1-ilo (**185**)..... 168
5.5.8. Preparación del 4,10,16-trimetilbenzo[*c*]nafto[2,1-p]criseno (**175**) y del 1,12,18-trimetilnafto[1,2-*s*]piceno (**193**) 169
5.5.9. Preparación del 1,5,9-trimetiltrifenileno (**200**) y del 1,5,12-trimetiltrifenileno (**201**)..... 170
5.5.10. Preparación de la 3,6-dibromofenantreno-9,10-diona (**209**)..... 171
5.5.11. Preparación de la 6,9-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (**211**)..... 172
5.5.12. Preparación del trifluorometanosulfonato 3,6-dibromo-9,14-difenil-12-(trimetilsilil)benzo[*f*]tetrafen-11-ilo (**213**) 173
5.5.13. Preparación del 2,11,14,23,26,35-hexabromo-5,8,17,20,29,32-hexafeniltetrabenzo[*a*,*c*,*q*,*s*]benzo[5,6]tetrafeno [9,10-*j*]heptafeno (**177**)..... 174
5.5.14. Preparación de la 7,9-difenil-8*H*-ciclopenta[*a*]acenaftilen-8-ona (**218**)..... 175
5.5.15. Preparación del 7,16-difenilacenafto[1,2-*b*]trifenileno (**178**) 176

***ANEXO*.....**



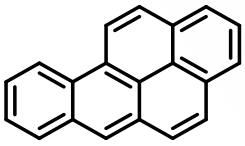
1. INTRODUCCIÓN

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1.1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos

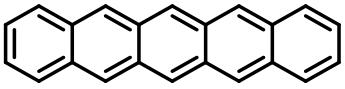
Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituyen una amplia familia de compuestos orgánicos formados por la fusión de dos o más anillos bencénicos.[1] Los HPAs son prácticamente omnipresentes en nuestro planeta, ya que se forman por la combustión parcial de carbón, madera y otras materias orgánicas. Además, también están presentes en la materia interestelar, siendo las moléculas más abundantes detectadas en el espacio.[1a,1b] Históricamente, los HPAs se han considerado contaminantes ambientales muy comunes[2] e incluso se han descrito las propiedades carcinogénicas de algunos de ellos como el benzo[*a*]pireno (Figura 1). Por otro lado, existe un enorme interés en el uso de los HPAs como materiales moleculares debido a sus interesantes propiedades optoelectrónicas. De hecho, HPAs como el pentaceno (Figura 1) son empleados en la fabricación de dispositivos electrónicos como los transistores orgánicos de efecto campo (*Organic Field-Effect Transistors*, OFETs), los diodos orgánicos emisores de luz (*Organic Light-Emitting Diodes*, OLEDs) o las células orgánicas fotovoltaicas (*Organic Photovoltaics*, OPVs). El desarrollo de nuevos protocolos para la síntesis de forma precisa de HPAs supone uno de los retos más importantes en el campo de los materiales moleculares. Recientemente, el interés por este tipo de compuestos ha crecido de forma significativa debido a su similitud estructural con el grafeno.[3]

a) Carcinogénico:



Benzo[*a*]pireno

b) Semiconductor:



Pentaceno

Figura 1. Ejemplos de un HPA con actividad carcinogénica (a) y un semiconductor (b).

[1] a) R. G. Harvey *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Wiley-VCH, **1998**. b) D. Hudgins, C. W. Bauschlinder, L. J. Allamandola *Astrophys J.* **2005**, *632*, 316. c) J. C. Fetzer, J. D. Winefordner *Large (C>=24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*: *Chemistry and Analysis.* Wiley-Interscience, **2000**. d) E. Clar *Polycyclic Hydrocarbons*. Vol. I/II. Academic Press, **1964**. e) H. Hopf *Classics in Hydrocarbon Chemistry*. Wiley-VCH, **2000**.
[2] A. Lunch *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. Imperial College Press, **2005**.
[3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov *Science* **2004**, *306*, 666.

Debido a la gran diversidad estructural de los HPAs, se han propuesto diferentes clasificaciones para este tipo de compuestos. Una de ellas se establece en función del tipo de fusión que presentan sus anillos bencénicos. Cuando todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la estructura, el HPA se denomina *cata*-fusionado. Moléculas como el tetraceno o el piceno son algunos ejemplos clásicos de este tipo de compuestos (Figura 2). Por el contrario, los HPAs *peri*-fusionados se definen como aquellos que poseen átomos de carbono compartidos por tres anillos bencénicos fusionados, es decir, no todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la molécula. El pireno o el perileno constituyen ejemplos significativos de HPAs *peri*-fusionados (Figura 2).

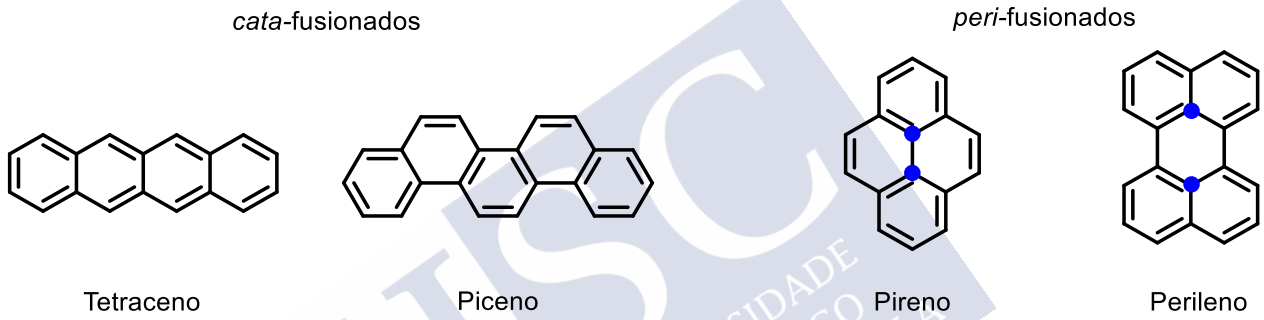


Figura 2. Ejemplos de HPAs *cata* y *peri*-fusionados (marcados con un punto azul, los carbonos *peri*).

En los años 70, Erich Clar introdujo unas reglas cualitativas que relacionaban de forma sencilla la estabilidad de los HPAs con su estructura, concretamente, en función del número máximo de *sextetes de Robinson* que se podían identificar en una molécula.[4] Un sextete, representado por un círculo, es un sistema formado por tres dobles enlaces conjugados contenidos en un anillo de seis miembros.[5] En 1972, Clar formuló la regla que lleva su nombre, según la cual la estructura resonante más significativa de un HPA es aquella que se puede representar con el mayor número posible de sextetes. Por ejemplo, en el caso del fenantreno (Figura 3), la forma resonante **B** (con dos sextetes) es más importante que la **A** (que presenta un único sextete). Esta regla permite además predecir la reactividad de los HPAs, en el caso del fenantreno marcada por la del doble enlace en el anillo central, como se puede reconocer en la estructura **B**.

[4] a) E. Clar *The aromatic sextet*. Wiley, London, **1972**. b) R. Rieger, K. Müllen *J. Phys. Org. Chem*. **2010**, *23*, 315.
[5] J. W. Armit, R. J. Robinson *Chem. Soc. Trans*. **1925**, *127*, 1604.



Figura 3. Estructuras resonantes del fenantreno y representación de sus sextetes.

En este sentido, a mayor número de sextetes, mayor es la estabilidad del HPA. En la figura 4 se muestran tres isómeros estructurales constituidos por cuatro anillos bencénicos *cata*-fusionados con diferente geometría. Así, el trifenileno (tres sextetes) es más estable que el benzo[*a*]antraceno (dos sextetes), que a su vez es más estable que el tetraceno (un sextete). Asimismo, esta regla se puede correlacionar con la diferencia energética entre el orbital HOMO y el LUMO (*gap*), de tal forma que estructuras con un gran número de sextetes presentan *gaps* relativamente grandes. En el caso de la figura 4, el trifenileno presenta el mayor *gap* mientras el tetraceno el menor.

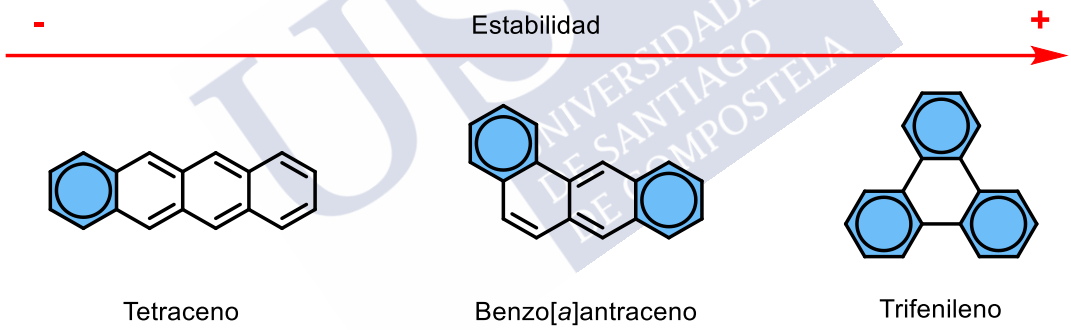


Figura 4. Relación entre el número de sextetes y la estabilidad relativa entre tres HPAs formados por cuatro anillos bencénicos *cata*-fusionados.

Otro aspecto relevante en la clasificación de HPAs está relacionado con la estructura de la periferia del núcleo aromático. En función de la geometría del hidrocarburo se definen periferias *zig-zag* o *regiones L* como aquellas obtenidas de la fusión de los anillos bencénicos de forma lineal (Figura 5). Por el contrario, se definen periferias *armchair* como aquellas que contienen zonas cóncavas delimitadas por tres anillos bencénicos con fusión angular. En este tipo de periferias *armchair* se definen las denominadas *regiones K* como aquellos dobles enlaces C=C aislados, no pertenecientes a un sextete de Clar. Además, por su geometría, si la concavidad está formada por 3 anillos bencénicos consecutivos se denomina región *bahía*, si está formada por 4 anillos consecutivos se denomina *ensenada* (*cove*) y si posee 5 anillos fusionados consecutivos, se denomina *fiordo*. En el caso de presentarse dos bahías consecutivas, esta región se denomina *golfo*. Esta variedad de estructuras periféricas, más concretamente las regiones ensenada y fiordo, provoca que los HPAs se conviertan en estructuras no planares debido al importante impedimento estérico. La distinción estructural de los HPAs es importante porque tanto las propiedades físicas como las químicas están directamente relacionadas con su estructura y geometría.

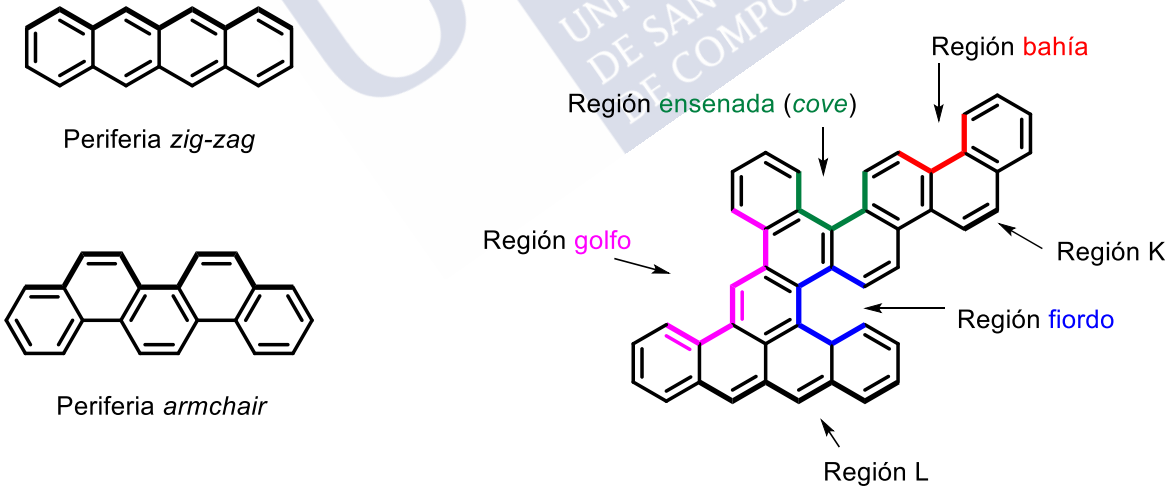


Figura 5. Periferias y regiones moleculares de los HPAs.

Los **acenos** forman una de las familias de HPAs donde se aprecia más claramente la regla de Clar. Este tipo de HPAs están formados por anillos bencénicos *cata*-fusionados de manera lineal. Debido a la disposición geométrica de sus anillos formando una única y larga periferia en *zig-zag*, sólo se pueden representar con un sextete en su estructura, independientemente de su tamaño. Por tanto, a medida que aumenta el número de anillos fusionados de forma lineal en esta serie de compuestos, disminuye el carácter aromático de estas moléculas y se incrementa el carácter diénico de los dobles enlaces. En consecuencia, los acenos superiores al pentaceno poseen energías relativamente altas de los orbitales HOMO, convirtiéndose en moléculas inestables en condiciones ambientales (Figura 6).[6]

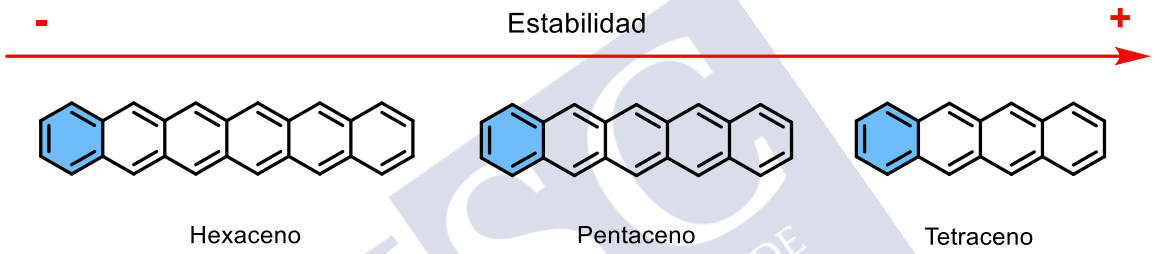
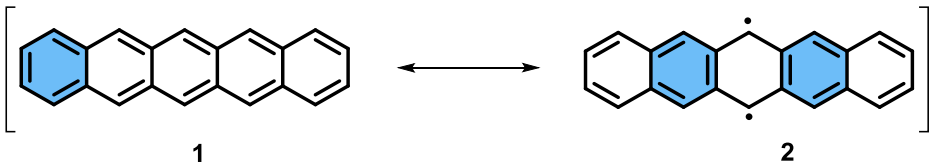


Figura 6. Relación entre el número de anillos fusionados de forma lineal y la estabilidad relativa de los acenos.

Esta inestabilidad se puede comprobar en el pentaceno: disuelto en condiciones ambientales el pentaceno reacciona con oxígeno en un proceso relativamente rápido, siendo su tiempo de vida media en disolución de 7.5 min.[7] De hecho, en los acenos superiores la estructura resonante de capa abierta como el dirradical **2** es relativamente importante (Esquema 1). Esta estructura resonante de capa abierta con dos sextetes de Clar explica la inestabilidad de este compuesto en disolución y la formación de productos de oxidación o dimerización.[8]



Esquema 1. Estructuras resonantes del pentaceno.

[6] a) S. S. Zade, M. Bendikov *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 4012. b) H. F. Bettinger *Pure Appl. Chem* **2010**, *82*, 905.
[7] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, *130*, 16274.

En los últimos años el descubrimiento y estudio del grafeno, cuya estructura está directamente relacionada con los HPAs, ha motivado el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de estos compuestos, así como la utilización de nuevas técnicas y procedimientos para su preparación y caracterización. Estos aspectos se tratarán con más detalle en los siguientes apartados.

1.1.1. El grafeno

El grafeno es una monocapa de grafito, es decir un material bidimensional formado por un conjunto de átomos de carbono con hibridación sp^2 dispuestos en una estructura de hexágonos fusionados en dos dimensiones (Figura 7).[9] En los últimos años este material ha despertado un enorme interés debido a un conjunto de propiedades extraordinarias: elasticidad, dureza, transparencia, resistencia y conductividad térmica y eléctrica, entre otras.[10] La concesión del Premio Nobel de Física en 2010 a sus descubridores Novoselov y Geim demuestra el enorme interés científico que ha generado este material. En el trabajo original del año 2004, se describe la obtención del grafeno mediante exfoliación micromecánica del grafito empleando cinta adhesiva.[9a] Desde entonces se han desarrollado distintos métodos para producir grafeno, como la grafitización a vacío de carburo de silicio,[11] la reducción de óxido de grafito,[12] la apertura de nanotubos de carbono,[13] la sonicación de grafito en un disolvente adecuado[14] o los métodos de deposición química de vapor (CVD).[15]

[8] R. Dorel, A. M. Echavarren *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *1*, 14.
[9] a) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov *Science* **2004**, *306*, 666. b) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov *Nature* **2005**, *438*, 197. c) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth *Nature* **2007**, *446*, 60. d) J.C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582. e) V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1178.
[10] a) C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone *Science* **2008**, *321*, 385. b) K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, S.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong *Nature* **2009**, *457*, 706.
[11] C. Berger, Z. Shong, X. Li, X Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer *Science* **2006**, *312*, 1191.
[12] a) D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff *Nature* **2007**, *448*, 457. b) Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, G. Shi *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856.
[13] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour *Nature* **2009**, *458*, 872.
[14] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai *Science* **2008**, *319*, 1229.
[15] X. Chen, L. Zhang, S. Chen *Synth. Met*. **2015**, *210*, 95.

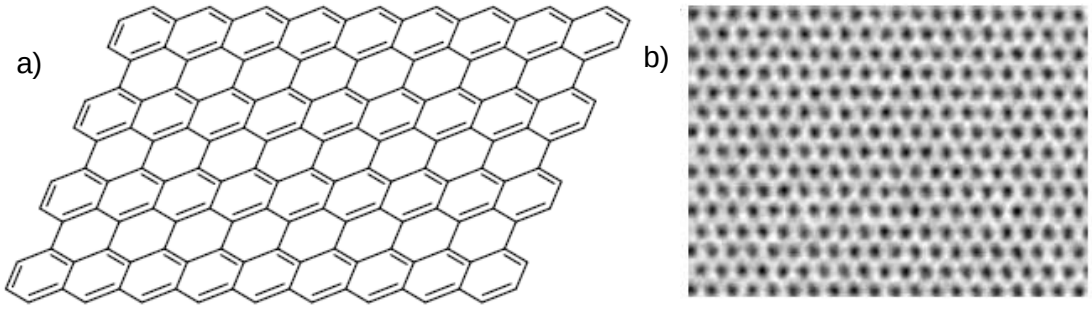


Figura 7. (a) Estructura molecular del grafeno. (b) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) del grafeno. [9e]

La mayoría de los métodos de preparación de grafeno descritos hasta el momento consisten en aproximaciones *top-down* (o descendentes), como la exfoliación del grafito citada anteriormente, que no permiten el control del tamaño ni de la forma del grafeno a escala molecular, un aspecto que resulta decisivo para poder modular las propiedades del mismo.[16] Por ello, en las dos últimas décadas, los químicos sintéticos se han esforzado en desarrollar aproximaciones *bottom-up* (o ascendentes), basados en la fusión de anillos bencénicos. Con ello se logra controlar el tamaño y la forma del material generado, obteniendo grafenos de tamaño nanométrico, denominados *nanografenos*. Müllen y colaboradores han propuesto una clasificación de los diferentes grafenos en función de su tamaño (Figura 8).[17] Según estos autores, la palabra *nanografeno* haría referencia a fragmentos de grafeno con un tamaño comprendido entre 1-100 nm. Dentro de este grupo se encuentran las *moléculas grafénicas* con un tamaño entre 1-5 nm, donde se encontrarían la mayor parte de los HPAs descritos. Cuando la red hexagonal de carbonos sp^2 excede los 100 nm, estos autores proponen emplear el término *grafeno* propiamente dicho.

[16] J. Zhang, L. Sun, K. Jia, X. Liu, T. Cheng, H. Peng, L. Lin, Z. Liu *ACS Nano* **2020**, *14*, 10796.
[17] L. Chen, Y. Hernández, X. Feng, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed*. **2012**, *51*, 7640.

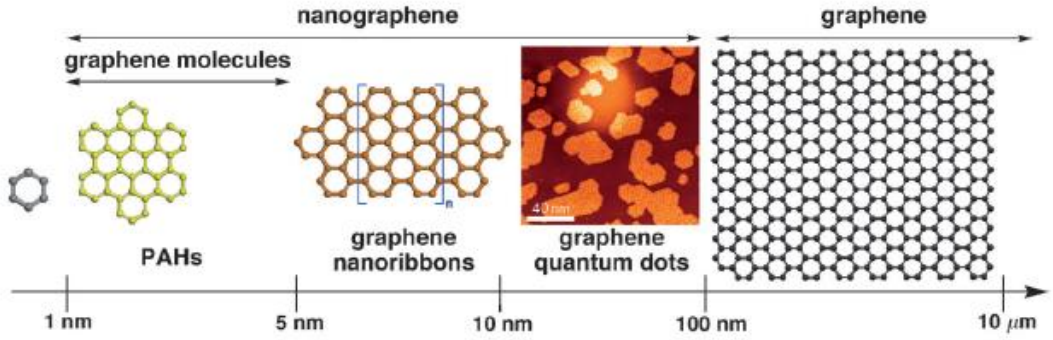


Figura 8. Clasificación propuesta de derivados de grafeno en función del tamaño.[17]

El grupo de Müllen ha trabajado ampliamente en la síntesis de estos nanografenos, obteniendo resultados excelentes.[18] A modo de ejemplo, se puede destacar la preparación de los nanografenos **3** y **4** (Figura 9). Concretamente este último, formado por 91 anillos bencénicos *peri*-fusionados y 222 átomos de carbono, es el HPA más grande sintetizado en disolución que se ha descrito hasta la fecha. Estos dos nanografenos, **3**[18a] y **4**[18b], fueron obtenidos mediante ciclodeshidrogenación de los precursores polifenílicos correspondientes.

[18] a) C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424. b) J. Wu, Z. Tomovic, V. Enkelmann, K. Müllen *J. Org. Chem*. **2004**, *69*, 5179. c) X.-Y. Wang, J. I. Urgel, G. B. Barin, K. Eimre, M. Di Giovannantonio, A. Milani, M. Tommasini, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, X. Feng, R. Fasel, K. Müllen, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 9104. d) K. Xu, J. I. Urgel, K. Eimre, M. Di Giovannantonio, A. Keerthi, H. Komber, S. Wang, A Narita, R. Berger, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, J. Liu, K. Müllen, R. Fasel, X. Feng *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7726. e) H. Hou, X.-J. Zhao, C. Tang, Y.-Y. Ju, Z.-Y. Deng, X.-R Wang, L.-B. Feng, D.-H. Lin, X. Hou, A. Narita, K. Müllen, Y.-Z. Tan *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3976.

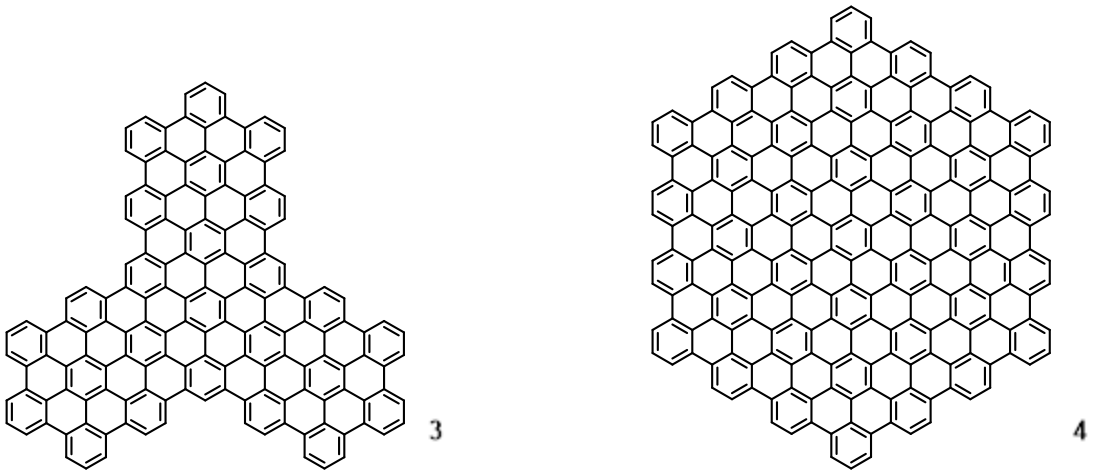


Figura 9. Ejemplos de nanografenos *peri*-fusionados sintetizados por el grupo de Müllen. [18a, 18b]

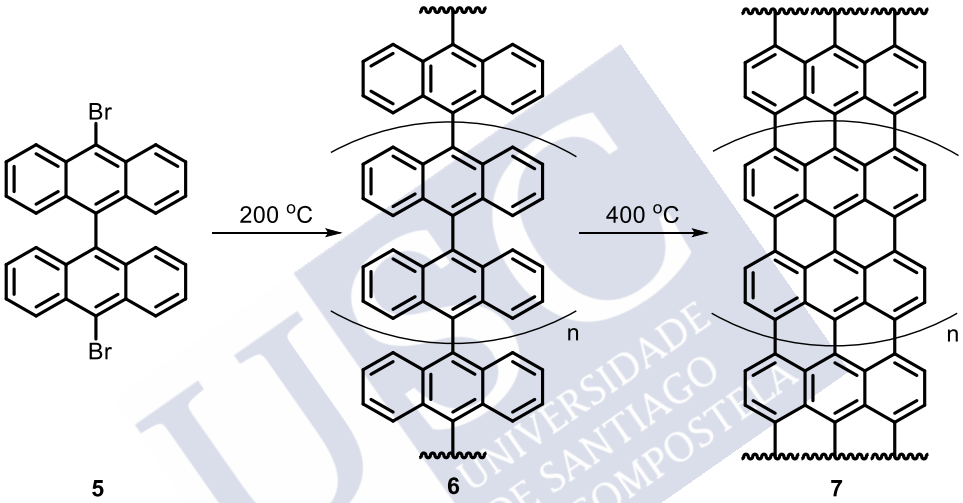
En este contexto destacan las nanocintas de grafeno (*Graphene NanoRibbons* o GNRs), las cuales se definen como tiras de grafeno de tamaño nanométrico. A diferencia del grafeno, el cual muestra un comportamiento metálico (conductor o sin *gap* electrónico), las nanocintas de grafeno presentan en general carácter semiconductor[19] lo que les confiere un especial interés para su aplicación en electrónica molecular y en la fabricación de dispositivos como los FETs.[20] Por regla general, el gap electrónico del GNR disminuye al aumentar la anchura de la cinta, aproximándose al carácter metálico del grafeno. En cuanto a las propiedades magnéticas, éstas tienen una mayor dependencia de la periferia del sistema, siendo la periferia *zig-zag* aquella en la que existe una mayor tendencia a mostrar estados de spin localizados en los bordes.[21]

Las aproximaciones ascendentes (*bottom-up*), que son precisamente las metodologías utilizadas en este trabajo de tesis, han sido estudiadas extensamente durante las dos últimas décadas para la preparación de nanografenos y cintas de grafeno.[22] Dentro de este tipo de aproximación se distinguen básicamente dos grupos: la síntesis mediante química en disolución y la síntesis asistida por superficie. Mediante ambos métodos es

[19] a) X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo H. Dai *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 206803. b) X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai *Science* **2008**, *319*, 1229.
[20] a) P. B. Bennett, Z. Pedramrazi, A. Madani, Y.-C. Chen, D. G. de Oteyza, C. Chen, R. R. Fischer, M. F. Crommie, J. Bokor *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *103*, 253114. b) T. Preis, C. Kick, A. Lex, D. Weiss, J. Eroms, A. Narita, Y. Hu, K. Müllen, K. Watanabe, T. Taniguchi *Appl. Phys. Lett.* **2019**, *114*, 173101.
[21] a) D. A. Areshkin, D. Gunlycke, C. T. White, *Nano Lett.* **2006**, *7*, 204. b) M. Pan, E. C. Girao, X. Jia, S. Bhaviripudi, Q. Li, J. Kong, V. Meunier, M. S. Dresselhaus *Nano Lett.* **2012,** *12*, 1928. c) Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie *Nature* **2006**, *444*, 347.
[22] a) J. Wu, W. Pisula K. Müllen *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718. b) J. Tour *Chem. Mater.* **2014**, *26* 163. c) H. C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A. R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N. M. S. Hidayah, U. Hashim *RSC Adv*. **2017**, *7*, 15644.

posible sintetizar derivados del grafeno de tamaño nanométrico modulando tanto la estructura como la anchura con el fin de obtener estructuras de alta calidad.

Un trabajo pionero relativo a la construcción de GNRs sobre superficie con periferia tipo *armchair* es el descrito por Müllen y colaboradores en el año 2010.[23] A partir del bisantraceno dibromado **5** depositado sobre una superficie de Au(111) obtuvieron las nanocintas **7** mediante un proceso térmico de polimerización de tipo Ullmann y posterior policiclodeshidrogenación del polímero **6** (Esquema 2). Estas GNRs **7** fueron caracterizadas sobre superficie mediante microscopía de efecto túnel (STM) (Figura 10).



Esquema 2. Obtención de nanocintas de grafeno **7**.[23]

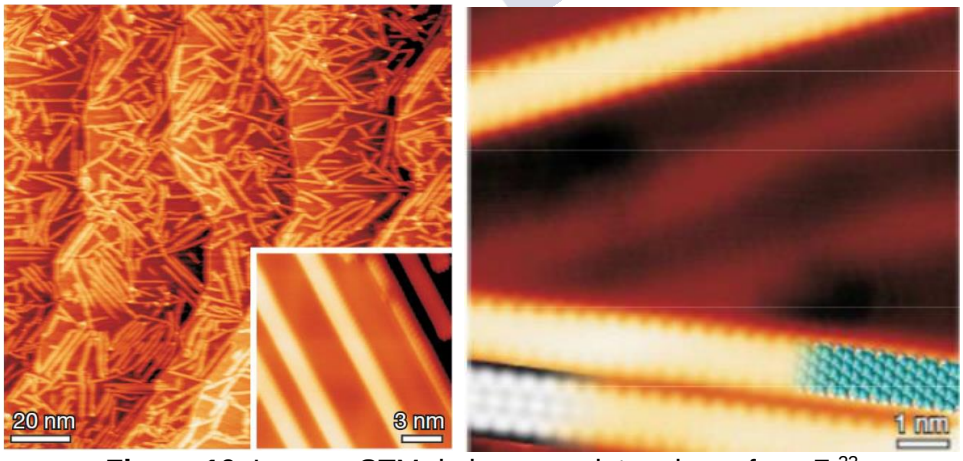


Figura 10. Imagen STM de las nanocintas de grafeno **7**.[23]

[23] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel *Nature* **2010**, *466*, 470.

Una alternativa interesante para la construcción de GNRs consiste en el crecimiento de las nanocintas a partir de HPAs en el interior de nanotubos de carbono (CNTs).[24] En el año 2012, el grupo de Shinohara obtuvo de esta forma GNRs a partir de coroneno y dicoronileno (Figura 11). Una vez encapsuladas estas moléculas precursoras dentro de los CNTs, se indujo su polimerización mediante calentamiento.[24a]

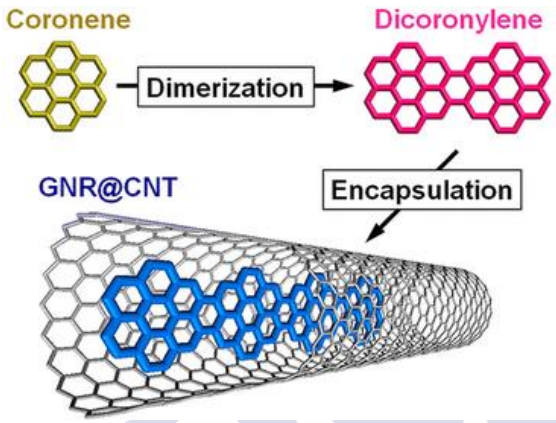


Figura 11. Obtención de GNRs dentro de CNTs.[24a]

[24] a) M. Fujihara, Y. Miyata, R. Kitaura, Y. Nishimura, C. Camacho, S. Irle, Y. Iizuni, T. Okazaki, H. Shinohara *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15141. b) Y. Jiang, H. Li, Y. Li, H. Yu, K. M. Liew, Y. He, X. Liu *ACS Nano* **2011**, *5*, 2126. C) H. E. Lim, Y. Miyata, M. Fujihara, S. Okada, Z. Liu, Arifin, K. Sato, H. Omachi, R. Kitaura, S. Irle, K. Suenaga, H. Shinohara *ACS Nano* **2015**, *9*, 5034.

1.1.2. Síntesis de HPAs

La síntesis química de HPAs comienza a desarrollarse a principios del siglo XX con los trabajos pioneros de Scholl[25] y Clar,[26] evolucionando constantemente desde entonces hacia la obtención de sistemas policíclicos de mayor complejidad y con una gran variedad de sustituyentes.[27] De forma general, la síntesis de HPAs se puede realizar mediante dos tipos de estrategias sintéticas.[28] La primera, la estrategia de *grafenización* en dos etapas, consiste en la síntesis de un precursor de HPA seguida de una ciclodeshidrogenación del precursor generando un sistema con nuevos anillos fusionados (Figura 12a). La segunda estrategia consiste en la expansión π de un núcleo aromático preformado, fusionando nuevos anillos bencénicos (Figura 12b).

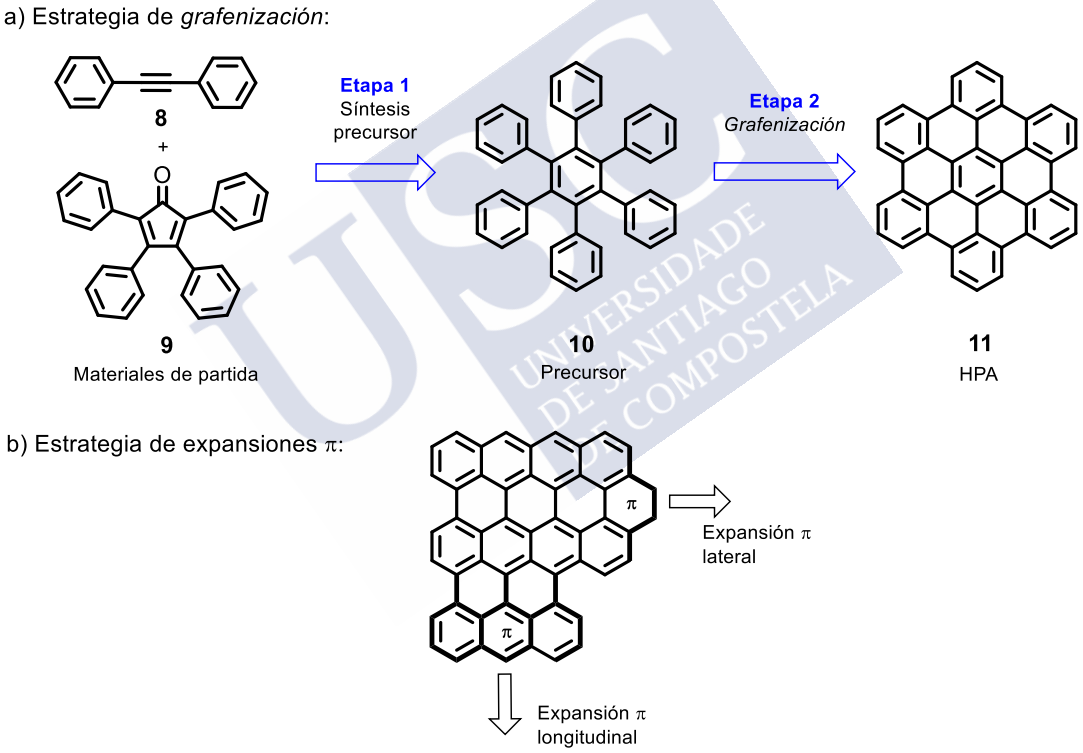


Figura 12. Estrategias de síntesis de HPAs nanométricos. a) Estrategia sintética de *grafenización* de un precursor. b) Estrategia sintética consistente en la expansión-π de un núcleo aromático.[28]

[25] a) R. Scholl, C. Seer *Liebigs Ann. Chem.* **1912**, *394*, 111. b) R. Scholl, C. Seer *Chem. Ber.* **1922**, *55*, 330. c) R. Scholl, C. Seer, R. Weitzenböck *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2202.
[26] a) E. Clar, J. F. Stephen *Tetrahedron* **1965**, *21*, 467. b) E. Clar, W. Schmidt *Tetrahedron* **1979**, *35*, 2673. c) E. Clar, D. G. Stewart *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667.
[27] a) L. T. Scott, J. S. Siegel *Tetrahedron* **2001**, *57*, Special Issue: *Novel Aromatic Compounds*. b) N. Martin, G. Bodwell *Acc. Chem. Res*. **2019**, *52*, Special issue: *Advanced Molecular Nanocarbons.*
[28] a) K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami *Nature* **2015**, *6*, 6251. b) X.-Y. Wang, X. Yao, K. Müllen *Sci. China Chem*. **2019**, *62*, 1099.

En la estrategia de *grafenización*, se parte de compuestos aromáticos sencillos que se someten a distintas reacciones de cicloadición o de acoplamiento para obtener una molécula soluble denominada precursor de HPA y que contiene todos los átomos de carbono de la molécula final. Posteriormente, este precursor soluble se somete a una serie de ciclodeshidrogenaciones para obtener el HPA final, proceso que puede tener lugar en diferentes condiciones como la pirólisis a alta temperatura en fase gaseosa (*flash vacuum pyrolysis,* FVP), la fotociclación oxidativa o la reacción de Scholl. En el ejemplo de la figura 12a, el difenilacetileno (**8**) reacciona con la tetrafenilciclopentadienona (**9**) mediante una reacción de Diels-Alder seguida de una extrusión quelotrópica de CO para obtener el hexafenilbenceno (**10**). A continuación, se somete el precursor **10** a una reacción de Scholl en presencia de oxidantes que permiten la ciclodeshidrogenación y la obtención, finalmente, del hexabenzocoroneno (**11**).

En cuanto a la estrategia de síntesis via expansión π (Figura 12b), se trata de utilizar la reactividad específica de las diferentes regiones de un HPA (regiones bahía, regiones K, regiones L, etc.) para controlar su crecimiento con el fin de obtener un nuevo HPA más extendido.

El desarrollo de estrategias sintéticas para la obtención de HPAs es un campo científico muy activo hoy en día. Su desarrollo tiene una doble importancia. Por un lado, el estudio de las características estructurales y electrónicas de los HPAs sirve como modelo para predecir el comportamiento de las nanocintas de grafeno. Por otro lado, el propio HPA puede servir como precursor molecular cuya posterior polimerización produce GNRs hechos a medida. La síntesis controlada de los nanografenos supone un reto importante en la química actual debido en gran medida a su baja solubilidad y a su tamaño nanométrico. A continuación, se comentan algunas de las reacciones más relevantes para la preparación de HPAs y nanografenos.

1.1.2.1. Síntesis de HPAs mediante reacciones de cicloadición

Las reacciones de cicloadición constituyen una herramienta sintética versátil en la preparación de estructuras policíclicas aromáticas. A continuación, se comentan ejemplos significativos de dos reacciones de cicloadición especialmente útiles para la preparación de HPAs: las cicloadiciones [4+2] tipo Diels-Alder y las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por metales de transición.

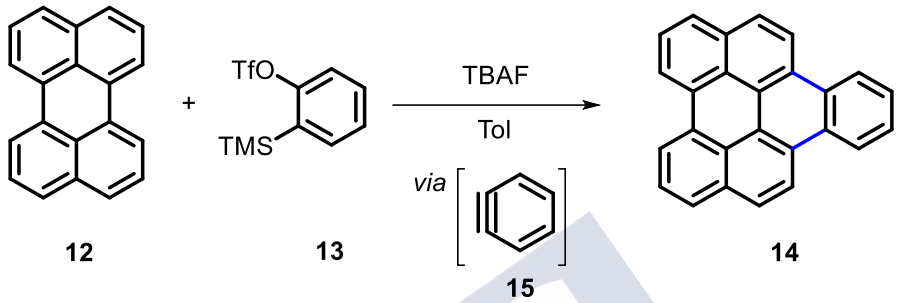
1.1.2.1.1. Cicloadiciones tipo Diels-Alder

La reacción de Diels-Alder es una cicloadición [4+2] entre un dieno conjugado y un compuesto insaturado, conocido habitualmente como dienófilo. Esta reacción conlleva la formación de dos nuevos enlaces carbono-carbono, produciéndose un incremento importante de la complejidad estructural en una única etapa sintética. Representa una de las estrategias más populares para la construcción de anillos de seis miembros. Como se describe en la figura 12a, las cicloadiciones de Diels-Alder entre alquinos y dienonas se emplean a menudo en la preparación de precursores de HPAs solubles, que posteriormente se someten a reacciones de ciclodeshidrogenación para obtener HPAs extendidos.

Otras reacciones de Diels-Alder reseñables son aquellas en las que participan los arinos como dienófilos de cara a la obtención de HPAs estructuralmente interesantes. Debido a su elevada reactividad, los arinos (p. ej. el bencino **15**) han sido ampliamente empleados en la síntesis de sistemas policíclicos aromáticos complejos[29] y constituyen una herramienta sintética importante en la construcción de HPAs complejos.[30]

[29] a) D. Pérez, D. Peña, E. Guitián *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981. b) D. Rodríguez-Lojo, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián *Chem. Commun*. **2013**, *49*, 6274. c) H. Takikawa, A. Nishii, T. Sakai, K. Suzuki *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 8030.
[30] a) D. Peña Bottom-up *Approaches to Nanographenes through Organic Synthesis, en Ideas in Chemistry and Molecular Sciences: Advances in Synthetic Chemistry*. Ed. B. Pignataro, Wiley-VCH, **2010**. b) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen *Chem. Rev*. **2007**, 107, 718. c) I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.

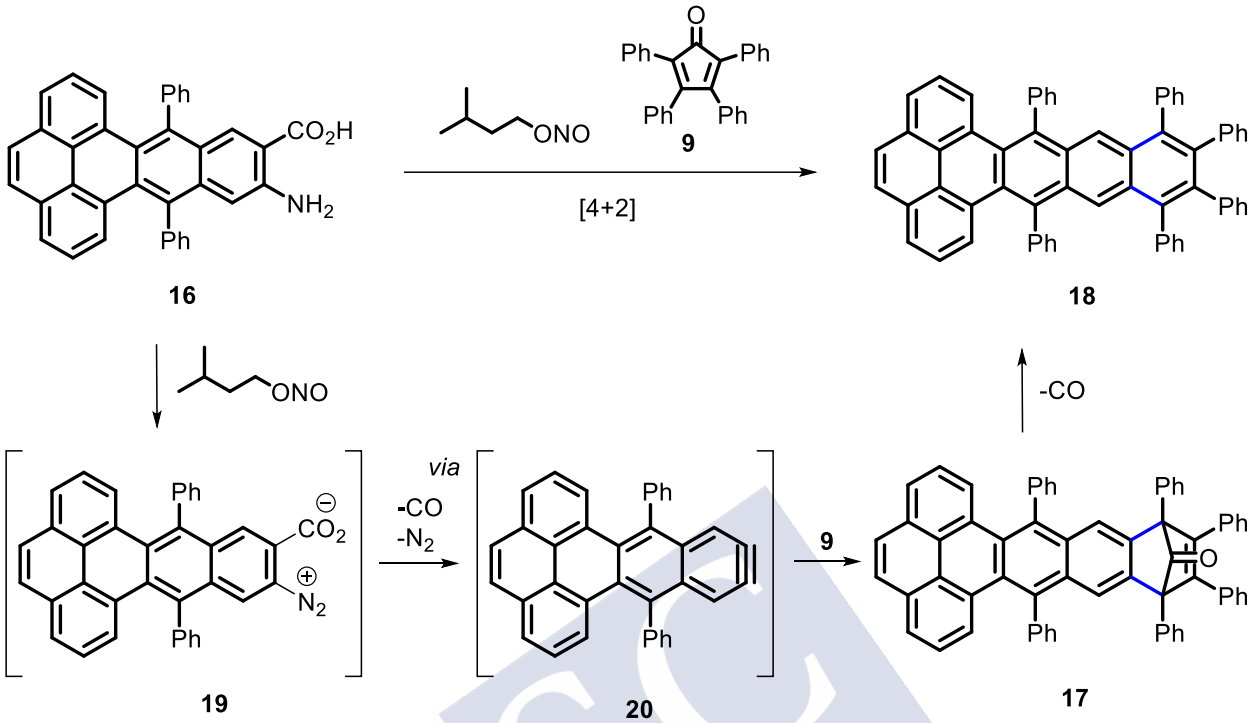
Por ejemplo, Scott y colaboradores utilizaron este tipo de cicloadiciones [4+2] para la obtención del naftoperileno **14** (Esquema 3), por reacción del perileno (**12**) con el bencino **15**, habiendo sido éste generado *in situ* por descomposición inducida por ion fluoruro del triflato **13**. [31] Este procedimiento es un ejemplo de preparación de HPAs por expansión-π (Figura 12b).



Esquema 3. Preparación del naftoperileno **14** mediante reacción de cicloadición Diels-Alder.[31]

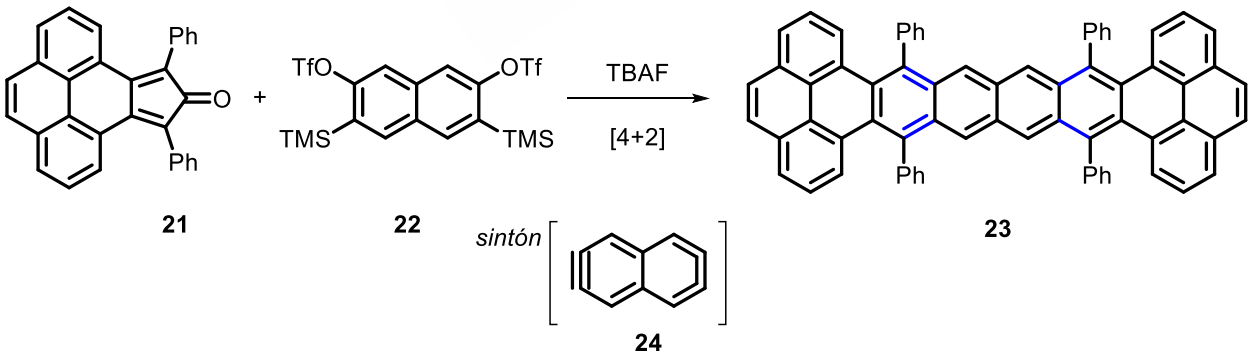
En el año 1990, en otro ejemplo del uso de reacciones de Diels-Alder empleando arinos, Pascal y colaboradores describieron la formación del tetraceno.[32] En un trabajo más reciente Wudl y colaboradores describieron la formación del pentaceno **18** mediante un procedimiento similar. Se trató de una reacción de cicloadición [4+2] entre el arino estéricamente impedido **20** y la tetrafenilciclopentadienona (**9**). El tratamiento del precursor **16** con nitrito de isoamilo genera el carboxilato de arenodiazonio **19**, que se descompone con pérdida de dióxido de carbono y nitrógeno formando el arino **20** *in situ*. La cicloadición [4+2] da lugar al aducto **17**, que evoluciona mediante una extrusión de CO para dar lugar al pentaceno sustituido **18** (Esquema 4).[33]

[31] E. H. Fort, L. T. Scott *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051.
[32] a) N. Smyth, D. V. Engen, R. A. Pascal Jr. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937. b) R. S. Walters, C. M. Krami, N. Byrne, D. M. Ho, Q. Qin, F. J. Coughlin, S. Benhard, R. A. Pascal Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16435.
[33] a) Q. Zhang, Y. Divayana, J. Xiao, Z. Wang, E. R. T. Tiekink, H. M. Doung, H. Zhang, F. Boey, X. W. Sun, F. Wudl *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7422. b) J. Xiao, Y. Divayana, Q. Zhang, H. M. Doung, H. Zhang, F. Boey, X. W. Sun, F. Wudl, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8167.



Esquema 4. Formación de **18** mediante cicloadición de arinos seguido de extrusión de CO.

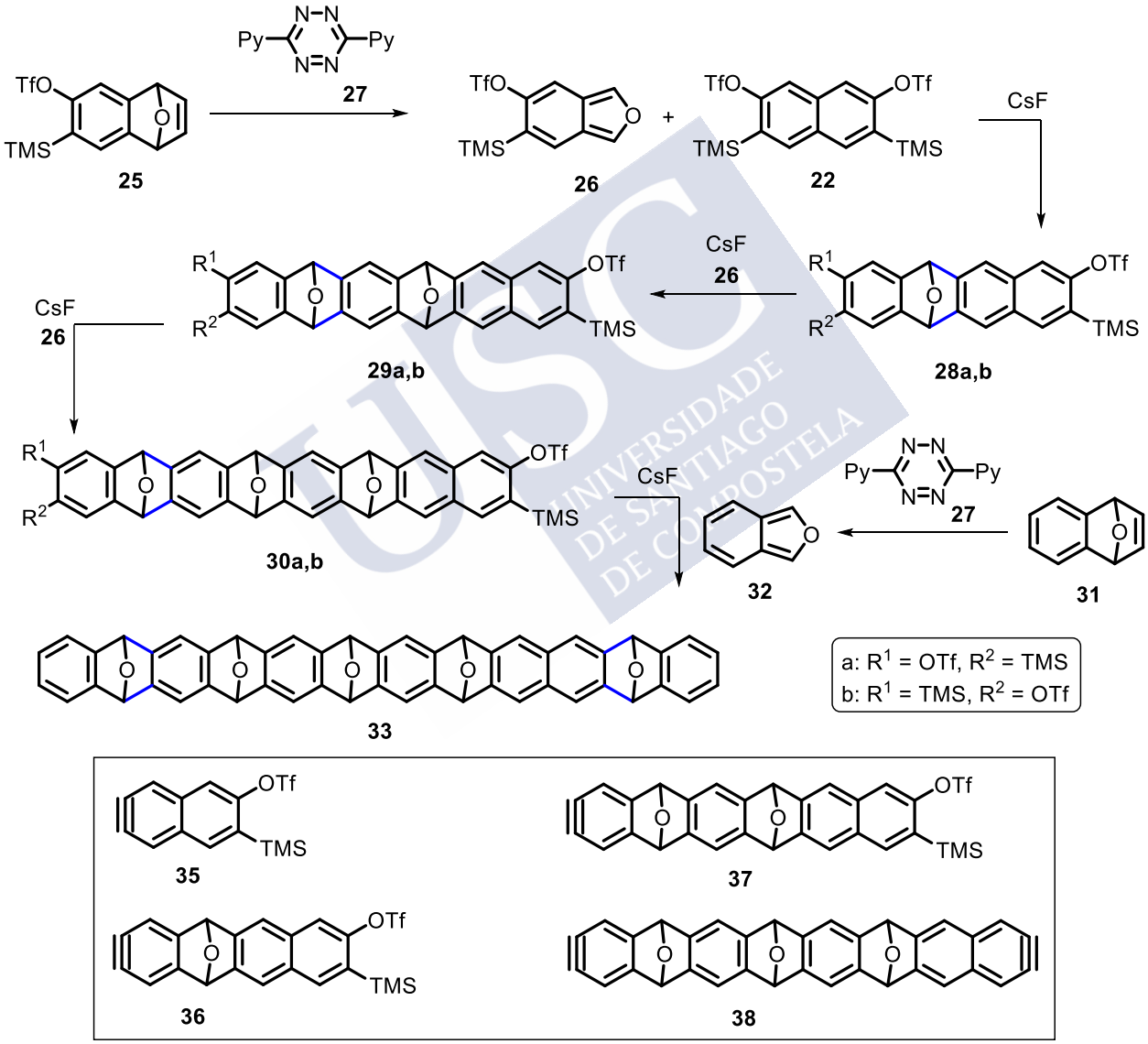
Con la idea de generar acenos estables, solubles y más largos, en 2015, nuestro grupo de investigación consiguió preparar el derivado del octaceno **23** (Esquema 5).[34] Para ello se siguió un método en *one-pot* similar al descrito en el esquema 3, mediante la reacción del bistriflato **22** con la ciclopentadienona **21**. Por medio del empleo formal del sintón bisarino **24** se consiguió acceder al tetrabenzooctaceno **23** con un rendimiento del 18%.



Esquema 5. Formación del tetrabenzooctaceno **23**.

[34] D. Rodríguez-Lojo, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5418.

Explorando otras vías de cara a la preparación de acenos,[35] nuestro grupo ha descrito recientemente la síntesis de un epoxiaceno **33**, precursor del dodecaceno (**34**), empleando una secuencia de reacciones de Diels-Alder y retro-Diels-Alder, resumida en el esquema 6. En esta serie de reacciones, los compuestos **22**, **28** y **29**, generaron de forma selectiva los monoarinos **35**, **36** y **37** respectivamente, mediante el control de la estequiometría del CsF. Finalmente, los bistriflatos **30** se transformaron en *one-pot* en el epoxiaceno **33**, formalmente a través del sintón bisarino **38**.



Esquema 6. Formación del epoxiaceno **33**.

[35] a) J. Krüger, F**.** García, F. Eisenhut, D. Skidin, J. M. Alonso, E. Guitián, D. Pérez, G. Cuniberti, F. Moresco, D. Peña *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945. b) F. Eisenhut, T. Kühne, F. García, S. Fernández, E. Guitián, D. Pérez, G. Trinquier, G. Cuniberti, C. Joachim, D. Peña, F. Moresco *ACS Nano* **2020**, *14*, 1011.

En colaboración con la Prof. Moresco (TU Dresden), el compuesto **33** se depositó sobre una superficie de Au(111) y se sometió a reducción por calentamiento en condiciones de ultra-alto vacío. La formación del dodecaceno **34** se confirmó mediante caracterización por STM utilizando una punta funcionalizada de CO (Figura 13) y es hasta el momento el mayor aceno sintetizado.[35b]

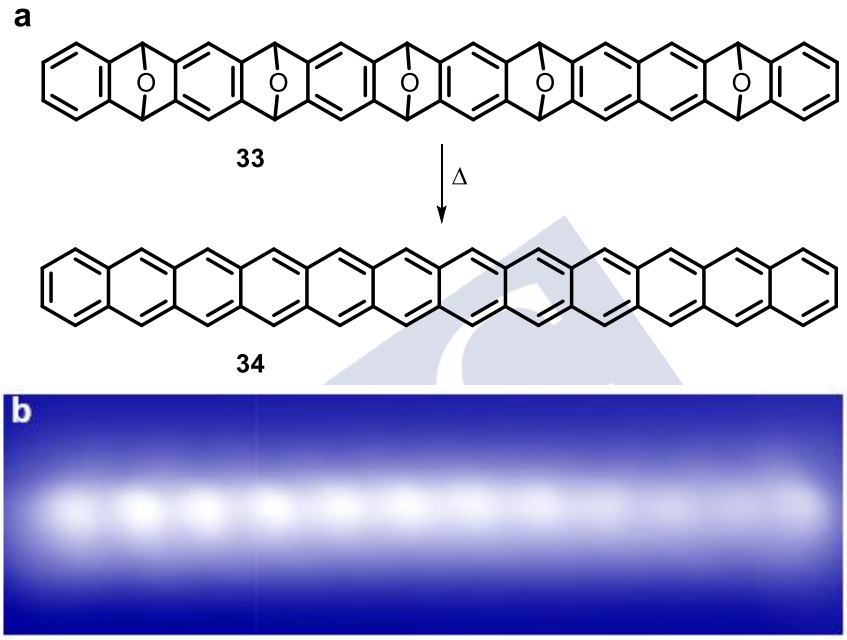
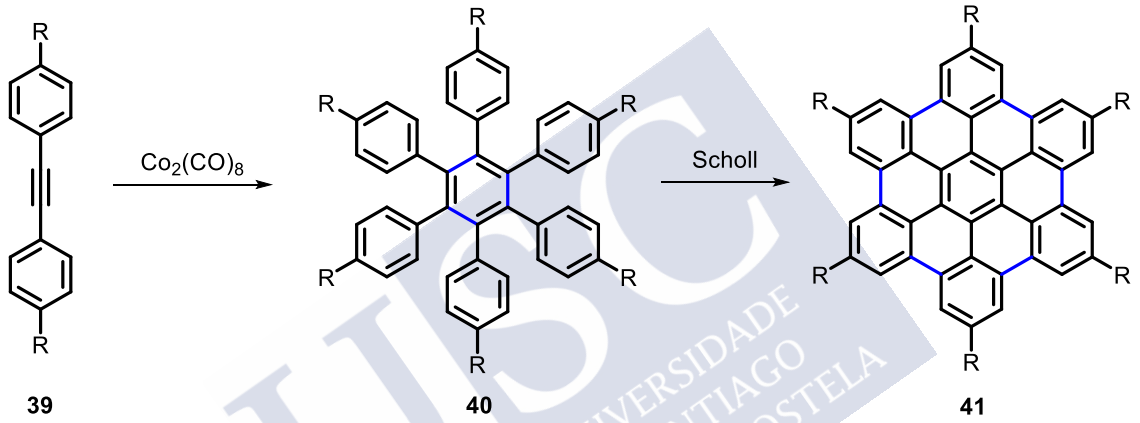


Figura 13. a) Esquema de reacción sobre superficie para la obtención de dodecaceno (**34**). b) Imagen STM del dodecaceno con punta funcionalizada de CO.[35b]

1.1.2.1.2. Cicloadiciones [2+2+2]

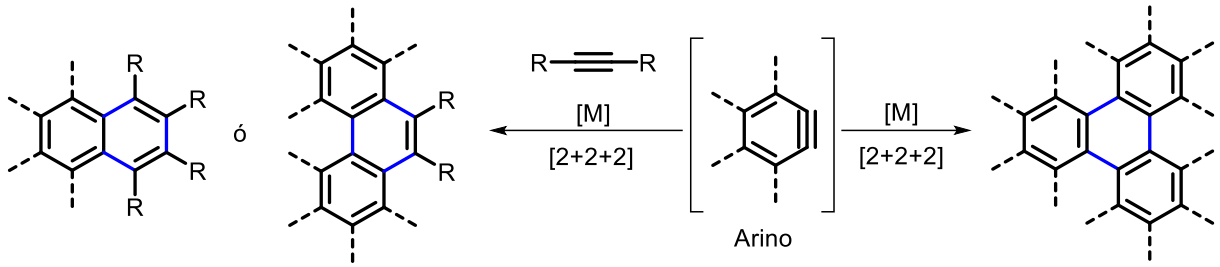
Uno de los ejemplos más significativos del empleo de reacciones de cicloadición en la síntesis de HPAs es la ciclotrimerización de alquinos catalizada por metales de transición. La versatilidad de esta transformación y el fácil acceso a diversos difenilacetilenos mediante reacciones de acoplamiento cruzado ofrece múltiples posibilidades en la síntesis de HPAs. En el esquema 7 se muestra la metodología general de obtención de hexabenzocoronenos mediante ciclotrimerización de difenilacetilenos de tipo **39** catalizada por complejos de cobalto, seguida de una ciclodeshidrogenación.[36]



Esquema 7. Obtención del hexabenzocoroneno **41** a través de una ciclotrimerización de **39** seguida por la ciclodeshidrogenación de **40**.

Por otro lado, las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por complejos de paladio fueron introducidas por nuestro grupo de investigación en 1998, siendo los primeros ejemplos descritos de participación de los arinos en reacciones catalizadas por metales de transición.[37] Se trata de otra herramienta sintética extremadamente útil que permite acceder a moléculas grafénicas de forma rápida y sencilla. En el esquema 8 se muestran de forma general la reacción de ciclotrimerización de arinos, junto con la cocicloadición [2+2+2] con alquinos.

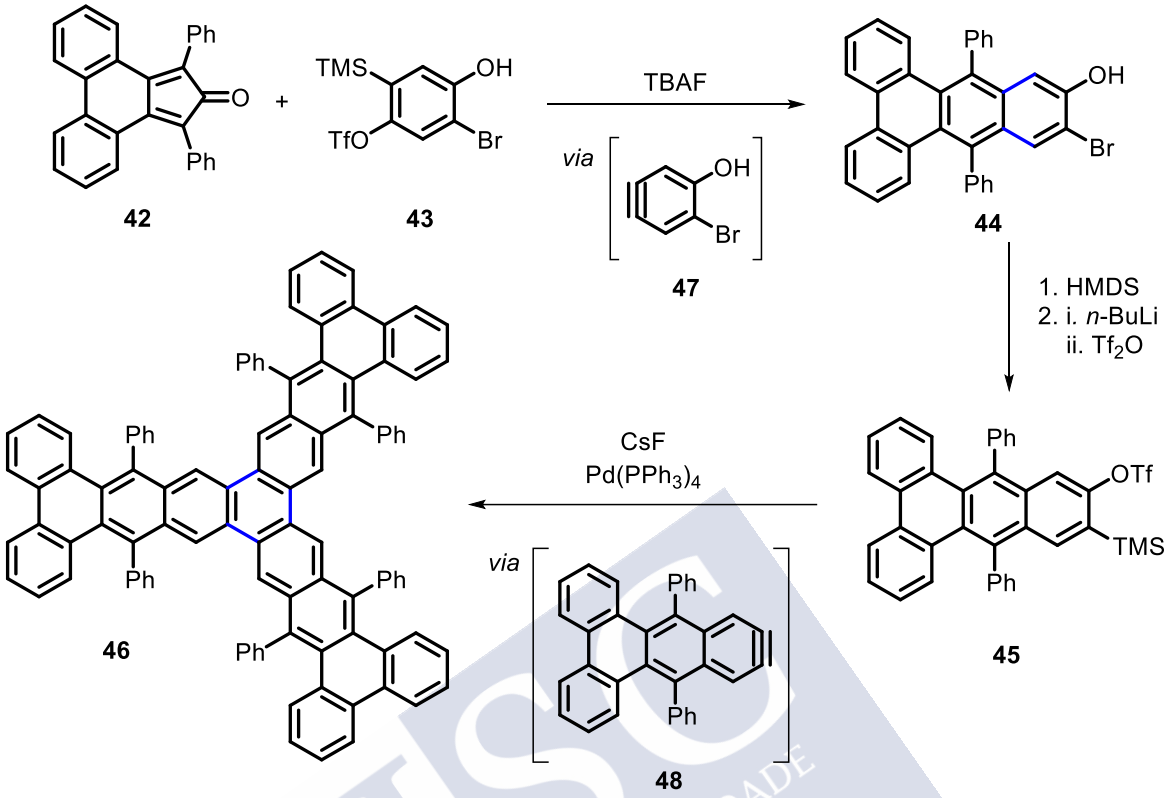
[36] P. Herwig, C. W. Kayser, K. Müllen, H. W. Spiess *Adv. Mater.***1996**, *8*, 510.
[37] D. Peña, S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo *Angew. Chem. Int. Ed*. **1998**, *37*, 2659.



Esquema 8. Cicloadiciones [2+2+2] de arinos catalizadas por complejos de metales de transición.

Empleando esta metodología, en nuestro grupo de investigación se ha preparado por ejemplo el cloverfeno **46**, un poliareno formado por 16 anillos bencénicos *cata*-fusionados y 102 átomos de carbono sp^2 (Esquema 9).[38] Para su preparación se trató el triflato **43**, precursor del arino monocíclico **47**, con TBAF en presencia de la ciclopentadienona **42**, lo que condujo a la formación del compuesto **44** mediante una reacción de cicloadición [4+2] seguida de una extrusión quelotrópica de CO. El tratamiento secuencial de **44** con HMDS, *n*-BuLi y Tf_2O dio lugar al triflato **45** con un rendimiento del 71%. La generación del arino policíclico **48** por tratamiento del triflato **45** con CsF, en presencia de cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_4$, dio lugar al trímero **46** con un 22% de rendimiento, mediante la reacción de cicloadición [2+2+2] del arino **48**.

[38] J. M. Alonso, A. E. Díaz-Álvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

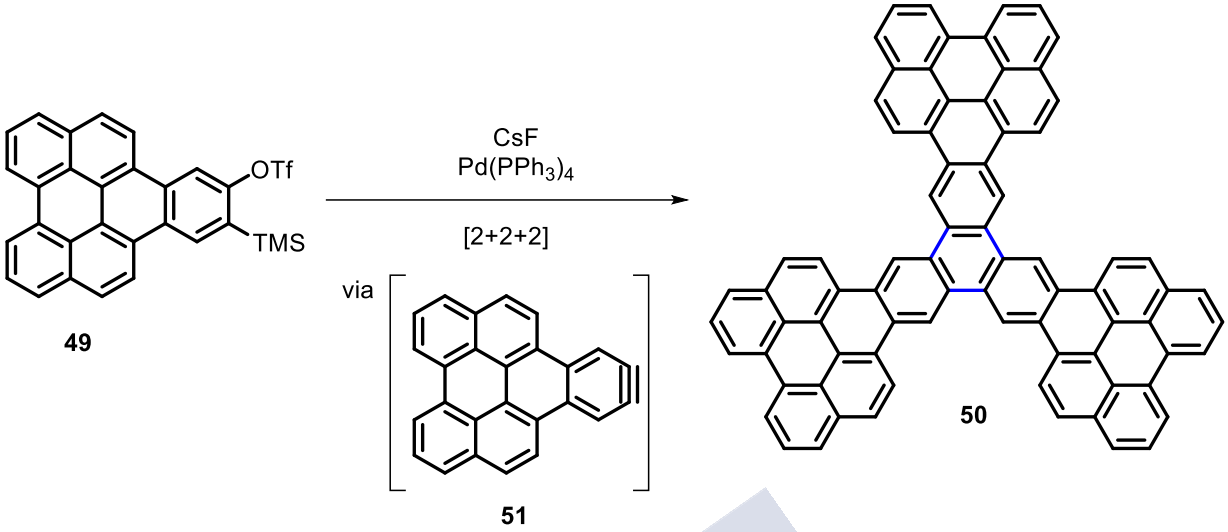


Esquema 9. Obtención del cloverfeno **46** mediante cicloadición [2+2+2] del arino policíclico **48**.

Debido a la semejanza de la estructura del compuesto **46** con la forma de un trébol, se propuso para este tipo de compuestos el nombre trivial de *cloverfeno*. Por analogía con la nomenclatura empleada para otras familias de HPAs como los helicenos o los estarfenos, el núcleo aromático de este compuesto sería [16]cloverfeno.

Otro ejemplo de cicloadición [2+2+2] catalizada por complejos de metales de transición es la síntesis del nanografeno **50**, con 78 átomos de carbono distribuidos en 22 anillos bencénicos fusionados. La generación del arino policíclico **51** por tratamiento del triflato **49** con CsF, en presencia de cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_4$, dio lugar al trímero **50** con un 46% de rendimiento (Esquema 10).[39]

[39] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.



Esquema 10. Obtención del nanografeno **50** a partir del triflato **49**.

El compuesto **50** es altamente insoluble, imposibilitando su caracterización mediante espectroscopía de RMN. Sin embargo, gracias a una colaboración entre nuestro grupo de investigación con IBM Research Zúrich, fue posible su caracterización por microscopía de fuerza atómica (AFM) con una punta de sonda funcionalizada con CO. Para ello, el compuesto **50** fue sublimado por calentamiento rápido y depositado sobre una superficie formada por islas de bicapas de NaCl crecidas sobre Cu(111) (NaCl-(2ML)/Cu(111)). Las medidas de AFM se efectuaron a 5 K en condiciones de ultra-alto vacío, consiguiéndose imágenes de la estructura del nanografeno **50** con resolución atómica (Figura 14).

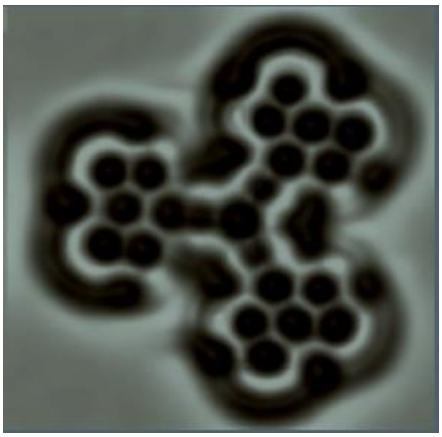
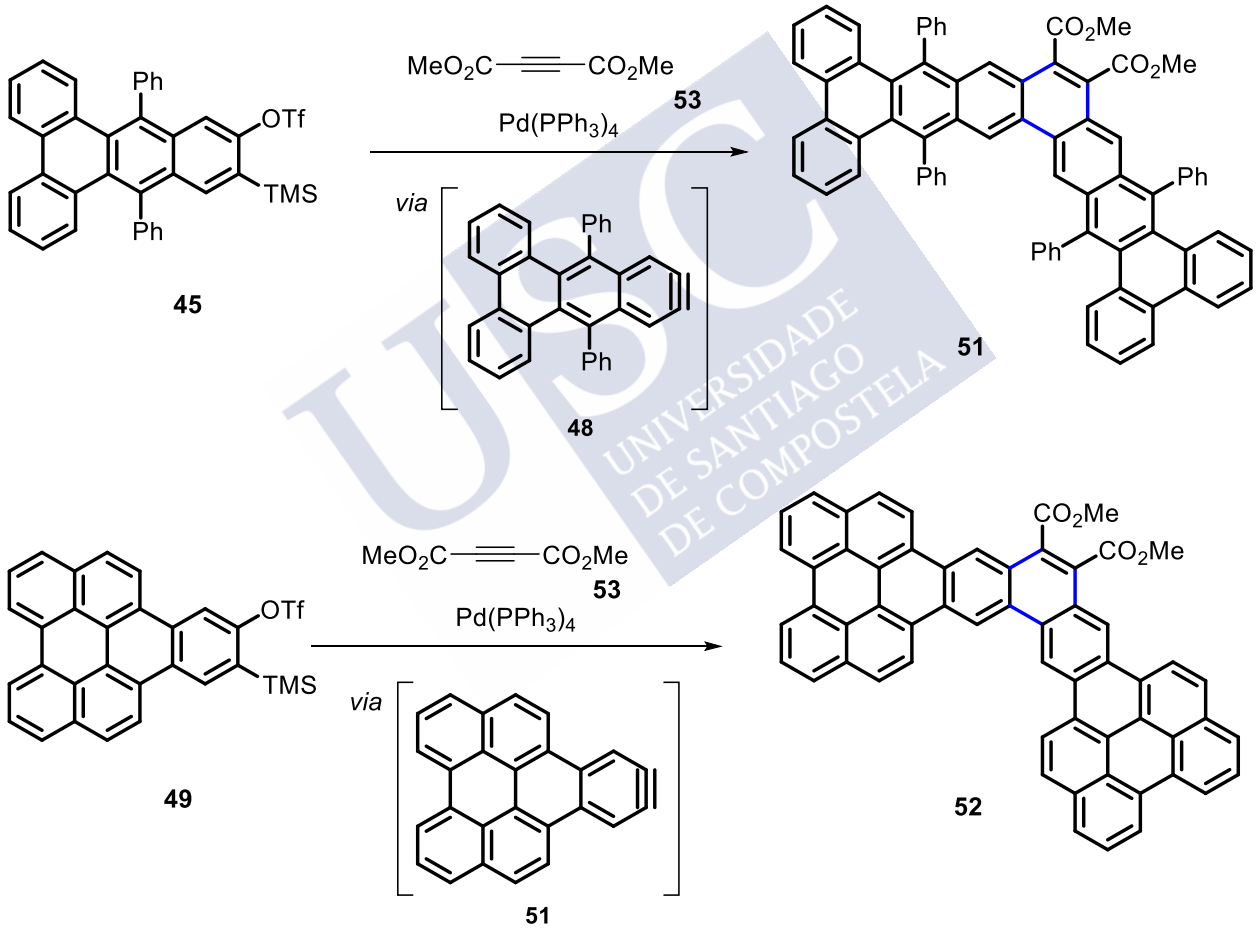


Figura 14. Imagen de NC-AFM del nanografeno **50** sobre NaCl-(2ML)/Cu(111) empleando una punta de sonda funcionalizada con CO.[39]

Además de las reacciones de ciclotrimerización de arinos, también han sido desarrolladas en nuestro grupo de investigación las cociclotrimerizaciones entre arinos y alquinos,[40] mediante las cuales es posible obtener derivados funcionalizados.[41] Por ejemplo, la reacción del arino **48,** generado a partir del triflato **45**, con un alquino pobre en electrones como el acetilendicarboxilato de dimetilo (**53**, DMAD) en presencia de paladio, permitió el aislamiento del compuesto **51** con un 59% de rendimiento (Esquema 11). Este producto es resultado de la cicloadición [2+2+2] entre dos moléculas de arino y una de alquino. Otro ejemplo similar permitió aislar el compuesto **52** a partir del triflato **49** con un 66% de rendimiento.[38,42]



Esquema 11. Obtención de los HPAs **51** y **52** mediante cocicloadición [2+2+2] de los arinos policíclicos **45** y **49**.

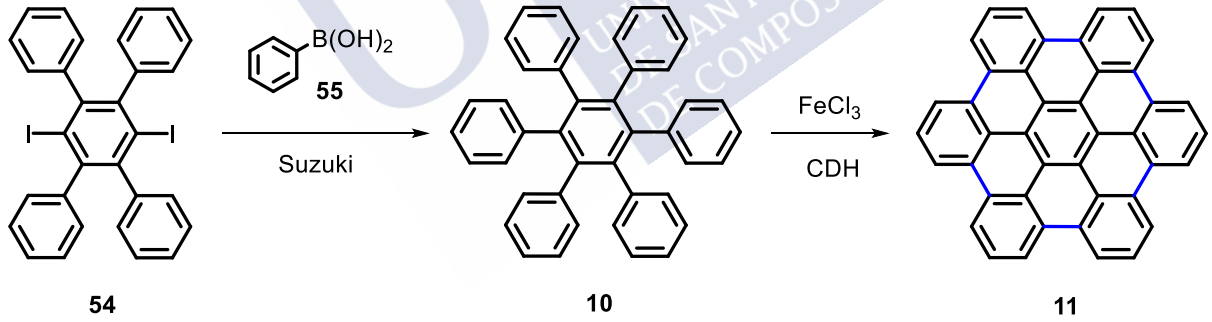
[38] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.
[40] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo *J. Am. Chem. Soc.*, **1999,** *121,* 5827.
[41] a) D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1629. b) C. Romero, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián *Chem. Eur. J*. **2006**, *12*, 5677. c) C. Romero, D. Peña, D. Pérez, E. Guitián *J. Org. Chem*. **2008**, *73*, 7996.
[42] S. Collazos *Tesis Doctoral*, Universidad de Santiago de Compostela, **2015**.

1.1.2.2. Síntesis de HPAs mediante secuencias de acoplamiento y ciclodeshidrogenación

Las reacciones de acoplamiento carbono-carbono se encuentran entre las transformaciones más frecuentemente empleadas para la preparación de HPAs permitiendo acceder a una amplia diversidad estructural. A continuación, se describen algunos ejemplos representativos.

1.1.2.2.1. Acoplamiento cruzado

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición son las transformaciones más empleadas para la unión de dos fragmentos aromáticos.[43] El Premio Nobel de Química 2010 concedido a Heck, Noyori y Suzuki demuestra la gran relevancia de este tipo de reacciones en síntesis orgánica. Un ejemplo de acoplamiento de Suzuki-Miyaura referente a la síntesis del hexabenzocoroneno (**11**) se muestra en el esquema 12. El doble acoplamiento cruzado sobre el diiodobenceno **54** empleando el ácido borónico **55** llevó a la obtención del hexafenilbenceno (**10**), que se sometió posteriormente a una ciclodeshidrogenación para formar el compuesto **11**.[44]



Esquema 12. Obtención del hexabenzocoroneno (**11**) iniciada por un acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

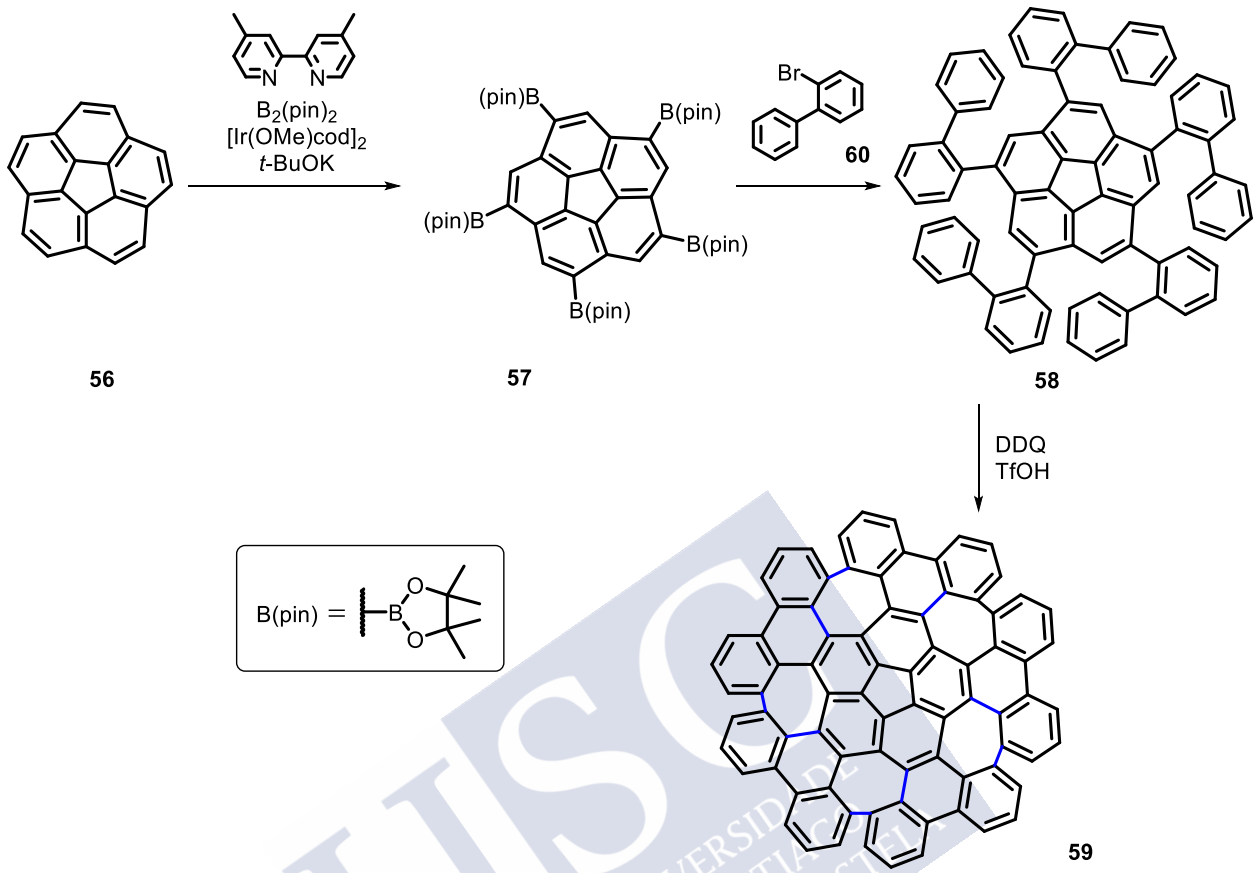
[43] a) A. de Meijere, F. Diederich *Metal-catalyzed cross-coupling reactions*. Wiley-VCH, Weinheim **2004**. b) Y. Nishihara *Applied cross-coupling reactions*. Springer, Heidelberg **2012.**
[44] X. Yang, X. Dou, K. Müllen *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 759.

1.1.2.2.2. Acoplamiento mediante activación C-H

Las reacciones de activación y funcionalización C-H catalizadas por metales de transición destacan por la simplicidad de los sustratos de partida empleados. Los procesos catalíticos de activación C-H suponen un método de síntesis alternativo a los procedimientos más convencionales, y en ocasiones incluso más eficiente y sencillo. Entre los metales de transición que pueden emplearse como catalizadores en estas transformaciones destacan los complejos de Ru, Pd, Pt, Ir o Rh.

Por ejemplo, Scott y colaboradores utilizaron la molécula de coranuleno (**56**) como sustancia de partida para expandir lateralmente su estructura policíclica aromática. En este caso, el complejo de iridio $[Ir(OMe)cod]_2$ cataliza la funcionalización del coranuleno (**56**) para introducir 5 grupos boronato (Esquema 13).[45] A continuación, el aducto **57** se somete a un acoplamiento cruzado con el 2-bromobifenileno (**60**) para obtener el compuesto **58**, que finalmente en condiciones de ciclodeshidrogenación da lugar al HPA curvado **59**.

[45] M. N. Eliseeva, L. T. Scott *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15169.



Esquema 13. Formación de un HPA curvado **59** mediante activación C-H del coranuleno (**56**) seguida de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y ciclodeshidrogenación.

1.2. Química sobre superficie

La ciencia de superficies estudia los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar en distintas interfases que involucran superficies de sólidos, como son la interfase sólido-líquido, la sólido-gas o la sólido-vacío. Por otra parte, la química sobre superficies estudia las reacciones químicas que tienen lugar en estas interfases, como son los fenómenos experimentados por las moléculas o adsorbatos depositados sobre una superficie sólida. Gerhard Ertl, pionero en este campo y premio Nobel de Química del año 2007, abordó en uno de sus primeros trabajos el estudio de la adsorción de moléculas en monocristales de Ge o la determinación estructural del óxido de Cu.[46] Durante las décadas siguientes, los estudios llevados a cabo en este campo alcanzaron mayor complejidad. Por ejemplo, se demostró que la orientación del cristal empleado sobre la que se realiza el proceso químico afecta por ejemplo a la selectividad de las reacciones de hidrocarburos[47] o se observa la diferente reactividad para la disociación de N_2 sobre W cuando la superficie presenta zonas escalonadas.[48]

El desarrollo de sistemas de ultra-alto vacío (UHV) ha sido un hito esencial en la evolución de la ciencia de superficies, permitiendo el estudio de sistemas limpios. Si la superficie a estudiar es un metal de transición, la frecuencia de colisión de cualquier átomo en la superficie es de aproximadamente 1 s^{-1} a 10^{-6} mbar. Con ello, sólo en condiciones de UHV la superficie permanece limpia el tiempo suficiente para la realización de un estudio detallado.[49]

Tras el descubrimiento y desarrollo de las técnicas de microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM) en la década de los años 80, la ciencia de superficies ha experimentado un enorme auge. La habilidad de registrar imágenes con resolución submolecular y la capacidad de modificar la posición y la naturaleza química de los adsorbatos presentes sobre las superficies han abierto las puertas a nuevos campos de

[46] a) G. Ertl, *Phys. Chem*. **1965**, *5*, 49. b) G. Ertl *Surf. Sci*. **1967**, *6*, 208.
[47] S. M. Davis, G. A. Somorjai *Hydrocarbon conversion over metal catalyst, en The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis: Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis.* Vol. 4. Eds. D. A. King, D. P. Woodruff Elsevier, New York, **1982**.
[48] a) D. A. King, M. G. Wells, *Proc. R. Soc. London A.* **1974**, *339*, 245. b) S. P. Singh-Boparai, M. Bowker, D. A. King *Surf. Sci*. **1975**, *53*, 55.
[49] a) G. Binning, H. Rohrer *Rev. Mod. Phys*. **1987**, *59*, 615. b) R. Gaisch, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler, M. Tschudy *Ultramicroscopy*, **1992**, *42*, 1621.

investigación como la química orgánica sobre superficies.[50] La química orgánica sobre superficies se basa en el estudio de las reacciones químicas que sufren las moléculas orgánicas depositadas sobre determinadas superficies, así como la identificación y caracterización de los productos formados mediante diferentes técnicas que se introducen a continuación.

1.2.1. Microscopía de efecto túnel

En 1986, Binning y Roher, investigadores de IBM Research en Zürich, recibieron el Premio Nobel en Física por la invención del microscopio de efecto túnel (STM, Figura 15),[51] un tipo de microscopía de sonda de barrido (*Scanning Probe Microscopy*, SPM). La característica común de los microscopios SPM es la existencia de una sonda o punta extremadamente fina que rastrea una superficie con gran resolución espacial, llegando incluso a alcanzar la escala atómica. El STM en particular, es una herramienta extremadamente útil para investigar la organización atómica a nivel local, así como la dinámica molecular superficial implicada en procesos de autoensamblaje y las propiedades electrónicas resultantes de las superficies moleculares.[52]

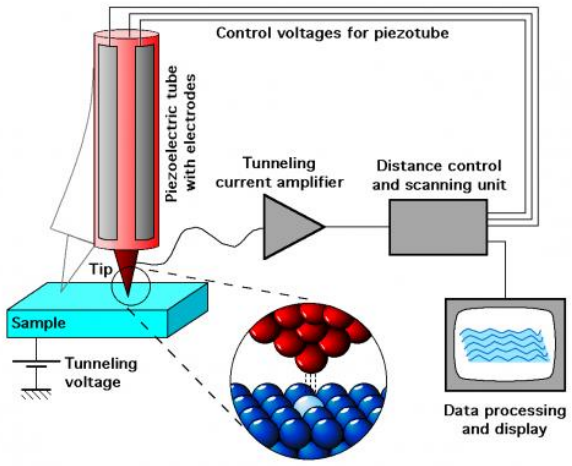


Figura 15. Funcionamiento esquemático del microscopio de efecto túnel (STM).[53]

[50] a) A. Gourdon *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950. b) D. Peña, N. Pavliček, B. Schuler, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, L. Gross *Addressing Long-Standing Chemical Challenges by AFM with Functionalized Tips, en On-Surface Synthesis II*. Eds. D. G. De Oteyza, C. Rogero Springer, **2016**. c) A. Narita, X. Feng, K. Müllen *Chem. Rec*. **2015**, *15*, 295. d) L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel *Adv. Mater*. **2016**, *28*, 6222.
[51] G. Binning, H. Roher, C. Gerber, E. Weibel *Phys. Rev. Lett*. **1982**, *49*, 57.
[52] J. A. A. W. Elemans, S. Lei, S. De Feyter *Angew. Chem. Int. Ed*. **2009**, *48*, 7298.
[53] Institut für Angewandte Physik, Universidad de Münster, Alemania. The Scanning Tunneling Microscope. Enlace funcionando en febrero de 2021 en: http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic

Para su correcto funcionamiento, la punta metálica del STM se aproxima a una distancia de 0.4 a 1.0 nm de una superficie metálica. Entonces, se aplica un voltaje entre la punta y la superficie, que puede permitir a los electrones circular entre ambas mediante el efecto túnel. Las variaciones en la intensidad de esa corriente de tunelización son registradas al pasar la punta metálica sobre diferentes átomos y moléculas de la superficie. Mediante un software creado para ese fin se generan imágenes a partir de la señal eléctrica producida (Figura 15).

Diferentes tipos de microscopios STM han sido desarrollados con el fin de operar en diferentes ambientes como en aire, atmósfera inerte, vacío, líquidos o en celdas electroquímicas. El núcleo principal de estos instrumentos es esencialmente el mismo, aunque las cámaras experimentales o los montajes empleados varían de forma sustancial. Los STM ambientales suelen ser rígidos y compactos, no necesitando de mecanismos anti-vibracionales demasiado elaborados. Sin embargo, un STM que opera en condiciones de ultra-alto vacío debe estar situado en una cámara con aislamiento vibracional y con ello, suelen presentar sofisticados mecanismos de manipulación de la muestra y de la punta. Habitualmente, estos STM disponen de sistemas de preparación *in situ* de la superficie a estudiar (limpieza, deposición de moléculas, etc.), permitiendo el manejo de muestras sin exposición al aire.

La resolución del STM depende en gran medida de la punta empleada.[54] Por ejemplo, una punta terminada en un único átomo o molécula permite alcanzar resoluciones submoleculares. El tamaño, forma y composición de este átomo o molécula afecta, no solo a la resolución de la medida de STM, sino también a la estructura electrónica registrada. En este caso, la técnica depende en gran medida de la separación entre la muestra y la punta. La terminación de la punta en un único átomo tiene como consecuencia que la gran mayoría de la corriente de túnel se generaría en él, y su posición y densidad de estados determinará las condiciones de la medida. En la práctica resulta muy complicado determinar la configuración atómica exacta de la punta y la corriente empleada viene dada por un pequeño conjunto de átomos. A pesar de ello, se consiguen buenas condiciones de túnel siempre y cuando dichos átomos estén

[54] a) J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805. b) L. Gross, N. Moll, F. Mohn, A. Curioni, G. Meyer, F. Hanke, M. Persson *Phys. Rev. Lett*. **2011**, *107*, 086101.

suficientemente localizados y su estructura y estado químico permanezcan constantes durante la medida.[55]

La corriente de túnel depende de la densidad de estados (DOS según sus siglas en inglés) de la muestra, lo que permite determinar las características electrónicas de una superficie con gran resolución espacial.[56] Debido a la localización precisa de la corriente de túnel, la espectroscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Spectroscopy*, STS) permite determinar las propiedades electrónicas de átomos individuales y moléculas en relación con su estructura, enlaces y entorno. Modificando la polaridad del voltaje de polarización, STS proporciona acceso a los niveles energéticos ocupados y desocupados de una muestra. Si se fija la posición lateral de la punta, la corriente de túnel (*I*) es una función del voltaje de bias (*V*) y la distancia punta-muestra (*z*). En un experimento típico de STS se mide la relación entre dos de los parámetros anteriores manteniendo el tercero constante. Así, al aplicar una rampa de voltaje se va registrando la corriente de túnel. En la figura 16a, se puede observar un ejemplo de la caracterización AFM con punta funcionalizada de CO del [19]dendrifeno, sintetizado por nuestro grupo de investigación en 2018, sobre dos monocapas de NaCl depositadas sobre Cu(111).[57] En la figura 16b y con color azul, se muestra la medida de la intensidad (*I*) en función del voltaje (*V*) en el punto central de la molécula de dendrifeno. Se distinguen dos cambios claros a -2.8 V y +1.8 V, que se asocian con la energía de los orbitales HOMO y LUMO, respectivamente.

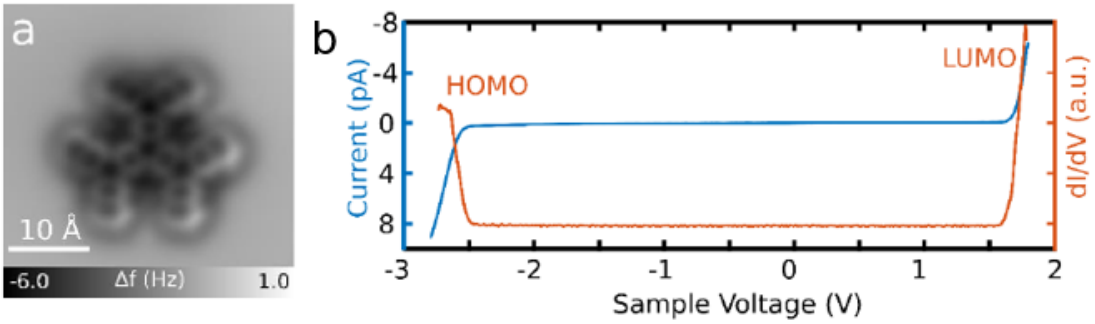


Figura 16. a) Imagen AFM con punta funcionalizada de CO del [19]dendrifeno sobre NaCl/Cu(111). b) Gráfica: intensidad (*I*) -línea azul- y conductancia (*dI/dV*) -línea roja- con respecto al voltaje.[57]

[55] a) E. Meyer, T. L. Glatzel *Science* **2009**, ***324***, 1397. b) L. Gross *Nature Chem.* **2011**, *3* , 273.
[56] P. Xu, S. D. Barber, M. L. Ackerman, J. K. Schoelz, P. M. Thibado *J. Vac. Sci. Technol. B* **2013**, *31*, 04D103.
[57] M. Vilas-Varela, S. Fatayer, Z. Majzik, D. Pérez, E. Guitián, L. Gross, D. Peña *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 17697.

La pendiente de la curva I (V) obtenida (o derivada) se corresponde con la conductancia entre la punta y la muestra (Figura 16b, curva de color rojo). En este ejemplo, se observa la presencia de dos picos en el espectro dI/dV, cuyos valores energéticos se corresponden con el paso de corriente de asociada a los orbitales ocupados y desocupados (Figura 17).

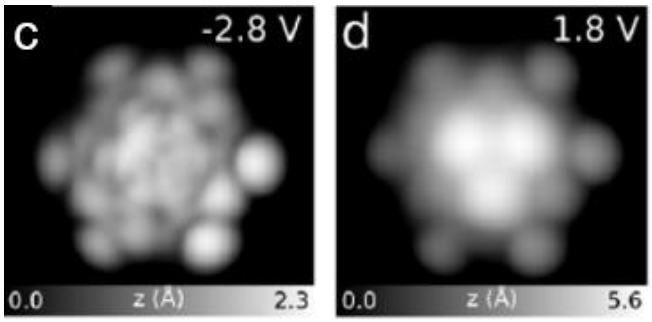


Figura 17. Imágenes STM sobre NaCl/Cu(111) c) Orbital HOMO a V = -2.8 V e I = 1 pA. d) Orbital LUMO a V = 1.8 V e I = 1 pA.[57]

El empleo de STM con resolución submolecular como instrumento para la manipulación molecular, así como para la inducción de reacciones químicas mediante el empleo de pulsos de voltaje, constituyen las herramientas fundamentales de esta metodología. La combinación con AFM utilizando puntas funcionalizadas permite la visualización de reacciones químicas con alta resolución. El uso de condiciones criogénicas, habitualmente entre 5 y 10 K, ultra-alto vacío y el empleo de superficies aislantes (bicapas de NaCl) establece un entorno en el que moléculas e intermedios muy reactivos pueden ser observados y estudiados con detalle.

Con respecto a la manipulación atómica, se deben mencionar dos experimentos con instrumentos STM llevados a cabo por los laboratorios de IBM en 1990 y 1993. En el primero de ellos, se manipularon átomos de Xe depositados sobre una superficie de Ni(110) hasta formar el logo de IBM (Figura 18a).[58] En el segundo experimento, se manipularon átomos de Fe sobre una superficie de Cu(111) hasta formar un círculo (o corral) con 48 átomos y un diámetro de 142.6 Å (Figura 18b).[59]

[58] D. M. Eigler. E. K. Schweizer *Nature* **1990**, *344*, 524.
[59] M. F. Crommie, C. P. Lutz, D. M. Eigler *Science* **1993**, *262*, 218.

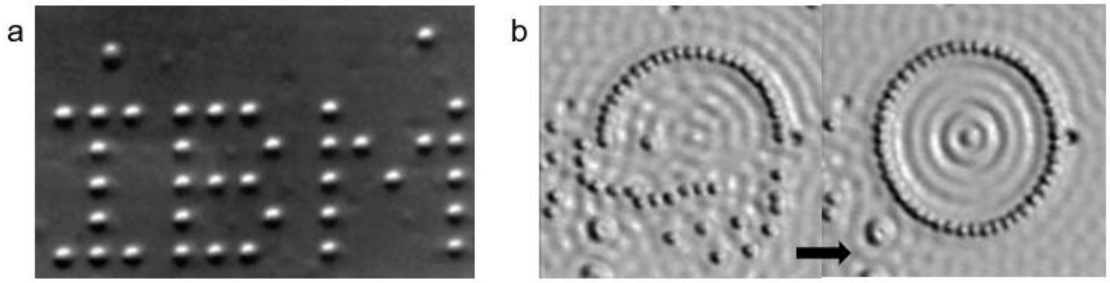


Figura 18. a) Imagen STM de átomos de Xe sobre Ni(110).[58] b) Imagen STM del corral de átomos de Fe sobre Cu(111).[59]

En el año 2000, se llevó a cabo por primera vez una reacción orgánica de moléculas individuales sobre superficie. Concretamente, se demostró el acoplamiento de tipo Ullmann entre dos moléculas de iodobenceno (**61**) para formar bifenilo (**63**, Figura 19) sobre una superficie de Cu(111). Un pulso de voltaje indujo la ruptura de los enlaces C-I de las moléculas de iodobenceno para formar los correspondientes radicales **62**, que posteriormente mediante manipulación molecular, se aproximaron y se combinaron para dar lugar a una molécula de bifenilo (**63**).[60]

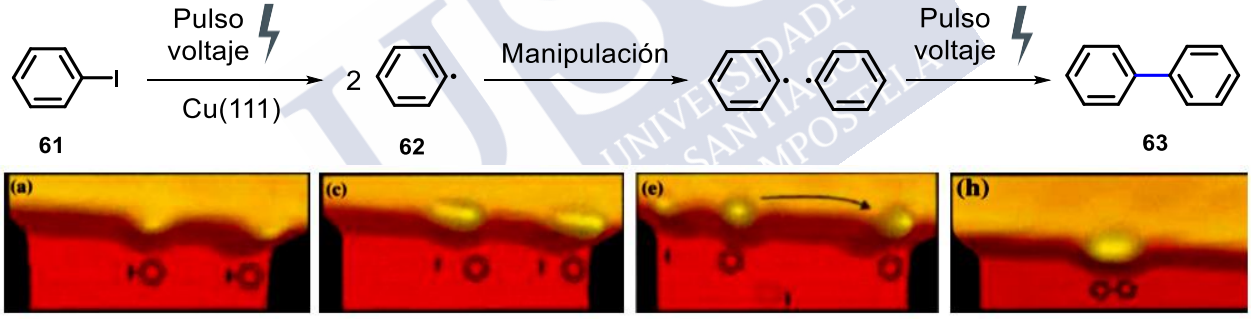


Figura 19. Etapas en la reacción de Ullmann sobre Cu(111) inducida por manipulación con STM de dos moléculas individuales de iodobenceno (**61**) en la síntesis de bifenilo (**63**).[60]

En esta transformación, el Cu posiblemente facilita la rotura del enlace C-I y estabiliza los intermedios radicalarios. Por otro lado, se empleó la capacidad del STM tanto para inducir la ruptura de enlaces mediante la aplicación de pulsos de voltaje como para la visualización de las etapas de reacción.

[60] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.

1.2.2. Microscopía de fuerza atómica

La técnica de microscopía de fuerza atómica[61] fue introducida en 1986 también en IBM Zúrich para el estudio de fuerzas extremadamente pequeñas y para el registro de imágenes de superficies no conductoras con resolución atómica.[62] En AFM, una punta extremadamente fina se dispone próxima a una superficie escaneándola para obtener un mapa de contornos. Mientras que en STM la señal proviene de las variaciones en la corriente de túnel, en AFM la señal se genera debido a las variaciones en las fuerzas entre la punta y los átomos de la superficie, pudiendo operar también en muestras aislantes. La suma total de fuerzas presentes abarca diversas interacciones de larga distancia (como fuerzas de van der Waals) y de corta distancia (enlaces químicos, repulsión de Pauli) entre otras.

La fuerza entre la punta y la muestra se puede medir empleando los cambios en la vibración del oscilador o *cantilever* en el cual la punta se encuentra montada. El oscilador actúa como un resorte y su vibración es proporcional a la fuerza existente. Si la rigidez del resorte es conocida (k), la fuerza entre la punta y la muestra se puede medir a partir de la curvatura producida en el oscilador siguiendo la ley de Hooke ($F = -kz$, donde F es la fuerza y z es la distancia que se desvía el oscilador con respecto a la posición de equilibrio sin la muestra presente). La desviación del oscilador se suele medir empleando un haz de láser que se refleja desde la parte posterior del oscilador hacia un fotodiodo, tal y como se muestra en la figura 20.[63] De nuevo, mediante un software específico se generan imágenes a partir de las señales previamente registradas.

[61] F. J. Giessibl *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949.
[62] a) G. K. Binnig *US Patent 4724318 A*, 9 Feb **1988**. b) G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
[63] *New interface for non-contact micromanipulation*. Enlace funcionando en febrero de 2021 en: http://www.feel-microworld.meuwi.org/r_microrobotics.html

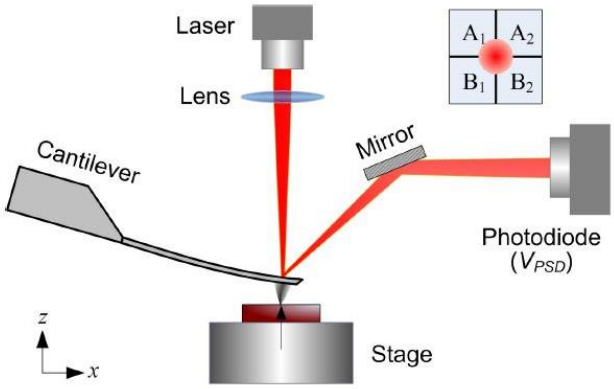


Figura 20. Representación esquemática del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica (AFM).[63]

En el año 2009, investigadores de IBM introdujeron la funcionalización de las puntas de AFM con una única molécula de CO, lo que permitió obtener por primera vez imágenes de moléculas con resolución atómica.[64] La primera identificación química completa de una molécula orgánica individual se consiguió al obtener imágenes de la molécula de pentaceno (**1**) sobre una bicapa de NaCl sobre Cu(111) a una temperatura de 5 K en condiciones de ultra-alto vacío (Figura 21).[65]

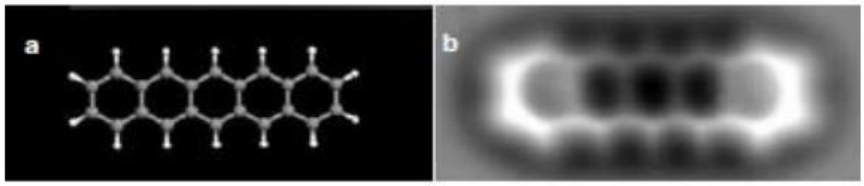


Figura 21. a) Modelo de la molécula de pentaceno. b) Imagen de NC-AFM de la molécula de pentaceno sobre una bicapa de NaCl/Cu(111) empleando una punta funcionalizada con CO.[65]

La resolución submolecular lograda con esta modificación del AFM ha permitido registrar diferencias mínimas en la densidad de carga o en la longitud de enlaces carbono-carbono no equivalentes en moléculas planas, lo que ha permitido realizar una correlación con los órdenes de enlace. En la figura 22, se puede observar la resolución en las longitudes de los enlaces C-C internos del hexabenzocoroneno (**11**).[66]

[64] L. Gross, B. Schuler, N. Pavlicek, S. Fatayer, Z. Majzik, N. Moll, D. Peña, G. Meyer *Angew. Chem. Int. Ed*. **2018**, *57*, 3888.
[65] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer *Science* **2009**, *325*, 1110.
[66] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, G. Meyer *Science* **2012**, *337*, 1326.

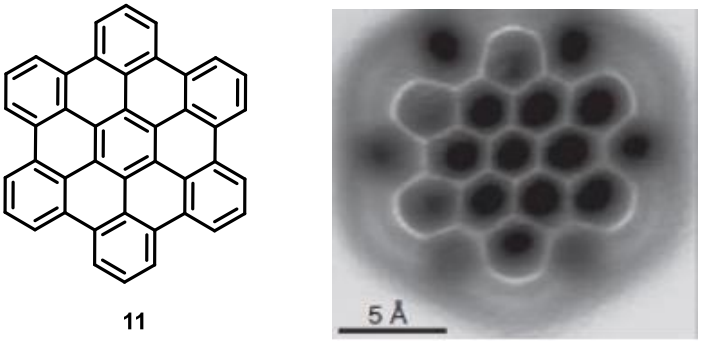
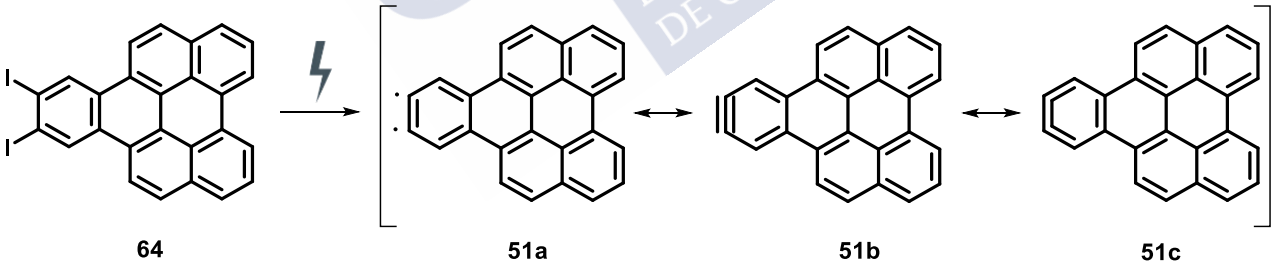


Figura 22. Modelo estructural e imagen AFM del hexabenzocoroneno (**11**).[66]

La relevancia de esta técnica en el campo de la química orgánica es muy notable y su combinación con STM constituye una herramienta valiosa para investigar la generación de intermedios o de productos de reacción. Por ejemplo, combinando STM y AFM con puntas funcionalizadas nuestro grupo de investigación, en colaboración con IBM, demostró la generación de arinos sobre superficie y su visualización con resolución submolecular. La ruptura homolítica de los enlaces C-I del *orto*-diiodoareno **64** (Esquema 14), inducida por un pulso de voltaje empleando STM, condujo a la formación del arino **51**. El estudio de los órdenes de enlace de este intermedio mediante AFM (Figura 23) permitió identificar la estructura resonante predominante, coincidente con la estructura de tipo cumuleno **51c**.[67]



Esquema 14. Esquema de la reacción de generación de un arino mediante ruptura de dos enlaces C-I vecinales inducida por pulsos de voltaje de la punta del STM.

[67] N. Pavlicek, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623.

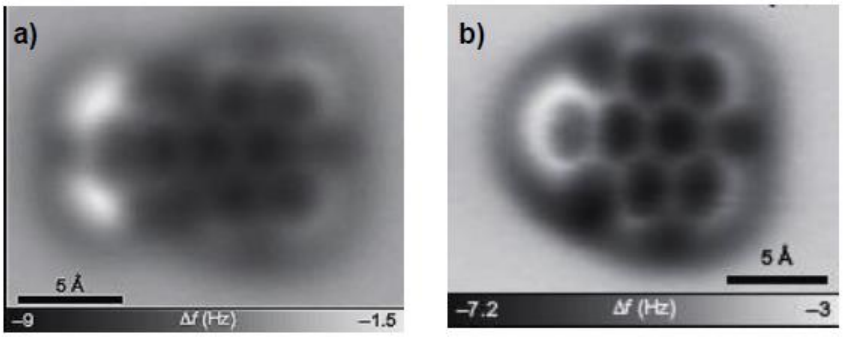


Figura 23. a) Imagen de AFM del *orto*-diiodoareno **64** empleado como precursor del arino **51**. b) Imagen de AFM del arino resultante de la ruptura homolítica de los enlaces coincidente con la estructura resonante **51c**.[67]

1.2.3. Química orgánica sobre superficie

El desarrollo de la química orgánica sobre superficie proporciona una herramienta útil en nanotecnología, especialmente en el campo de la electrónica molecular. La obtención de nanoestructuras moleculares y poliméricas sobre superficie mediante síntesis orgánica podría suponer una alternativa viable a la microelectrónica actual basada en el silicio. Esta estrategia permitiría preparar mediante aproximación ascendente o *bottom-up* dispositivos moleculares con estructura y tamaño precisos, generándolos en condiciones de ultra-alto vacío. Con ello se evitarían problemas asociados con el empleo de disolventes, e introducción de impurezas que interfieren en la caracterización y funcionalidad de las nanoestructuras.

La producción de nanomateriales mediante química orgánica en disolución presenta principalmente dos desventajas estrechamente relacionadas con el incremento del tamaño de los compuestos. En primer lugar, la insolubilidad dificulta los procesos de purificación y caracterización mediante técnicas espectroscópicas convencionales. Y en segundo lugar, la baja volatilidad y solubilidad impiden la manipulación de las nanoestructuras mediante técnicas básicas de transferencia como la sublimación.

Con todo, la preparación de nanoestructuras directamente sobre superficies en condiciones de ultra-alto vacío mediante el acoplamiento de precursores reactivos de menor tamaño ha atraído el interés de la comunidad científica.[50a,60] Existen diversas ventajas del empleo de este tipo de aproximación. Por ejemplo, la ausencia de

[50a] A. Gourdon *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950.
[60] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.

disolventes durante el proceso permite alcanzar temperaturas de reacción más elevadas en comparación con las empleadas en disolución. Por otro lado, los compuestos son obtenidos y caracterizados *in situ*, reduciendo e incluso evitando los inconvenientes asociados a la insolubilidad, purificación y manipulación. Asimismo, el papel catalítico de la superficie puede promover determinadas reacciones químicas, como la formación de enlaces C-C. Además, la difusión molecular sobre una superficie en 2D puede facilitar procesos químicos que quizás no tendrían lugar en disolución. Finalmente, esta aproximación permite el empleo directo de técnicas de microscopía con resolución atómica (AFM, STM), así como de espectroscopía para la caracterización y/o manipulación de compuestos o intermedios, permitiendo el estudio detallado de los mecanismos de reacción.

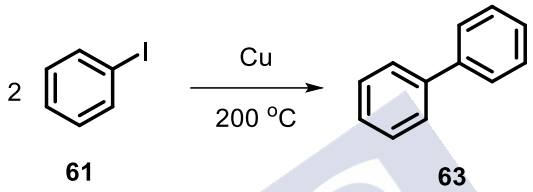
Un claro ejemplo del auge que está experimentando la química orgánica sobre superficies es el número de reacciones que han sido descritas en los últimos años. En el año 2011 se habían descrito 10 tipos de reacciones orgánicas desarrolladas sobre 7 superficies diferentes.[68] En tan sólo 6 años, en 2017, el número de reacciones descritas se había visto aumentado hasta 23 sobre 13 superficies diferentes.[69]

A continuación, se comentarán brevemente cinco tipos de reacciones sobre superficies que están especialmente relacionadas con el trabajo descrito en esta tesis: el acoplamiento tipo Ullmann, el acoplamiento de tipo Glaser, el acoplamiento de tipo Sonogashira, las ciclaciones de alquinos y la ciclodeshidrogenación.

[68] G. Franc, A. Gourdon *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14283.
[69] a) R. Lindner, A. Kühnle *Chem. Phys. Chem*. **2015**, *16*, 1582. b) Q. Shen, H.-Y. Gao, H. Fuchs *Nano Today* **2017**, *13*, 77. c) S. Clair, D. G. de Oteyza *Chem. Rev*. **2019**, *119*, 4717.

1.2.3.1. Acoplamientos de tipo Ullmann

La reacción de acoplamiento C-C tipo Ullmann fue descrita por primera vez en 1904,[70] cuando se demostró la formación de bifenilo (**63**) a partir de dos moléculas de iodobenceno (**61**) mediante un proceso promovido por Cu(0) (Esquema 15). Típicamente, en esta reacción dos equivalentes del haluro de arilo reaccionan con un equivalente de cobre en polvo a temperaturas elevadas (aprox. 200 °C) para formar un biarilo y haluro de cobre.



Esquema 15. Acoplamiento de Ullmann del iodobenceno (**61**).

Tal y como se ha visto en el apartado 1.2.1, en el año 2000, se demostró la posibilidad de llevar a cabo esta reacción de acoplamiento en moléculas individuales sobre superficie mediante manipulación con la punta del STM en condiciones UHV y 20 K.[60] Mediante la aplicación de pulsos de voltaje sobre moléculas de iodobenceno (**61**) se rompe de forma homolítica el enlace C-I y, tras la manipulación lateral de los radicales generados, con otro pulso de voltaje, se forma el enlace C-C, obteniéndose como producto el bifenilo (**63**).

A pesar de la importancia de estos resultados para el estudio fundamental de transformaciones químicas, la iniciación de reacciones mediante pulsos de voltaje con la punta del STM tiene limitaciones para la síntesis de estructuras de tamaño nanométrico debido a la dificultad asociada con la manipulación del microscopio STM. Sin embargo, en el año 2007 se produjo un avance significativo: la formación de estructuras 1D y 2D por medio de acoplamientos de tipo Ullmann de tetrafenilporfirinas bromadas inducidas por el calentamiento de una superficie de Au(111) (Figura 24).[71] Concretamente, el calentamiento a 400 K de los compuestos **65**, **66** y **67**, previamente sublimados sobre la superficie de Au, condujo a la formación de dímeros (partiendo del monómero

[70] F. Ullmann *Justus Liebigs Ann. Chem*. **1904**, 332, 38.
[71] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687.

monobromado **65**), polímeros lineales (partiendo del monómero dibromado **66**) o redes bidimensionales (a partir del derivado tetrabromado **67**).

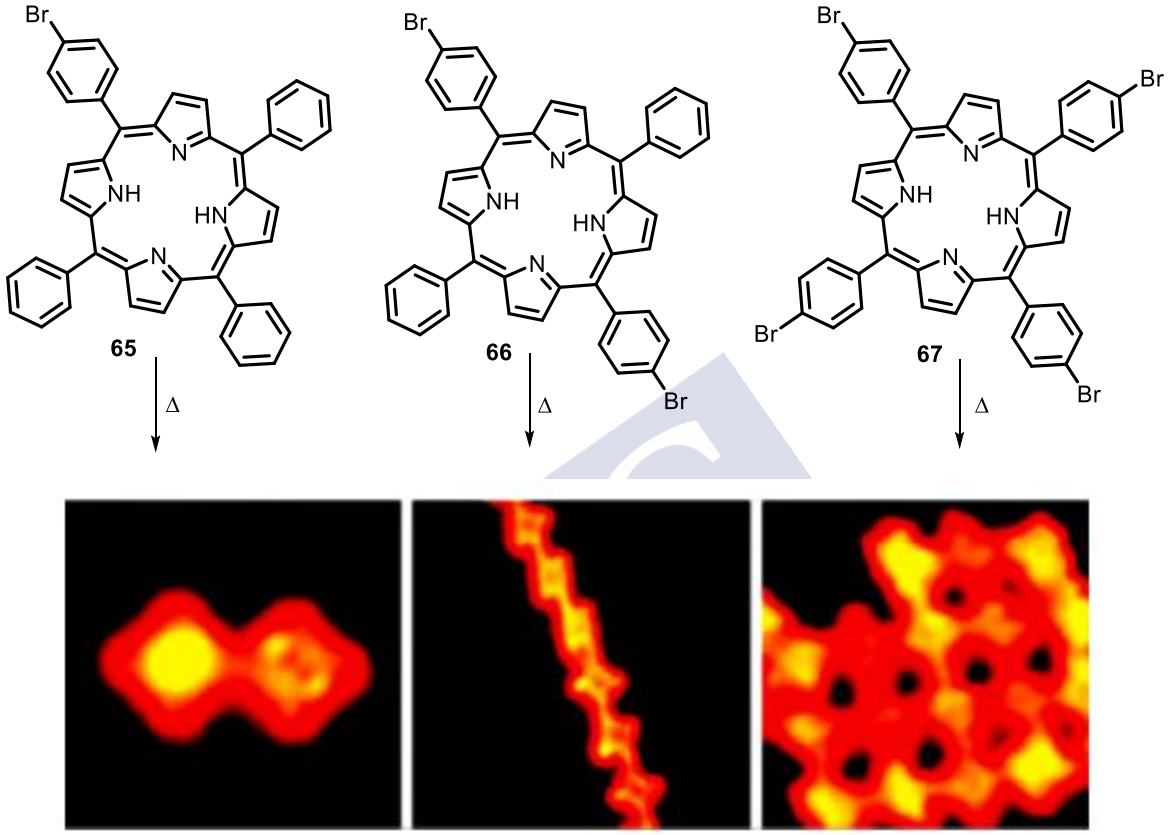


Figura 24. Imágenes de STM de las estructuras obtenidas mediante reacción de Ullmann de los derivados bromados de tetrafenilporfirina sobre Au(111).[71]

En otro ejemplo significativo, descrito en 2009, se consiguió preparar un polímero formado por unidades de fluoreno mediante acoplamientos de Ullmann sobre Au(111) por tratamiento térmico.[72] Tras la sublimación del precursor dibromado **68** sobre una superficie de Au(111) calentada a 520 K se observó mediante STM la formación de polifluorenos **69** de diversas longitudes (Figura 25). Además, se consiguió manipular cadenas individuales de hasta 25 nm de longitud levantándolas de la superficie con la punta del STM, lo que permitió medir la conductividad del polímero sintetizado.

[72] a) L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill *Science* **2009**, *323*, 1193.

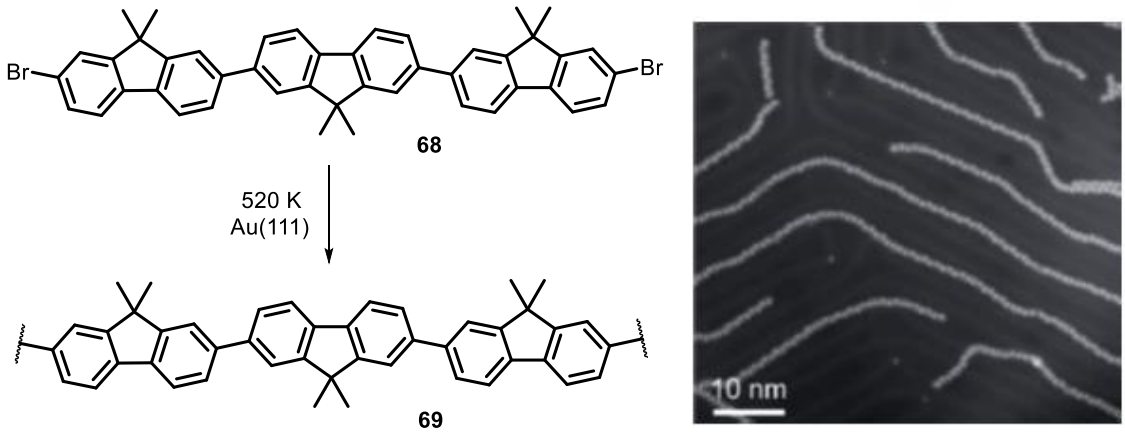


Figura 25. Esquema de reacción e imagen STM de polifluorenos **69** sobre Au(111).[72]

Tras la demostración de que determinadas nanocintas de grafeno (G*raphene NanoRibbons*, GNRs) se comportan como materiales semiconductores,[19] el interés por este tipo de estructuras en el ámbito de la nanoelectrónica aumentó de forma significativa. Como se describió en la sección 1.1.1., en un trabajo pionero de Müllen, Fasel y colaboradores, demostraron la preparación de GNRs sobre Au(111) a través de un proceso en dos etapas que incluye el acoplamiento de Ullmann de monómeros de biantrilo **5** (Figura 26) y un posterior proceso de ciclodeshidrogenación, descrito en la sección 1.2.3.5.[23]

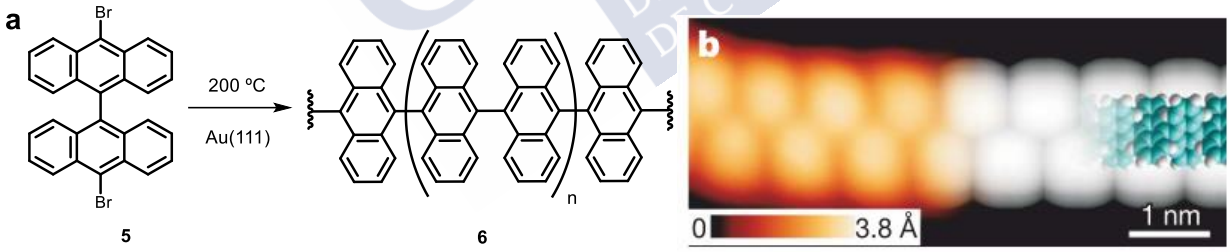


Figura 26. a) Esquema de la reacción de formación del polímero **6** mediante reacción de Ullmann. b) Imagen STM del polímero **6** sobre Au(111) (parte izquierda) y simulación DFT (en gris, parte derecha) con superposición parcial del modelo molecular (C: azul; H: blanco). [23]

En este caso, la imagen de STM del polímero **6** muestra una serie de protuberancias dispuestas de forma alternada a ambos lados del eje de la cadena polimérica, con una

[19] a) X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo H. Dai *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 206803. b) X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai *Science* **2008**, *319*, 1229.
[23] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel *Nature* **2010**, *466*, 470.

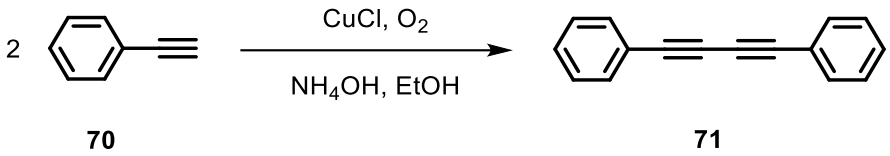
periodicidad de 0.86 nm, lo que concuerda con la distancia entre los núcleos de antraceno (0.85 nm). La repulsión estérica entre los hidrógenos enfrentados de las unidades de antraceno provoca la rotación de las mismas en torno al enlace que las une, dando lugar a la distribución alternada observada.

Otros ejemplos de este tipo de acoplamientos C-C de dihaloarenos han sido desarrollados sobre superficies de Cu,[73] Ag,[74] Au,[75] $CaCO_3$,[76] NaCl/Au,[77] Al_2O_3[78] o grafeno/Ni.[79] En general, la reacción de Ullmann tiene lugar con facilidad sobre metales, principalmente por el papel catalítico de la superficie en el proceso de ruptura de enlaces carbono-halógeno. Esta ruptura genera intermedios orgánicos radicalarios que se estabilizan mediante interacción con los átomos metálicos y que pueden evolucionar formando enlaces C-C sobre superficie.

1.2.3.2. Acoplamiento de tipo Glaser

Los alquinos terminales presentan un alto potencial como precursores en la obtención de nanoestructuras covalentes lineales de tipo conjugado, dada su hibridación de tipo sp. Desde hace décadas el homoacoplamiento de tipo Glaser entre alquinos terminales ha sido aprovechado por los químicos sintéticos. Esta reacción de acoplamiento fue descrita por primera vez en 1869, empleando catálisis de Cu.[80] En el esquema 16 se describen condiciones típicas de reacción para el acoplamiento del fenilacetileno (**70**) para obtener el diino **71**.

[73] a) M. Di Giovannantonio, M. El Garah, J. Lipton-Duffin, V. Meunier, L. Cardenas, Y. F. Revurat, A. Cossaro, A. Verdini, D. F. Perepichka, F. Rosei, G. Contini *ACS Nano* **2013**, *7*, 8190. b) M. Koch, M. Gille, A. Viertel, S. Hecht, L. Grill *Surf. Sci.* **2014**, *627*, 70. c) R. Gutzler, L. Cardenas, J. Lipton-Duffin, M. El Garah, L. E. Dinca, C. E. Szakacs, E. Fu, M. Gallagher, M. Vondrácek, M. Rybachuk, D. F. Perepichka, F. Rosei *Nanoscale* **2014**, *6*, 2660.
[74] a) J. Eichhorn, T. Strunskus, A. Rastgoo-Lahrood, D. Samanta, M. Schmittel, M. Lackinger. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7680. b) F. Schlitter, F. Rossel, M. Kivala, V. Enkelmann, J. P. Gisselbrecht, P. Ruffieux, R. Fasel, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4550.
[75] J. Adisoejoso, T. Lin, X. S. Shang, K. J. Shi, A. Gupta, P. N. Liu, N. Lin *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4111.
[76] a) M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. M. Hauke, A. Gourdon, A. Kühnle, A. Ku *ACS Nano* **2011**, *5*, 8420. b) M. Kittelmann, M. Nimmrich, J. L. Neff, P. Rahe, W. Gren, X. Bouju, A. Gourdon, A. Kühnle *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23868. c) M. Kittelmann, M. Nimmrich, R. Lindner, A. Gourdon, A. Kühnle *ACS Nano* **2013**, *7*, 5614.
[77] C. Bombis, F. Ample, L. Lafferentz, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9966.
[78] D. Sloan, Y. Sun, H. Ihm, J. M. White *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6825.
[79] C. Morchutt, J. Björk, S. Krotzky, R. Gutzler, K. Kern *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2440.
[80] C. Glaser *Ber. Dtsch. Chem. Ges*., **1869**, *2*, 422.



70 **71**

Esquema 16. Acoplamiento Glaser del fenilacetileno (**70**).

Estas reacciones de acoplamiento han sido inicialmente estudiadas sobre superficie por Barth y colaboradores, quienes demostraron que la deposición de moléculas de 1,3,5-trietinilbenceno (**72**) sobre una superficie de Ag(111) a 330 K conduce principalmente a la formación de dímeros **73** (Figura 27).[81] El posterior calentamiento de la muestra a 370 K promovió la oligomerización de las especies **73** en nanoestructuras de mayor complejidad estructural.

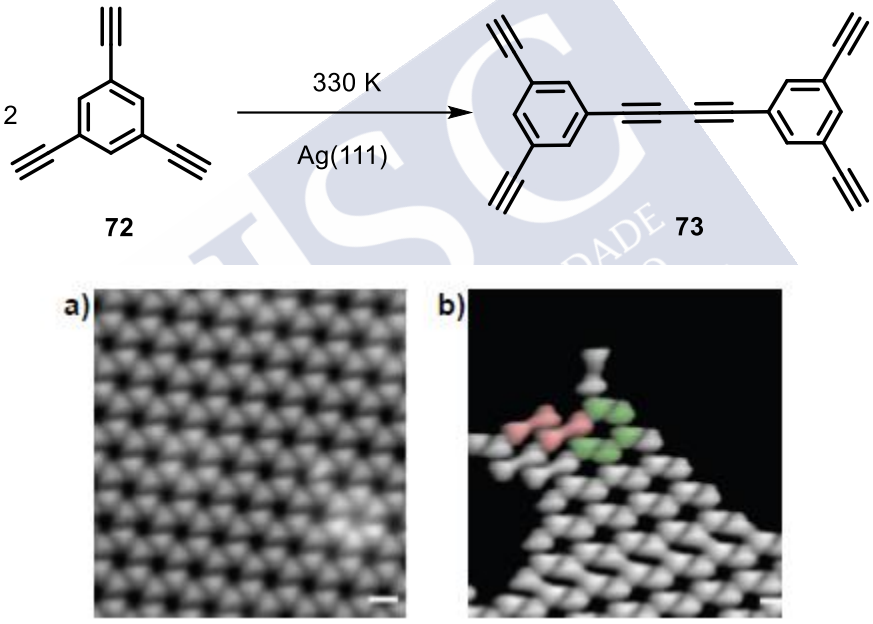


Figura 27. Esquema de reacción e imágenes STM sobre Ag(111) de: a) Trietinilbenceno **72**, b) Mezcla de especies **72** y **73**. La barra de escala blanca representa 1 nm.[81]

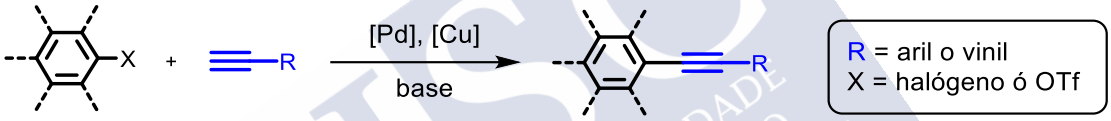
Además, este acoplamiento de alquinos sobre superficie ha sido estudiado en otras superficies metálicas como Cu[82], Ag[83] y Au.[84] De manera similar al acoplamiento tipo

[81] Y.-Q. Zhang, N. Kepcija, M. Kleinschrodt, K. Diller, S. Fischer, A. C. Papageorgiou, F. Allegretti, J. Bjcrk, S. Klyatskaya, F. Klappenberger, M. Ruben, J. V. Barth *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1286.
[82] J. Eichhorn, W. M. Heckl, M. Lackinger *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2900.
[83] B. Cirera, Y.-Q. Zhang, J. Björk, S. Klyatskaya, Z. Chen, M. Ruben, J. V. Barth, F. Klappenberger *Nano Lett.* **2014**, *14*, 1891.
[84] P. A. Held, H.-Y. Gao, L. Liu, C. Mück-Lichtenfeld, A. Timmer, H. Mönig, D. Barton, J. Neugebauer, H. Fuchs, A. Studer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1. b) H.-Y. Gao, J.-H. Franke, H. Wagner, D. Zhong, P.-A. Held, A. Studer, H. Fuchs *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 18595.

Ullmann, en el acoplamiento de alquinos terminales la superficie empleada juega un papel decisivo en el desarrollo de la reacción. En dos estudios comparativos se ha demostrado que la superficie de Ag(111) promueve acoplamientos mucho más eficientes en comparación con las superficies de Au(111) o Cu(111), a causa de las interacciones molécula-superficie que determinan la movilidad de las especies reactivas.[85]

1.2.3.3. Acoplamiento de tipo Sonogashira

El acoplamiento cruzado conocido como Sonogashira se conoce desde el año 1975.[86] De forma general, se trata de un acoplamiento entre alquinos terminales y haluros de arilo o vinilo (Esquema 17). Aquí el catalizador empleado es un complejo de Pd y la adición de un co-catalizador de Cu permite llevar a cabo la reacción en condiciones suaves con excelentes rendimientos. Después de la reacción de Suzuki, es posiblemente la reacción de acoplamiento cruzado más empleada en síntesis química.



Esquema 17. Representación general de la reacción de Sonogashira.

Hasta el momento, en química sobre superficie, se han publicado pocos trabajos relacionados con este acoplamiento.[69c] En el primero, publicado en el año 2014, Lambert y colaboradores depositaron moléculas de iodobenceno (**61**) y fenilacetileno (**70**) sobre una superficie de Au(111)[87] y estudiaron mediante STM la reactividad de estas moléculas. Después de calentar a 250 K observaron la formación de difenilacetileno (**74**) resultado del acoplamiento cruzado (Figura 28).

[69c] S. Clair, D. G. de Oteyza *Chem. Rev*. **2019**, *119*, 4717.
[85] H.-Y. Gao, H. Wagner, D. Zhong, J. H. Franke, A. Studer, H. Fuchs *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 4024.
[86] a) L. Cassar *J. Organomet. Chem.* ***1975****, 93,* 253. b) H. A. Dieck, R. F. Heck *J. Organomet. Chem.* ***1975****, 93*, 259. c) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara *Tetrahedron Lett.* **1975***, 16,* 4467.
[87] C. Sánchez-Sánchez, F. Yubero, A. R. González-Elipe, L. Feria, J. Fernández Sanz, R. M. Lambert *J. Phys. Chem.* **2014**, *118*, 11677.

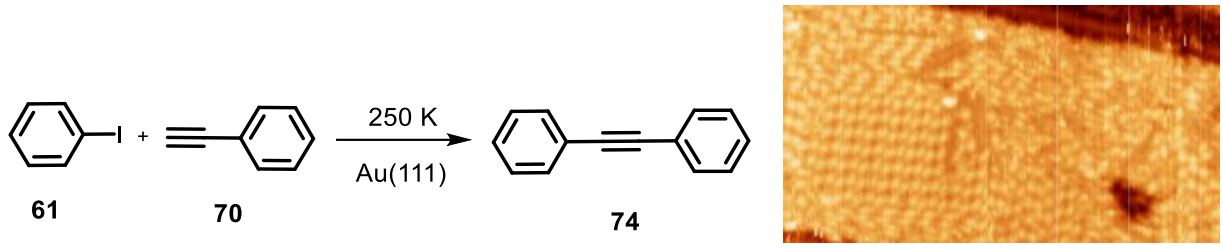


Figura 28. Esquema de reacción e imagen STM sobre Au(111) de la reacción para la obtención del difenilacetileno (**74**).[87]

Un segundo ejemplo de acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira sobre superficie fue publicado en el año 2017.[88] Lin y colaboradores emplearon porfirinas dibromadas **75** que co-depositaron junto con el alquino terminal **77** (Figura 29). Adicionando átomos de Pd y calentando la muestra a 440 K comprobaron mediante STM la formación de productos derivados del acoplamiento cruzado como por ejemplo el compuesto **76**.

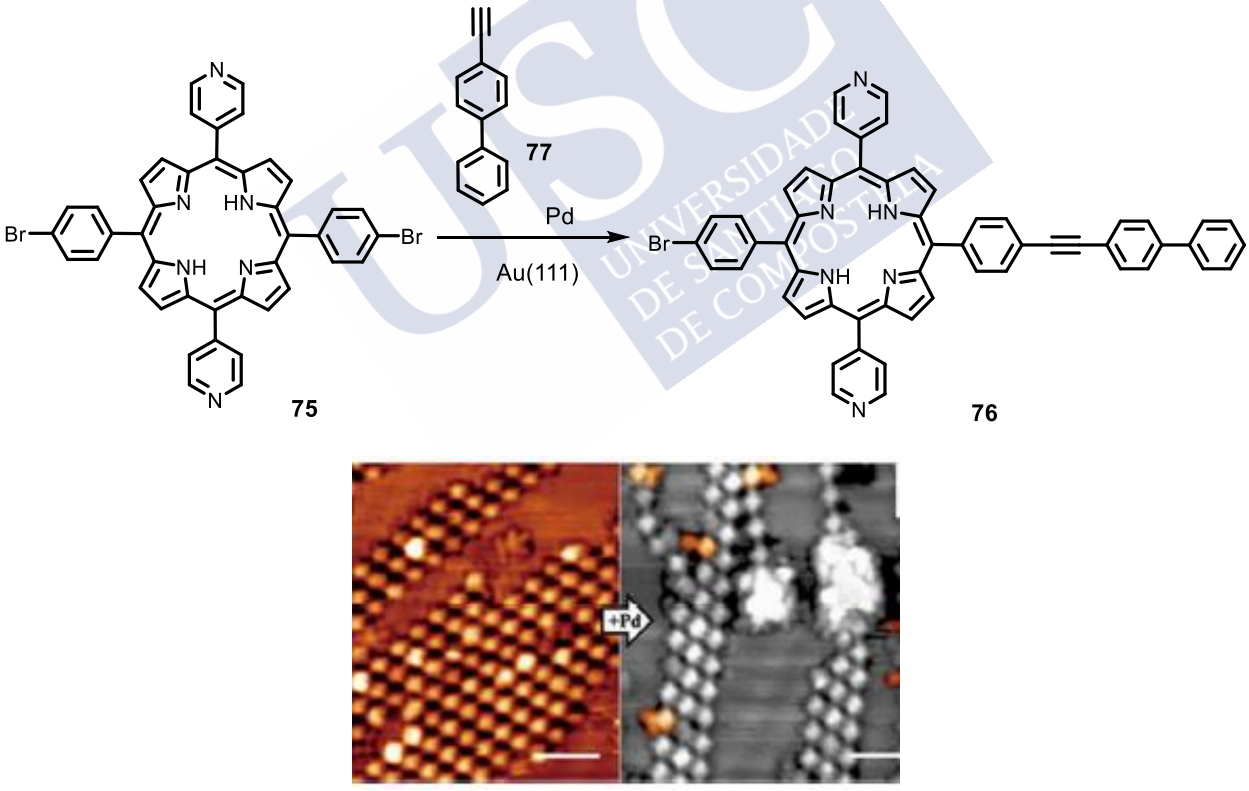


Figura 29. Esquema de reacción e imágenes STM sobre Au(111) para el acoplamiento de tipo Sonogashira a partir de porfirinas dibromadas.[88] La barra blanca de las imágenes es la escala y se corresponde con 5 nm.

[88] R. Zhang, G. Lyu, D. Y. Li, P. N. Liu, N. Lin *Chem. Commun*. **2017**, *53*, 1731.

1.2.3.4. Ciclaciones de alquinos

Sobre superficie también se han descrito reacciones de ciclación de alquinos. Un ejemplo representativo es el estudio de la ciclación de Bergman[89] sobre superficie. En un trabajo descrito por el grupo del Dr. Leo Gross (IBM-Research Zürich) en colaboración con nuestro grupo de investigación,[90] se indujo la ciclación de Bergman de forma reversible entre el dirradical **80** y el diino **81** generados mediante la aplicación de pulsos de voltaje sobre el dibromoantraceno **78** (Figura 30).

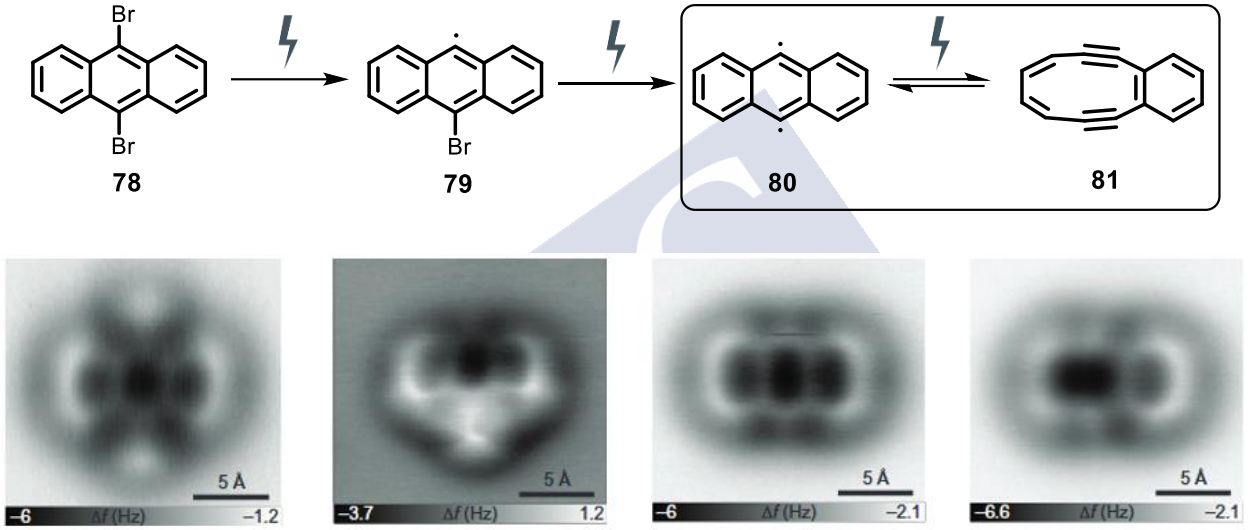


Figura 30. Esquema e imágenes de NC-AFM con punta funcionalizada con CO de las moléculas e intermedios de reacción en un proceso de formación de un *para*-radical **80** y formación de un diíno **81** por reacción retro-Bergman sobre NaCl/Cu(111).[90]

Otro ejemplo del potencial de las ciclaciones de alquinos terminales sobre superficie es el descrito por Crommie y colaboradores.[91] Estos autores calentaron el tetraalquino **82** a temperaturas superiores a 90 °C sobre una superficie de Ag(100), describiendo la formación de tres HPAs isoméricos **83**, **84** y **85** en una relación aproximada de 51:28:7, respectivamente. Además del estudio de los compuestos formados mediante STM, fue posible la caracterización estructural de los productos obtenidos con resolución atómica mediante el empleo de NC-AFM con punta funcionalizada con CO (Figura 31).

[89] R. R. Jones, R. G. Bergman *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 660.
[90] B. Schuler, S. Fatayer, F. Mohn, N. Moll, N. Pavliček, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 220.
[91] D. G. de Oteyza, P. Gorman, Y.-C. Chen, S. Wickenburg, A. Riss, D. J. Mowbray, G. Etkin, Z. Pedramrazi, H.-Z. Tsai, A. Rubio, M. F. Crommie, F. R. Fischer *Science* **2013**, *340*, 1434.

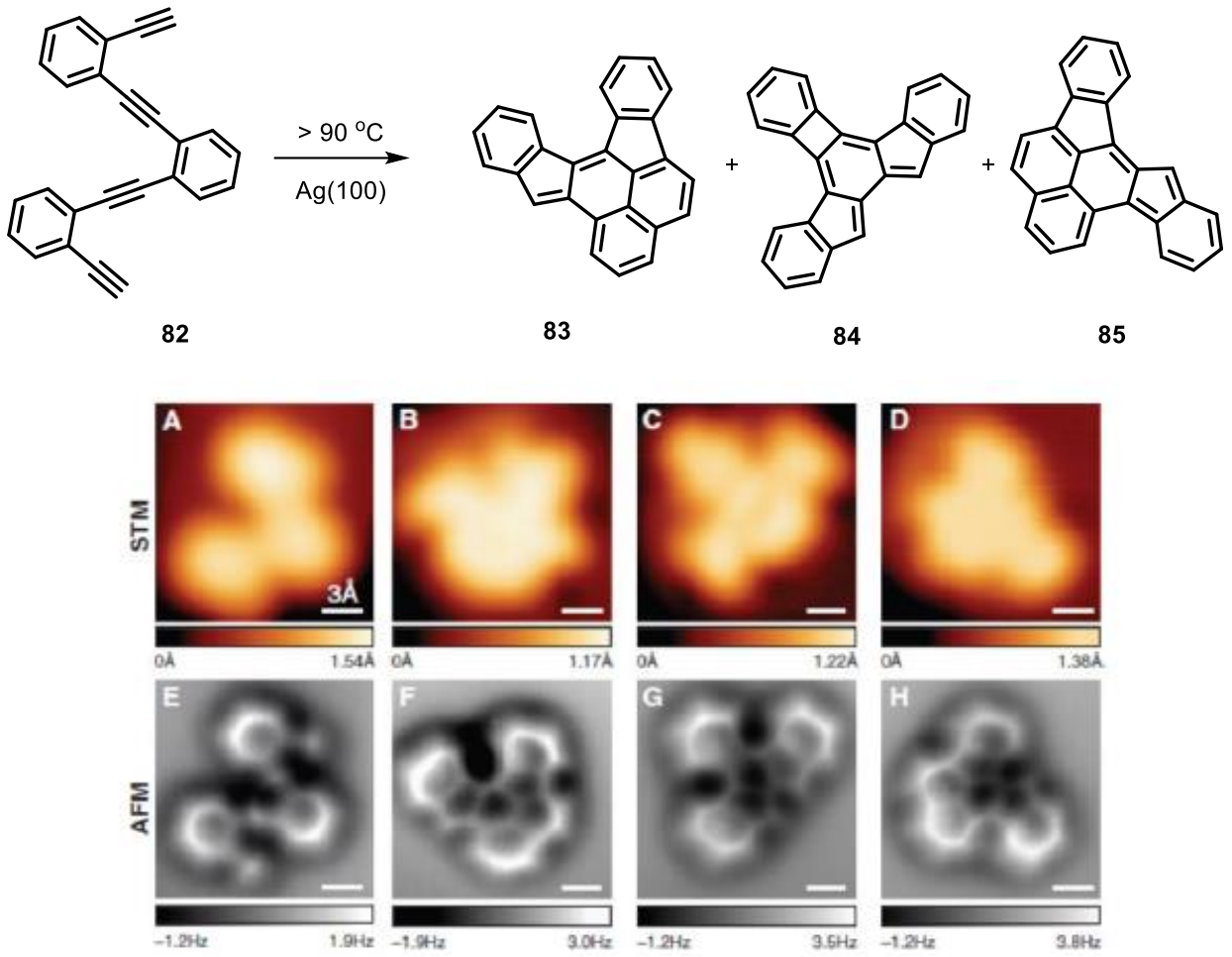


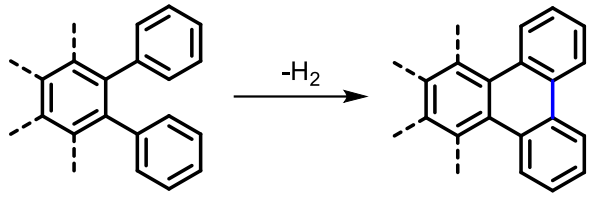
Figura 31. Esquema de la ciclación de **82** sobre superficie Ag(100). A-D) Imágenes de STM de **82, 83**, **84**, y **85** respectivamente. E-H) Imágenes de NC-AFM con punta funcionalizada con CO para los mismos compuestos.[91]

1.2.3.5. Ciclodeshidrogenaciones (CDH)

En disolución, las reacciones de ciclodeshidrogenación (CDH) constituyen un procedimiento habitual para la formación de sistemas poliaromáticos de tamaño nanométrico.[92] Esta transformación conlleva el acoplamiento C-C a partir de dos grupos C-H próximos, con una pérdida formal de H_2 y la consiguiente ciclación, generalmente para formar un nuevo anillo de seis miembros (Esquema 19). Este proceso, también

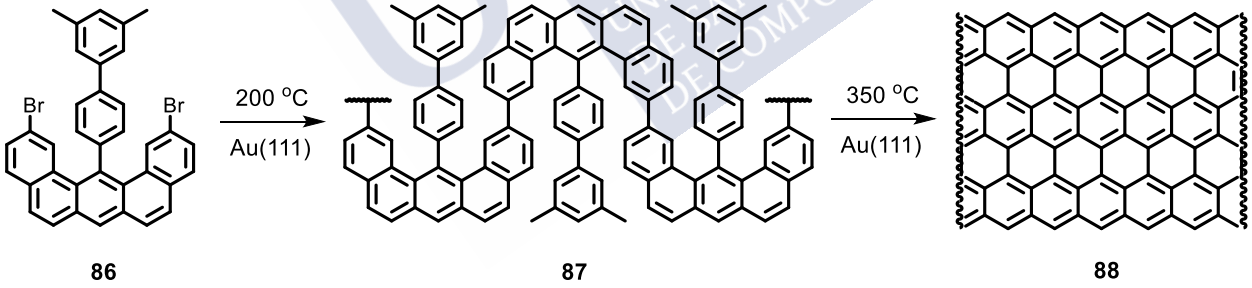
[92] a) C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*,1424. b) C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3139; c) L. Zhi, K. Müllen *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1472.

denominado reacción de Scholl, se lleva a cabo generalmente mediante el tratamiento del precursor de HPA correspondiente con un oxidante como $AlCl_3$, $FeCl_3$ o DDQ.



Esquema 19. Reacción general de ciclodeshidrogenación.

Este tipo de acoplamiento C-C puede llevarse a cabo sobre superficies metálicas en condiciones UHV de manera muy eficiente. Un ejemplo pionero es el trabajo descrito anteriormente, donde Fasel, Müllen y colaboradores introducen la síntesis de GNRs sobre superficie mediante un acoplamiento de Ullmann y una posterior etapa de ciclodeshidrogenación.[23] Otro ejemplo representativo se muestra en el esquema 20, donde el compuesto **86** incorpora sustituyentes metilo para que en la última etapa de ciclodeshidrogenación se genere una periferia de tipo *zig-zag* en la cinta de grafeno (GNR) final **88** (Figura 32).[93]



Esquema 20. Formación de la GNR **88** a partir de **86** mediante dos tratamientos térmicos sucesivos.

[23] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel *Nature* **2010**, *466*, 470.
[93] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel *Nature* **2016**, *531*, 489.

La figura 32 muestra las imágenes de AFM que confirman la estructura de la cinta de grafeno *zig-zag* **88**.

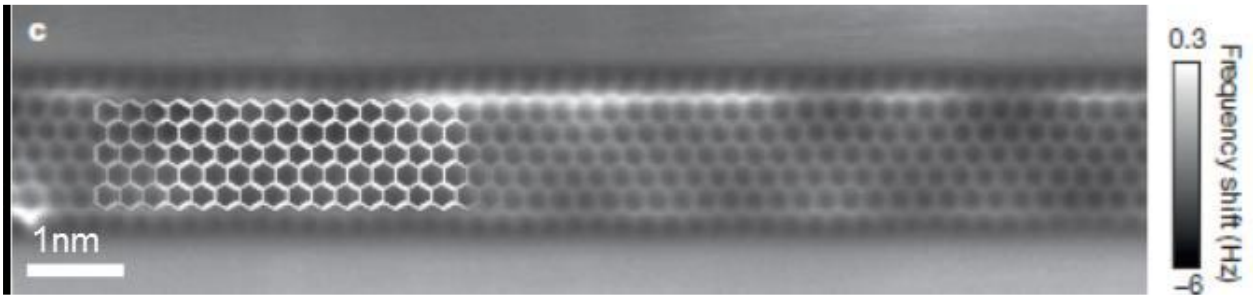


Figura 32. Imagen de NC-AFM con punta funcionalizada con CO de la nanocinta **88** sobre NaCl/Au(111).[93]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



2. OBJETIVOS

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

2.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo de tesis doctoral es la síntesis de compuestos policíclicos aromáticos en disolución, diseñados específicamente para su uso como patrones moleculares, como precursores de nanoestructuras o para el estudio de la química sobre superficie. En concreto, nuestro interés se centró en el diseño y preparación de derivados de tres tipos de núcleos aromáticos: el pireno (**91**), el antraceno (**92**), y el trifenileno (**93**, Figura 33).

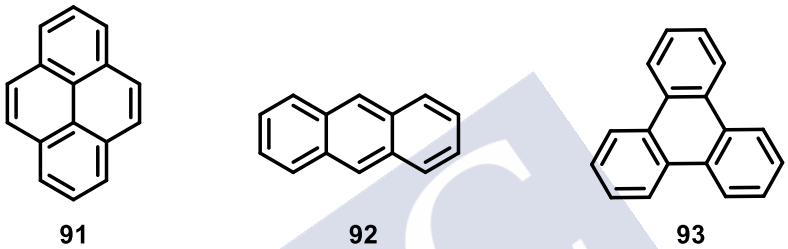


Figura 33. Estructuras de los núcleos aromáticos objeto de este trabajo: pireno (**91**), antraceno (**92**) y trifenileno (**93**).

Algunas de las moléculas más relevantes de las sintetizadas en esta tesis doctoral fueron estudiadas por diferentes colaboradores mediante las microscopías de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM).

2.2. Objetivos específicos

2.2.1. Diseño y síntesis de derivados del pireno

En este primer apartado nos centramos en la síntesis de derivados del pireno (**91**). El objetivo es la síntesis de compuestos con sustituyentes en la posición 2. Los objetivos específicos son los siguientes:

- Síntesis de un patrón molecular para el análisis de los productos de pirólisis de hidrocarburos.
- Preparación de un precursor de arino, el 1,2-dideshidropireno, y estudio de la reactividad asociada.
- Síntesis de un derivado del pireno y estudio de las reacciones de acoplamiento y ciclación sobre superficie.

2.2.2. Diseño y síntesis de derivados del antraceno

En este apartado tratamos la síntesis de diferentes derivados del antraceno (**92**). Los objetivos específicos son los siguientes:

- Síntesis de un dímero del antraceno con alquinos terminales para su manipulación sobre superficie.
- Síntesis de precursores de [3]triangulenos como nanografenos de capa abierta.

2.2.3. Diseño y síntesis de derivados del trifenileno

En este último apartado abordamos la síntesis de derivados del trifenileno (**93**) con el fin de ser empleados como precursores de diferentes nanoestructuras. Los objetivos específicos son los siguientes:

- Síntesis de un precursor del [4]trianguleno para el estudio de su ciclodeshidrogenación sobre superficie.
- Preparación de un precursor hexabromado para la síntesis de grafeno nanoporoso sobre superficie mediante acoplamientos de Ullmann.
- Síntesis de un precursor del coranuleno extendido para el estudio de su movilidad sobre superficie.



3. TRABAJO REALIZADO

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

En esta tesis doctoral se ha planteado como objetivo principal el diseño y la síntesis de diversas moléculas aromáticas, derivadas de los núcleos del pireno, del antraceno y del trifenileno. Algunas de estas moléculas fueron preparadas para el estudio de sus propiedades y reactividad sobre superficie. En estos casos, el trabajo sintético en disolución fue realizado por la doctoranda en los laboratorios del CiQUS, mientras que la caracterización estructural y/o electrónica mediante microscopía de efecto túnel (STM) o microscopía de fuerza atómica (AFM) fue realizada por nuestros colaboradores en los siguientes grupos de investigación:

- Dr. Dimas G. de Oteyza (*Donostia International Physics Center, Donosti-San Sebastián*) quien efectuó el estudio sobre superficie de un derivado disustituido del pireno descrito en el apartado 3.1.4.
- Dr. Leo Gross (*IBM-Research Zürich, Suiza*) quien realizó el estudio del acomplamiento intramolecular entre alquinos terminales de un dímero del antraceno explicado en el apartado 3.2.2.
- Dr. Szymon Godlewski (*Institute of Physics, Jagiellonian University, Cracovia, Polonia*) quien procedió a estudiar el calentamiento sobre superficie de un derivado del trifenileno descrito en el apartado 3.3.3.

Hasta el momento, parte de los resultados obtenidos en la presente tesis han sido publicados en las siguientes revistas:

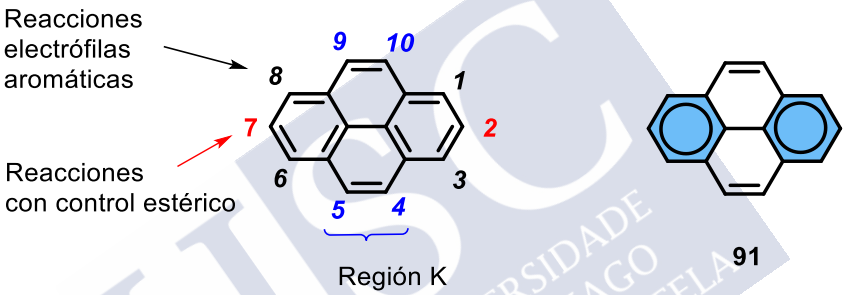
“Intramolecular Coupling of Terminal Alkynes by Atom Manipulation”
F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross
Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, *59*, 22989. https://doi.org/10.1002/anie.202009200

"Reassessing Alkyne Coupling Reactions While Studying the Electronic Properties of Diverse Pyrene Linkages at Surfaces"
J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza
ACS Nano, **2021**, *15*, 4937. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09756

3.1. Síntesis de derivados del pireno

3.1.1. Antecedentes

El pireno (**91**) es un HPA formado por la fusión de cuatro anillos bencénicos *peri*-fusionados, dando lugar a un sistema aromático plano (Esquema 21). Descubierto por Laurent en 1837 como producto de la pirólisis del alquitrán de hulla,[94] el pireno posee una interesante combinación de propiedades. Tanto en estado sólido como en disolución presenta interacciones intermoleculares de tipo π-π y es un importante cromóforo.[95] En las últimas décadas se han descrito una gran variedad de derivados de pireno con aplicaciones en química supramolecular,[96] ciencia de materiales[97] y fotoquímica.[98]



Esquema 21. Numeración y reactividad química de las posiciones de la molécula de pireno, y representación de los dos sextetes de Clar (en azul).[99]

La reactividad del pireno está dominada por la sustitución electrófila aromática. Teniendo en cuenta estudios experimentales y cálculo de orbitales,[100] se concluye que la sustitución electrófila aromática ocurre preferentemente en las posiciones 1-, 3-, 6- y 8-. Las posiciones 4-, 5- y 9-, 10- forman parte de las dos regiones K, con un mayor carácter

[94] A. Laurent *Ann. Chim. Phys*. **1837**, *66*, 136.
[95] a) T. M. Figueira-Duarte, K. Müllen, *Chem. Rev*. **2011**, *111*, 7260. b) J. M. Casas-Solvas, J. D. Howgego, A. P. Davis *Org. Biomol. Chem*. **2014**, *12*, 212–232
[96] a) S. Kyatskaya, J. R. Galán Mascarós, L. Bogani, F. Hennrich, M. Kappes, W. Wernsdorfer, M. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15143. b) R. P. Ramasamy, H. R. Luckarift, D. M. Ivnitski, P. B. Atanassov, G. R. Johnson, *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 6045.
[97] a) G. J. Bahun, C. Wang, A. Adronov*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem*. **2006**, *44*, 1941. b) S. Meuer, L. Braun, R. Zentel, *Chem. Commun*. **2008**, *27*, 3166. b) M. Kühnast, C. Tschierske, J. Lagerwall, *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 6989. c) M. Ma, Y. Kuang, Y. Gao, Y. Zhang, P. Gao, B. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2719.
[98] I. Leray, B. Valeur *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3525. b) M. Nakamura, Y. Shimomura, Y. Ohtoshi, K. Sasa, H. Hayashi, H. Nakano, K. Yamana, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, *5*, 1945.
[99] L. Ji, I. Krummenacher, A. Friedrich, A. Lorbach, M. Haehnel, K. Edkins, H. Braunschweig, T. B. Marder *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3599.
[100] a) H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck *Liebigs Ann*. **1937**, *531*, 1. b) L. Altschuler, E. Berliner *J. Am. Chem. Soc*. **1966**, *88*, 5837. c) M. J. S. Dewar, R. D. Dennington *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3804.

de doble enlace.[101] Finalmente, las posiciones 2- y 7- se encuentran en un plano nodal de la molécula en ambos orbitales frontera (HOMO y LUMO) y se pueden funcionalizar principalmente empleando reactivos voluminosos o mediante el uso de catalizadores que favorecen la activación C-H (Figura 34).[102]

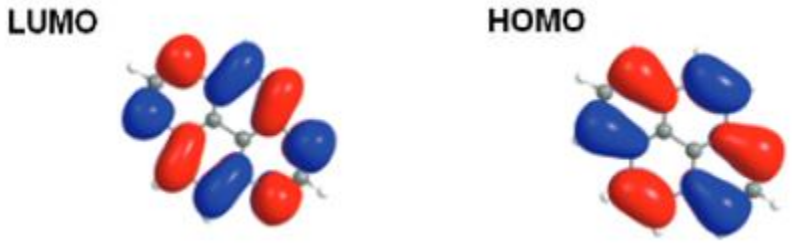


Figura 34. LUMO (izquierda) y HOMO (derecha) del pireno **91**.[103]

En este capítulo nos centramos en la síntesis de los tres derivados del pireno mostrados en la figura 35. En la sección 3.1.2 empleamos la activación C-H de la posición 2 del pireno para preparar el compuesto **94**, un patrón molecular útil en el análisis de los productos de la pirólisis de hidrocarburos. En la sección 3.1.3 nos centramos en la preparación de precursores de un arino derivado del pireno, el 1,2-dideshidropireno (**95**), que empleamos en la preparación de pirenos extendidos. Por último, en la sección 3.1.4 diseñamos y sintetizamos el derivado del pireno **96** funcionalizado con un alquino y un halógeno, para estudiar reacciones de acoplamiento y ciclación sobre superficie.

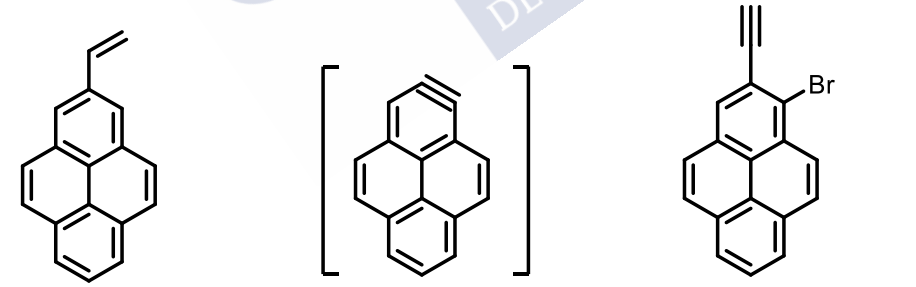


Figura 35. Derivados del pireno objetivo del trabajo desarrollado en el apartado 3.1.

[101] K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami *J. Am. Chem. Soc*. **2011**, *133*, 10716.
[102] a) Y.-Q. He, Y.-W. Zhong *Chem. Commun*. **2015**, *51*, 3411. b) D. N. Coventry, A. S. Batsanov, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, T. B. Marder, R. N. Perutz *Chem. Commun.* **2005**, *16*, 2172.
[103] A. Kathiravan, M. Panneerselvam, K. Sundaravel, N. Pavithra, V. Pavithra, S. Anandan, M. Jaccob *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *19*, 13332.

3.1.2. Síntesis del 2-vinilpireno

Como se comentó en la introducción, los HPAs son contaminantes muy abundantes asociados con los procesos de combustión parcial de la materia orgánica. Existen procesos tecnológicos relevantes, como la pirólisis de combustibles de aviación, en los que se producen una gran diversidad de HPAs. En este campo resulta especialmente importante identificar los compuestos concretos que se forman, para lo cual se simula en el laboratorio la pirólisis de diferentes compuestos orgánicos. En los últimos años, nuestro grupo de investigación ha colaborado con el grupo de la Prof. Mary Wornat (Universidad Estatal de Luisiana), especialista en el análisis de mezclas de HPAs formados en la pirólisis de diferentes tipos de combustibles fósiles.[104] Por ejemplo, este grupo estudió la pirólisis de una mezcla de catecol y decano analizando el hollín generado.[105] En estos experimentos, el análisis del residuo se realizó mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) con un detector ultravioleta-visible e identificación mediante espectrometría de masas (MS). Así, por ejemplo, en la figura 36, se muestra un cromatograma HPLC de los productos generados por la pirólisis del catecol a 1000 °C durante 0.3 s, condiciones similares a las alcanzadas en los motores a reacción. Una parte de estos productos han sido ya identificados, pero debido a la extremada complejidad estructural de estas mezclas y a la limitada disponibilidad de estándares analíticos, es necesario sintetizar nuevos patrones moleculares que permitan identificar otros productos de la pirólisis.

[104] S. Fatayer, N. Poddar, S. Quiroga, F. Schulz, B. Schuler, S. V. Kalpathy, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitian, D. Peña, M. J. Wornat, L. Gross *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 26.
[105] a) S. Thomas, N. B. Poddar, M. J. Wornat *Polycycl. Aromat. Compd.* **2012**, *32*, 531. b) S. P. Bagley, M. J. Wornat *Energy Fuels*, **2013**, *27*, 1321.

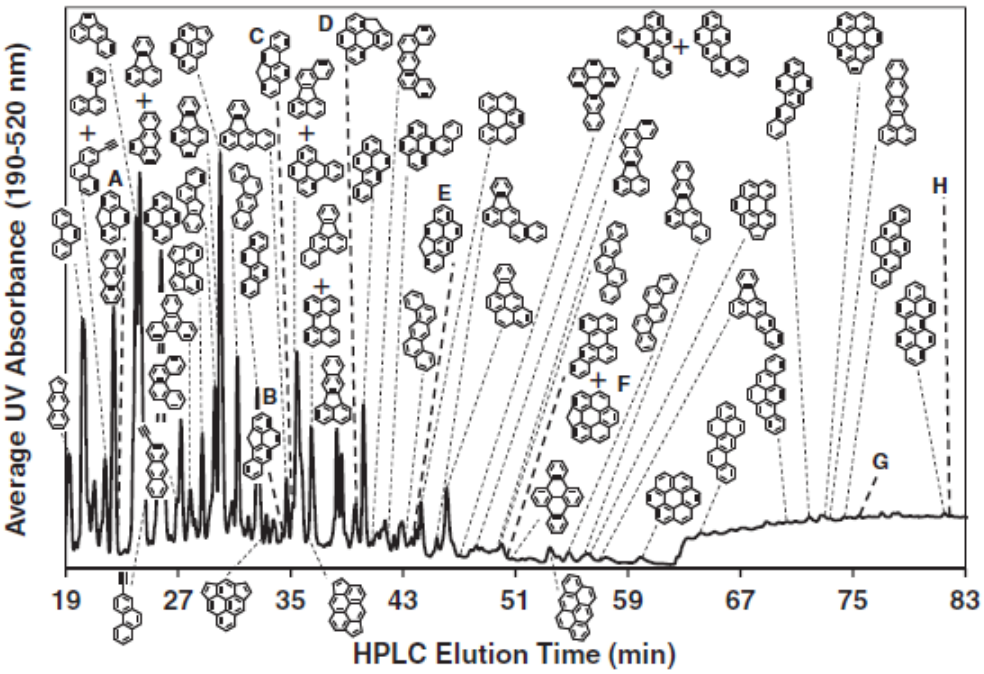
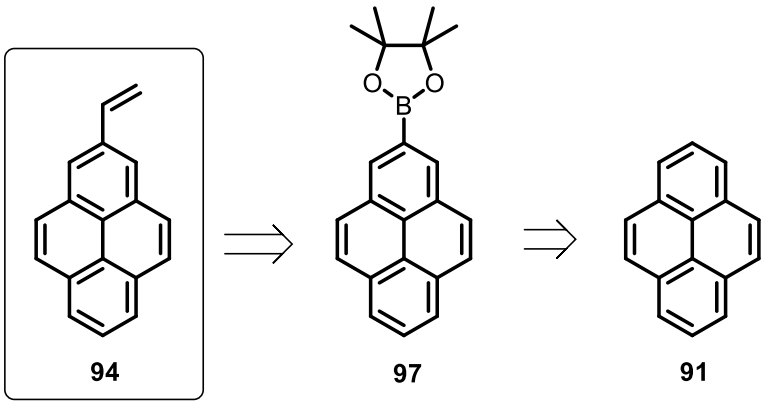


Figura 36. Cromatograma HPLC de la pirólisis del catecol a 1000 °C durante 0.3 s.

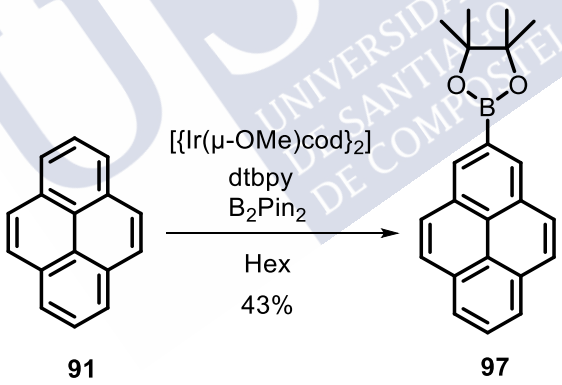
En el marco de esta colaboración, el grupo de la Prof. Wornat encontró indicios espectroscópicos de la formación del 2-vinilpireno (**94**, Figura 36) en estas mezclas, pero la confirmación requería la síntesis de esa molécula para ser empleada como patrón en los experimentos de HPLC. Una revisión bibliográfica nos mostró que este compuesto ya había sido preparado mediante hidrogenación parcial del 2-etinilpireno.[106] Sin embargo, decidimos explorar una ruta alternativa para la síntesis de 2-vinilpireno (**94**). Concretamente, se propuso el esquema retrosintético mostrado en el esquema 22. El compuesto **94** se podría preparar a partir del boronato **97**, que a su vez se podría obtener por activación C-H del pireno mediante catálisis de iridio.

[106] S. A. Jagtap, T. Sasaki, B. M. Bhanage *J. Mol. Catal. A Chem*. **2016**, *414*, 78.



Esquema 22. Ruta retrosintética para la preparación del 2-vinilpireno (**94**).

A continuación, se detallan los pasos de síntesis llevados a cabo. El primer paso consistió en la activación C-H del carbono en la posición 2 del pireno (**91**), introduciendo un grupo boronato. Para ello se utilizó un procedimiento descrito por Marder y colaboradores basado en la reacción con bis(pinacolato)diboro (B_2Pin_2) en presencia de un 8 mol% de un catalizador de iridio [{Ir(μ-OMe)cod}$_2$] tal y como se describe en el esquema 23.[107]

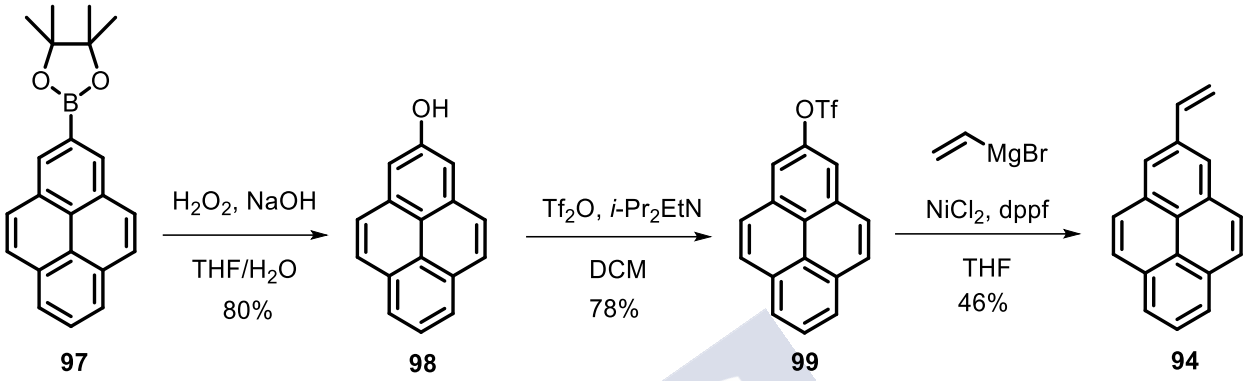


Esquema 23. Activación de la posición 2 del pireno.[107]

Una vez sintetizado el boronato **97**, se realizó una oxidación de este compuesto a temperatura ambiente con una mezcla H_2O_2/NaOH en THF/H_2O durante 4 h, obteniéndose el 2-pirenol (**98**) con un rendimiento del 80% (Esquema 24). En la siguiente etapa, se trató el alcohol **98** con anhídrido tríflico y diisopropiletilamina para obtener el triflato **99**, que se aisló con un rendimiento del 78%. Finalmente se realizó un

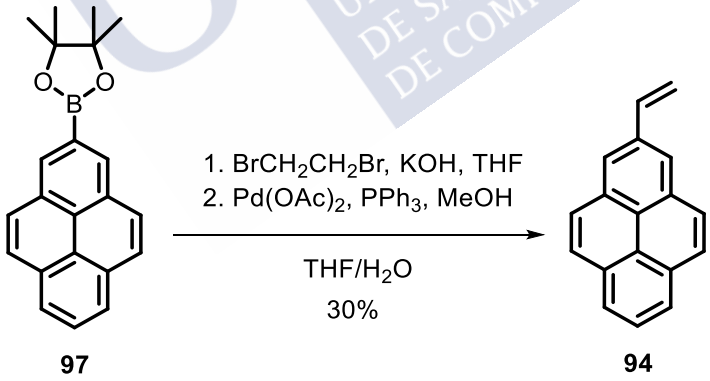
[107] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhalid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022.

acoplamiento cruzado de tipo Kumada catalizado por níquel entre el triflato **99** y el bromuro de vinilmagnesio para dar lugar al 2-vinilpireno (**94**) que se aisló con un 46% de rendimiento (29% global desde **97**).



Esquema 24. Obtención del 2-vinilpireno (**94**).

En paralelo a esta ruta se probó una síntesis directamente desde **97** por acoplamiento cruzado de tipo Suzuki con bromuro de vinilo generado *in situ* a partir de 1,2-dibromoetano en medio básico (Esquema 25).[108] Empleando esta ruta, se obtuvo el compuesto **94** con un rendimiento del 30%.



Esquema 25. Obtención del 2-vinilpireno (**94**) mediante acoplamiento de tipo Suzuki.

Una vez obtenida una cantidad significativa del compuesto **94** con la pureza adecuada, se envió una muestra al grupo de la Prof. Wornat (LSU) para su empleo como patrón de referencia en los análisis por HPLC de los residuos de pirólisis. De esta forma se pudo

[108] V. R. Lando, A. L. Monteiro *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2891.

identificar el compuesto **94** en la mezclas obtenida por pirólisis del *n*-decano,[109] y del catecol.

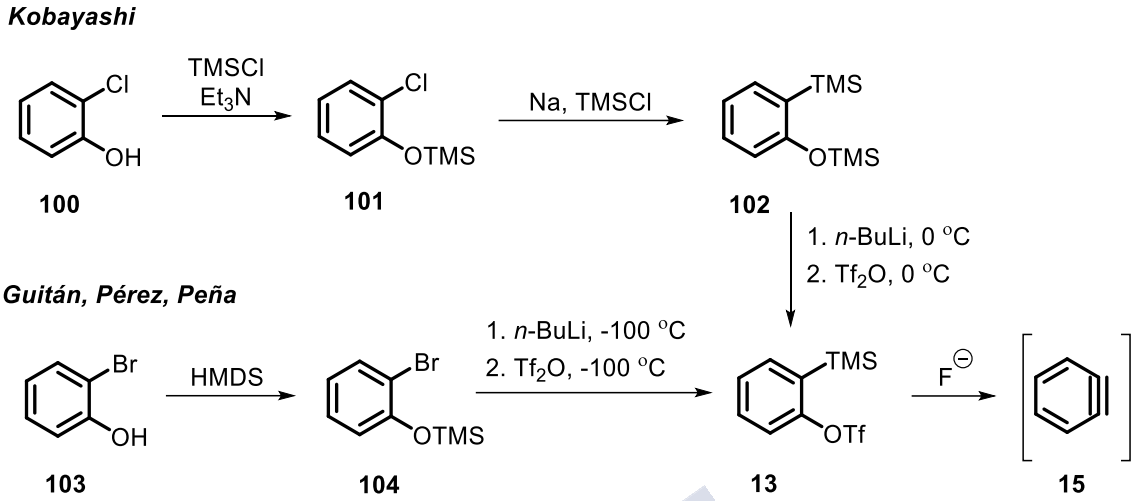
3.1.3. Generación y reactividad del 1,2-dideshidropireno

Debido a su elevada reactividad y a su versatilidad sintética, los arinos son intermedios extensamente empleados para la obtención de sistemas policíclicos aromáticos complejos.[29a] Con el fin de aumentar los núcleos aromáticos empleados para generar arinos y disponer de un nuevo *building block*, se decidió estudiar la síntesis del precursor del 1,2-dideshidropireno. Hasta el momento de comenzar este trabajo no se habían descrito precursores de este arino basados en la descomposición inducida por fluoruro de un triflato de *orto*-(trimetilsilil)arilo. Sin embargo, en los últimos años, se ha demostrado la utilidad sintética de este método de generación de arinos para la obtención de estructuras aromáticas complejas.[30c] Con esta idea en mente, en este apartado se estudió la generación del arino derivado del pireno, el 1,2-dideshidropireno (**95**, 1-pirino) y se exploró su reactividad en procesos de cicloadición. Esto permitió acceder a diferentes estructuras poliaromáticas basadas en el núcleo del pireno.

3.1.3.1. Síntesis y reactividad de los precursores del 1,2-dideshidropireno

Como se indicó anteriormente, el método de generación de arinos más empleado en la actualidad es la descomposición inducida por ion fluoruro de un triflato de *orto*-(trimetilsilil)arilo. Se trata de un método que permite generar el arino de forma eficiente en condiciones suaves de reacción. Este método fue introducido originalmente por Kobayashi y colaboradores en 1983, quienes describieron la generación de bencino (**15**) por tratamiento del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**13**) con una fuente de fluoruro (Esquema 26).[110] En este trabajo, el triflato **13** precursor del bencino se preparó en tres pasos a partir del *orto*-clorofenol (**100**).

[29a] D. Pérez, D. Peña, E. Guitián *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.
[30c] I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.
[109] S. V. Kalpathy, S. P. Bagley, M. J. Wornat *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 7014.
[110] Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi *Chem*. *Lett*. **1983**, 1211.

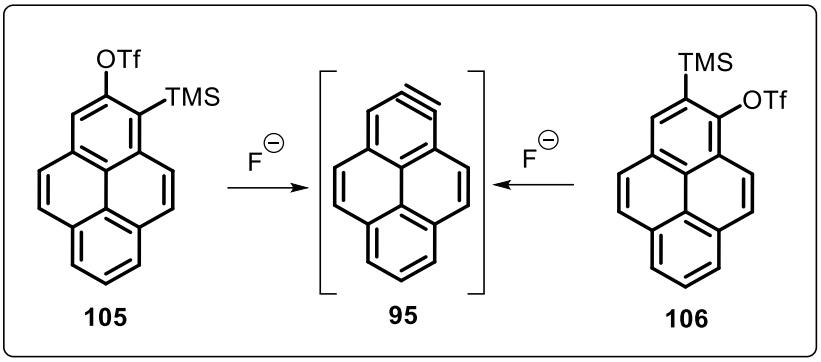


Esquema 26. Preparación del triflato **13**, precursor del bencino (**15**), según el método descrito por Kobayashi o mediante el método *one-pot* desarrollado por nuestro grupo de investigación.

En el año 2002, nuestro grupo de investigación propuso un método alternativo de síntesis de estos precursores de arino, que permite obtener el triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**13**) a partir del *o*-bromofenol (**101**) en tres pasos, pero en un único matraz de reacción (*one-pot*).[111] Este método implica la reacción del grupo alcohol del bromofenol **103** con hexametildisilazano (HMDS) para dar lugar al derivado sililado **104**. La adición de *n*-BuLi a -100 °C promueve el intercambio halógeno-metal seguido de la migración del grupo TMS al carbanión situado en *orto*. Finalmente, el fenóxido resultante es atrapado con anhídrido tríflico aislándose el triflato **13**, precursor del bencino (**15**). Este procedimiento resultó ser especialmente eficaz en la síntesis de precursores de bencino sustituidos y arinos policíclicos a partir de los correspondientes bromofenoles.

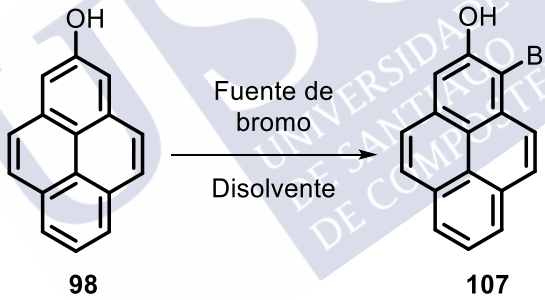
En base a estos precedentes, decidimos emplear esta metodología para la preparación de los triflatos regioisoméricos **105** y **106**, potenciales precursores del 1,2-dideshidropireno (**95**, Esquema 27).

[111] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián *Synthesis* **2002**, *10*, 1454.



Esquema 27. Precursores del arino **95**.

Para la síntesis del triflato **105** partimos del alcohol **98** cuya síntesis fue descrita en el apartado anterior. En primer lugar, se llevó a cabo la bromación en la posición *orto* al hidroxilo (Esquema 28), para lo que se ensayaron diferentes condiciones de reacción. En todas las reacciones se emplearon 1.1 equiv. de la fuente de bromo (NBS o Br_2) en disolución de concentración 0.05 M. Los resultados más significativos se muestran en la tabla 1.



Esquema 28. Bromación en *orto* del pirenol **98**.

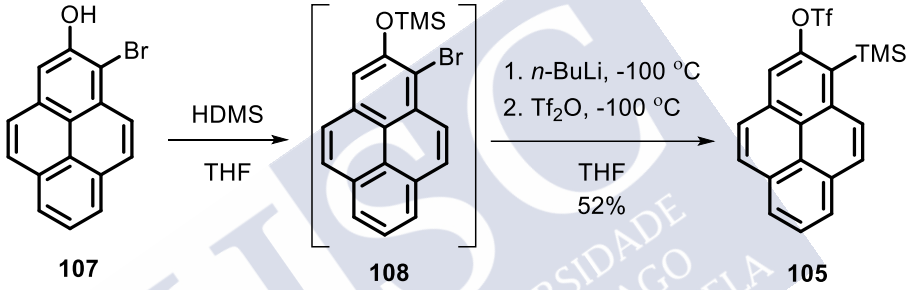
Tabla 1. Optimización de la bromación en *orto* del pirenol **98**.

Entrada	Disolvente	Fuente de bromo	Temperatura (°C)	**107** (%)	Nota
1	CH_3CN	NBS	t.a.	38	-
2	CH_3CN	NBS	0	43	-
3	CH_3CN	NBS	-20	47	-
4	CH_3CN	NBS	-40	50	-
5	DMF	NBS	-60	-	Mezcla compleja
6	CH_3CH_2CN	NBS	-70	-	Mezcla compleja

7	CH_2Cl_2	Br_2	t.a.	13	-
8	CH_2Cl_2	Br_2	0	60	-
9	$AcOH/CH_2Cl_2$	Br_2	35	67	Adición Br_2 a 0 °C

Tras un proceso de optimización, se identificaron como condiciones óptimas las indicadas en la entrada 9 (Tabla 1), es decir, adición de Br_2 a 0 °C en una mezcla $AcOH/CH_2Cl_2$ y reacción a 35 °C, con lo que se obtuvo el bromopirenol **107** con un 67% de rendimiento.

Una vez sintetizado el bromopirenol **107**, se estudió la obtención del triflato de 1-(trimetilsilil)-2-pirenilo (**105**) empleando la metodología *one-pot* desarrollada por nuestro grupo y descrita anteriormente (Esquema 29).

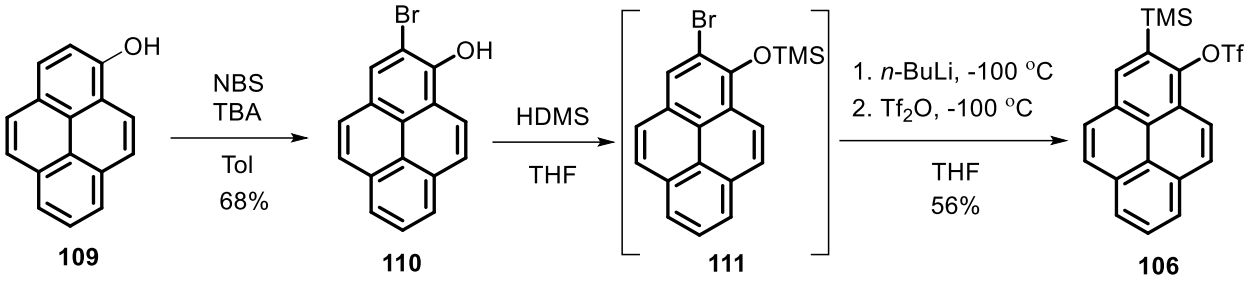


Esquema 29. Obtención del triflato **105**.

La sililación del grupo hidroxilo mediante reacción con HDMS dio lugar a la formación cuantitativa del sililéter **108**, lo que se comprobó mediante espectro de ^{1}H RMN. Sobre este compuesto se adicionó secuencialmente *n*-BuLi y Tf_2O a -100 °C, y después de la elaboración y cromatografía en columna, se obtuvo el compuesto **105** con un 52% de rendimiento.

A continuación, teniendo en cuenta que el 1-pirenol (**109**) es un compuesto comercial, decidimos abordar la síntesis del triflato **106**, regioisómero de **105** y precursor del mismo arino **95**. En este caso, la *orto*-bromación se realizó siguiendo un método previamente descrito empleando NBS y *tert*-butilamina (TBA) en tolueno (Esquema 30).[112] A partir del compuesto **110**, el tratamiento secuencial con HDMS, *n*-BuLi y Tf_2O en *one-pot* permitió el aislamiento del triflato **106** con un 56% de rendimiento.

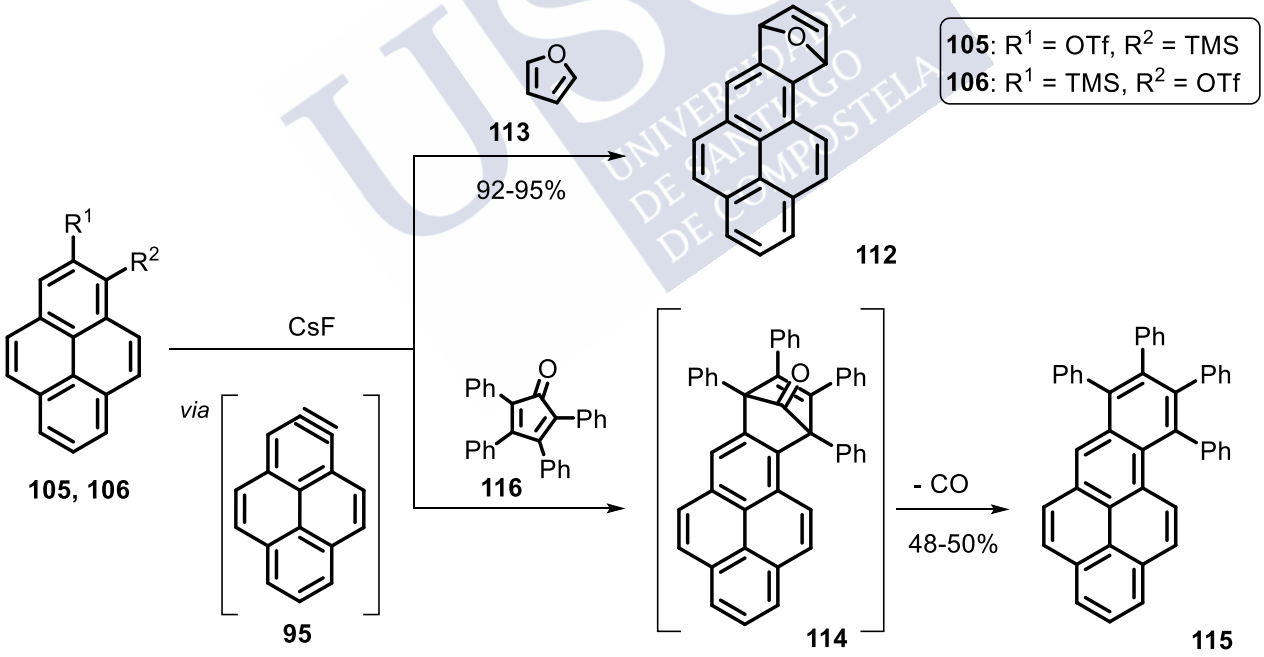
[112] M. Koreeda, R. Gopalaswamy *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 42.



Esquema 30. Obtención del triflato **106**.

3.1.3.2. Generación del 1,2-dideshidropireno y participación en cicloadiciones [4+2]

Una vez sintetizados los triflatos **105** y **106**, se decidió comprobar su capacidad para generar el 1,2-dideshidropireno (**95**), explorando primeramente el atrapado del arino en reacciones de cicloadición [4+2] con dienos como el furano (**113**) y la tetrafenilciclopentadienona (**116**, Esquema 31).



Esquema 31. Cicloadiciones [4+2] del arino **95** generado a partir de los precursores **105** y **106**.

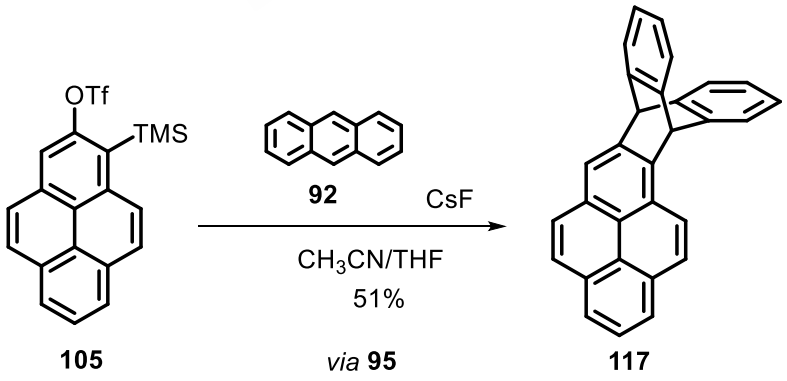
En primer lugar, se estudiaron por separado las reacciones de los precursores **105** y **106** con el furano **113** en presencia de CsF en una mezcla CH_3CN:THF (1:1). Los

rendimientos de productos aislados del aducto **112** fueron muy similares; a partir del triflato **105** se obtuvo **112** con un 95% de rendimiento, mientras que, a partir de **106**, el rendimiento obtenido fue del 92%.

Se estudió también la reacción de los triflatos **105** y **106** con la tetrafenil-ciclopentanodienona (**116**) de manera análoga a la anterior, es decir, empleando CsF en una mezcla CH_3CN:THF (1:1). En este caso el aducto inicial **114** evolucionó para formar el benzopireno **115** en el medio de reacción. Los rendimientos obtenidos en las reacciones de los triflatos **105** o **106** fueron, de nuevo, muy similares. Concretamente, a partir de **105** se obtuvo un 48% de rendimiento del compuesto **115**, mientras que, partiendo de **106**, el rendimiento fue del 50%.

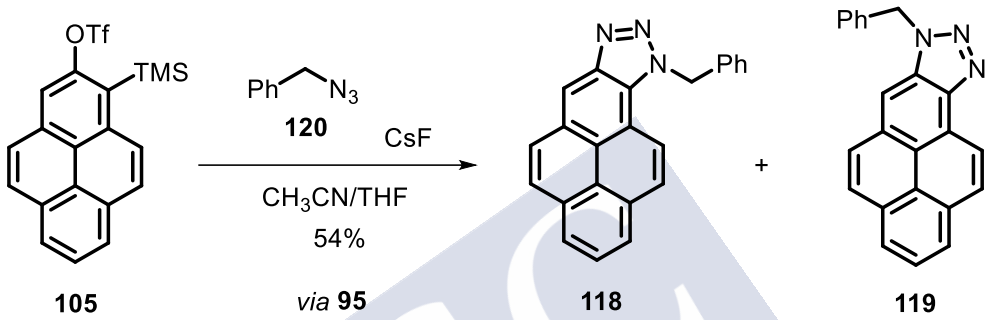
El resultado de estas reacciones demostró que el arino **95** se genera por acción del fluoruro en el medio de reacción a partir de los triflatos **105** y **106**. Además, teniendo en cuenta la similitud en los rendimientos obtenidos, se concluye que los dos precursores **105** y **106** tienen una reactividad análoga y son igualmente eficaces en la generación del arino **95**.

A la vista de estos resultados, decidimos estudiar el atrapado del arino **95** con otro dieno típico como el antraceno (**92**), que daría lugar al ipticeno **117**. Concretamente, se hizo reaccionar el precursor **105** con CsF en presencia de antraceno (**92**) en una mezcla CH_3CN:THF (1:1), obteniéndose **117** con un 51% de rendimiento (Esquema 32). En el espectro de ^1H RMN cabe destacar las dos señales de los hidrógenos en las posiciones cabeza de puente situadas a 6.46 y 5.84 ppm.



Esquema 32. Formación del ipticeno **117** mediante una cicloadición [4+2].

Por último, se estudió la cicloadición 1,3-dipolar entre el arino **95** y la bencilazida (**120**). Para ello se preparó una disolución del precursor **105** en una mezcla CH_3CN:THF (1:1), se añadió CsF y a continuación la bencilazida (**120**). Después de 16 h de reacción y tras una cromatografía en columna, se obtuvo una mezcla de los triazoles isoméricos **118** y **119**, que no se pudieron separar, con un rendimiento global del 54%. La integración de las señales correspondientes al grupo metileno bencílico, a 5.36 y 5.45 ppm en el espectro de ^{1}H RMN, permitió determinar una relación de isómeros de 2:3.

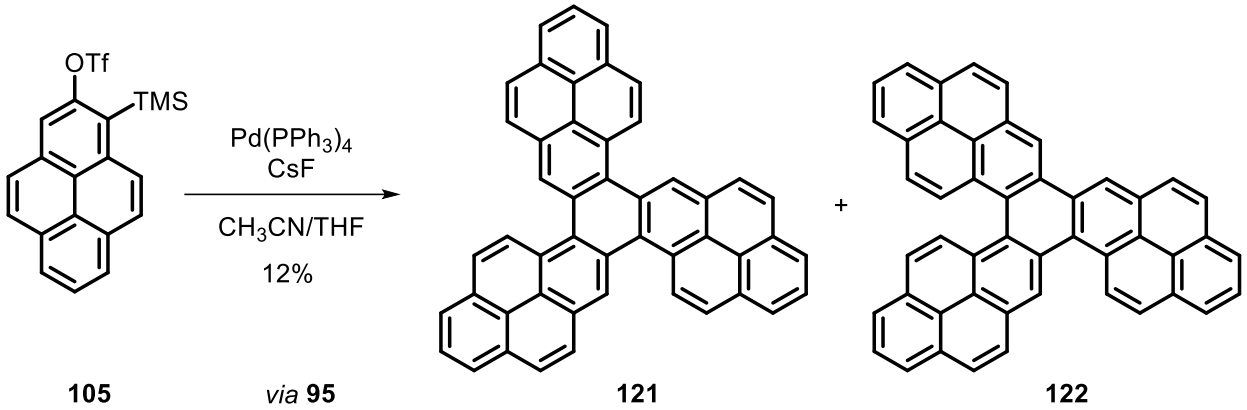


Esquema 33. Formación de los triazoles isoméricos **118** y **119**.

3.1.3.3. Participación del 1,2-dideshidropireno en cicloadiciones [2+2+2]

Una vez demostrada la generación del arino **95** a partir del triflato **105**, y su atrapado en reacciones de cicloadición [4+2], decidimos estudiar las reacciones de ciclotrimerización catalizadas por complejos de paladio, que darían lugar a los nanografenos **121** y **122** (Esquema 34). Como se comentó en la introducción, estas reacciones han sido ampliamente estudiadas por nuestro grupo de investigación durante los últimos 20 años para la obtención de compuestos policíclicos aromáticos.[30c]

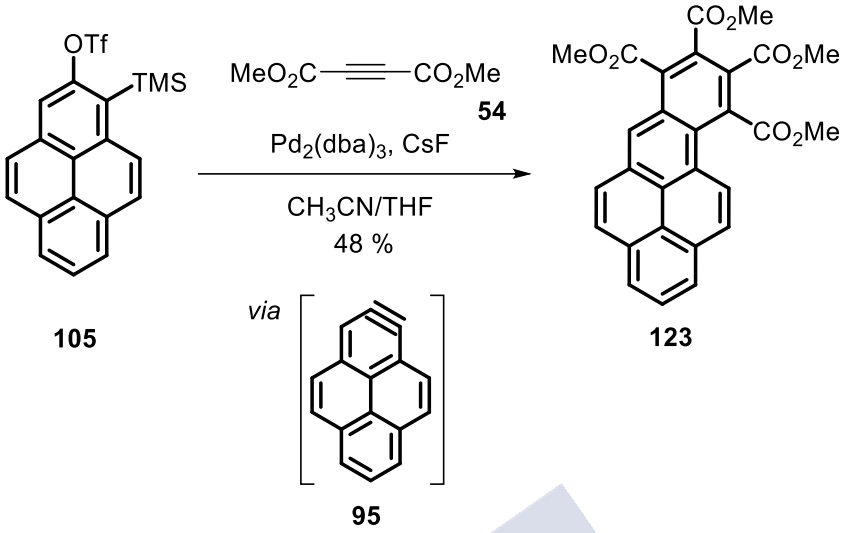
[30c] I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.



Esquema 34. Reacción de ciclotrimerización del arino **95**.

Las condiciones de reacción se muestran en el esquema 34. Con el fin de solubilizar tanto el triflato **105** como el CsF, se utilizó una mezcla CH_3CN:THF (1:1) como disolvente de reacción. Como catalizador se empleó un 5% de tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0). Si bien se obtuvo una mezcla de reacción compleja, tras una cromatografía en columna se obtuvo un sólido amarillo que se identificó como la mezcla de los isómeros **121** y **122** con un 12% de rendimiento, siendo el trímero asimétrico **122** el mayoritario (relación 92:8, **122**:**121**). Como señales más características del compuesto **122** en el espectro de ^{1}H RMN destacan cuatro señales especialmente desapantalladas correspondientes a los hidrógenos de las regiones bahía, concretamente tres singletes a 9.55, 9.26 y 9.24 ppm y un doblete a 9.45 ppm El espectro de masas de impacto electrónico de esta mezcla de trímeros muestra un pico a m/z = 600.2 que se corresponde con la masa esperada para la fórmula molecular $C_{48}H_{24}$.

Por otro lado, las reacciones de cocicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos deficientes en electrones también han sido ampliamente estudiadas en nuestro grupo de investigación. En este contexto decidimos llevar a cabo la reacción del triflato **105** con el acetilendicarboxilato de dimetilo (**54**, DMAD) en presencia de CsF y cantidades catalíticas de $Pd_2(dba)_3$ (5 mol%) (Esquema 35). De la mezcla de reacción se aisló el producto **123**, resultado de la cicloadición [2+2+2] entre un arino y dos alquinos, con un 48% de rendimiento.

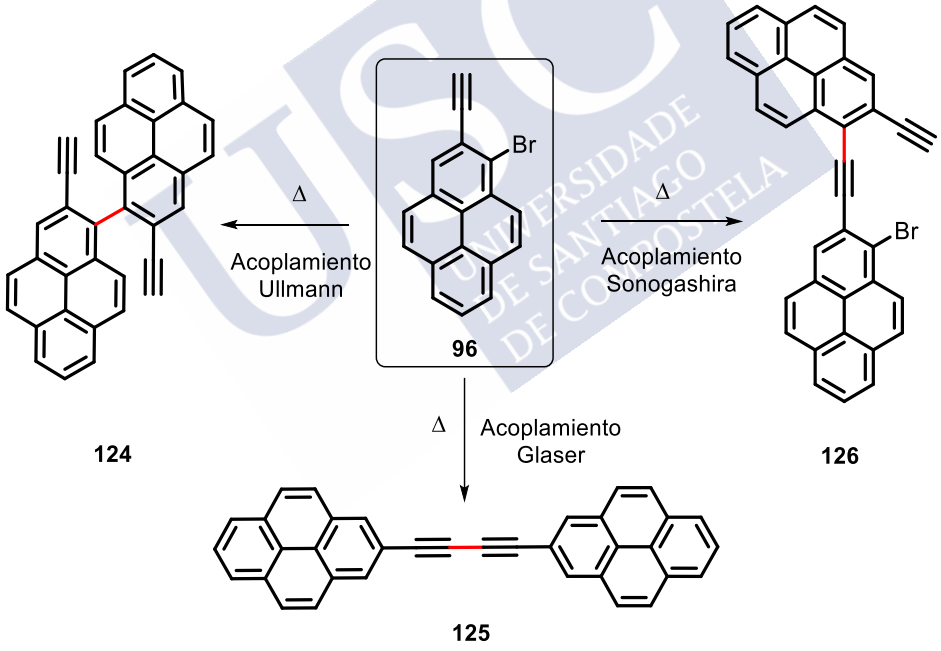


Esquema 35. Cocicloadición del arino **95** con DMAD **54** catalizada por $Pd_2(dba)_3$.

En definitiva, se han sintetizado los triflatos regioisoméricos **105** y **106** y se ha demostrado la eficacia de ambos compuestos como precursores del 1,2-dideshidropireno (**95**). Se estudió la generación del arino **95** y se investigó su participación en reacciones de cicloadición [4+2] y [2+2+2] dando lugar a derivados del pireno estructuralmente interesantes.

3.1.4. Síntesis del 1-bromo-2-etinilpireno y estudio de su reactividad sobre superficie

Como se comentó en la introducción, en los últimos años se han estudiado numerosas reacciones sobre superficie. Sin embargo, en general se han estudiado reacciones de forma individual, y existen pocos ejemplos de estudios competitivos, donde se estudien moléculas que puedan dar lugar a diferentes transformaciones sobre superficie. En el contexto de una colaboración establecida con el grupo del Dr. Dimas de Oteyza (Donostia International Physics Center) especialista en AFM y STM, decidimos preparar un compuesto aromático disustituido que presentase un alquino y un halógeno en la misma estructura y en posiciones vecinales, de forma que pudiese dar lugar a diferentes transformaciones. Para ello, decidimos sintetizar el 1-bromo-2-etinilpireno (**96**, Esquema 36).



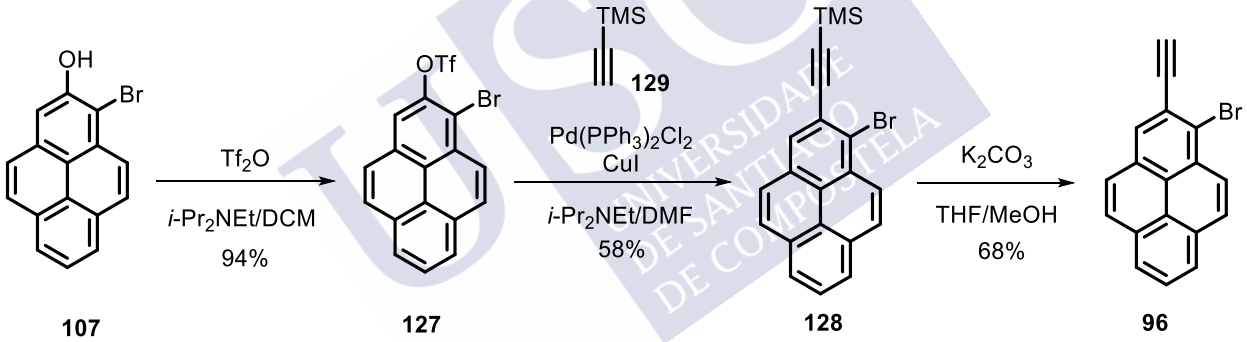
Esquema 36. Posibles acoplamientos sobre superficie del 1-bromo-2-etinilpireno (**96**).

Sobre una superficie metálica de Au(111), la molécula **96** tendría el potencial de reaccionar de múltiples formas. En principio, tal y como se ha visto en la Introducción (apartado 1.2.), cabría esperar un acoplamiento de Ullmann para formar el compuesto **124**, una reacción de Glaser para formar **125** o una reacción de Sonogashira para formar **126**. En el marco del desarrollo de la química sobre superficie estábamos especialmente

interesados por estudiar la quimioselectividad de estas transformaciones y conocer la ruta predominante.

3.1.4.1. Síntesis del 1-bromo-2-etinilpireno

Para la síntesis de **96**, se partió del bromopirenol **107** cuya síntesis se ha descrito en el apartado 3.1.3. (Esquema 37). Este compuesto se hizo reaccionar con anhídrido tríflico en presencia de diisopropiletilamina, lo que condujo a la formación del triflato **127** con un 94% de rendimiento. El siguiente paso consistió en el acoplamiento cruzado catalizado por paladio de tipo Sonogashira entre **127** y el (trimetilsilil)acetileno (**129**), dando lugar al compuesto **128** con un 58% de rendimiento. Cabe mencionar que en este caso se detectaron trazas del producto resultado del acoplamiento en la posición bromada. Finalmente, la eliminación del grupo trimetilsililo con K_2CO_3 dio lugar a la molécula **96** con un 68% de rendimiento.



Esquema 37. Ruta sintética para la obtención de **96**.

Una vez obtenido y purificado por cromatografía en columna el 1-bromo-2-etinilpireno (**96**), se envió una muestra al equipo del Dr. Dimas de Oteyza para su estudio sobre superficie. Los resultados obtenidos han sido publicados en la revista *ACS Nano*.[113]

3.1.4.2. Reactividad del 1-bromo-2-etinilpireno sobre superficie

La investigación realizada por el equipo del Dr. de Oteyza consistió en el estudio de la reactividad de la molécula **96** sobre una superficie de Au(111), sometiendo la muestra a

[113] J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza *ACS Nano*, **2021**, *15*, 4937.

diferentes temperaturas y analizando el resultado por medio de un microscopio STM en condiciones de ultra-alto vacío (UHV) operando a temperaturas criogénicas.

La deposición de la molécula **96** se realizó mediante una sublimación a 85 °C y UHV sobre una superficie de Au(111) que se encontraba a temperatura ambiente. Una vez depositadas las moléculas, se realizaron tres procesos de calentamiento a 100 °C, 200 °C y 300 °C. Después de cada calentamiento se enfrió la superficie a 4 K para estudiar mediante STM los productos generados. En la figura 37 se muestran las imágenes obtenidas por STM a 4 K tras el calentamiento a cada una de esas temperaturas.

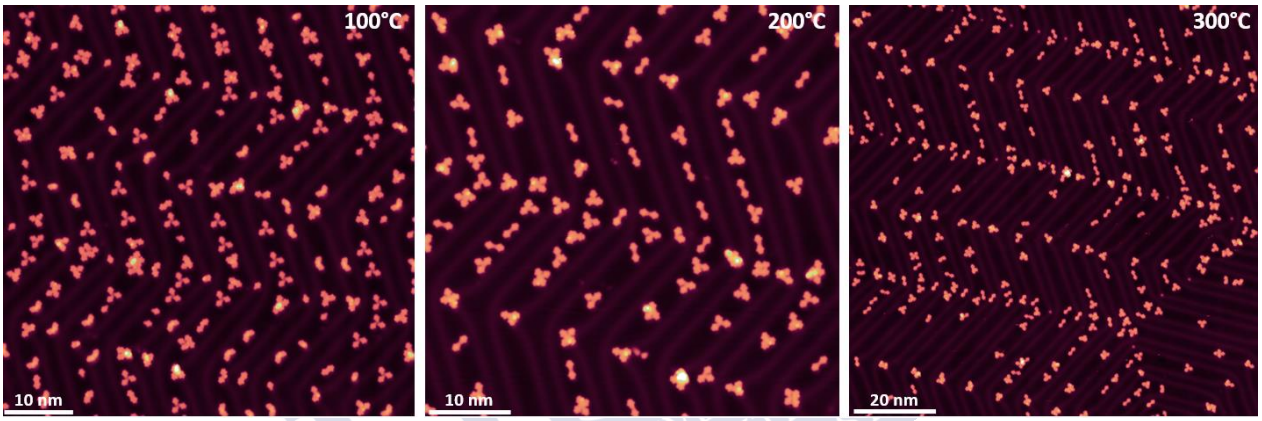


Figura 37. Imágenes STM a 4 K después de calentar sucesivamente la superficie de Au(111) con la molécula depositada a 100 °C, 200 °C y 300 °C.[113]

El resultado observado después de calentar a 100 °C es que la mayoría de las moléculas habían perdido el átomo de bromo y se habían reagrupado formando clústeres. El calentamiento a 200 °C reveló la formación de una gran diversidad de estructuras covalentes, principalmente dímeros, trímeros y tetrámeros. Finalmente, tras el calentamiento a 300 °C, se apreció la formación de una mayor variedad de moléculas, algunas con una gran complejidad estructural.

A continuación, se detalla la identificación de tres moléculas de las formadas sobre superficie con estructuras especialmente interesantes, dos dímeros y un trímero observados después del segundo experimento a 200 °C.

[113] J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza *ACS Nano*, **2021**, *15*, 4937.

En primer lugar, se identificó el dímero **125** resultado formal de una reacción de tipo Glaser sobre superficie (Figura 38). De los tres acoplamientos inicialmente planteados (Esquema 36) éste fue claramente el mayoritario. En la estadística realizada, este compuesto representaba un 36% del total de moléculas encontradas, siendo el producto mayoritario a esa temperatura.

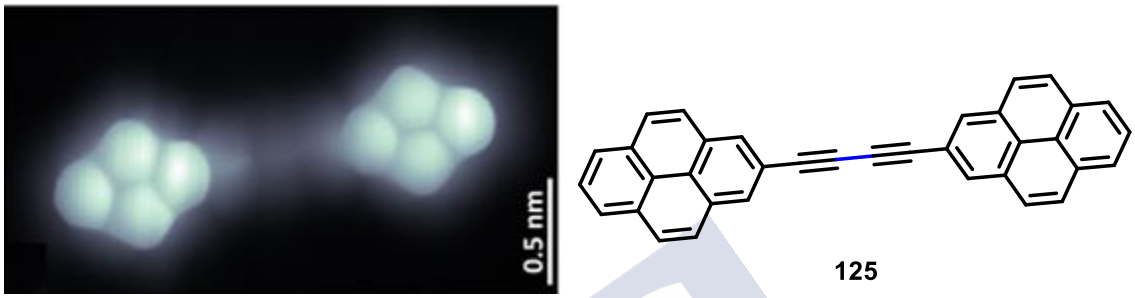


Figura 38. Imagen STM del dímero **125**.[113]

El segundo dímero detectado de especial interés fue el compuesto **129** con una unidad de pentaleno fusionada ente los dos pirenos (Figura 39). La formación de este compuesto podría explicarse a partir de un doble acoplamiento de tipo Sonogashira como se indica en el mecanismo A. El diino **130** resultado de este doble acoplamiento se encontraría fuertemente tensionado, con lo que evolucionaría en una ciclación intramolecular para formar el dirradical **131** con el núcleo de pentaleno formado. Finalmente, este dirradical captaría dos átomos de hidrógeno para obtener **129**. Otra alternativa mecanística sería la indicada como B en la figura 39, que supondría la formación de los radicales **132** y su ciclación intermolecular para formar la especie diénica radicalaria **133**. Finalmente, este intermedio colapsaría para dar el dímero **129**. Este compuesto se halló en un pequeño porcentaje en el recuento de moléculas, aproximadamente un 2%.

[113] J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza *ACS Nano*, **2021**, *15*, 4937.

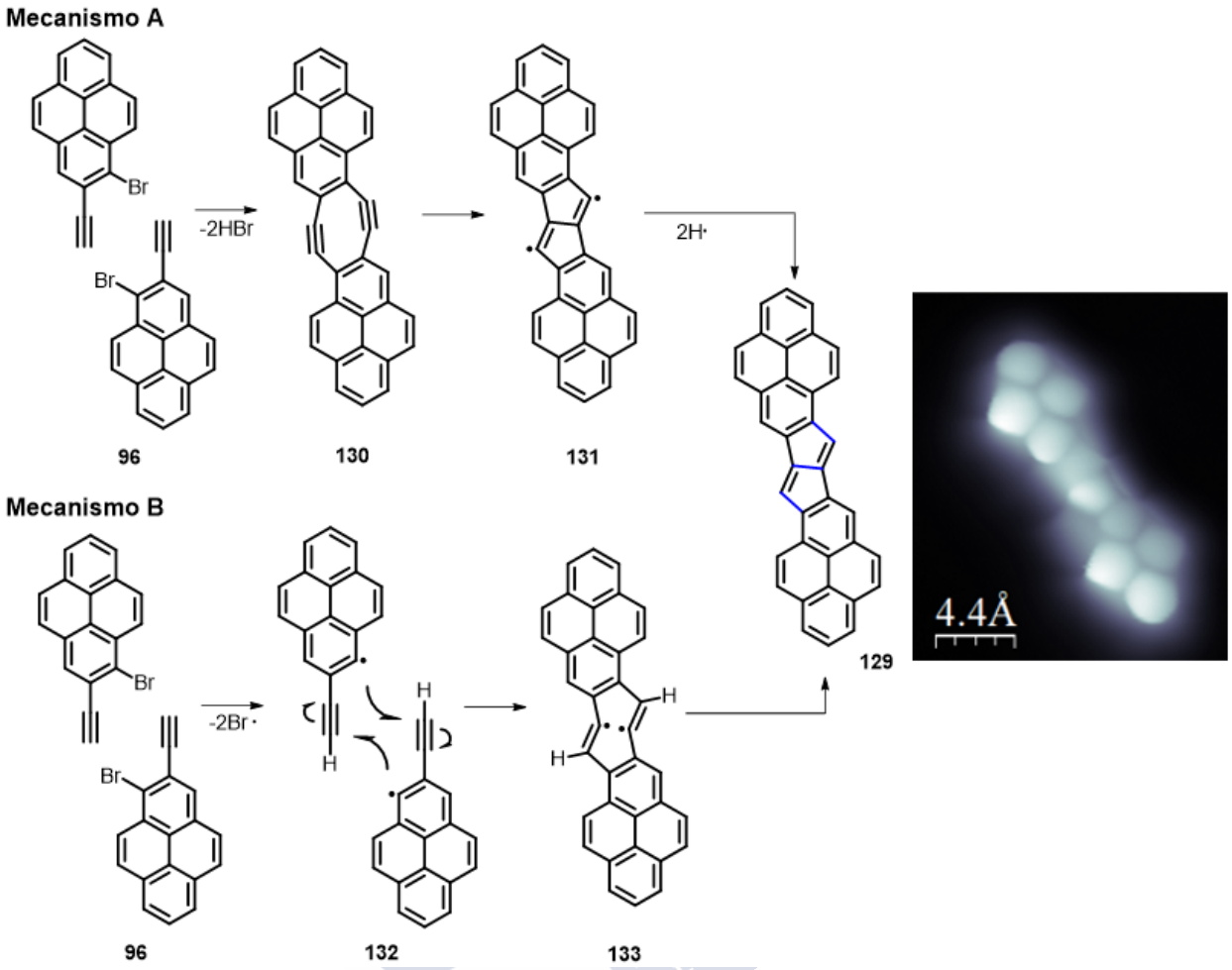


Figura 39. Posibles mecanismos para la formación del dímero **129** e imagen STM del mismo.[113]

Por último, dentro de la gran variedad de trímeros formados cabe mencionar el compuesto **134** (hallado en un 1.8%), que sería resultado de una cicloadición formal [2+2+2] de los alquinos terminales de pireno (Figura 40). Aunque es poco probable que el mecanismo de formación de este compuesto transcurra en una sola etapa, el interés estructural de este tipo de nanoestructuras nos motiva a analizar con más detalle en el futuro el potencial de estas reacciones sobre superficie.

[113] J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza *ACS Nano*, **2021**, *15*, 4937.

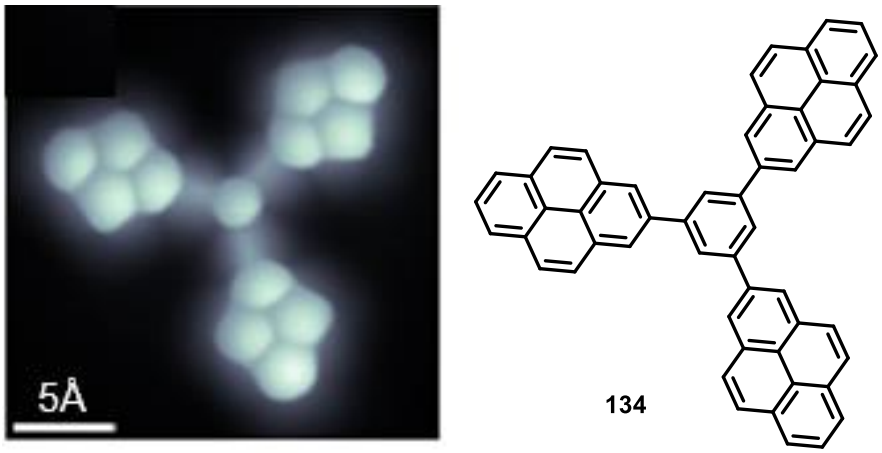


Figura 40. Imagen STM y estructura del trímero **134**.[113]

En este estudio realizado sobre superficie, se llevó a cabo la caracterización electrónica de las moléculas más significativas. Mediante STS se logró identificar las resonancias correspondientes a las energías de los orbitales HOMO y LUMO de cada compuesto pudiendo así calcular el correspondiente *gap* electrónico. Para los tres compuestos anteriormente descritos, los *gaps* calculados fueron de 3.82 eV para el dímero **125**, 2.32 eV para el dímero con una unidad de pentaleno **129** y 3.70 eV para el trímero **134**.

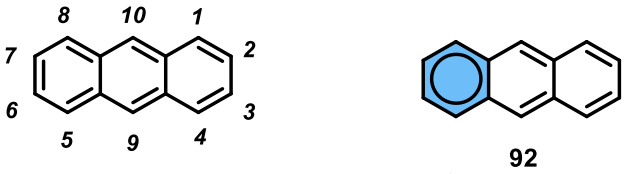
En conclusión, en este apartado se diseñó y sintetizó el derivado del pireno **96** con dos sustituyentes (etinilo y bromo) en posiciones vecinales para su estudio sobre superficie. El calentamiento de ese monómero sobre superficie de Au(111) en condiciones de UHV dio lugar a una gran cantidad de productos con una importante diversidad estructural, que aumentó significativamente con la temperatura empleada. Mediante STM con punta funcionalizada de CO, se obtuvieron imágenes con resolución submolecular que permitieron identificar algunos de los productos y proponer posibles mecanismos de reacción para su formación. Finalmente, mediante STS se pudieron estudiar las propiedades electrónicas de las moléculas más significativas. La gran diversidad estructural obtenida a partir de una molécula simple, unido a la capacidad de estudiar las propiedades electrónicas de compuestos individuales, sugiere el gran potencial de esta aproximación en electrónica molecular.

[113] J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza *ACS Nano*, **2021**, *15*, 4937.

3.2. Síntesis de derivados del antraceno

3.2.1. Antecedentes

El antraceno **92** es un HPA *cata*-condensado formado por la fusión lineal de tres anillos bencénicos, dando lugar a un sistema aromático plano (Esquema 38).



Esquema 38. Estructura y numeración de las posiciones del antraceno, y representación con un único sextete de Clar.

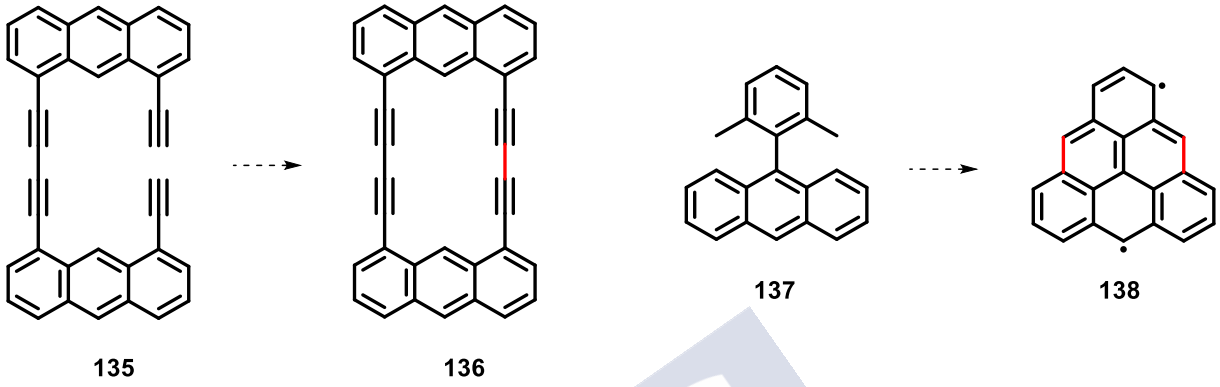
Como en el caso del pireno, el antraceno fue descubierto por Laurent en 1837 estudiando la pirólisis del alquitrán de hulla.[946] El antraceno ha sido ampliamente estudiado y debido a sus propiedades tiene una amplia variedad de aplicaciones químicas. La utilización del antraceno y sus derivados incluye desde la producción de colorantes y materiales electroluminiscentes, a la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y semiconductores.[114]

Diversos estudios tanto experimentales, como computacionales, indican que el enlace entre los carbonos 1 y 2 es ligeramente más corto que entre los carbonos 2 y 3, lo cual concuerda con la teoría de órdenes de enlace de Linus Pauling.[115] Por otro lado, la sustitución electrófila aromática tiene lugar típicamente en las posiciones de los carbonos 9 y 10.[116]

En este capítulo nos centramos en la síntesis de diferentes derivados del antraceno (Esquema 39). En la sección 3.2.2 describimos la síntesis del dímero **135**, un compuesto que fue empleado en el estudio del acoplamiento intramolecular entre los alquinos terminales para formar el macrociclo **136** sobre superficie mediante manipulación

[96] A. Laurent *Ann. Chim. Phys*. **1837**, *66*, 136.
[114] a) M. Chen, L. Yan, Y. Zhao, I. Murtaza H. Meng, W. Huang *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7416. b) O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1795.
[115] a) C. A. Coulson, R. Daudel, J. M. Robertson *Proc. R. Soc. London A* **1951**, *207*, 306. b) S. Zilberg, Y. Haas, S. Shaik *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16558. c) J. Poater, M. Duran, M. Solà *Front. Chem*. **2018**, *6*, 561.
[116] V. N. Huynh, M. A. Leitner, A. Bhattacharyya, L. Uhlstein, P. Kreitmeier, P. Sakrausky, J. Rehbein, O. Reiser *Commun. Chem.* **2020**, *3*, 158.

atómica. En la sección 3.2.3 comentamos nuestros esfuerzos para preparar precursores de nanografenos de capa abierta, como sería el compuesto **137**, precursor del [3]trianguleno (**138**).



Esquema 39. Derivados del antraceno objetivo del trabajo desarrollado en el apartado 3.2.

3.2.2. Acoplamiento intramolecular entre alquinos terminales mediante manipulación atómica

El objetivo del trabajo descrito en este apartado se dirigió al diseño y síntesis de un sistema molecular adecuado para explorar el acoplamiento tipo Glaser entre alquinos terminales mediante manipulación atómica con el STM.

Desde la introducción en el año 2007 por parte de Grill y colaboradores, de las polimerizaciones covalentes sobre superficie inducidas térmicamente,[71] se han sintetizado por ese método, diversas estructuras como polímeros y GNR. Sin embargo, los acoplamientos de tipo covalente mediante manipulación atómica, empleando un pulso de voltaje desde la punta del STM en lugar de la energía térmica, cuentan con muy pocos ejemplos. En este trabajo ya se han comentado previamente dos de ellos. El primero es la reacción de Ullmann, descrita en el apartado 1.2.1, en la que mediante un pulso de voltaje se rompe el enlace C-I del iodobenceno para dar lugar al radical fenilo. Aproximando dos de estos radicales y con otro pulso de voltaje, se consigue que reaccionen formando un enlace C-C.[60] Un segundo ejemplo de reacción promovida por

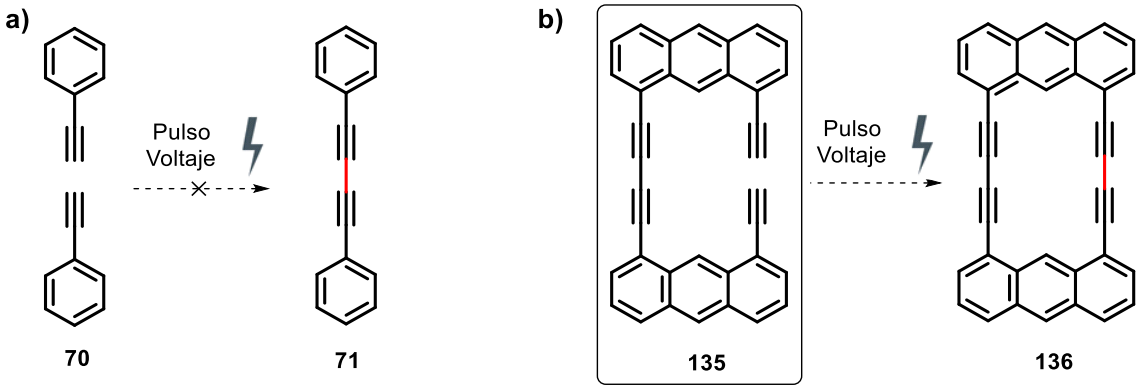
[71] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687.
[60] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.

manipulación atómica sería la reacción retro-Bergman explicada en el apartado 1.2.3.4. En este caso, los pulsos de voltaje rompen los enlaces C-Br del 9,10-dibromoantraceno para dar lugar a un dirradical (*para*-arino). Mediante un último pulso de voltaje se consigue inducir la reacción de retro-Bergman formando un diino cíclico, siendo este último proceso totalmente reversible en las condiciones del experimento.[90]

La formación de enlaces covalentes mediante manipulación atómica es una técnica laboriosa en el caso de intentar acceder a estructuras nanométricas. Pero como ventaja permite inducir cada una de las etapas de reacción en una única molécula de forma que estas etapas pueden ser estudiadas por separado. Asimismo, mediante el uso de películas aislantes como son el NaCl o el Xe se pueden estabilizar intermedios muy reactivos y estudiarlos con resolución submolecular.

En este contexto, en colaboración con el grupo del Dr. Leo Gross (IBM-Research Zürich), nos propusimos diseñar una molécula que permitiese inducir el acoplamiento tipo Glaser mediante manipulación atómica con la punta del STM. La reacción Glaser consiste en la formación de enlace C-C entre dos alquinos terminales. Como se comentó en la introducción (ver sección 1.2.3.2.), se trata de de una reacción que se ha empleado frecuentemente en química sobre superficie y que de hecho hemos descrito en el apartado anterior. Por similitud con estos experimentos, una molécula sencilla para considerar en este estudio sería el fenilacetileno (**70**, Esquema 40). Sin embargo, esta versión intermolecular del acoplamiento de Glaser sobre superficie tendría la dificultad asociada de aproximar dos moléculas diferentes y alinearlas de la forma precisa para favorecer la reacción entre ellas. Por tanto, se decidió explorar un sustrato que diese lugar al acoplamiento entre los alquinos de forma intramolecular, concretamente el compuesto **135**. Se trata de una estructura con cierta rigidez y que puede adoptar una conformación cercana a la planaridad, otro de los requisitos cruciales para su estudio mediante AFM/STM. Además, los dos carbonos terminales de los alquinos se encuentran a una distancia adecuada para la formación de un enlace C-C y dar lugar así al macrociclo **136**.

[90] B. Schuler, S. Fatayer, F. Mohn, N. Moll, N. Pavliček, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 220.



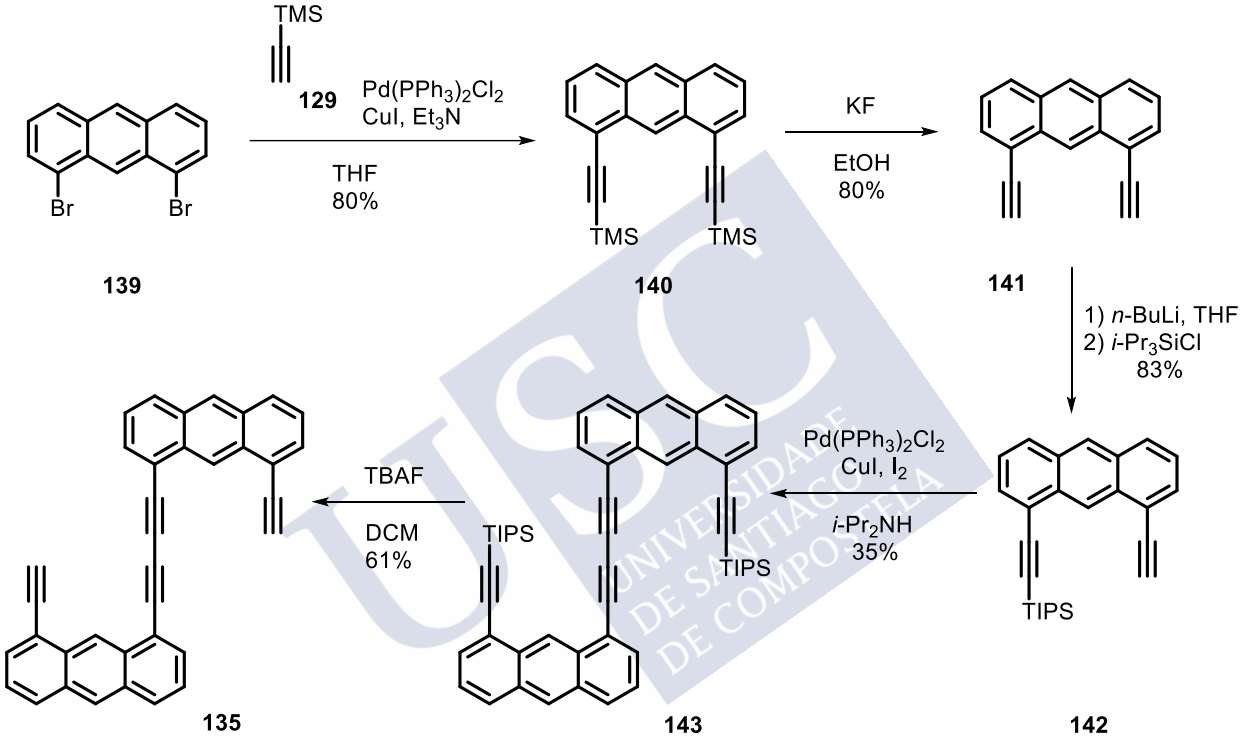
Esquema 40. Ejemplos de acoplamientos de tipo Glaser a) intermolecular y b) intramolecular.

3.2.2.1. Síntesis del dímero de 1,8-dietinilantraceno

La síntesis del macrociclo **136** fue descrita en disolución mediante un doble acoplamiento de tipo Glaser, aunque la insolubilidad de este compuesto dificultó su caracterización.[117] Además, derivados alquilados más solubles fueron preparados por Toyota y colaboradores mediante una doble reacción de Sonogashira en disolución.[118] Para la síntesis del dímero **135**, precursor potencial de **136**, modificamos un procedimiento desarrollado por este grupo, partiendo del 1,8-dibromoantraceno (**139**) comercialmente disponible (Esquema 41). En primer lugar, se realizó un doble acoplamiento cruzado de tipo Sonogashira entre el dibromoantraceno (**139**) y el (trimetilsilil)acetileno (**129**). La reacción se llevó a cabo en presencia de CuI, trietilamina y cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, obteniendo el diino **140** con un 80% de rendimiento. A continuación, la desprotección de los grupos trimetilsililo con KF dio lugar a **141** con un 80% de rendimiento. Este compuesto se trató secuencialmente con *n*-BuLi y cloruro de triisopropilsililo (1.1 equiv.) para proteger únicamente un alquino terminal, obteniendo **142** con un 83% de rendimiento. Seguidamente, se procedió a una dimerización de tipo Glaser en disolución empleando de nuevo cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ en presencia de iodo molecular, CuI y diisopropilamina, obteniendo el compuesto **143** con un rendimiento del 35%. Finalmente, se desprotegieron los grupos triisopropilsililo por medio de fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) dando lugar a **135** como un sólido amarillo con un 61% de rendimiento. En el espectro de ^{1}H RMN de este tetraino destaca la presencia de dos singletes aromáticos especialmente desapantallados a 9.94 y 8.90 ppm,

[117] W. zhao, Q. Tang, H. S. Chan, J. Xu, K. Y. Lo, Q. Miao *Chem. Commun.* **2008**, *36*, 4324.
[118] S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, M.Takezaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 2214.

correspondientes a los hidrógenos de los anillos centrales de las unidades de antraceno, así como el singlete a 4.14 ppm asignable a los hidrógenos de los dos alquinos terminales. Globalmente, la síntesis de **135** se realizó en 5 etapas con un rendimiento global del 11% desde el 1,8-dibromoantraceno (**139**) comercial. Una vez obtenido este compuesto con la pureza adecuada, se envió una muestra al equipo del Dr. Gross para su estudio sobre superficie en los laboratorios de IBM-Research Zürich. Los resultados obtenidos han sido publicados en la revista *Angewandte Chemie International Edition*.[119]



Esquema 41. Ruta sintética para la obtención del dímero **135**.[119]

3.2.2.2. Estudio del dímero de antraceno sobre superficie

El estudio realizado por el equipo del Dr. Gross (IBM-Research Zürich), comenzó con la deposición mediante sublimación del dímero **135** sobre una superficie de Cu(111) enfriada a 10 K conteniendo islas de NaCl. El experimento se llevó a cabo en un equipo STM/AFM combinado, en condiciones de UHV y para la obtención de las imágenes se empleó una punta funcionalizada con CO para obtener resolución submolecular.

[119] F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 22989.

Después de la deposición sobre la superficie, mediante AFM se observaron tres atropisómeros del compuesto **135** (Figura 41): una conformación *trans* y dos *cis*. El atropisómero *trans* supone un 55% de las moléculas encontradas. En esta conformación *trans*-**135** el brillo más intenso se corresponde a los dos triples enlaces conjugados y el contraste uniforme indica que la molécula se dispone plana sobre la superficie. El resto de moléculas, un 45%, se corresponde con los atropisómeros *cis*.

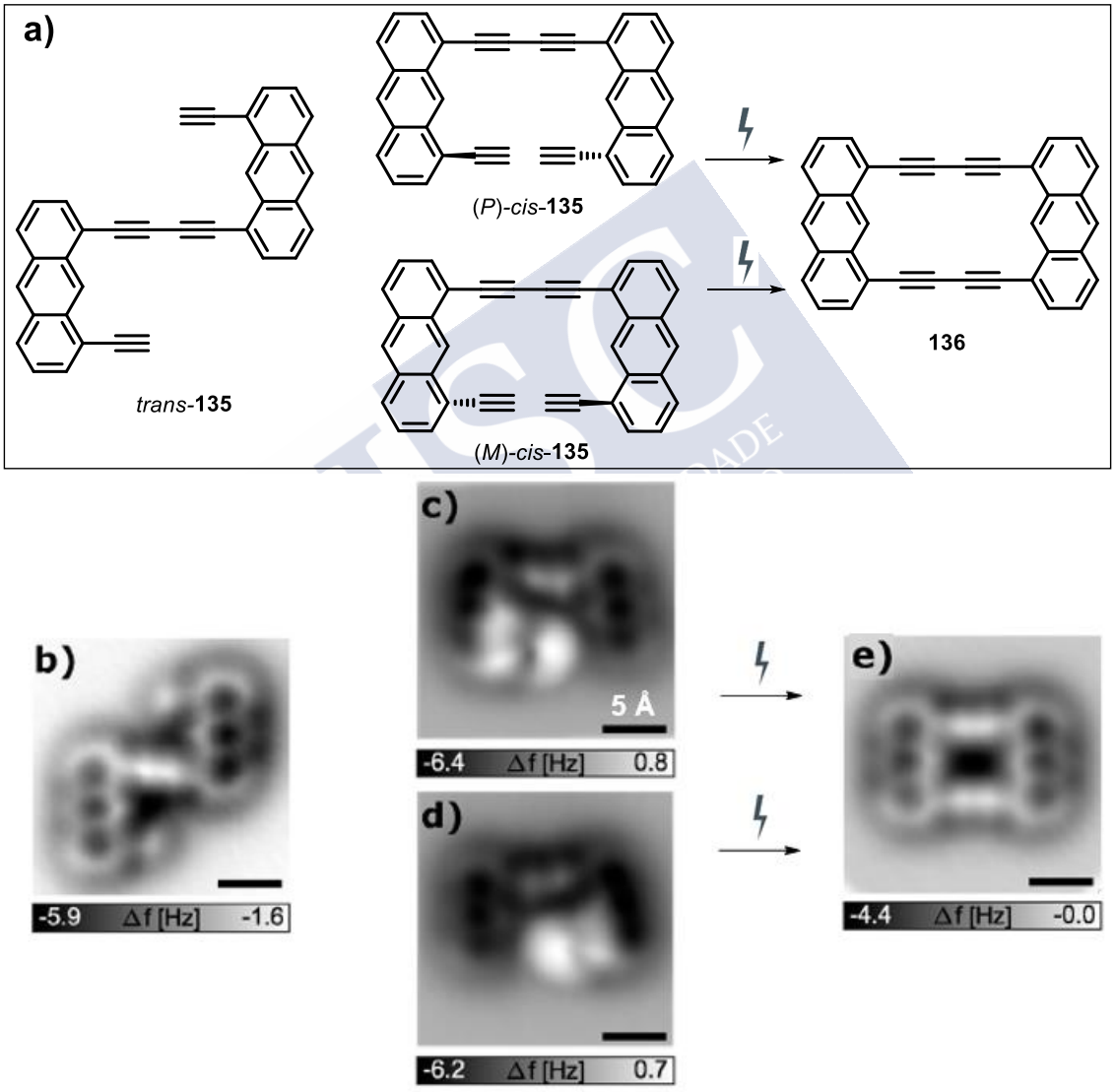


Figura 41. Distintas conformaciones del precursor y producto del acoplamiento de tipo Glaser. a) Estructuras de los atropisómeros '*trans'*, '*cis'* y producto final, b) imagen AFM del atropisómero '*trans'*, c) y d) imágenes AFM de los atropisómeros '*cis'* enantioméricas, e) imagen AFM del producto final **136**.[119]

[119] F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 22989.

En el caso del confórmero *cis*, se aprecia un brillo más o menos intenso en la posición de los alquinos terminales, lo que está asociado a que la molécula en estos puntos no es totalmente plana debido al impedimento estérico de los hidrógenos de los alquinos terminales. Este impedimento estérico provoca que uno de los alquinos terminales esté más cerca de la superficie y que el otro se levante ligeramente, dando lugar en un cambio significativo en el brillo. Como resultado, se trata de una conformación quiral detectándose ambos enantiómeros sobre superficie, (*P*)-*cis*-**135** y (*M*)-*cis*-**135**.

Para estudiar la reacción de Glaser se seleccionaron los isómeros *cis*-**135**, es decir aquellas estructuras cuyos alquinos terminales están próximos y podrían unirse mediante un enlace C-C. Se eligieron aquellas moléculas depositados sobre una bicapa de NaCl y se sometieron a diferentes pulsos de voltaje. La obtención de la molécula deseada **136** mostrada en figura 41e se obtuvo con valores superiores a +4.5 V.

El análisis mediante AFM permite además profundizar en el mecanismo de reacción. Después de un pulso de voltaje de +4.0 V sobre *cis*-**135**, se detectaron los intermedios **144** y **145**. En ambos casos se comprobó que el enlace C-C ya se había formado, pero los dos intermedios presentaron un átomo de hidrógeno adicional señalado por la flecha roja en las figuras 42b (intermedio **145**) y 42c (intermedio **144**). Mediante otro pulso de voltaje (+4.0 V) sobre estos intermedios se observó que el hidrógeno cambia de posición en un proceso reversible entre los dos intermedios. Finalmente, al aplicar un pulso de voltaje mayor (superior a +4.5 V), se produjo la deshidrogenación completándose la síntesis del macrociclo **136** (Figura 42d).

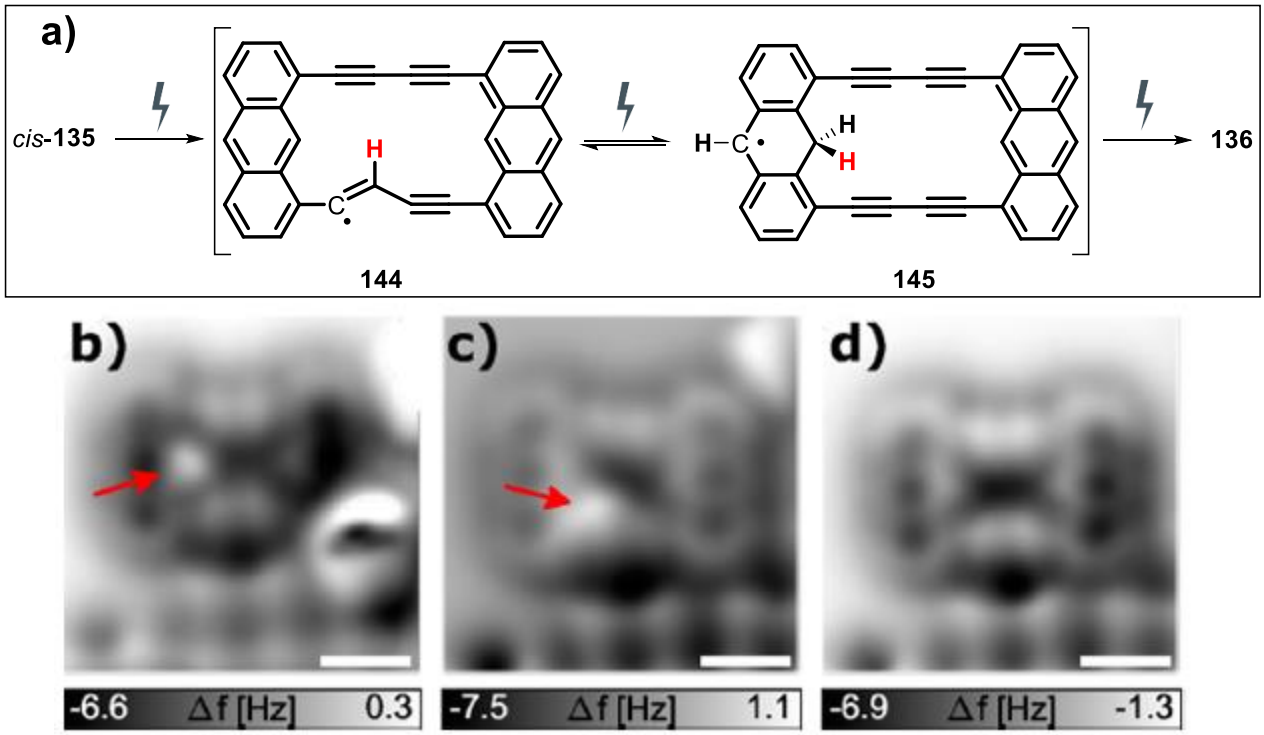


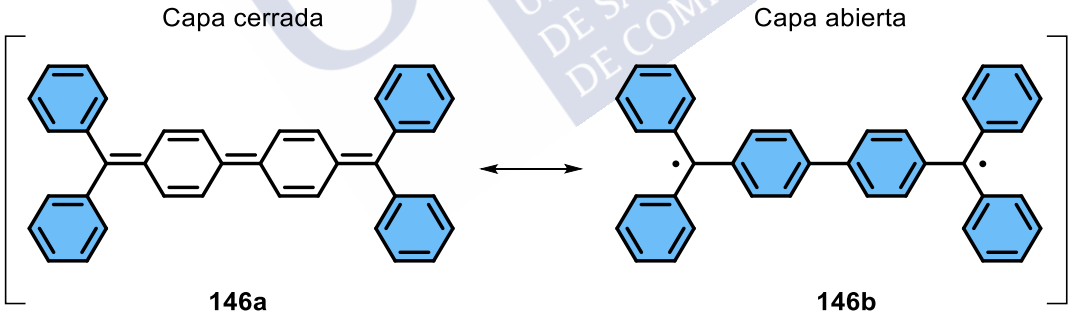
Figura 42. Posible mecanismo de reacción de la formación de **136**. a) Esquema de reacción con los dos intermedios, b) imagen AFM del intermedio **145**, c) imagen AFM del intermedio **144**, d) imagen AFM del macrociclo final **136**.
La barra blanca de las imágenes es la escala y se corresponde con 5 Å.[119]

En resumen, en este apartado hemos diseñado y sintetizado un sistema molecular para poder estudiar la reacción de Glaser intramolecular en moléculas individuales, sobre superficie y mediante manipulación atómica. Se han podido detectar intermedios que sugieren un mecanismo donde al menos la segunda deshidrogenación ocurre después de la formación del enlace C-C.

[119] F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 22989.

3.2.3. Síntesis de precursores de HPAs de capa abierta

Los HPAs de capa abierta son aquellos en los que una estructura resonante significativa presenta uno o varios electrones desapareados. Esto hace que sean compuestos con un marcado carácter radicalario, que se podrían emplear en el campo del magnetismo y de la espintrónica, por lo que han atraído un gran interés de la comunidad científica.[120] Como se vio en el apartado 1.1, Erich Clar formuló la regla por la cual la estructura resonante más representativa de un HPA es aquella que se puede representar con el mayor número posible de sextetes. Relacionado con esta regla, está el concepto de aromaticidad, definido en 1931 por Hückel, como aquella propiedad que explicaría la estabilidad adicional de aquellas moléculas planas monocíclicas que posean [4*n*+2] electrones-π en un sistema conjugado.[121] Aunque en general las estructuras de capa cerrada son más estables que las de capa abierta, la maximización del número de sextetes de Clar puede provocar que esta última sea relevante.[122] Éste es el caso del hidrocarburo de Chichibabin, posiblemente el primer ejemplo de HPA de capa abierta sintetizado y aislado.[123] En el esquema 42 se indican dos estructuras resonantes de esta molécula, la estructura de capa cerrada **146a** con cuatro sextetes y la estructura de capa abierta **146b** con seis sextetes y dos electrones desapareados, la cual se considera predominante en este caso.



Esquema 42. Estructuras resonantes del hidrocarburo de Chichibabin.

[120] a) Z. Sun, J. Wu *J. Mater. Chem*. **2012**, *22*, 4151. b) T. Y. Gopalakrishna, W. Zeng, X. Lu,.J. Wu *Chem. Commun*. **2018**, *54*, 2186. c) W. Zeng, J. Wu *Chem* **2020**, *7*, 358. d) J. Liu, X. Feng *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 23386. e) Y. Zheng, C. Li, C. Xu, D. Beyer, X. Yue, Y. Zhao, G. Wang, D. Guan, Y. Li, H. Zheng, C. Liu, J. Liu, X. Wang, W. Luo, X. Feng, S. Wang, J. Jia *Nat. Commun.* **2020***, 11*, 6076.
[121] E. Hückel *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204.
[122] a) H. Stieger, H.-D. Brauer *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3799, b) M. Nakano *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375,* 47,
[123] A. E. Tschitschibabin *Ber. Dtsch. Chem. Ges*.**1907**, *40*, 1810.

Por otro lado, debido a su carácter dirradicaloide, estas especies de capa abierta son generalmente inestables en condiciones ambientales. Gracias a la introducción de métodos sintéticos sobre superficie y a la utilización de los microscopios STM/AFM en condiciones de UHV y temperatura criogénica, existe ahora la posibilidad de generar y estudiar estos compuestos. Así, desde hace una década, se han descrito numerosos ejemplos de generación de este tipo de moléculas de capa abierta sobre superficie.[124] Un ejemplo pionero en este campo fue la generación sobre superficie del [3]trianguleno (**138**), una molécula icónica en química orgánica cuya síntesis habían intentado varios grupos. Finalmente, en 2017 el grupo del Dr. Gross demostró su generación a partir del compuesto **147** por deshidrogenación sobre una superficie de Cu(111) en condiciones de UHV (P < 10^{-10} mbar) y 5 K (Figura 43).[125]

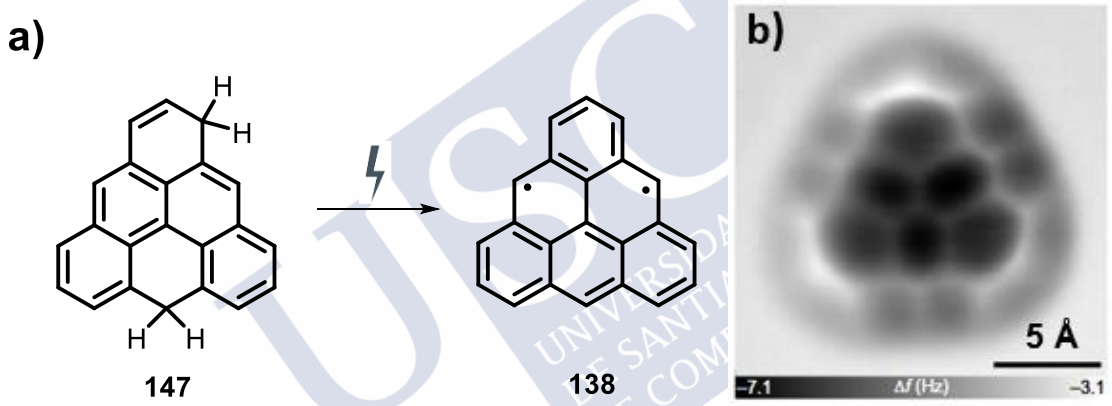


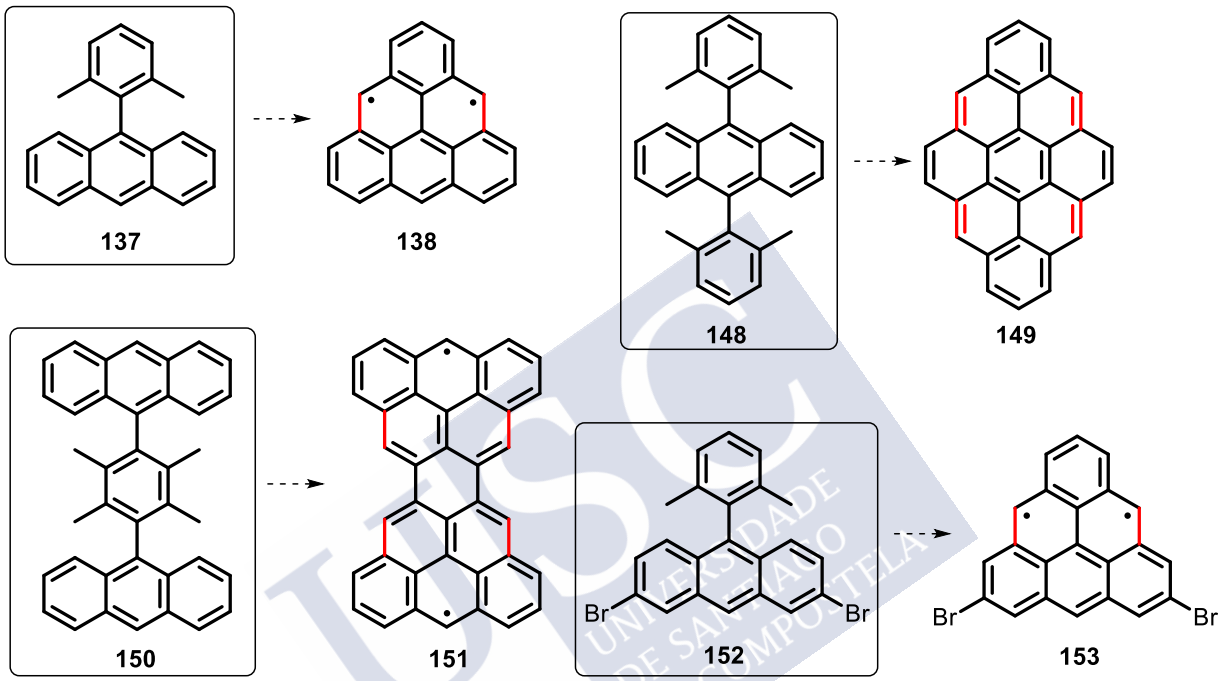
Figura 43. Generación del [3]trianguleno (**138**). a) Esquema de la reacción a partir del precursor **147**, b) imagen AFM del [3]trianguleno (**138**).[125]

En el marco de esta tesis doctoral, teniendo en cuenta la eficiencia de la reacción de ciclodeshidrogenación sobre superficies metálicas, decidimos diseñar y sintetizar precursores que pudiesen dar lugar a derivados del trianguleno sobre superficie. Concretamente, nos propusimos sintetizar los compuestos **137**, **148**, **150** y **152** (Esquema 43), precursores de los nanografenos **138**, **149**, **151** y **153** respectivamente**.** En el marco

[124] Algunos ejemplos: a) Z. Majzik, N. Pavliček, M. Vilas-Varela, D. Pérez, N. Moll, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña L. Gross *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1198. b) M. Di Giovannantonio, K. Eimre, A. V. Yakutovich, Q. Chen, S. Mishra, J. Urgel, C. A. Pignedoli, P. Ruffieux, K. Müllen, A. Narita, R. Fasel *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 31. c) A. Sánchez-Grande, J. I. Urgel, A. Cahlík, J. Santos, S. Edalatmanesh, E. Rodríguez-Sánchez, K. Lauwaet, P. Mutombo, D. Nachtigallová, R. Nieman, H. Lischka, B. de la Torre, R. Miranda, O. Gröning, N. Martín, P. Jelínek, D. Écija *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 17594. d) Q. Sun, L. M. Mateo, R. Robles, P. Ruffieux, N. Lorente, G. Bottari, T. Torres, R. Fasel *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 18109.

[125] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, **308**.

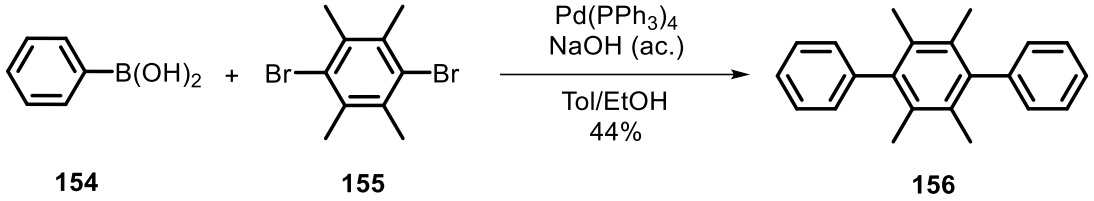
de una colaboración con el grupo del Dr. José Ignacio Pascual (nanoGUNE, Donosti) nos interesaba especialmente el estudio comparativo entre las moléculas **149** y **151**, que se podrían considerar como dímeros fusionados de trianguleno, ya que cabría esperar una estructura de capa cerrada para **149**, pero de capa abierta para **151**. El compuesto **153** nos interesaba por la posibilidad de formar cadenas de [3]trianguleno sobre superficie.



Esquema 43. Estructura de los cuatro precursores, objetivos sintéticos de este apartado con los respectivos derivados de trianguleno que podrían formar.

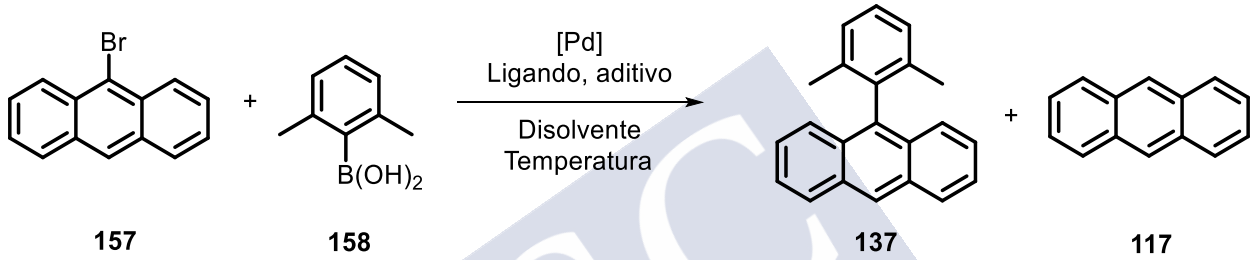
En un principio, decidimos explorar la síntesis de estos compuestos mediante acoplamientos cruzados de tipo Suzuki. Con el fin de comprobar la influencia del impedimento estérico de los grupos metilo en la posición vecinal al halógeno, se estudió el doble acoplamiento entre el ácido fenilborónico (**154**) y el dibromodureno (**155**, Esquema 44), una reacción que había sido previamente descrita.[126] En nuestro caso comprobamos la obtención del compuesto **156** con un rendimiento del 44%.

[126] S. Jhulki, S. Seth, A. Ghosh, T. J. Chow, J. N. Moorthy *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1527.



Esquema 44. Síntesis del 1,4-difenildureno (**156**).

A continuación, decidimos sintetizar el precursor de trianguleno **137**, por acoplamiento entre el bromoantraceno **157** y el ácido 2,6-dimetilfenilborónico (**158**, Esquema 45).



Esquema 45. Reacción de acoplamiento de tipo Suzuki para obtener **137**.

En primer lugar, se realizó una búsqueda bibliográfica para encontrar condiciones de reacciones de Suzuki compatibles con elevado impedimento estérico y se procedió a adaptarlas a la reacción del esquema 45. En la Tabla 2, se muestran los detalles de las condiciones de reacción, así como los resultados obtenidos.

Tabla 2. Pruebas para la obtención de **137** (ver Esquema 45).

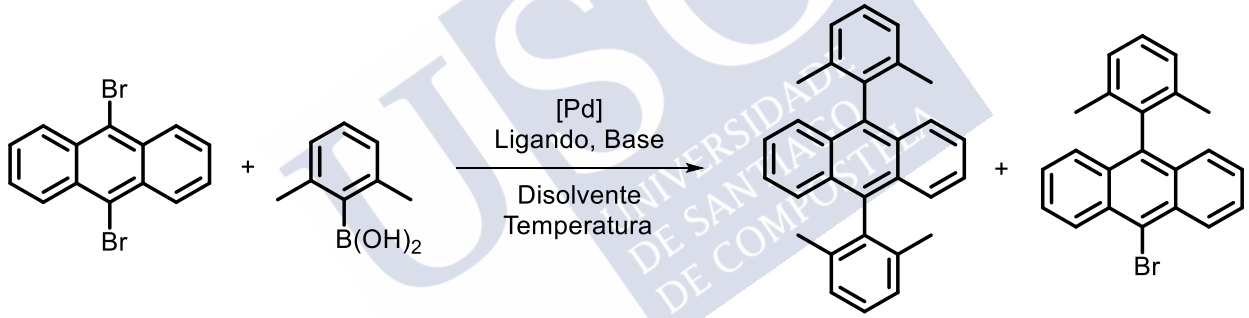
Entrada	Disolvente	[Pd]	Ligando	Aditivo	Temperatura (°C)	**137** (%)
1[127]	DMF	$Pd(OAc)_2$	PPh_3	CuCl	80	Detectado GC-MS
2[128]	Tolueno	$Pd(OAc)_2$	SPhos	K_3PO_4	105	Detectado GC-MS
3[129]	Tolueno	$Pd_2(dba)_3$	SPhos	K_3PO_4	100	Detectado GC-MS
4[130]	Xileno	$Pd_2(dba)_3$	SPhos	K_3PO_4	105	76

En los experimentos correspondientes a las entradas 1 y 2 de la Tabla 2, se utilizó acetato de paladio (II) como catalizador con diferentes ligandos, disolvente, aditivo y temperatura.

[127] G.-Q. Li, Y. Yamamoto, N. Miyaura *Synlett*. **2011**, *12*, 1769.
[128] N. D. Shapiro, V. Rauniyar, G. L. Hamilton, J. Wu, F. D. Toste *Nature* **2011,** *470*, 245.
[129] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162.
[130] S. L. Buchwald *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1439.

El resultado en ambos casos fue la obtención mayoritaria de antraceno (**117**) detectándose la formación de **137** mediante GC-MS. En las entradas 3 y 4, se probaron condiciones descritas por Buchwald y colaboradores, empleando $Pd_2(dba)_3$ como catalizador y SPhos como ligando. Llevando a cabo la reacción en xileno el compuesto **137** se aisló con un rendimiento notable del 76% (entrada 4).

A continuación, se procedió a sintetizar el compuesto **148** que sería precursor del doble trianguleno de capa cerrada **149** (Esquema 43). Para ello estudiamos la reacción de Suzuki entre el dibromoantraceno **159** y el ácido borónico **158** (Esquema 46), empleando condiciones similares a las descritas anteriormente. Los resultados se recogen en la Tabla 3. Se hicieron pruebas variando el catalizador, el disolvente, la temperatura, el aditivo y los equivalentes de ácido borónico. Aunque en general se detectó el compuesto monoacoplado **160** mediante GC-MS, en ningún caso se confirmó la formación del compuesto diacoplado **148**.



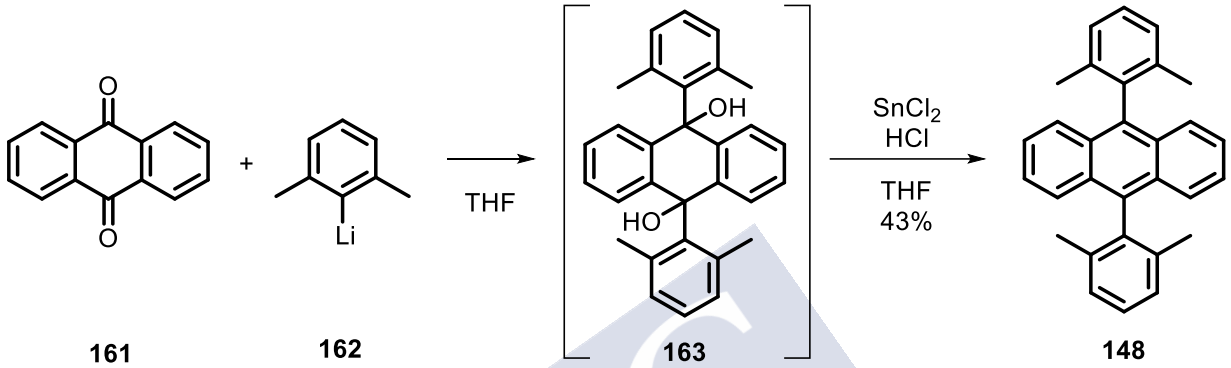
159 **158** **148** **160**

Esquema 46. Reacción de acoplamiento de tipo Suzuki para obtener **148**.

Tabla 3. Pruebas para la obtención de **148** (ver Esquema 46).

Entrada	Disolvente	[Pd]	Ligando	Aditivo	Temperatura (°C)	**160** (%)
1	DMF	$Pd(OAc)_2$	PPh_3	CuCl	80	Detectado GC-MS
2	Tolueno	$Pd(OAc)_2$	SPhos	K_3PO_4	105	Detectado GC-MS
3	Tolueno	$Pd_2(dba)_3$	SPhos	K_3PO_4	100	Detectado GC-MS
4	Xileno	$Pd_2(dba)_3$	SPhos	K_3PO_4	105	Detectado GC-MS

Considerando estos resultados, se planteó una estrategia sintética alternativa partiendo de la antraquinona (**161**, Esquema 47).[131] En primer lugar, se generó el organolítico **162** a partir del 2,6-dimetil-1-yodobenceno por tratamiento con *n*-BuLi a 0 °C. A continuación, mediante una doble adición al carbonilo se generó el diol **163** que se sometió a una reducción *in situ* para formar el precursor **148** con un 43% de rendimiento.

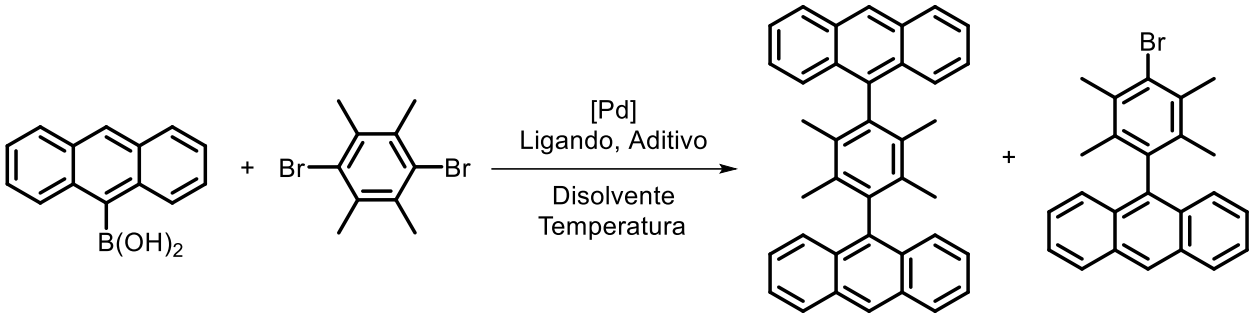


Esquema 47. Síntesis del derivado de antraceno **148**.

Otro HPA de capa abierta especialmente interesante es el compuesto **151**, denominado "*Clar's goblet*", y propuesto por Erich Clar en los años 70.[132] Se trata de una molécula en la que, de nuevo, debido a su estructura, la maximización del número de sextetes conlleva la existencia de dos electrones desapareados.[133]

Con este objetivo en mente, identificamos el derivado de antraceno **150** como precursor ideal de **151**. Teniendo en cuenta los resultados satisfactorios en la síntesis de **156** descritos anteriormente (Esquema 44), decidimos abordar la síntesis de **150** mediante el doble acoplamiento de tipo Suzuki entre el dibromodureno (**155**) y el ácido borónico **164** (Esquema 48).

[131] a) M. Baumgarten, U. Müller, A. Bohnen, K. Müllen *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 448. b) C. Hoffend, M. Diefenbach, E. Januszewski, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. C. Holthausen, M. Wagne *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 13826. c) R. G. Clevenger, B. Kumar, E. M. Menuey, G.-H. Lee, D. Patterson, K. V. Kilway *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 243.
[132] E. Clar, C. C. Mackay *Tetrahedron* **1972**, *28*, 6041.
[133] W. L. Wang, S. Meng, E. Kaxiras *Nano Lett.* **2008**, *8*, 241.



164 **155** **150** **165**

Esquema 48. Reacción de acoplamiento de tipo Suzuki explorada para obtener **150**.

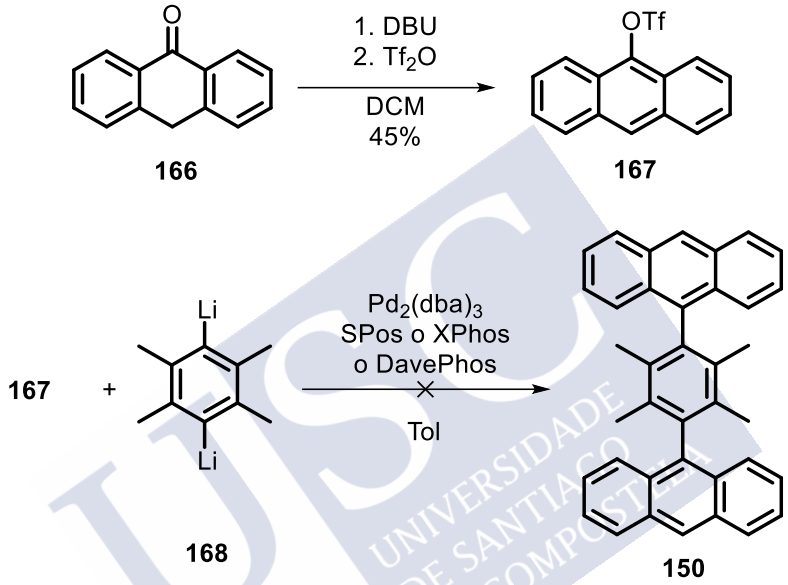
Se probaron diferentes condiciones de reacción, típicas de estos acoplamientos cruzados catalizados por paladio (Tabla 4). Como se puede observar en las entradas 1-4, con diferentes fuentes de paladio, ligandos, disolventes, aditivos y temperaturas no se detectaron productos de acoplamiento. Sin embargo, empleando las condiciones usadas previamente para la síntesis de **156** se detectó por GC-MS el producto monoacoplado **165** (entrada 5). A partir de este resultado, se modificaron de nuevo variables como los ligandos, aditivo y disolvente (entradas 6 a 9), sin detectarse en ningún caso el producto diacoplado **150**.

Tabla 4. Pruebas para la obtención de **150** (ver Esquema 48).

Entrada	Disolvente	[Pd]	Ligando	Aditivo	Temperatura (°C)	**165** (%)
1	DMF	$Pd(OAc)_2$	PPh_3	CuCl	80	-
2	Tolueno	$Pd(OAc)_2$	SPhos	K_3PO_4	105	-
3	Tolueno	$Pd_2(dba)_3$	SPhos	K_3PO_4	100	-
4	Xileno	$Pd_2(dba)_3$	SPhos	K_3PO_4	105	-
5	Tol/H_2O	$Pd(PPh_3)_4$	-	NaOH	110	Detectado GC-MS
6	Tolueno	$Pd(PPh_3)_4$	-	Na_2CO_3	100	-
7	Xileno	$Pd(PPh_3)_4$	-	Na_2CO_3	100	-
8	Tolueno	$Pd_2(dba)_3$	XPhos	K_3PO_4	100	Detectado GC-MS
9	Xileno	$Pd_2(dba)_3$	XPhos	K_3PO_4	105	Detectado GC-MS

A la vista de estos resultados se decidió estudiar una estrategia sintética alternativa basándonos en un trabajo del Prof. Feringa y colaboradores, para el acoplamiento de

compuestos organolíticos impedidos estéricamente con triflatos arílicos.[134] Para ello, en primer lugar, se sintetizó el triflato **167**, que se obtuvo con un 45% de rendimiento a partir de la antrona (**166**, Esquema 49).[135] A continuación, el tratamiento del 1,4-dibromodureno con *n*-BuLi a 0 °C, generó probablemente el organolítico **168**, que se adicionó a disoluciones de **167** en presencia de $Pd_2(dba)_3$ y diferentes ligandos. Se probaron las fosfinas SPhos, XPhos y DavePhos tanto a temperatura ambiente como a 50 °C, pero en ninguno de los experimentos se detectó la formación del compuesto buscado **150**



Esquema 49. Generación del triflato **167** y esquema de la reacción de acoplamiento para obtener **150**.

Finalmente, a finales del año 2019, los equipos de los Prof. Fasel y Feng, consiguieron obtener el compuesto **150** y generar sobre superficie el *"Clar's goblet"* **151,**[136] por lo que decidimos buscar otros objetivos sintéticos. En el caso descrito por estos autores, la síntesis de **150** consistió en una serie de 8 etapas partiendo del benzaldehído **169** (Figura 44).

[134] a) M. Giannerini, V. Hornillos, C. Vila, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 13329. b) C. Vila, V. Hornillos, M. Giannerini, M. Fañanás-Mastral, B. L. Feringa *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 13078.
[135] K.-H. Park, W. J. Delaney U.S. Pat. Appl. Publ., 20100237769, 23 Sep **2010**.
[136] S. Mishra, D. Beyer, K. Eimre, S. Kezilebieke, R. Berger, O. Gröning, C. A. Pignedoli, K. Müllen, P. Liljeroth, P. Ruffieux, X. Feng, R. Fasel *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 22.

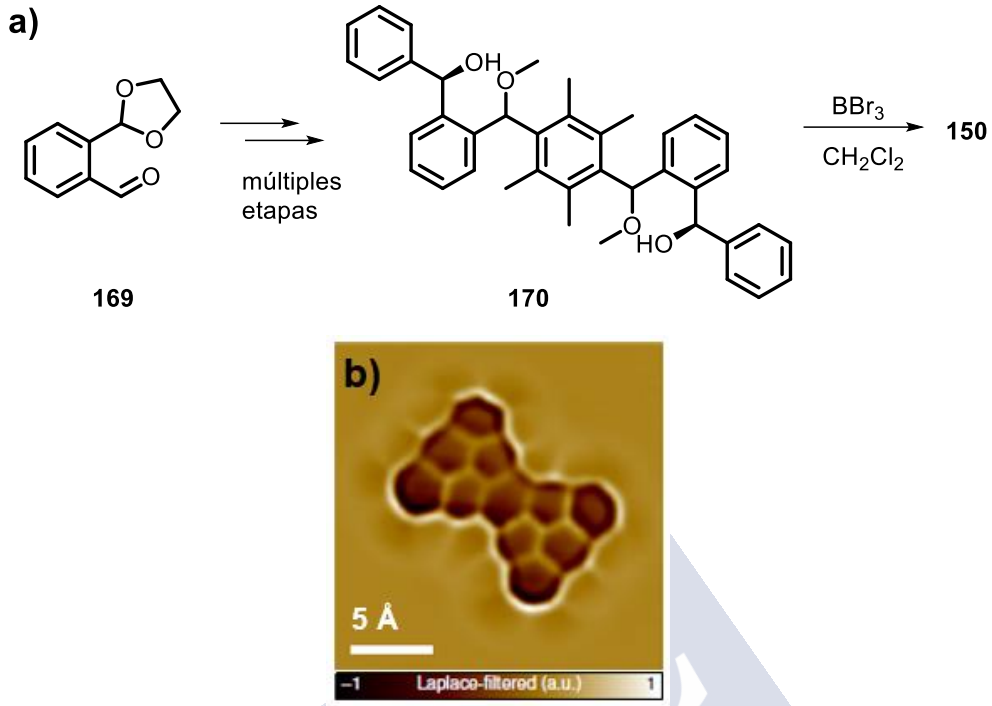


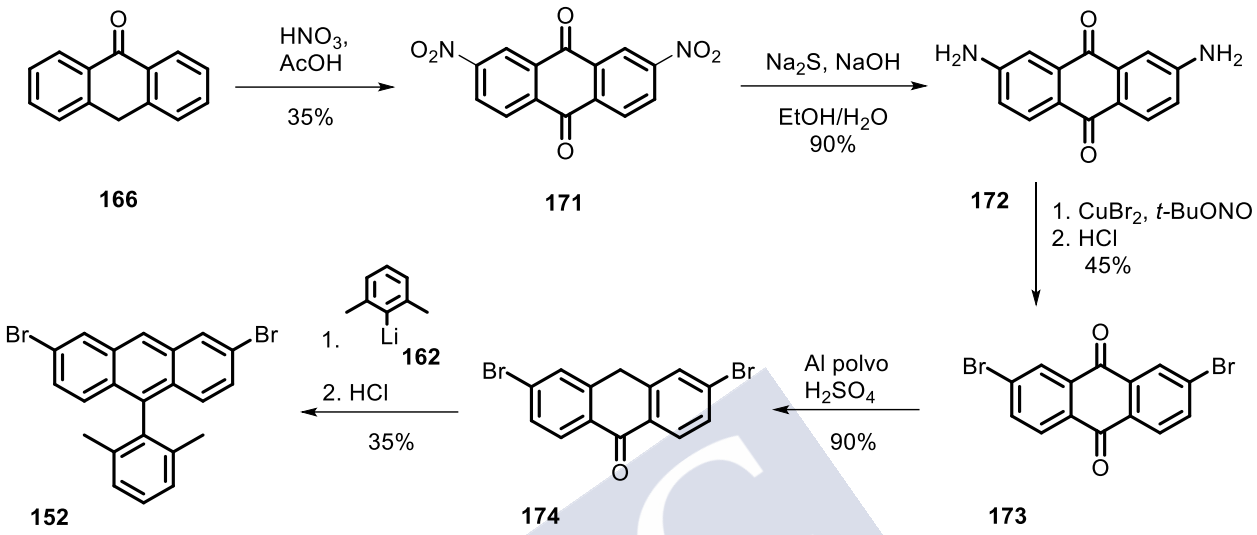
Figura 44. Síntesis de **150** e imagen de STM del "*Clar's goblet*" **151**. a) Esquema de la reacción para obtener el precursor **150**. b) Imagen STM del compuesto final **151**.[135]

Como último derivado del antraceno decidimos preparar el compuesto **152**, precursor potencial del dibromotrianguleno **153**, que podría dar lugar a oligómeros de [3]trianguleno sobre superficie. La ruta sintética para el antraceno **152** se resume en el esquema 50.

Partiendo de la antrona **166** se llevó a cabo una doble sustitución electrófila aromática y oxidación con HNO_3 fumante y AcOH para obtener la antraquinona **171**.[137] A continuación, se procedió a la reducción de los grupos nitro a amino con la utilización de Na_2S y NaOH, resultando la formación de **172** con un rendimiento del 90%.[138] Seguidamente, mediante una reacción de Sandmeyer, se intercambiaron los grupo amino por átomos de bromo por reacción de **172** con nitrito de *tert*-butilo y de bromuro de cobre (II) aislándose **173** con un 45% de rendimiento.[139] Mediante la adición de polvo de

[137] P. J. Perry, A. P. Reszka, A. A. Wood, M. A. Read, S. M. Gowan, H. S. Dosanjh, J. O. Trent, T. C. Jenkins, L. R. Kelland, S. Neidle *J. Med. Chem*. **1998**, *41*, 4873.
[138] J. Yang, A. Dass, A.-M. M. Rawashdeh, C. Sotiriou-Leventis, M. J. Panzner, D. S. Tyson, J. D. Kinder, N. Leventis *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3457.
[139] N. Vilà, Y.-W. Zhong, J. C. Henderson, H. D. Abruña *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 796.

aluminio en presencia de medio ácido se consiguió reducir selectivamente un grupo carbonilo de **173** dando lugar a la antrona **174** con un 90% de rendimiento.[140]



Esquema 50. Ruta sintética para la obtención del antraceno **152**.

Por último y siguiendo un procedimiento descrito por el grupo de Toyota,[141] se intentó adicionar a la antrona **174** el organolítico **162**, obtenido previamente por tratamiento del 2,6-dimetil-1-yodobenceno con *n*-BuLi. Sin embargo, a pesar de probar la reacción a diferentes temperaturas, no se logró obtener el compuesto deseado, recuperándose gran parte del material de partida **174**. Sospechando que el problema radicaba en la generación del organolítico **162**, decidimos prepararlo por reacción de *t*-BuLi con 2,6-dimetil-1-yodobenceno. En estas condiciones, después de una etapa de deshidratación *in situ* logramos obtener el antraceno **152** con un 35% de rendimiento.[142]

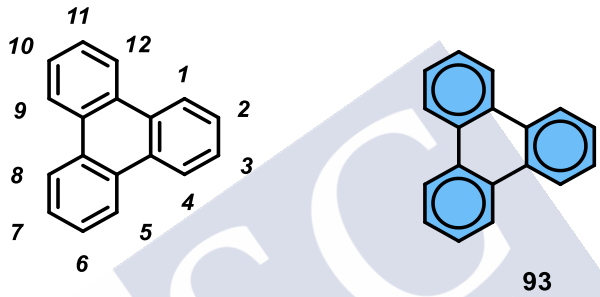
En resumen, en este apartado se logró sintetizar tres de los cuatro derivados de antraceno planteados como objetivo, precursores potenciales de HPAs de capa abierta. Concretamente, tanto el compuesto **148** como **152** serán analizados próximamente sobre superficie por el grupo del Dr. José Ignacio Pascual (nanoGUNE) con el fin de generar el doble trianguleno **148** y el trianguleno dibromado **152**, respectivamente.

[140] R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga, K. Roth *J. Am. Chem. Soc*. **1977**, *99*, 4278.
[141] Y. Yamamoto, E. Tsurumaki, K. Wakamatsu, S. Toyota *Angew. Chem. Int. Ed*. **2018**, *57*, 8199.
[142] Esta última etapa se realizó en colaboración con la investigadora Dra. Silvia Castro Fernández.

3.3. Síntesis de derivados del trifenileno

3.3.1. Antecedentes

El trifenileno (**93**) es un HPA constituido por cuatro anillos bencénicos *cata*-fusionados dispuestos de forma trigonal, dando lugar a un sistema aromático plano con tres regiones bahía (Esquema 51). Es una estructura donde todos sus electrones π se pueden agrupar en tres sextetes de Clar, lo que explica su estabilidad y propiedades electrónicas donde destaca un gap HOMO-LUMO relativamente grande de 3.49 eV.[143]



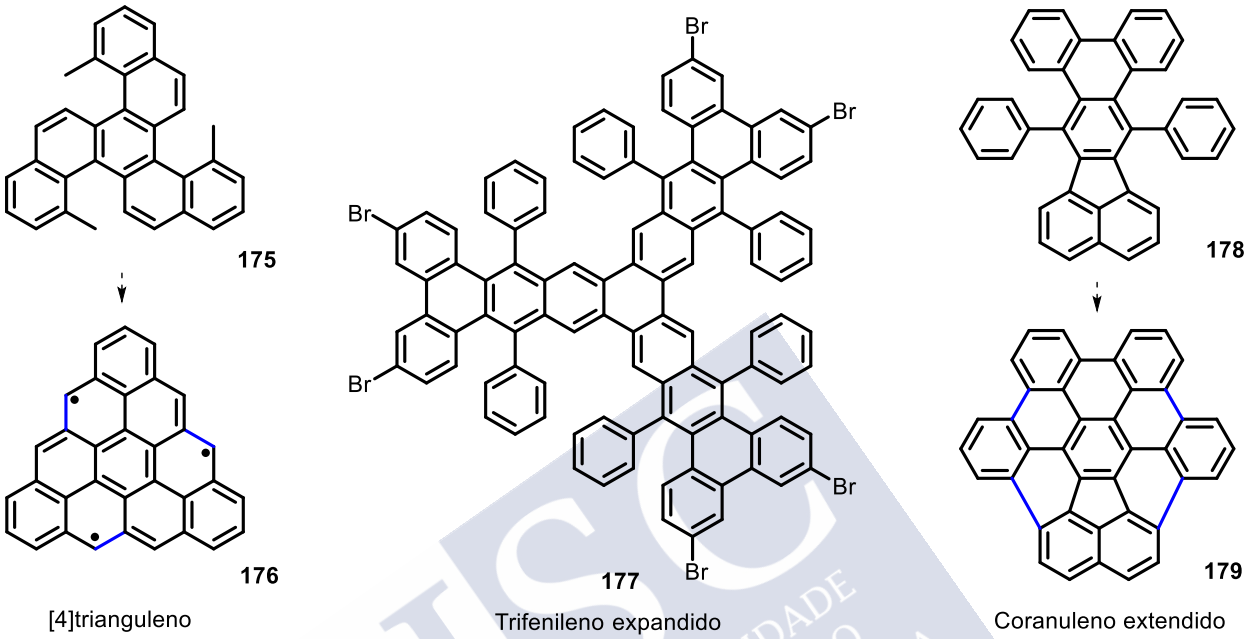
Esquema 51. Estructura y numeración de las posiciones de la molécula de trifenileno, y representación de los tres sextetes de Clar.

El trifenileno es conocido desde finales del siglo XIX al ser aislado a partir de la mezcla de residuos generados en la pirólisis del benceno por Schultz. Mannich desarrolló por primera vez su síntesis y llegó a caracterizarlo de forma completa.[144] Por otro lado, los derivados de trifenileno son moléculas fácilmente accesibles empleado diferentes metodologías sintéticas,[145] por ejemplo, la ciclotrimerización de arinos catalizada por complejos de paladio desarrollada por nuestro grupo de investigación.[29a, 30c]

En esta sección abordamos la síntesis de tres derivados del trifenileno (Esquema 52), con la idea de emplearlos en química sobre superficie como precursores de diferentes nanoestructuras. El compuesto **175** se preparó como precursor potencial del [4]trianguleno **176**, un HPA de capa abierta de interés por su carácter de triple radical. El trifenileno expandido **177**, con seis átomos de Br formando ángulos de 60º entre ellos, se

[29a] D. Pérez, D. Peña, E. Guitián *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.
[30c] I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2472.
[143] S. J. Mahoney, M. M. Ahmida, H. Kayal, N. Fox, Y. Shimizu, S. H. Eichhorn *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 9221.
[144] a) H. Schmidt, G. Schultz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1880**, *203*, 118. b) C. Mannich *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 159.
[145] D. Pérez, E. Guitián *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 274.

sintetizó como posible precursor de un grafeno nanoporoso. Finalmente, el acenafto[1,2-*b*]trifenileno (**178**) se preparó como precursor del coranuleno extendido **179**, un HPA cóncavo identificado como posible candidato para estudiar su movilidad sobre superficie.

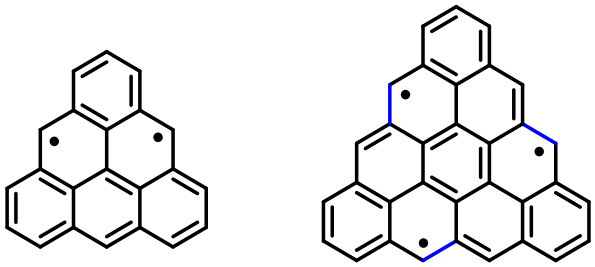


Esquema 52. Derivados del trifenileno objetivo del trabajo desarrollado en el apartado 3.3.

3.3.2. Síntesis del precursor de [4]trianguleno

Después de la publicación en 2017 por parte del equipo de L. Gross de la generación sobre superficie del trianguleno **138**,[125] varios grupos de investigación iniciaron trabajos para sintetizar y caracterizar triangulenos de orden superior como el [4]trianguleno (**176**) (Esquema 53). Como se comentó en el apartado anterior, los triangulenos son HPAs de capa abierta con un gran interés en ciencia de materiales, pero su carácter radicalario hace que no sea posible su aislamiento en condiciones ambientales. Por ello es necesario la preparación de derivados que sean estables en disolución, y que son entonces empleados como precursores para generar los triangulenos en condiciones de ultra-alto vacío, y caracterizados mediante STM/AFM.

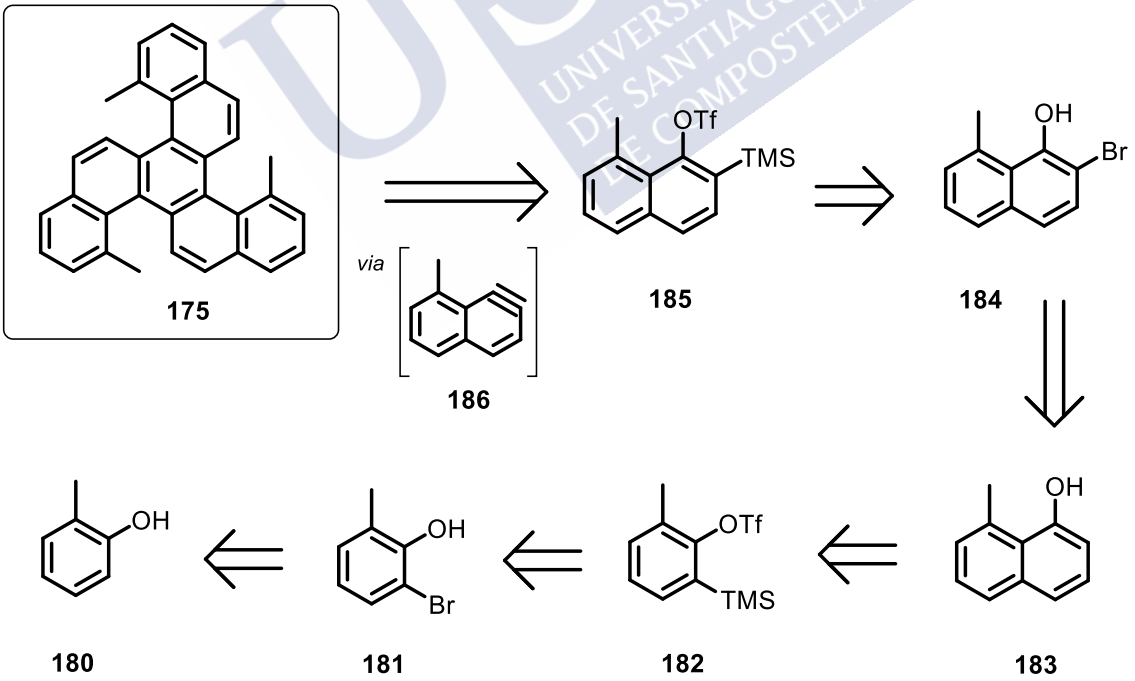
[125] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, **308**.



138 **176**

Esquema 53. Triangulenos **138** y **176** formados por lados de 3 y 4 bencenos fusionados, respectivamente.

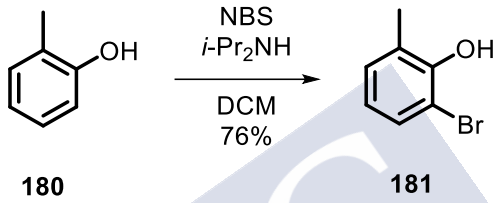
Debido al interés por este tipo de compuestos, decidimos sintetizar un precursor del [4]trianguleno (**176**), e identificamos el tribenzotrifenileno trimetilado **175** (Esquema 54) como candidato ideal, ya que podría dar lugar a **176** sobre superficie por formación de tres enlaces C-C (en azul en el esquema 53).[146] La ruta retrosintética para la obtención de **175** se muestra en el esquema 54. Consiste en una serie de 6 etapas en las que se utilizaría química de arinos. De hecho, la etapa clave sería la ciclotrimerización catalizada por paladio del arino **186** generado a partir del triflato **185**.



Esquema 54. Ruta retrosintética para la obtención de **182**.

[146] Este apartado se realizó en colaboración con la investigadora Fátima Mariño Fernández.

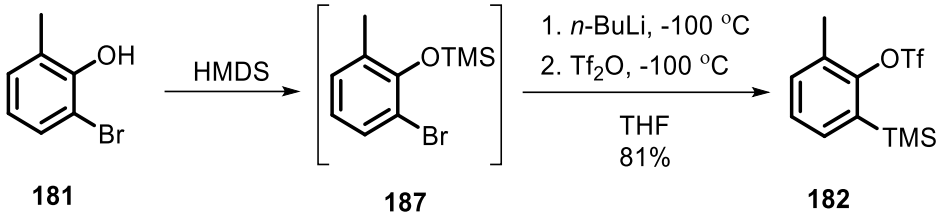
Comenzando esta ruta sintética, en primer lugar, se procedió con la bromación en *orto* al alcohol del *o*-cresol (**180**, Esquema 55). Después de una búsqueda bibliográfica sobre la bromación regioselectiva de este compuesto, se comprobó que algunos autores proponen el uso de una amina para orientar la formación del producto *orto* frente al *para*.[147] Sin embargo, otros autores proponen métodos que no requieren el empleo de la amina.[148] Se probaron ambos protocolos, obteniendo un mayor rendimiento con la utilización de la amina, aislándose **181** con un 76% de rendimiento, frente a un 56% sin amina en el medio de reacción.



Esquema 55. Obtención del bromocresol **181**.

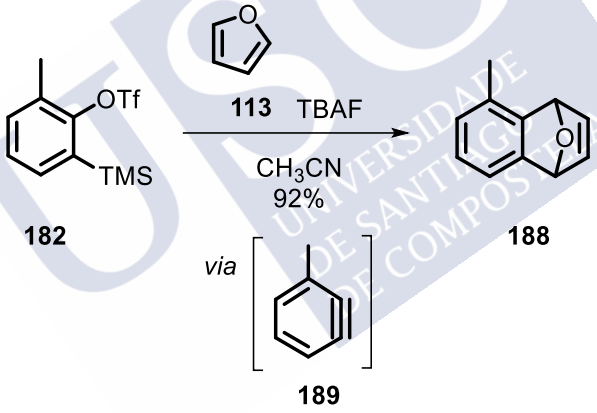
A continuación, empleamos la metodología de nuestro grupo de investigación para la preparación de precursores de arino en *one-pot* (ver apartado 3.1.3) aunque en la bibliografía se describen otros métodos de obtención en varias etapas.[149] De esta forma, se protegió cuantitativamente el grupo alcohol mediante reacción con hexametildisilazano (HMDS) para dar lugar al derivado sililado **187** (Esquema 56). Seguidamente, se trató **187** con *n*-BuLi a -100 °C. En este paso se produce el intercambio halógeno-metal, seguido por la migración del grupo TMS del oxígeno al carbanión en *orto*. Finalmente, el fenóxido resultante es atrapado con anhídrido tríflico a -100 °C, aislándose el triflato **182,** precursor de 3-metilbencino (**189**), con un 81% de rendimiento global desde el bromofenol **181**.

[147] S. Fujisaki, H. Eguchi, A. Omura, A. Okamoto, A. Nishida *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **1993**, *66*, 1576. b) J. Velder, T. Robert, I. Weidner, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1309.
[148] M. O. Kitching, T. E. Hurst, V. Snieckus *Angew. Chem. Int. Ed*. **2012**, *51*, 2925.
[149] a) K. Nogi, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, Y. *J. Org. Chem*., **2015**, *80*, 11618. b) R. L. Greenaway, C. D. Campbell, H. A. Chapman, E. A. Anderson *Adv. Synth. Cat*al. **2012**, *354*, 3187.



Esquema 56. Obtención en *one-pot* del triflato **182**, precursor de arino.

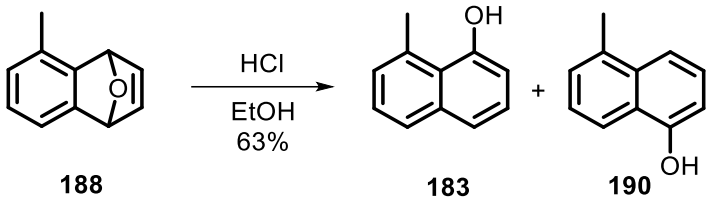
Se continuó la ruta sintética con una cicloadición [4+2] entre el arino **189** y el furano (**113**). En la bibliografía, se describen dos tipos de protocolos para la generación *in situ* del arino **189** a partir del triflato **182**. El primero utiliza TBAF y el segundo carbonato de cesio en presencia de éter corona.[150] Teniendo en cuenta la experiencia del grupo, decidimos emplear fluoruros (Esquema 57), CsF o TBAF resultando más efectivo el TBAF que dio lugar a la obtención de **188** con un 92% de rendimiento tras 2 h de reacción. El empleo de CsF permitió también aislar **188** pero con un 74% de rendimiento tras 6 h de reacción.



Esquema 57. Obtención del epoxinaftaleno **188** mediante cicloadición [4+2] del arino **189** con furano (**113**).

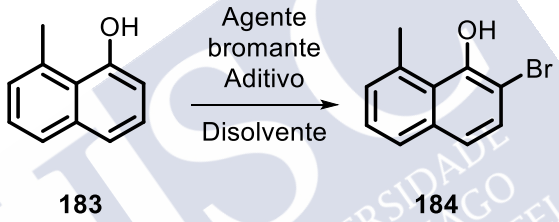
A continuación, se procedió con la apertura del epóxido en medio ácido (Esquema 58). Se generaron los dos isómeros posibles, descritos en la literatura,[151] con un rendimiento global del 63% y una relación 2.2:1 (**183**:**190**) tras aislar los isómeros por columna cromatográfica. La ruta sintética se siguió con el isómero mayoritario, el naftol **183**.

[150] a) P. Asgari, U. S. Dakarapu, H. H. Nguyen, J. Jeon *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4052. b) S. Yoshida, Y. hazama, H. Yoshida *Molecules*, **2015**, *20*, 10131.
[151] P. Mayer, S. Alibert, P. Brunel, T. Imbert *Heterocycles* **2001**, *55*, 387.



Esquema 58. Generación de los isómeros **183** y **190** por tratamiento de **188** en medio ácido.

El paso siguiente consistió en la bromación en *orto* al grupo hidroxilo de **183** (Esquema 59). Se estudió la bromación con Br_2 y con NBS en diferentes disolventes (Tabla 5). El empleo de NBS en acetonitrilo dio lugar al producto **184** con rendimientos bajos (entradas 1 y 2). El empleo de diclorometano como disolvente mejoró considerablemente los resultados. Concretamente, empleando NBS en CH_2Cl_2 y *i*-Pr_2NH como aditivo para orientar la bromación en *orto*, se obtuvo **184** con un 58% de rendimiento (entrada 6).



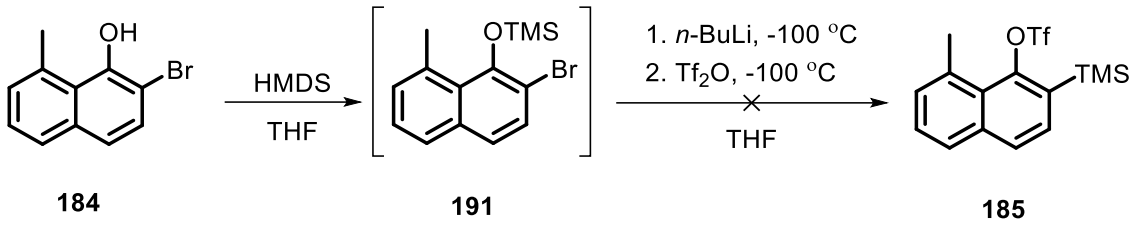
Esquema 59. Bromación del alcohol **183**.

Tabla 5. Optimización de la bromación del alcohol **183** (ver Esquema 59).

Entrada	Disolvente	Agente bromante	Aditivo	Temperatura (°C)	**184** (%)
1	CH_3CN	NBS	-	t.a.	26
2	CH_3CN	NBS	-	0	21
3	CH_2Cl_2	Br_2	-	t.a	20
4	CH_2Cl_2	NBS	-	t.a	47
5	CH_2Cl_2	NBS	Et_3N	t.a	50
6	CH_2Cl_2	NBS	*i*-Pr_2NH	t.a	58
7	CH_2Cl_2	Br_2	-	0	25
8	AcOH/CH_2Cl_2	Br_2	-	35	33

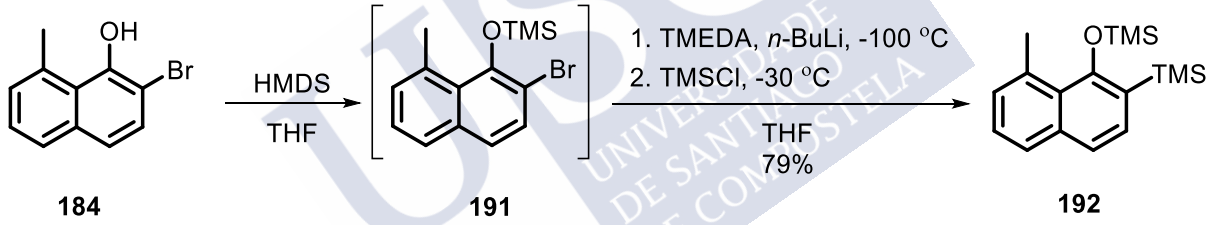
Una vez obtenido el bromonaftol **184**, se intentó la síntesis del triflato **185** mediante la metodología habitual en *one-pot* descrita anteriormente (Esquema 60). Se generó el derivado sililado **191** por reacción con HDMS y se realizó la adición de *n*-BuLi y Tf_2O a -

100 °C. Sin embargo, se obtuvo una mezcla compleja de reacción de la cual no fue posible aislar **185**. Es posible que, en este caso, tras la adición de *n*-BuLi a **191**, compita el intercambio halógeno-metal con la abstracción de hidrógeno del metilo.



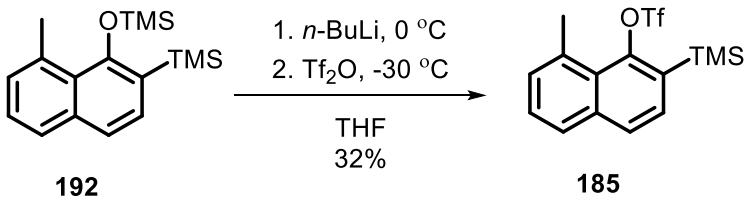
Esquema 60. Intento de obtención del triflato **185** en *one-pot*.

Teniendo en cuenta este resultado se decidió intentar la síntesis del triflato **185** por etapas. Concretamente, se añadió TMEDA con el fin de favorecer el intercambio halógeno/metal y favorecer la nucleofília del compuesto organolítico. En este caso el fenóxido intermedio se hizo reaccionar con cloruro de trimetilsililo (Esquema 61). En estas condiciones se aisló el compuesto **192** con un 79% de rendimiento.



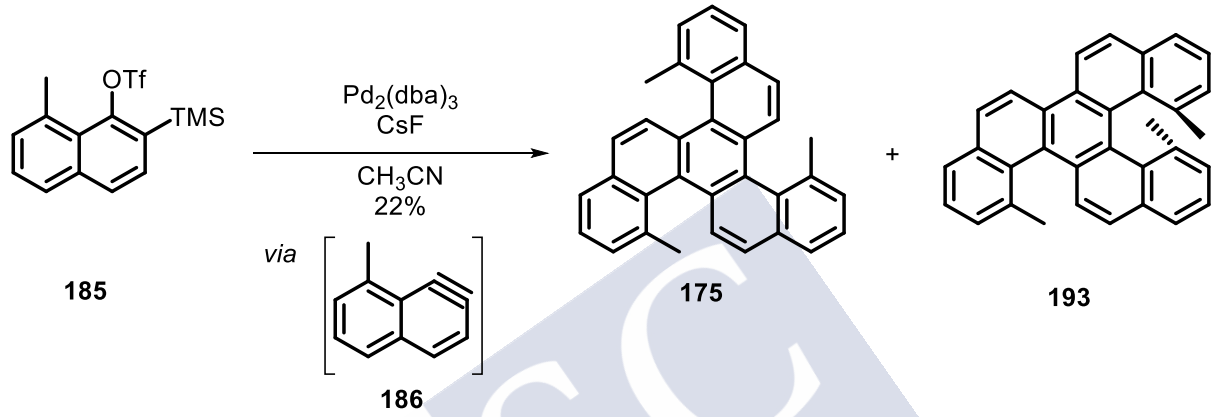
Esquema 61. Obtención del compuesto **192**.

A partir de **192**, y mediante la adición de *n*-BuLi a -100 °C y Tf_2O a -30 °C, se obtuvo el triflato **185** que se aisló con un 32% de rendimiento (Esquema 62).



Esquema 62. Obtención del triflato **185**.

Finalmente, se procedió a la ciclotrimerización del arino **186**, generado a partir del triflato **185** por tratamiento con 2 equiv. de CsF (Esquema 63) y la adición de un 10 mol% $Pd_2(dba)_3$ como catalizador. Aunque se obtuvo una mezcla compleja de reacción, tras una cromatografía de columna, se aisló una mezcla de los isómeros **175** y **193** con un 22% rendimiento y una relación 4:6 (**175**:**193**) determinada mediante análisis del espectro de ^{1}H RMN.



Esquema 63. Ciclotrimerización del arino **186**.

La separación cromatográfica de los trímeros **175** y **193** resultó complicada. Finalmente se pudo aislar el trímero **175** mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en modo *recycling.* En el espectro de ^{1}H RMN del trifenileno **175** destaca una única señal a 2.56 ppm que integra por 9H de los sustituyentes metilo. Este compuesto será estudiado en un futuro sobre superficie por el grupo del Dr. José Ignacio Pascual en nanoGUNE.

Mientras trabajábamos en el aislamiento de este precursor, los grupos de Roman Fasel y Klaus Müllen publicaron en junio de 2019 la síntesis y caracterización del [4]trianguleno. Su síntesis en cuatro etapas se resume brevemente en la figura 45.[152] Cabe indicar que el interés por estos nanografenos magnéticos ha aumentado recientemente, como se puede comprobar con la publicación de la generación del [5] y del [7]trianguleno.[153]

[152] S. Mishra, D. Beyer, K. Eimre, J. Liu, R. Berger, O. Gröning, C. A. Pignedoli, K. Müllen, R. Fasel, X. Feng, P. Ruffieux *J. Am. Chem. Soc*. **2019**, *141*, 10621.
[153] a) J. Su, M. Telychko, P. Hu, G. Macam, P. Mutombo, H. Zhang, Y. Bao, G. Cheng, Z.-Q. Huang, S. J. R. Tan, H. Lin, P. Jelínek, F.-C. Chuang, J. Wu, J. Lu *Sci. Adv.* **2019**, 5, eaav7717. b) S. Mishra, K. Xu, K. Eimre, H. Komber, J. Ma, C. A. Pignedoli, R. Fasel, X. Feng, P. Ruffieux *Nanoscale*, **2021**, *13*, 1624.

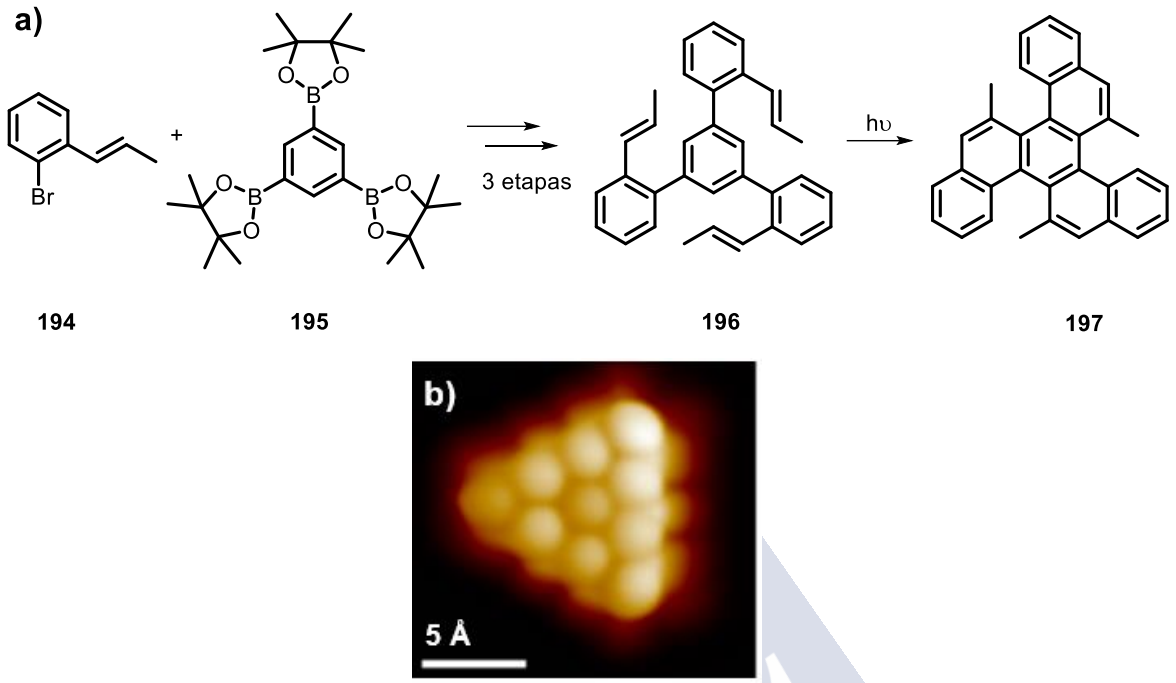


Figura 45. Obtención del [4]trianguleno a) Esquema de la ruta sintética para obtener el precursor **197**. b) Imagen STM del [4]trianguleno **176**.[152]

Aprovechando la síntesis del triflato **182**, se pensó en la posibilidad de emplear este compuesto para la preparación de un precursor del sumaneno (**198**, Figura 46), otro derivado del trifenileno especialmente relevante. El sumaneno es un HPA cóncavo que se puede considerar como un fragmento del fullereno C_{60} y cuya síntesis en el año 2003 atrajo mucho interés.[154]

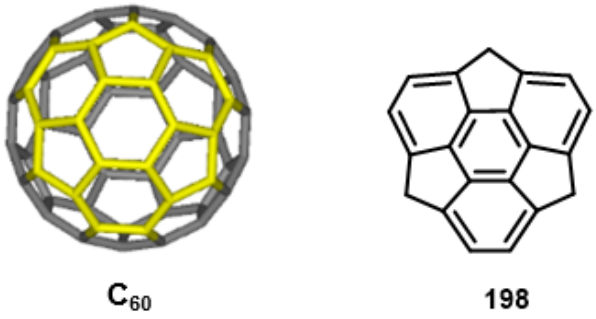
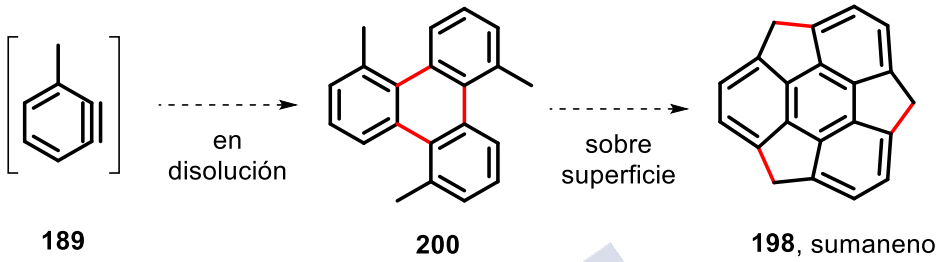


Figura 46. Sumaneno (**198**) resaltado como fragmento en una molécula de fullereno (**C_{60}**).[155]

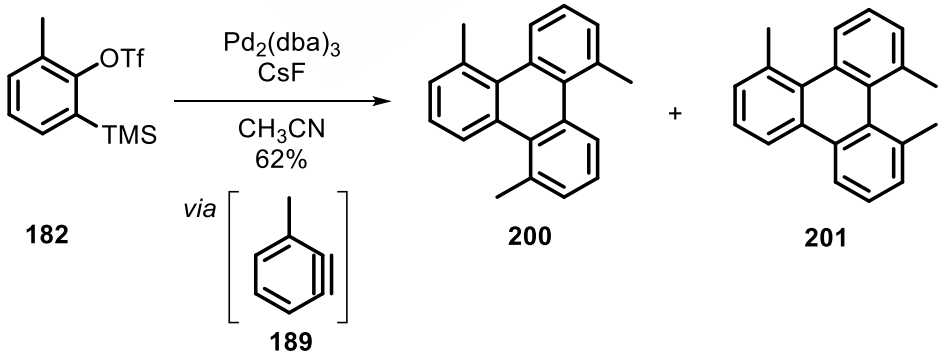
[154] H. Sakurai. T. Daiko, T. Hirao *Science* **2003**, *301*, 1878.
[155] D. Josa, I. González-Veloso, J. Rodríquez-Otero, E. M. Cabaleiro-Lago *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *9*, 6233.

Animados por este interés ideamos una ruta combinando química en disolución y sobre superficie. La ciclotrimerización del arino **189**, generado a partir del triflato **182**, podría dar lugar al trimetiltrifenileno **200**, el cual sobre superficie podría dar lugar a sumaneno (**198**) mediante ciclodeshidrogenación (Esquema 64).



Esquema 64. Ruta sintética para la obtención del sumaneno (**198**).

Por tanto, se estudió la ciclotrimerización catalizada por paladio del arino **189**, generado por reacción de **182** con CsF (Esquema 65). En esta reacción se obtuvo una mezcla de los dos regioisómeros posibles **200** y **201** con un 62% rendimiento y una relación 13:87 (**200**:**201**) determinada mediante el análisis del espectro de ^{1}H RMN, donde destacan las señales a 3.04 ppm correspondiente a los grupos metilo del trímero simétrico **200** y a 2.92 ppm correspondiente a uno de los grupos metilo del trímero asimétrico **201**. Desgraciadamente no fue posible separar estos dos trifenilenos por cromatografía en columna o mediante GPC. En un futuro se intentará la separación de estos dos regioisómeros mediante HPLC preparativo.



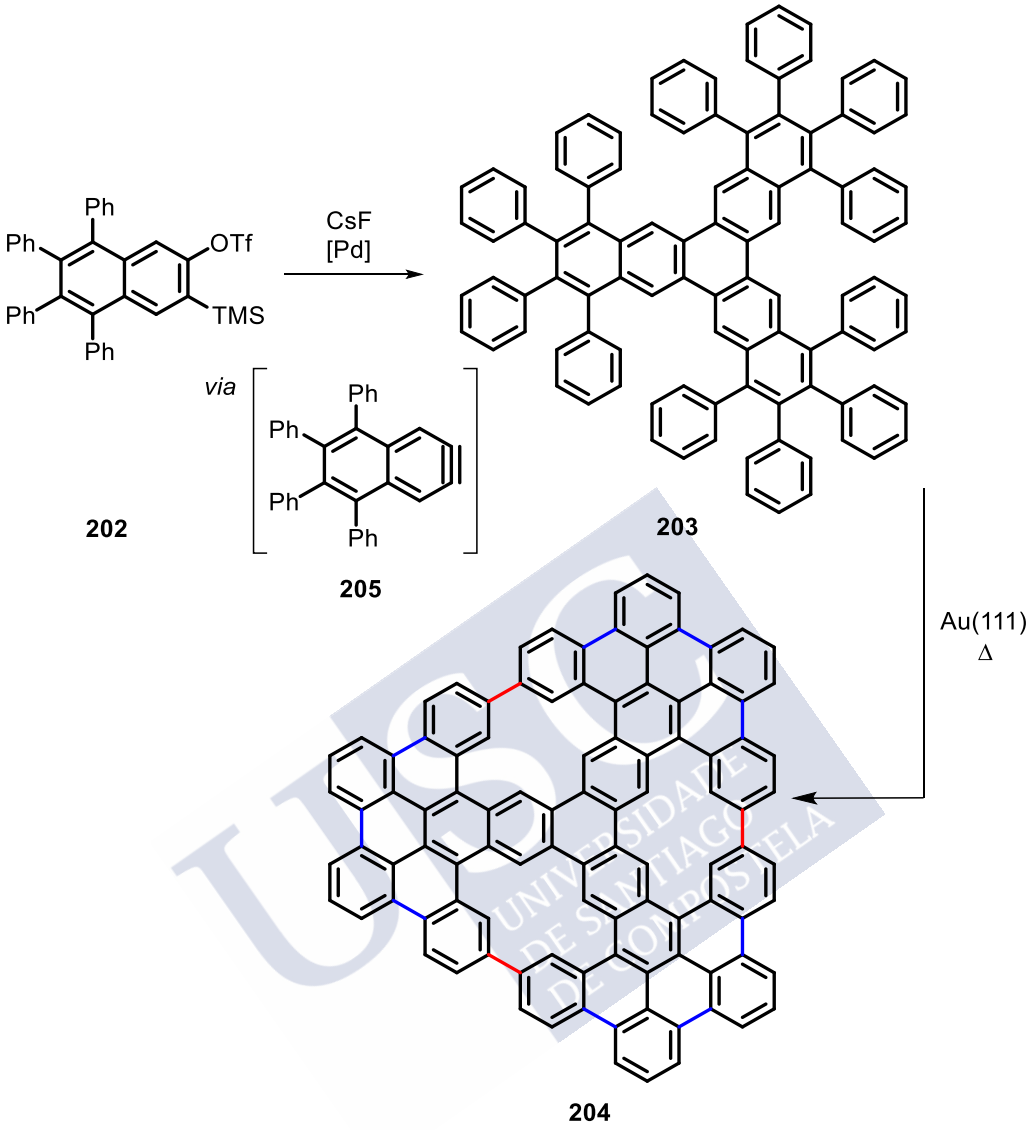
Esquema 65. Obtención de los trifenilenos **200** y **201**.

Resumiendo, en el apartado 3.3.2 se han logrado sintetizar los precursores del [4]trianguleno y del sumaneno mediante la utilización de química de arinos. En el caso del precursor del [4]trianguleno, los estudios sobre superficie se realizarán en un futuro próximo en los laboratorios del Dr. Pascual (nanoGUNE) con el fin de analizar el comportamiento magnético de esta molécula.

3.3.3. Síntesis de un precursor de un grafeno nanoporoso

En el año 2019 nuestro grupo de investigación describió, en colaboración con el grupo del Dr. Godlewski (JUK, Cracovia), la síntesis del nanografeno poroso **204** por ciclodeshidrogenación del compuesto **203** (Esquema 66).[156] Este derivado extendido del trifenileno fue preparado en disolución por ciclotrimerización del arino **205**, generado a partir del triflato **202**.

[156] R. Zuzak, I. Pozo, M. Engelund, A. Garcia-Lekue, M. Vilas-Varela, J. M. Alonso, M. Szymonski, E. Guitián, D. Pérez, S. Godlewski, D. Peña *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10143.

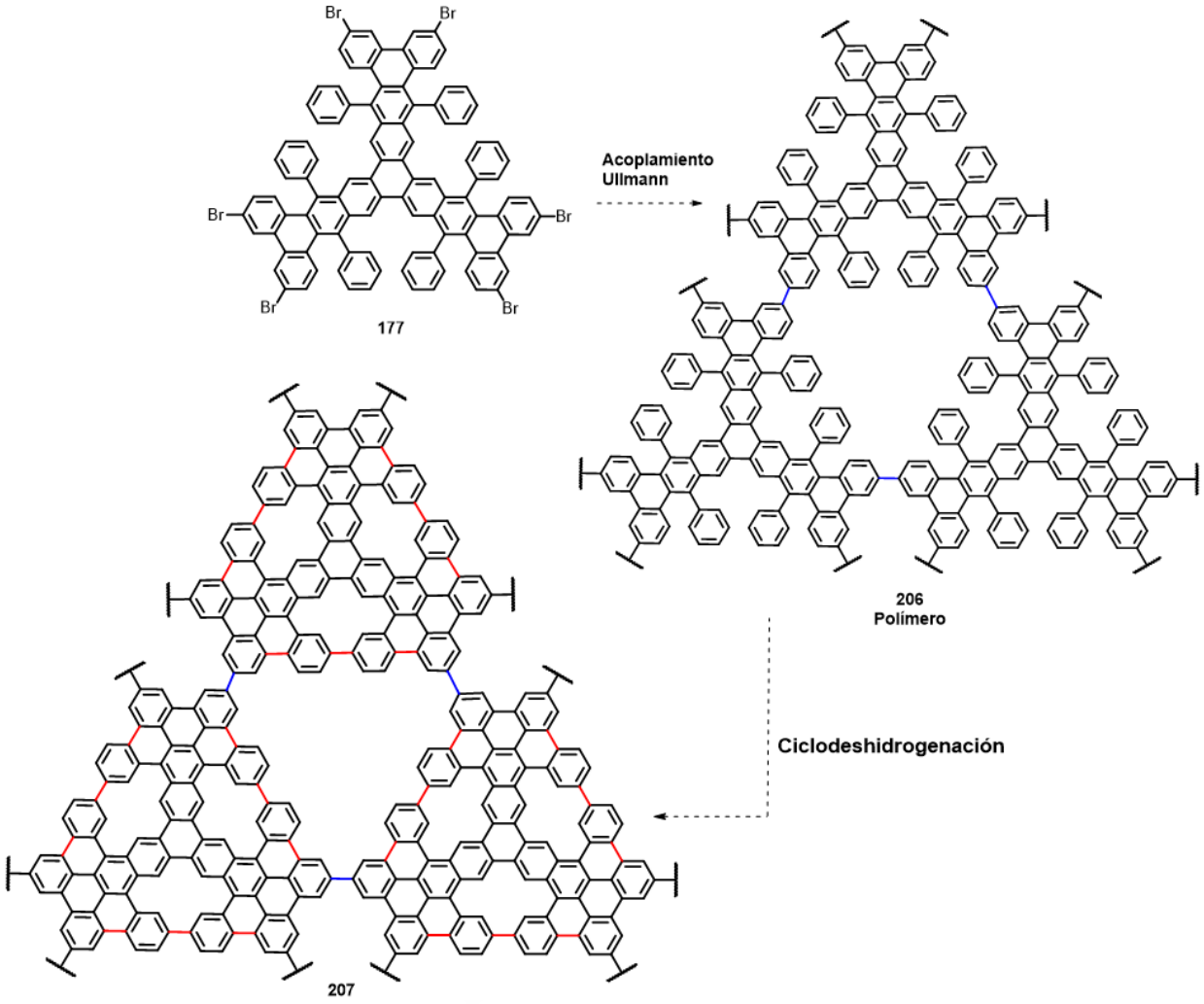


Esquema 66. Obtención del nanografeno poroso **204**.

Teniendo en cuenta el interés en la comunidad científica por la obtención de grafenos nanoporosos para ser empleados como sensores y filtros moleculares,[157] decidimos explorar la preparación del compuesto **177**, un derivado del compuesto **203**, pero donde introducimos seis átomos de bromo formando ángulos de 60º entre ellos. Sobre superficie, los acoplamientos de Ullmann a partir del compuesto **177** darían a la estructura

[157] C. Moreno, M. Vilas-Varela, B. Kretz, A. Garcia-Lekue, M. V. Costache, M. Paradinas, M. Panighel, G. Ceballos, S. O. Valenzuela, D. Peña, A. Mugarza *Science*, **2018**, *360*, 199.

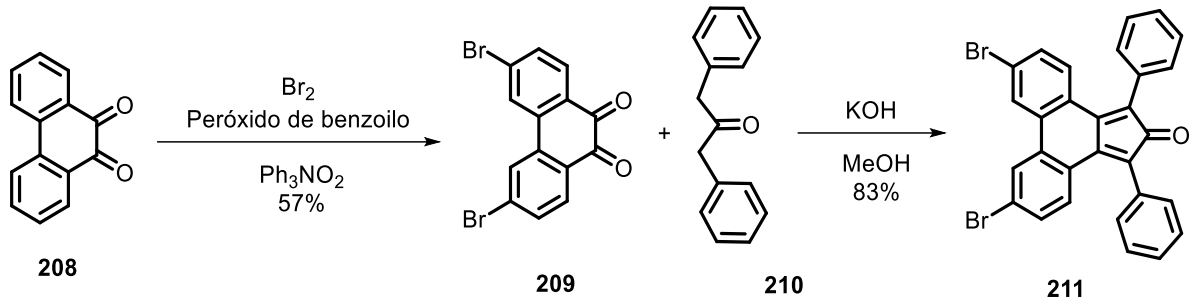
de tipo polimérica **206** que sería susceptible de transformarse en el grafeno nanoporoso **207** a través de un proceso de ciclodeshidrogenación (Esquema 67).



Esquema 67. Aproximación para la obtención del grafeno nanoporoso **207**.

Con este objetivo en mente, se comenzó con la ruta sintética para la obtención del monómero **177**. Para ello, se trató en primer lugar la fenantroquinona **208** con Br_2 en nitrobenceno a 110 °C en presencia de una cantidad catalítica de peróxido de benzoílo, obteniéndose el compuesto **209** con un 57% de rendimiento (Esquema 68). A continuación, mediante una doble condensación de Knoevenagel entre la difenilacetona

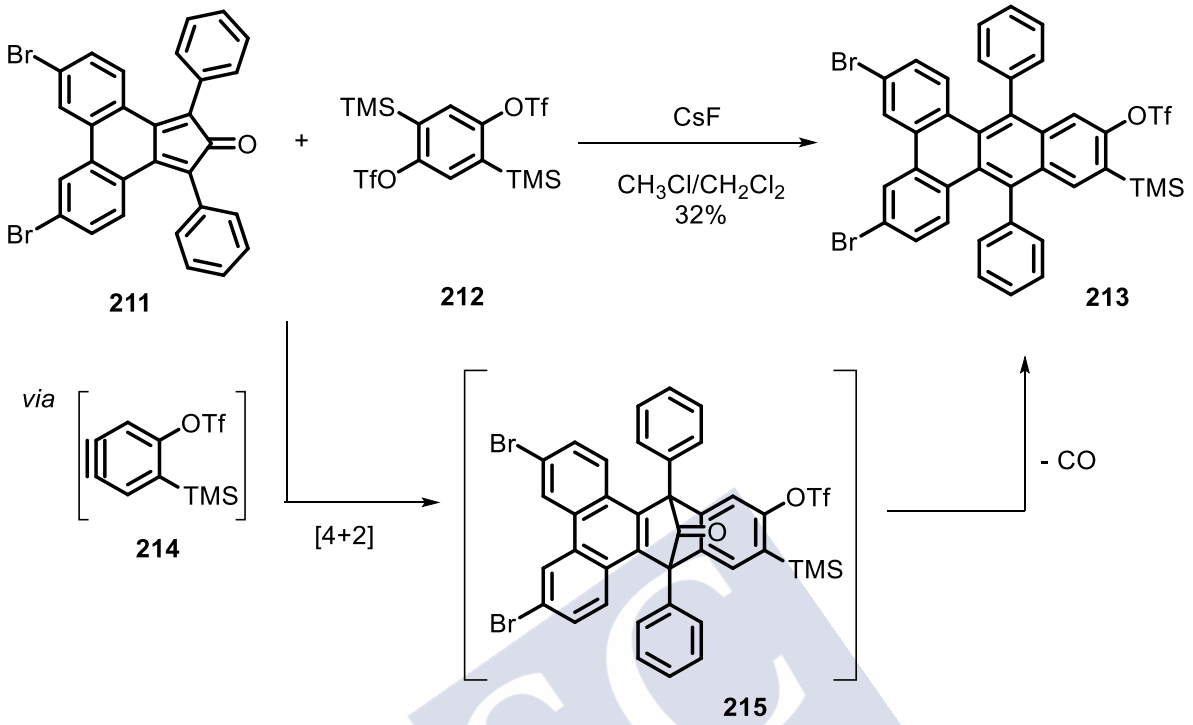
210 y la *orto*-fenantroquinona **209**, se obtuvo la ciclopentadienona **211** con un 83% de rendimiento.[158]



Esquema 68. Obtención de la ciclopentadienona **211**.

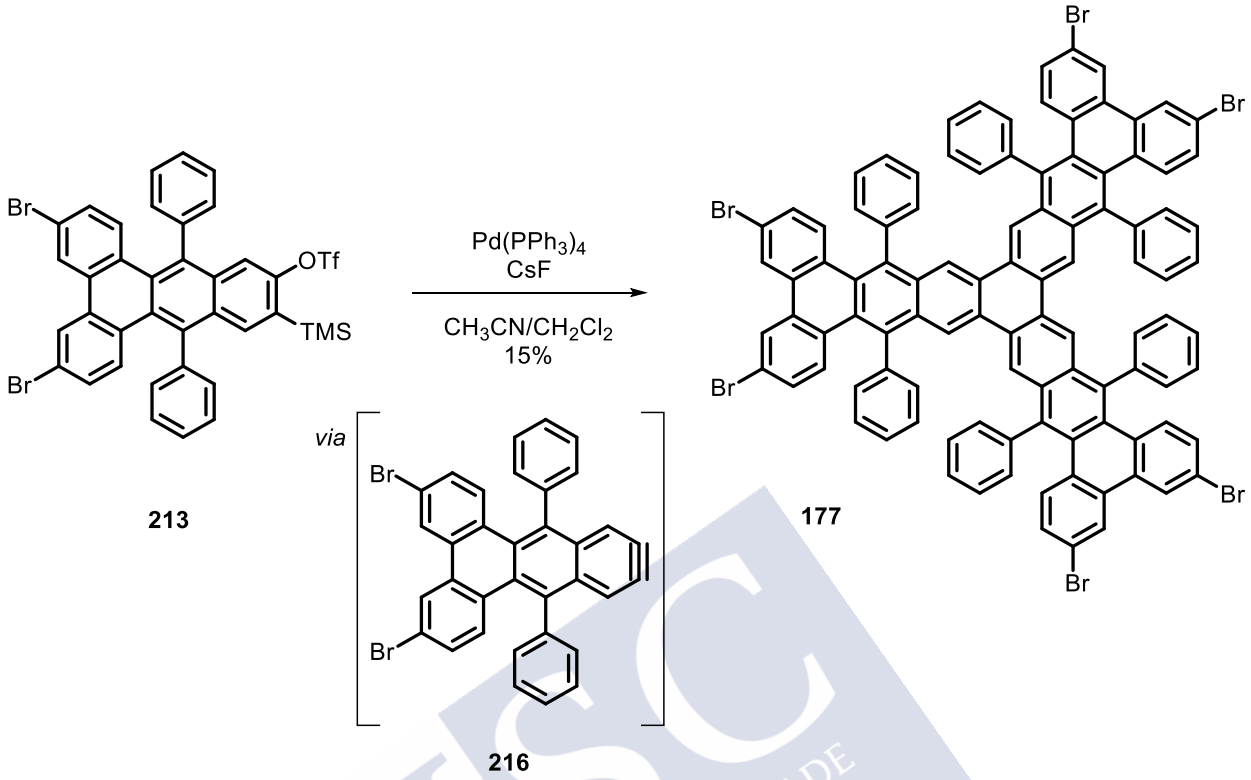
A continuación, se procedió a la síntesis del triflato **213** a partir del bistriflato **212**. Para ello, se realizó la reacción de cicloadición [4+2] entre la dienona **211** y el arino **214**, generado mediante el tratamiento del bistriflato **212** con 1.1 equiv. de CsF. Con ello, se llegó a la formación del triflato **213** con un 32% de rendimiento, tras la extrusión quelotrópica de CO a partir del aducto **215** (Esquema 69).

[158] a) H. Wettach *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404. b) J. Hieulle, E. Carbonell-Sanromà, M. Vilas-Varela, A. Garcia-Lekue, E. Guitian, D. Peña, J. I. Pascual *Nano Lett.* **2018**, *18*, 418.



Esquema 69. Preparación del triflato **213**.

Finalmente, se procedió a la ciclotrimerización del arino **216** generándolo a partir del triflato **213** por reacción con CsF en presencia de cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_4$ (Esquema 70). Mediante cromatografía en columna se obtuvo el compuesto **177** como un sólido amarillo con un rendimiento del 15%. A pesar del tamaño de este compuesto, fue lo suficientemente soluble para caracterizar mediante ^1H RMN, donde destacaron dos singletes especialmente desapantallados a 8.69 y 8.31 ppm, que corresponden a los hidrógenos en zonas bahía, en la periferia y en el interior de la molécula.



Esquema 70. Obtención del compuesto **177** potencial precursor del grafeno nanoporoso **207**.

Una vez obtenido este compuesto con la pureza adecuada, se envió al equipo del Dr. Szymon Godlewski de la Universidad Jagiellonian en Cracovia para su estudio sobre superficie.

Los estudios preliminares mediante STM del monómero **177** sobre Au (111) se muestran en la figura 50. Después de la deposición de la molécula por sublimación, al calentar hasta 380 °C se detectaron diferentes nanoestructuras, donde destacaron trímeros del tipo **207** (Figura 47a). En la figura 47b se muestra la imagen STM de uno de estos trímeros ampliado, donde se aprecia la estructura básica del grafeno nanoporoso.

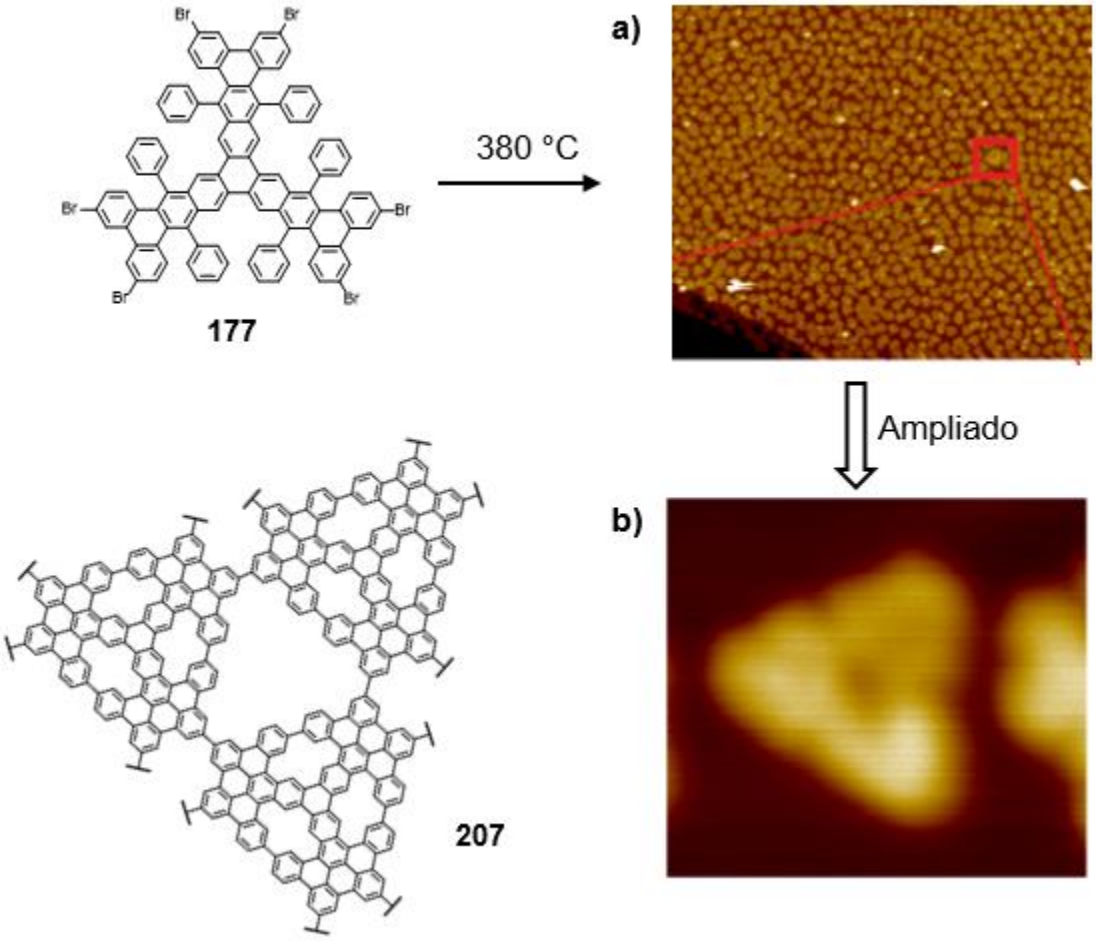


Figura 47. Imágenes STM a) tras el calentamiento a 380 °C del compuesto **177** depositado sobre Au(111) y b) detalle de una nanoestructura trimérica de tipo **207**.

En definitiva, se ha sintetizado un monómero basado en el núcleo del trifenileno cuya reactividad sobre superficie se ha estudiado de forma preliminar. Aunque el trabajo sobre superficie está en curso, se ha demostrado la viabilidad de la preparación de estructuras de grafeno nanoporoso a partir de **177**.

3.3.4. Síntesis de un precursor de coranuleno extendido

La *Nanocar Race*, cuya primera edición tuvo lugar en 2017 en Toulouse,[159] es una competición científica cuyo objetivo es el de profundizar en el dominio de máquinas moleculares individuales (Figura 48). Consiste en una "carrera de moléculas" donde los compuestos deben desplazarse sobre una "pista" de 100 nm de largo con dos curvas. La carrera se sigue mediante un STM en condiciones de ultra-alto vacío, 5 K y sobre una superficie de Au(111). Cada molécula participante se deposita sobre la superficie y los equipos correspondientes deben conseguir que las moléculas avancen sobre la pista sin desplazarlas con la punta del STM. En la primera edición participaron seis equipos de diferentes países y la carrera duró unas 36 horas.[160]

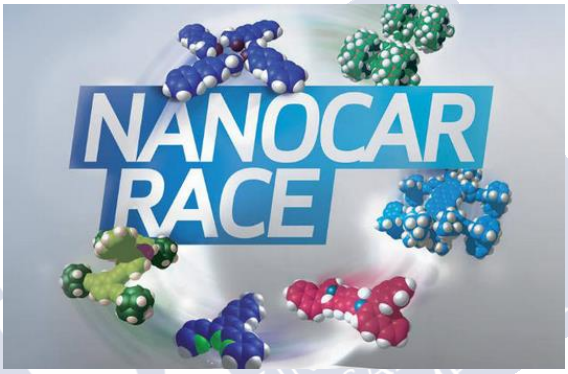


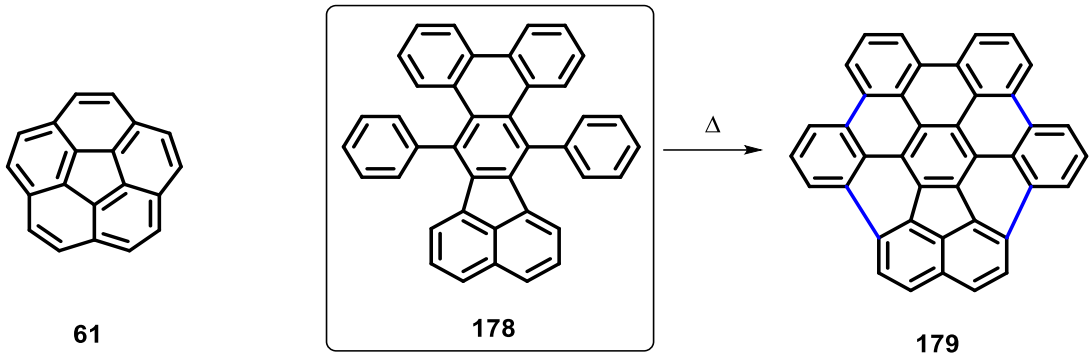
Figura 48. Imagen promocional de la primera edición de la *Nanocar Race*.[158]

Con el fin de participar en la segunda edición que se celebrará en 2021/2022, en colaboración con el grupo del Dr. Dimas de Oteyza (Donostia International Physics Center) diseñamos un prototipo de molécula que reuniese determinadas características para competir en dicha carrera. Nos interesamos particularmente por una estructura derivada del coranuleno **61**, ya que, al tratarse de una estructura no plana, su movilidad sobre superficie podría ser especialmente elevada.

Concretamente, se diseñó como nanocar el coranuleno extendido **179**, que se podría preparar sobre superficie a partir del trifenileno **178** (Esquema 71) en un proceso de ciclodeshidrogenación. Cabe indicar que no existen ejemplos de

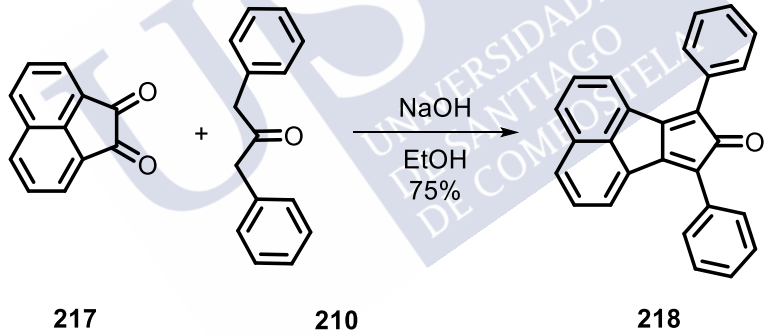
[159] https://nanocar-race.cnrs.fr/course_en.php enlace funcionando en febrero de 2021.
[160] https://www.nature.com/news/drivers-gear-up-for-world-s-first-nanocar-race-1.21845 enlace consultado en febrero de 2021.

ciclodeshidrogenaciones sobre superficie para obtener HPAs no planos, por lo que este estudio nos resultaba especialmente interesante.



Esquema 71. Estructura del coranuleno **61** y propuesta para la obtención de **179** sobre superficie.

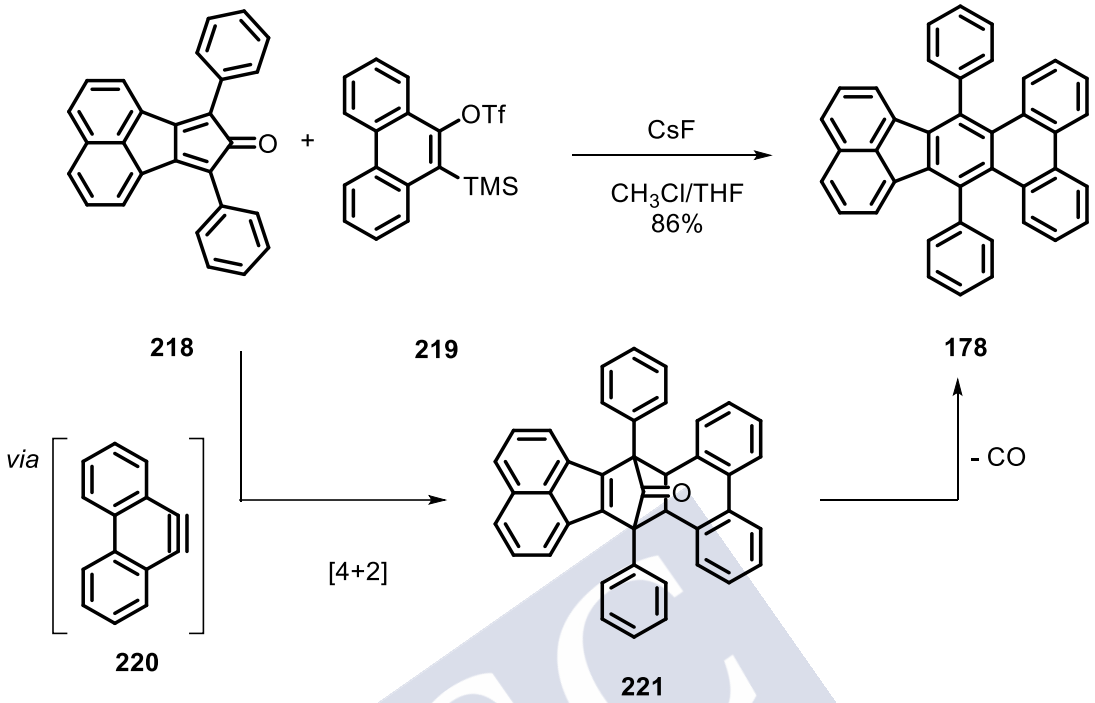
Para la síntesis del trifenileno **178** se partió de la acenaftenodiona **217** que se hizo reaccionar con la difenilacetona **210** mediante una doble condensación de Knoevenagel para dar lugar a la dienona **218** que se aisló con un 75% de rendimiento (Esquema 72).[161]



Esquema 72. Obtención de la ciclopentadienona **218**.

A continuación, se realizó una cicloadición [4+2] entre la dienona **218** y el fenantrino **220**, generado mediante el tratamiento del triflato **219** con CsF. La extrusión *in situ* de CO del aducto **221** permitió aislar el trifenileno **178** con un 86% de rendimiento (Esquema 73).

[161] R. Clevenger, B. Kumar, E. M. Menuey, G.-H. Lee, D. Patterson, K. V. Kilway *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 243.



Esquema 73. Obtención del trifenileno **178**.

Una vez obtenida el precursor deseado **178** con la pureza adecuada, se envió al equipo del Dr. Dimas G. de Oteyza (DIPC) para su estudio sobre superficie.

En primer lugar, se depositó el compuesto **178** sobre la superficie de Au(111) a t.a. y se observó la formación de agregados supramoleculares (Figura 49).

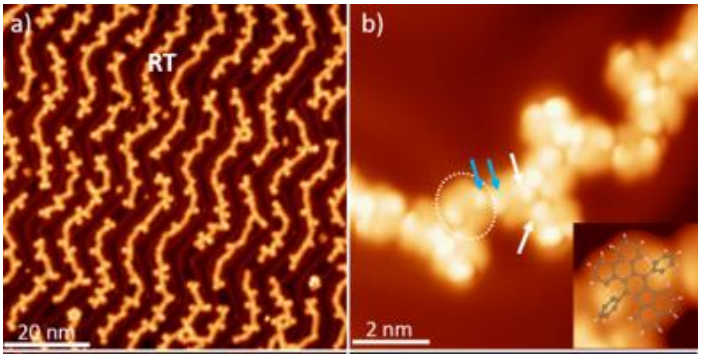


Figura 49. Imágenes STM tras la deposición de **178** sobre Au(111) a) formación de agregados supramoleculares longitudinales, b) ampliación de los mismos.

A continuación, se calentó la superficie hasta 350 °C (Figura 50). A esta temperatura tuvo lugar un proceso de ciclodeshidrogenación intramolecular, dando lugar a estructuras

relativamente planas (Figura 50c). Mediante estudios de STM con punta funcionalizada con CO, se apreció que la ciclodeshidrogenación había tenido lugar de forma parcial, formándose 3 de los 4 enlaces posibles (Figura 50d). A pesar de no obtenerse el compuesto esperado, el trabajo sobre superficie está en curso para comprobar la movilidad de esta molécula.

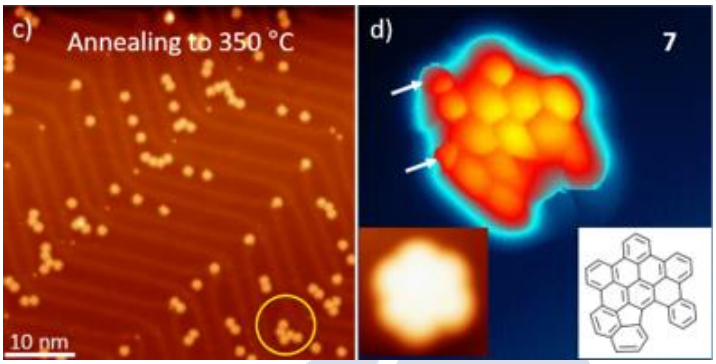


Figura 50. Imágenes STM tras el calentamiento de **178** sobre Au(111) a 350 °C, c) se aprecian diferentes nanoestructuras, d) imagen obtenida con punta de CO donde se aprecia la estructura mayoritaria obtenida sobre superficie.

Como resumen de este apartado, se ha generado una molécula precursora de un coranuleno extendido que se podría emplear como prototipo de *nanocar* para su estudio sobre superficie. Aunque los estudios de STM han demostrado únicamente la ciclodeshidrogenación parcial del precursor diseñado, se estudiará igualmente la posibilidad de desplazar esta molécula mediante pulsos de voltaje.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA



4. RESUMEN Y CONCLUSIONES

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Este trabajo de tesis doctoral describe la síntesis de compuestos policíclicos aromáticos con una gran diversidad estructural y funcionalidad basados en los núcleos del pireno, del antraceno y del trifenileno.

Con respecto al núcleo de **pireno**:

- Se diseñó y sintetizó un compuesto, el 2-vinilpireno (**94**), para ser empleado como patrón en el análisis de los productos de la pirólisis de hidrocarburos.
- Se prepararon dos triflatos regioisoméricos, **105** y **106**, y se demostró la utilidad de ambos como precursores del mismo arino derivado del pireno, el 1,2-dideshidropireno (**95**). Además, se investigó la participación de este arino en reacciones de cicloadición [4+2] y [2+2+2] dando lugar a derivados extendidos del pireno.
- Se diseñó y obtuvo un derivado del pireno, el compuesto **96**, disustituido con un grupo etinilo y un átomo de bromo en posiciones vecinales para su estudio sobre superficie. El calentamiento de ese monómero sobre superficie de Au(111) en condiciones de ultra-alto vacío dio lugar a compuestos con una considerable diversidad estructural que fueron analizados mediante STM, donde destacaron productos derivados del acoplamiento tipo Glaser y diferentes ciclaciones.

Con respecto al núcleo de **antraceno**:

- A partir del 1,8-dietinilantraceno se sintetizó el compuesto **135**, como modelo para estudiar el acoplamiento tipo Glasser intramolecular, mediante manipulación atómica. Las estructuras del producto y de los intermedios de reacción se confirmaron mediante AFM con resolución submolecular y STM, en lo que representa uno de los escasos ejemplos de formación de enlaces covalentes mediante manipulación atómica.
- Se prepararon tres derivados de antraceno (**137**, **148** y **152**), potenciales precursores de HPAs de capa abierta derivados del [3]trianguleno, para su estudio sobre superficie.

Con respecto al núcleo de **trifenileno**:

- Se diseñó y sintetizó el tribenzotrifenileno **175**, precursor del [4]trianguleno, mediante una reacción de ciclotrimerización de arinos catalizada por paladio.

- Se sintetizó el trifenileno nanométrico hexabromado **177** precursor de un grafeno nanoporoso de cara a su posible utilización como filtro molecular. Experimentos preliminares sobre Au(111) confirmaron la formación de los nanoporos aunque con eficiencia limitada.
- Se sintetizó mediante una cicloadición de arinos el trifenileno **178** con la intención de obtener el derivado de coranuleno **179** sobre superficie. Experimentos sobre Au(111) demostraron la formación de 3 de los 4 enlaces C-C necesarios para esta transformación.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



5. PARTE EXPERIMENTAL

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

5.1. Procedimientos generales

El material de vidrio empleado en las reacciones que exigieron condiciones anhidras se secó por calentamiento a 120 °C durante un mínimo de 10 h y enfriamiento bajo atmósfera de argón.

Los disolventes anhidros empleados (THF, Et_2O, CH_2Cl_2, CH_3CN, DMF, hexano y tolueno) se purificaron mediante un sistema SPS 800 manual de MBRAUN. El agente desecante utilizado fue el CaH_2 para TMSCl, TIPSCl, Et_3N, *i*-Pr_2NH, *i*-Pr_2NEt y piridina.

El $Pd(PPh_3)_4$ se preparó siguiendo un procedimiento experimental descrito.[162] Los reactivos comerciales utilizados se adquirieron de ABCR GmbH, Sigma-Aldrich, Fluka, TCI y Merck y se emplearon sin purificación adicional con excepción del CsF, que antes de su uso se secó mediante calentamiento a vacío a 110 °C y del pireno, que se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano). Se empleó *n*-BuLi en disolución comercial de hexano (2.4 M), *t*-BuLi en disolución comercial de hexano (1.6 M) y TBAF en disolución comercial de THF (1.0 M). Los disolventes deuterados utilizados se adquirieron a EURISO-TOP.

En las reacciones realizadas a -100 °C se empleó un baño de Et_2O/N_2 (líquido). Para reacciones a -78 °C se utilizó un baño de acetona/CO_2 (sólido). Para otras reacciones a baja temperatura se utilizó una sonda de refrigeración Thermo Neslab Cooler CC-100.

Para la cromatografía en columna se empleó gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM) de Merck o alúmina de Fischer. Para cromatografía en capa fina (ccf) analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F_{254} Merck. Las manchas en ccf se visualizaron con luz UV (254 y 365 nm).

Para la cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) se utilizó el equipo HP 5973 INERT, Agilent HP-5MS.

Para la cromatografía de permeación en gel (GPC) se utilizó el equipo LaboACE, LC-5060.

[162] D. R. Coulson, L. C. Satek, S. O. Grim *Inorganic Syntheses*, **1972**, *XIII*, 121.

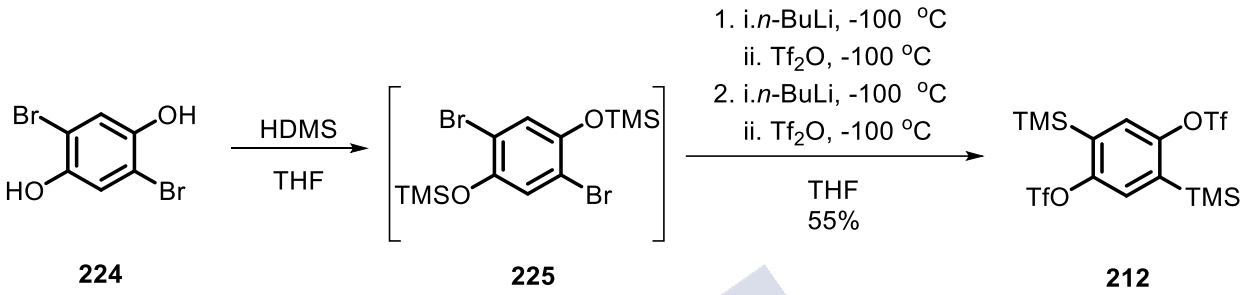
Los espectros de ^{1}H RMN y ^{13}C RMN se registraron a 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300) o a 500 y 125 MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando los correspondientes disolventes deuterados.

Los espectros de masas de impacto electrónico de baja resolución EM (IE^{+}) se realizaron a 70 eV en un equipo HP-5988A. Los espectros de impacto electrónico de alta resolución [EM alta resolución (IE^{+})] se obtuvieron en un espectrómetro Micromass Autospec. Los espectros de alta resolución de APCI se realizaron en el equipo Bruker Microtof. Los espectros MALDI-TOF se determinaron en el equipo Bruker Autoflex en modo reflector empleando como matriz DCTB (*trans*-2-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]-malononitrilo).

Los puntos de fusión se determinaron empleando un equipo Büchi B-540.

5.2. Síntesis de los precursores de arino

5.2.1. Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenileno (212)



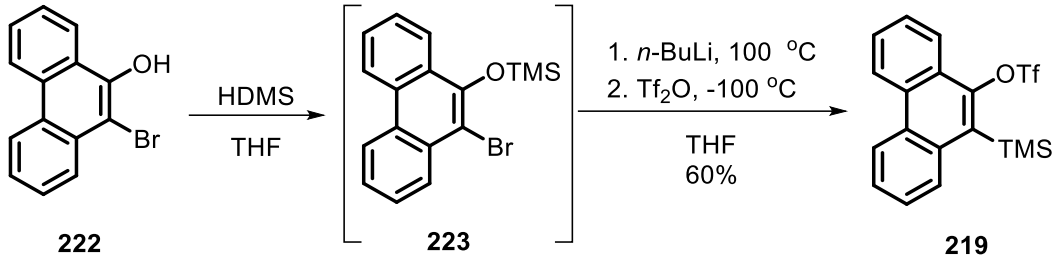
224 **225** **212**

Una disolución del 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diol (**224**, 5.2 g, 19.5 mmol) y HMDS (22 mL, 5 equiv) en THF (11 mL) se calentó a reflujo durante 90 min. A continuación, se evaporó el disolvente bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el exceso de HMDS y NH_3 generado. El residuo resultante **225** se disolvió en THF (115 mL), se enfrió a -100 °C y se adicionó *n*-BuLi (8.9 mL, 1.1 equiv, 2.4 M) gota a gota vía jeringa. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se adicionó lentamente Tf_2O (3.8 mL, 1.1 eq.). Después de la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C. La disolución resultante se enfrió de nuevo a -100 °C y se repitió la secuencia de adición de *n*-BuLi y Tf_2O en las mismas condiciones. La elaboración se realizó en frío utilizando una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. Una vez la disolución alcanzó temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el bistriflato **212** (5.5 g, 55%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.45 (s, 2H). 0.38 (s, 18H) ppm.[163]

[163] H. M. Duong, M. Bendikov, D. Steiger, Q. Zhang, G. Sonmez, J. Yamada, F. Wudl *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433.

5.2.2. Preparación del trifluorometanesulfonato de 10-(trimetilsilil) fenantren-9-ilo (219)



222 **223** **219**

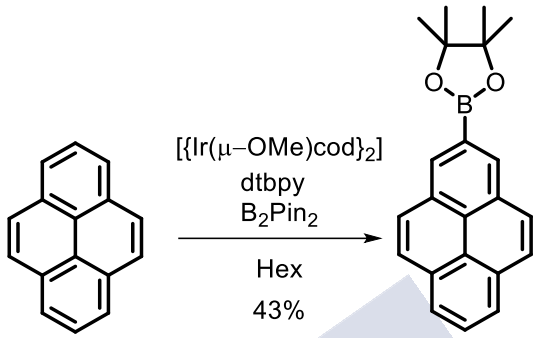
Una disolución de bromofenantrol **222** (600 mg, 2.2 mmol) y HMDS (527 µL, 2.4 mmol) en THF (7.3 mL) se calentó a reflujo durante 90 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y la mezcla se sometió a vacío para eliminar el NH_3 y el exceso de HMDS, obteniéndose el correspondiente sililéter **223** de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF anhidro (14.5 mL), se enfrió a -100 °C y sobre la disolución resultante se adicionó *n*-BuLi (1.0 mL, 2.4 M) gota a gota. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura lentamente hasta alcanzar -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se añadió lentamente Tf_2O (465 µL, 2.6 mmol). La temperatura se dejó subir nuevamente a -80 °C y la reacción se elaboró en frío añadiendo una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O, 50:1), obteniéndose el triflato **219** (525 mg, 60%)

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.53 - 8.47 (m, 2H), 8.07 (m, 1H), 7.97 (m, 1H), 7.60 - 7.44 (m, 4H), 0.46 (s, 9H) ppm.[164]

[164] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 6944.

5.3. Síntesis de los compuestos derivados del pireno

5.3.1. Preparación de 4,4,5,5-tetrametil-2-(piren-2-il)-1,3,2-dioxaborolano (97)



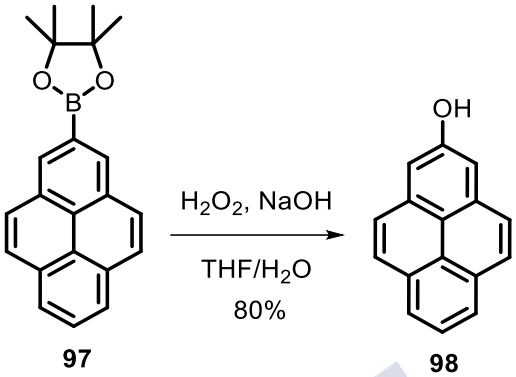
91 **97**

Sobre una suspensión de pireno **91** (500 mg, 2.47 mmol), [{Ir(μ-OMe)(cod)}$_2$] (17.0 mg, 0.02 mmol) y 4,4‘-di-tert-butil-2,2‘-dipiridina (13.0 mg, 48.4 μmol) en hexano (20 mL) contenida en un tubo sellado se añadió durante 1 h a 80 °C una disolución de B_2Pin_2 (596 mg, 2.35 mmol) en hexano (30 ml). La mezcla de reacción se agitó a 80 °C durante 16 h. A continuación, se realizó una filtración rápida a través de SiO_2 (100% CH_2Cl_2), se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 1:1), aislándose el compuesto **97** (374 mg, 43%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.67 (s, 2H), 8.17 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.02 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 1.49 (s, 12H) ppm.[107]

[107] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhalid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022.

5.3.2. Preparación de piren-2-ol (98)



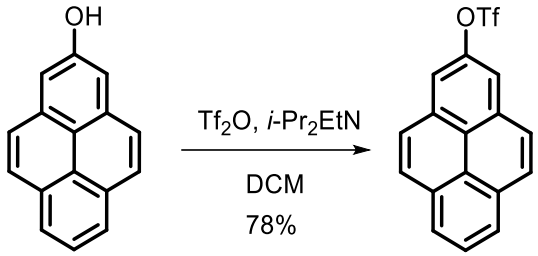
97 **98**

Sobre una disolución del compuesto **95** (435 mg, 1.33 mmol) y NaOH (160 mg, 3.98 mmol) en THF:H_2O (46 mL, 10:1), se añadió una disolución acuosa de H_2O_2 (135 mg, 4.0 mmol, 33 wt%) y se dejó agitando durante 4 h. A continuación, se adicionó cuidadosamente una disolución acuosa de HCl (1.0 M) a la mezcla de reacción hasta alcanzar pH ~1. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 25 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2/Et_2O, 2:1:1), aislándose el alcohol **98** (232 mg, 80%) como un sólido de color marrón.

^{1}H NMR (300 MHz, Acetone[D_6]) δ: 9.01 (s, 1H), 8.18 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 8.08 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 8.01 (d, 2H, *J* = 9.0 Hz), 7.92 (t, 1H, *J* = 8.5 Hz), 7.77 (s, 2H) ppm.[165]

[165] A. Wu, Y. Duan, D. Xua, T. M. Penning, R. G. Harvey *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2111.

5.3.3. Preparación del trifluorometanesulfonato de piren-2-ilo (99)



98 **99**

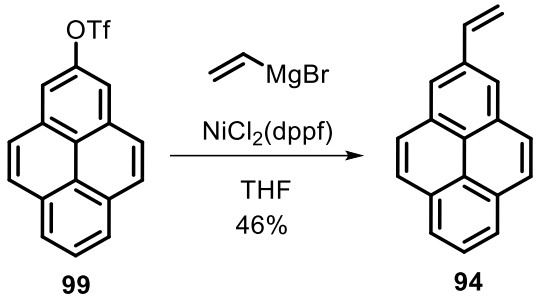
Sobre una disolución del alcohol **98** (100 mg, 0.45 mmol) e *i*-Pr_2NEt (77 µL, 0.45 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL), y bajo atmósfera de argón, se añadió gota a gota Tf_2O (151 µL, 0.91 mmol) a 0 °C durante 30 min. Transcurrida la adición, la mezcla se agitó a t.a. durante 4 h y se añadió una disolución saturada de $NaHCO_3$ (10 mL). La fase orgánica se separó y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2/Et_2O 4:1:1) obteniéndose el compuesto **99** (125 mg, 78%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.28 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.14 - 8.03 (m, 5H) ppm.[107]

[107] A. G. Crawford, Z. Liu, I. A. I. Mkhalid, M.-H. Thibault, N. Schwarz, G. Alcaraz, A. Steffen, J. C. Collings, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, T. B. Marder *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5022.

5.3.4. Preparación del 2-vinilpireno (94)

A partir del trifalto 99:



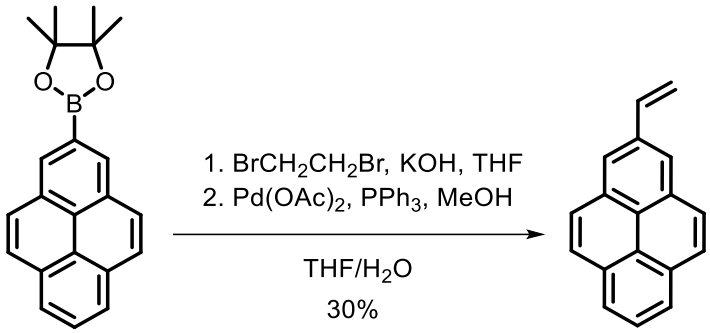
99 **94**

En un matraz Schlenk provisto de una barra agitadora y bajo atmósfera de argón se disolvió el triflato **98** (100 mg, 0.28 mmol) en THF anhidro (2 mL). A continuación, se añadió $NiCl_2$(dppf) (8 mg, 0.028 mmol) y el bromuro de vinilmagneso gota a gota (0.40 mL, 0.39 mmol, 0.7 M) y la mezcla se calentó a reflujo durante 5 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 2:1) obteniéndose el compuesto **94** (30 mg, 46%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.24 - 8.14 (m, 3H), 8.07 - 7.97 (m, 6H). 7.15 (dd, *J* = 17.6, 10.9 Hz, 1H), 6.10 (d, *J* = 17.5 Hz, 1H), 5.48 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H) ppm.[106]

[106] S. A. Jagtap, T. Sasaki, B. M. Bhanage *J. Mol. Catal. A Chem*. **2016**, *414*, 78.

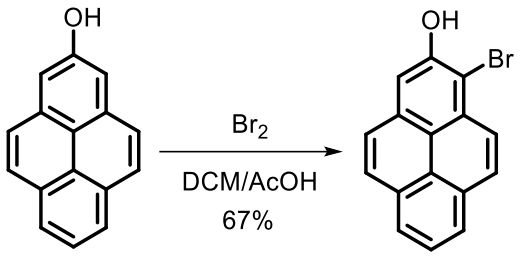
A partir del boronato 97:



97 **94**

En un tubo sellado provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión de KOH (45 mg, 0.79 mmol) en THF (1 mL). Se realizaron ciclos de argón-vacío y se añadió el 1,2-dibromoetano (17 µL, 0.20 mmol). Se calentó la mezcla a 100 °C durante 1 h. Una vez enfriada a t.a., se adicionó una disolución compuesta por **97** (65 mg, 0.20 mmol), $Pd(OAc)_2$ (1.8 mg, 0.0080 mmol), PPh_3 (4.2 mg , 0.016 mmol) en una mezcla de MeOH/THF (1 mL, 1:1). De nuevo se calentó la mezcla a 100 °C durante 1 h. Se añadió una disolución acuosa saturada de NaOH (2 mL, 1.0 M), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 2 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 2:1) obteniéndose el producto **94** (21 mg, 30%).

5.3.5. Preparación del 1-bromopiren-2-ol (107)

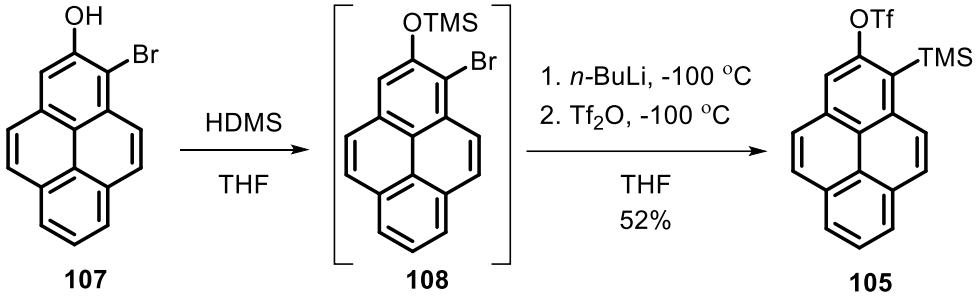


98 **107**

En un matraz de fondo redondo provisto de agitación, se preparó una disolución del alcohol **98** (200 mg, 0.92 mmol) en AcOH (13 mL) y CH_2Cl_2 (2 mL) y se enfrió a 0 °C. A continuación, se adicionó lentamente, mediante un embudo de presión compensada, una disolución de Br_2 (38 µL, 0.73 mmol) en AcOH (6 mL). Terminada la adición, la mezcla se calentó a 35 °C durante 30 min. El crudo de reacción se enfrió en un baño hielo-agua y se añadió una disolución acuosa saturada de $Na_2S_3O_5$ (15 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2/Et_2O 1:1:0 a 2:2:1) obteniéndose el bromofenol **107** (173 mg, 67%) como un sólido blanco (p.f.: 173 - 175°C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.32 - 8.25 (m, 1H), 8.23 - 8.10 (m, 3H), 8.08 - 7.86 (m, 3H), 7.80 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 6.11 (s, 1H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 150.4 (C), 131.9 (C), 130.4 (C), 130.1 (C), 129.7 (C), 29.7 (CH), 128.5 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.5 (CH), 125.0 (CH), 123.9 (C), 111.6 (CH), 109.9 (C), 108.0 (C) ppm.
HRMS (APCI): m/z para $C_{16}H_{10}{}^{79}BrO$ [M+H$^+$] calculado: 294.9910, medido: 294.9908.

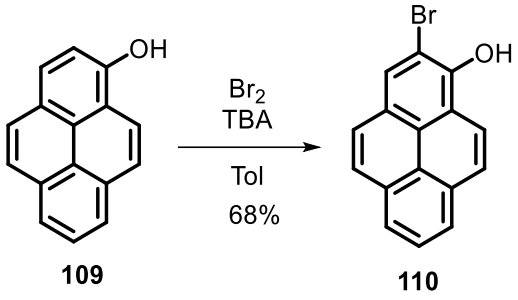
5.3.6. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1-(trimetilsilil)piren-2-ilo (105)



Una disolución del bromofenol **107** (300 mg, 0.94 mmol) y HMDS (215 µL, 1.05 mmol) en THF anhidro (3 mL) se calentó a reflujo durante 90 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y la mezcla se sometió a vacío para eliminar los excesos de HMDS y el NH_3 generado, obteniéndose el correspondiente sililéter **108** de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF anhidro (6 mL), se enfrió a -100 °C y sobre la disolución resultante se adicionó *n*-BuLi valorado (422 µL, 2.4 M) gota a gota. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura hasta alcanzar -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se añadió lentamente Tf_2O (185 µL, 1.10 mmol). La temperatura se dejó subir nuevamente a -80 °C y la reacción se elaboró en frío con la adición de una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O 10:1) aislándose el triflato **105** (206 mg, 52%) como un sólido blanco (p.f.: 146 - 148°C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.46 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.26 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.22 - 8.13 (m, 2H), 8.11 - 8.00 (m, 3H), 0.69 (s, 9H) ppm.
^{13}C NMR (175 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.34 (C), 137.84 (C), 133.66 (C), 131.01 (C), 130.12 (C), 129.61 (CH), 128.32 (CH), 127.48 (CH), 126.87 (C), 126.63 (CH), 126.46 (CH), 126.26 CH), 126.19 (CH), 126.13 (C), 124.10 (C), 123.74 (C), 118.75 (c, *J* = 321.0 Hz, CF_3), 115.74 (CH), 2.60 ($3CH_3$) ppm.
HRMS (APCI): m/z para $C_{20}H_{17}F_3O_3SSi$ [M+H$^+$] calculado: 422.0614, medido: 422.0615.

5.3.7. Preparación del 2-bromopireno-1-ol (110)



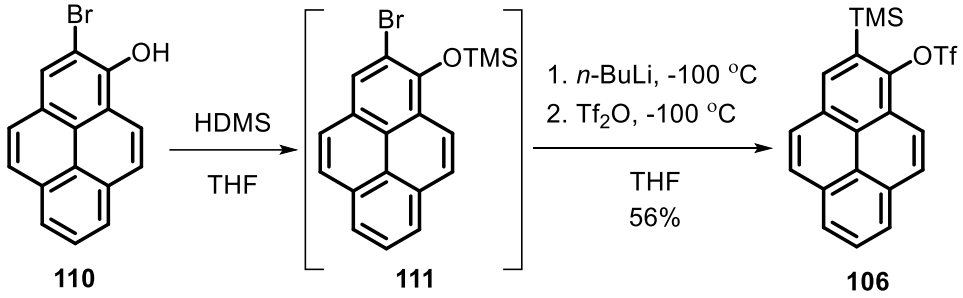
109 **110**

En un matraz de dos bocas de fondo redondo provisto de una barra de agitación y bajo argón, se preparó una disolución de TBA (89 µL, 0.84 mmol) en tolueno (3 mL), se enfrió a -25 °C y se adicionó rápidamente el Br_2 (43 µL, 0.84 mmol). A continuación, se enfrió la mezcla a -78 °C y mediante un embudo de presión compensada, se añadió lentamente una disolución del alcohol **109** (200 mg, 0.92 mmol) y TBA (175 µL, 1.65 mmol) en tolueno (6 mL). Finalizada la adición, se dejó alcanzar temperatura ambiente. Se añadió EtOAc (10 mL) y la reacción se elaboró con una disolución saturada de NaCl (10 mL). Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con EtOAc (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 2:1) obteniéndose el bromofenol **110** (185 mg, 68%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.41 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.17 - 8.05 (m, 3H), 8.00 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.24 (s, 1H) ppm.[112]

[112] M. Koreeda, R. Gopalaswamy *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 42.

5.3.8. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)piren-1-ilo (106)

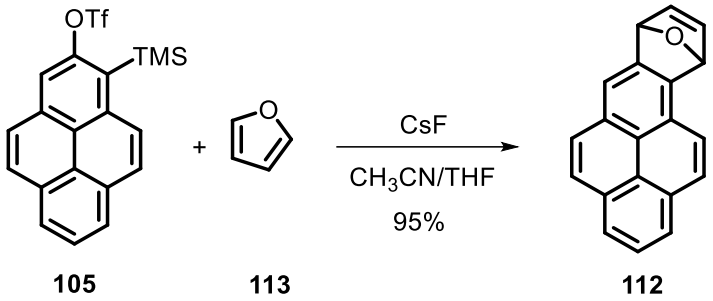


Una disolución del bromofenol **110** (250 mg, 0.84 mmol) y HMDS (193 µL, 0.93 mmol) en THF anhidro (3 mL) se calentó a reflujo durante 90 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y la mezcla se sometió a vacío para eliminar los excesos de HMDS y el NH_3 generado, obteniéndose el correspondiente sililéter **111** de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF anhidro (6 mL), se enfrió a -100 °C y sobre la disolución resultante se adicionó *n*-BuLi valorado (385 µL, 2.4 M) gota a gota. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura hasta alcanzar -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se añadió lentamente Tf_2O (170 µL, 1.01 mmol). La temperatura se dejó subir nuevamente a -80 °C y la reacción se elaboró en frío con la adición de una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O 10:1) obteniéndose el triflato **106** (199 mg, 56%) como un sólido blanco (p.f.: °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.31 (s, 1H), 8.30 - 8.23 (m, 3H), 8.20 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 0.59 (s, 9H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 157.86 (C), 145.00 (C), 131.59 (CH), 130.59 (C), 130.21 (C), 129.92 (C), 128.48 (CH), 127.96 (CH), 126.50 (CH), 126.31 (CH), 126.02 (C), 125.67 (CH), 125.37 (CH), 123.39 (C), 123.30 (C), 119.81 (CH), 0.00 (CH_3) ppm.
HRMS (APCI): m/z para $C_{20}H_{18}F_3O_3SSi$ [M+H$^+$] calculado: 423.0693, medido: 423.0687.

5.3.9. Preparación del 7,10-dihidro-7,10-epoxibenzo[*p,q,r*]tetrafeno (112)

A partir del triflato 105:

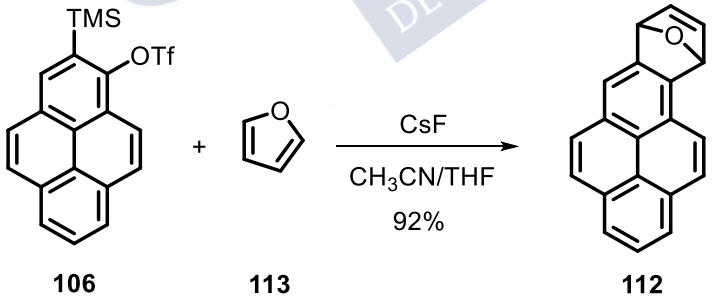


105 **113** **112**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **105** (20 mg, 0.047 mmol) con el furano **113** (35 µL, 0.47 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (1 mL, 1:1). Se añadió CsF (36 mg, 0.235 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 6 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O 10:3) aislándose **112** (12 mg, 95%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.20 - 7.92 (m, 8H), 7.25 - 7.22 (m, 2H), 6.45 (s, 1H), 6.11 (s, 1H) ppm.[166]

A partir del triflato 106:



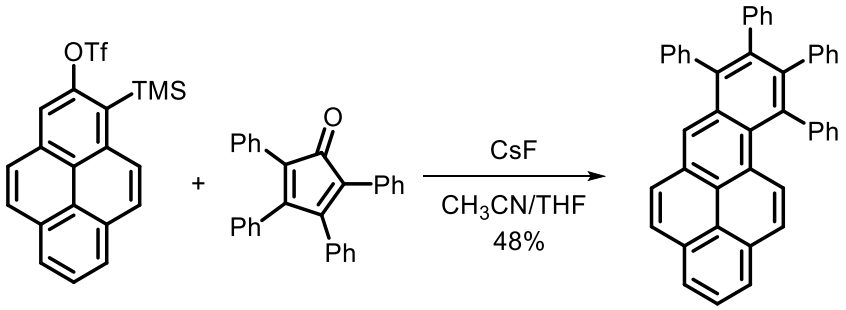
106 **113** **112**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **106** (20 mg, 0.047 mmol) con el furano **113** (35 µL, 0.47 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (1 mL, 1:1). Se añadió CsF (36 mg, 0.235 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 6 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O 10:3) aislándose **112** (11 mg, 92%).

[166] J. Moursounidis, D. Weg *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 235.

5.3.10. Preparación del 7,8,9,10-tetrafenilbenzo[*p,q,r*]tetrafeno (115)

A partir del triflato 105:



105 **116** **115**

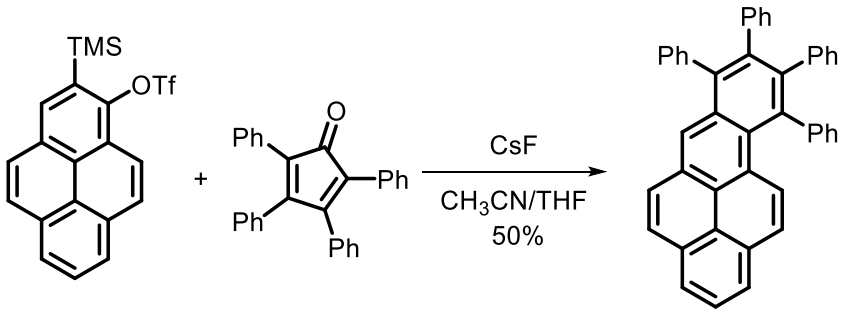
En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **105** (75 mg, 0.18 mmol) con la ciclopentadienona **116** (75 mg, 0.19 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (6 mL, 1:1). Se añadió CsF (96 mg, 0.63 mmol) y la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/EtOAc 10:1) aislándose **115** (48 mg, 48%) como un sólido amarillo.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.19 (s, 1H), (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 1H), 7.91 (dd, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.81 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.74 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.70 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.58 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.27 - 7.08 (m, 10H), 6.84 - 6.73 (m, 10H) ppm.

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 144.07 (C), 141.27 (C), 141.12 (C), 140.69 (C), 140.64 (C), 139.55 (C), 139.32 (C), 138.28 (C), 132.13 (2CH), 131.98 (2CH), 131.86 (2CH), 131.62 (2CH), 131.49 (C), 131.10 (C), 130.23 (C), 128.88 (CH), 128.67 (2CH), 128.59 (C), 128.12 (CH), 128.05 (2CH), 128.04 (CH), 127.32 (C), 127.00 (CH), 126.95 (2CH), 126.86 (2CH), 126.75 (CH), 126.54 (CH), 125.73 (CH), 125.56 (CH), 125.53 (CH), 125.40 (C), 125.22 (CH), 124.90 (CH), 124.87 (CH) ppm.

HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{44}H_{29}$ [$M+H^+$] calculado: 557.2264, medido: 557.2265

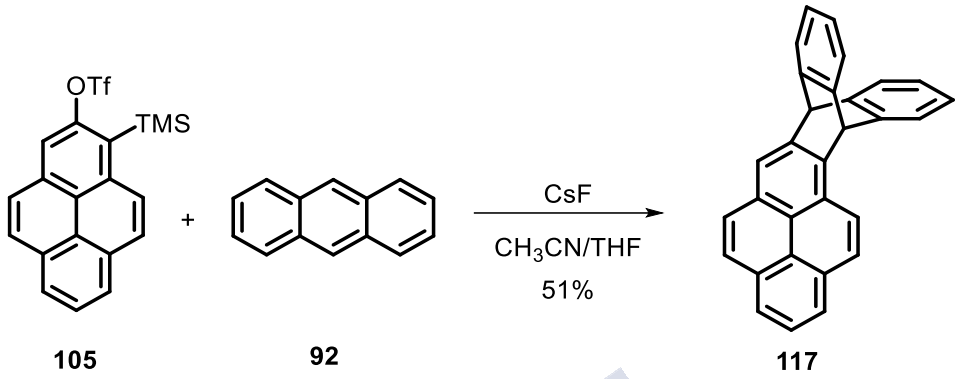
A partir del triflato 106:



106 **116** **115**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **106** (60 mg, 0.14 mmol) con la ciclopentadienona **116** (60 mg, 0.16 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (5 mL, 1:1). Se añadió CsF (75 mg, 0.49 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/EtOAc 10:1) aislándose **115** (39 mg, 50%) como sólido amarillo.

5.3.11. Preparación del 7,12-dihidro-7,12-[1,2]naftobenceno[2,1,8-*q,r,a*]tetraceno (117)

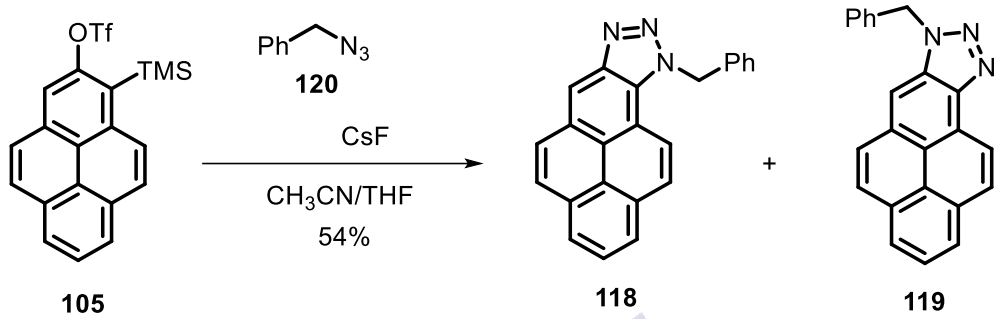


105 **92** **117**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **105** (75 mg, 0.18 mmol) con el antraceno (**92**, 35 mg, 0.19 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (5 mL, 1:1). Se añadió CsF (81 mg, 0.53 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano) aislándose **117** (39 mg, 51%) como un sólido blanco (p.f.: 201 - 203°C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.59 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.12 (dd, *J* = 8.6, 2.7 Hz, 3H), 8.05 - 7.87 (m, 3H), 7.61 - 7.44 (m, 4H), 7.10 - 6.93 (m, 4H), 6.46 (s, 1H), 5.84 (s, 1H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 146.0 (C), 145.1 (C), 143.2 (C), 139.4 (C), 135.3 (C), 131.3 (C), 130.7 (C), 128.8 (C), 127.8 (CH), 127.2 (C), 127.0 (CH), 126.4 (C), 125.7 (C), 125.4 (C), 125.3 (2CH), 125.2 (2CH), 125.1 (CH), 124.6 (CH), 123.9 (2CH), 123.8 (2CH), 122.1 (CH), 120.5 (CH), 54.9 (CH), 49.8 (CH) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{30}H_{19}$ [$M+H^+$] calculado: 379.1481, medido: 379.1479

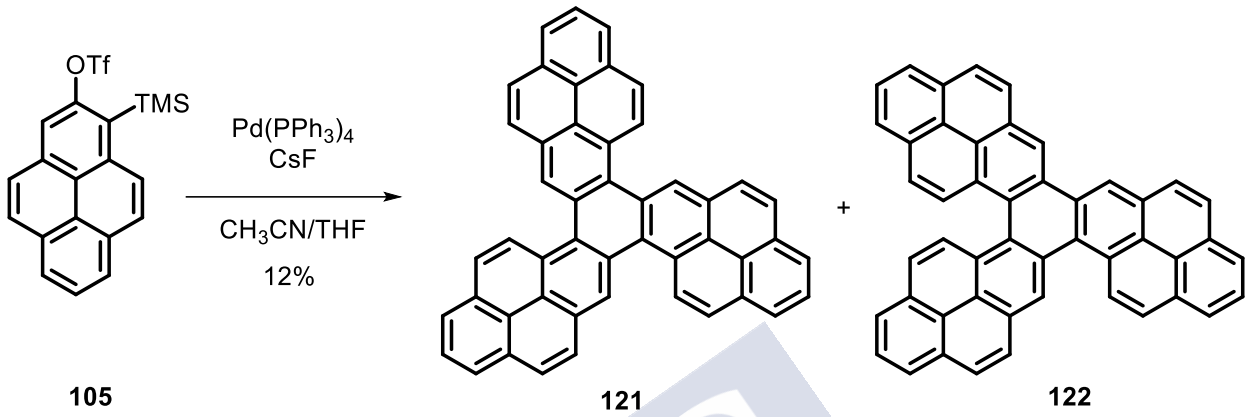
5.3.12. Preparación del 9-bencil-9H-pireno[1,2-*d*][1,2,3]triazol (118) y del 7-bencil-7H-fenaleno[1,9-*fg*]indazol (119)



En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **105** (75 mg, 0.18 mmol) con la bencilazida **120** (34 µL, 0.27 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (6 mL, 1:1). Se añadió CsF (137 mg, 0.90 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O, 5:2) aislándose la mezcla de **118 y 119** (32 mg, 54%) como un sólido amarillo pálido.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.09 (s), 7.79 - 7.27 (m), 6.78 - 6.64 (m), 6.59 - 6.52 (m), 5.82 (s), 5.45 (s), 5.36 (s) ppm.
Señales de ^{1}H-RMN características para hallar la relación molar: 5.45 y 5.36 ppm relativas a los CH_2 del grupo bencilo. La relación es de de 2:3.
HRMS (APCI): m/z para $C_{23}H_{16}N_3$ [M+H$^+$] calculado: 334.1339, medido: 334.1337.

5.3.13. Preparación del trinafto[2,1,8-*c*1,*d*1,*a*:2',1',8'-*i,j,k*:2'',1'',8''-*s,t,u*]trinaftileno (121) y del trinaftho[2,1,8-*c*1,*d*1,*a*:2',1',8'-*i,j,k*:8'',1'',2''-*w,x,y*]trinaftileno (122)

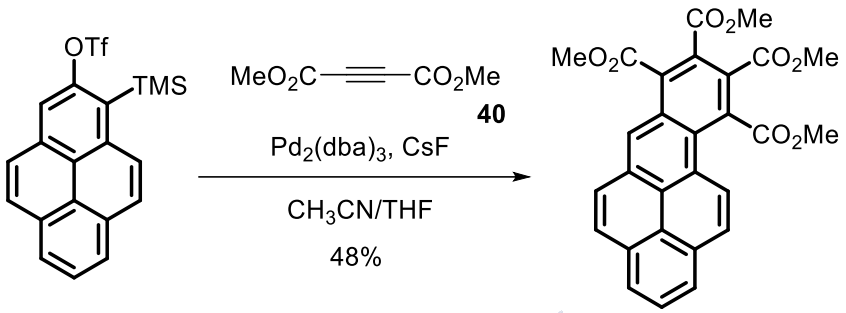


105 **121** **122**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **105** (100 mg, 0.24 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (7 mg, 0.012 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (6 mL, 1:1). Se añadió CsF (110 mg, 0.72 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 2:1) obteniéndose una mezcla de isómeros **121** y **122** (7 mg, 12%). Ambos regioisómeros no pudieron separarse cromatográficamente.

Compuesto **122**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.55 (s, 1H), 9.45 (d, *J* = 8.1 Hz 1H), 9.26 (s, 1H), 9.23 (s, 1H), 8.37 - 7.99 (m), 7.95 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 9.4 Hz, 1H).
Señales de ^{1}H-RMN características de **122**: 9.55 (s, 1H), 9.26 (s, 1H), 9.23 (s, 1H) y 9.45 (d, 1H) ppm.
MS (EI): m/z para $C_{48}H_{24}$: 600.2.

5.3.14. Preparación del benzo[*pqr*]tetrafeno-7,8,9,10-tetracarboxilato de tetrametilo (123)

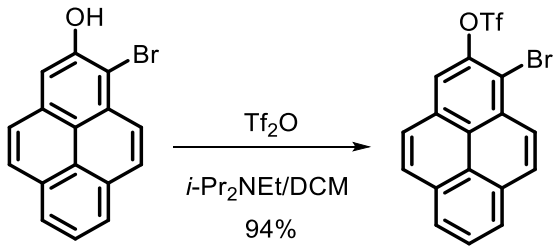


105 **123**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **105** (50 mg, 0.12 mmol), $Pd_2(dba)_3$ (6.9 mg, 0.0061 mmol) y acetilendicarboxilato de dimetilo (**40**, 77 µL, 0.61 mmol) en una mezcla de CH_3CN/THF (4 mL, 1:1). Se añadió CsF (46 mg, 0.30 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 1:1 a 1:7) obteniéndose el tetracarboxilato **123** (27 mg, 48%) como un sólido amarillo (p.f.: 156 - 158 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.53 - 8.49 (m, 2H), 8.23 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.08 - 7.87 (m, 8H), (s, 3H), 4.07 (s, 3H), 4.00 (s, 6H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 170.3 (C), 168.0 (C), 167.7 (C), 166.4 (C), 134.5 (C), 132.5 (C), 132.4 (C), 131.4 (C), 131.2 (C), 130.0 (CH), 128.2 (2C), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (CH), 126.9 (C), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (C), 125.6 (C), 124.8 (C), 124.2 (C), 124.0 (CH), 121.8 (CH), 53.3 ($4CH_3$) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{28}H_{21}O_8$ [$M+H^+$] calculado: 485.1231, medido: 485.1220.

5.3.15. Preparación del trifluorometanosulfonato de 1-bromopiren-2-ilo (127)

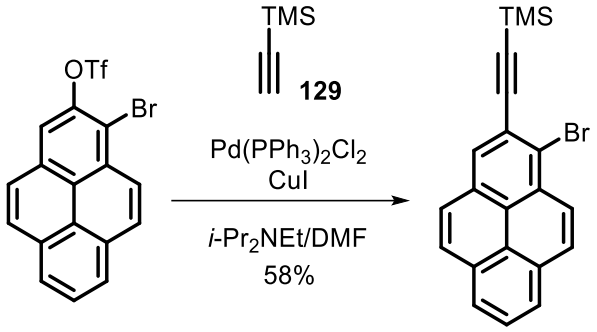


107 **127**

Sobre una disolución del bromoalcohol **107** (110 mg, 0.37 mmol) en CH_2Cl_2 anhidro y *i*-Pr_2NEt (12 ml, 1:1) se añadió Tf_2O (125 µL, 0.74 mmol) a 0 °C. Finalizada la adición, se permitió que la temperatura de la mezcla alcanzase t.a. y se mantuvo la agitación durante 1 h. Se añadió lentamente una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (5 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 4:1) obteniéndose el producto **127** (150 mg, 94%) como un sólido blanco (p.f.: 143 - 145 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.41 (m, 1H), 8.30 - 8.21 (m, 2H), 8.20 - 8.09 (m, 2H), 8.07 - 7.93 (m, 2H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.0 (C), 132.7 (C), 130.9 (C), 130.6 (CH), 130.6 (C), 129.5 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (CH), 126.1 (C), 125.8 (CH), 123.2 (C), 123.6 (C), 118.75 (c, *J* = 321.0 Hz, CF_3), 116.8 (C), 117.1 (CH) ppm.
HMRS (APCI): m/z para $C_{17}H_8{}^{79}BrF_3O_3S$ [M+H$^+$] calculado: 427.9322, medido: 427.9324.

5.3.16. Preparación del ((1-bromopiren-2-il)ethinil)trimetilsilano (128)

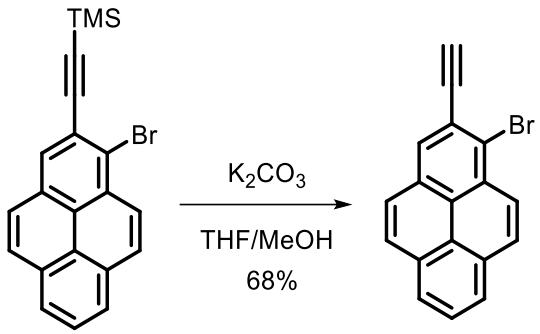


127 **128**

Sobre una mezcla desoxigenada del triflato **127** (140 mg, 0.33 mmol) en *i*-Pr_2NEt/DMF (4 mL, 1:1) se añadió CuI (6.5 mg, 0.033 mmol) y $Pd(PPh_3)Cl_2$ (23 mg, 0.033 mmol). A continuación, se adicionó el trimetilsililacetileno **129** (67 µL, 0.48 mmol) y la mezcla se desoxigenó mediante una corriente de argón durante 15 min. A continuación, sa mezcla se dejó agitando a t.a. bajo atmósfera de argón. Tras 16 h de reacción, se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 4:1) aislándose el compuesto **128** (72 mg, 58%) como un sólido blanco (p.f.: 99 - 101 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.51 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.26 - 8.14 (m, 3H), 8.05 (c, *J* = 8.3, 7.4 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 0.37 (s, 9H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 131.2 (C), 130.9 (C), 128.5 (C), 128.2 (C), 128.03 (CH), 127.9 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (C), 126.3 (CH), 125.4 (C), 125.3 (CH), 124.2 (C), 120.4 (C), 105.7 (C), 94.6 (C), 0.1 ($3CH_3$) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{21}H_{18}BrSi$ [$M+H^+$] calculado: 376.1280, medido: 376.1283.

5.3.17. Preparación del 1-bromo-2-etinilpireno (96)



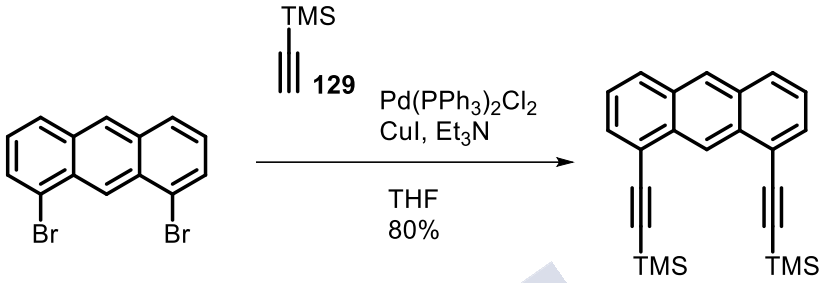
128 **96**

Sobre una disolución **128** (90 mg, 0.24 mmol) en THF/MeOH (3 mL, 1:1) se añadió K_2CO_3 (197 mg, 1.43 mmol). La mezcla se agitó a t.a. durante 16 h. A continuación, se añadió una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (3 mL), se separaron las fases y la fase acuosa y se extrajo con Et_2O (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano) aislándose el compuesto **96** (50 mg, 68%) como un sólido blanco (p.f.: 105 - 107 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.47 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.23 - 8.13 (m, 3H), 8.09 - 8.00 (m, 2H), 7.93 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 3.56 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 131.3 (C), 130.9 (C), 130.1 (C), 129.9 (C), 129.5 (CH), 129.3 (CH), 128.3 (CH), 127.1 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (CH), 126.1 (CH), 125.9 (CH), 125.5 (C), 123.6 (C), 122.5 (C), 122.1 (C), 83.21 (C) 81.91 (CH) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{18}H_{10}{}^{79}Br$ [$M+H^+$] calculado: 306.1740, medido: 306.1751.

5.4. Síntesis de los compuestos derivados del antraceno

5.4.1. Preparación del 1,8-bis((trimetilsilil)etinil)antraceno (140)



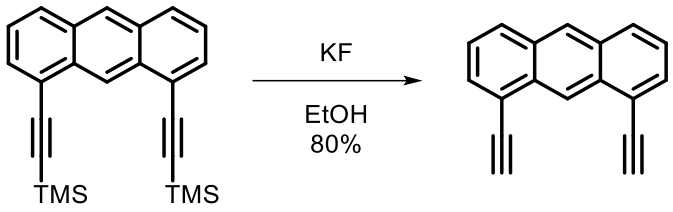
139 **140**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del 1,8-dibromoantraceno **139** (200 mg, 0.60 mmol), CuI (12 mg, 0.053 mmol) y $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (42 mg, 0.053 mmol) en Et_3N/DMF (12 mL, 1:1), se desoxigenó la mezcla mediante una corriente de argón durante 15 min. A continuación, se añadió el trimetilsililacetileno **129** (330 µL, 2.38 mmol) y se dejó agitando a t.a. y bajo atmósfera de argón. Tras 16 h de reacción, se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 10:1) aislándose el compuesto **140** (178 mg, 80%) como un sólido amarillo pálido.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.33 (s, 1H), 8.42 (s, 1H), 7.97 (d, *J* = 7.4, 2H), 7.79 (d, *J* = 7.0, 2H), 7.42 (t, *J* = 7.5, 2H), 0.39 (d, *J* = 0.7 Hz, 16H) ppm.[167]

[167] Y.-P. Ou, C. Jiang, D. Wu, J. Xia, J. Yin, S. Jin, G.-A. Yu, S. H. Liu *Organometallics* **2011**, *30*, 5763.

5.4.2. Preparación del 1,8-dietinilantraceno (141)



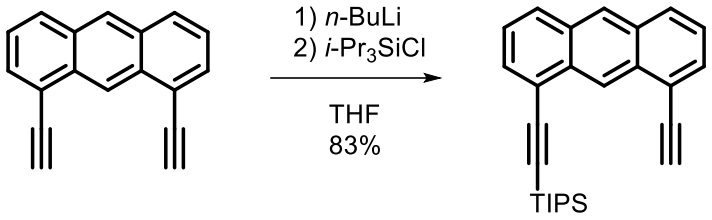
140 **141**

Sobre una disolución **140** (250 mg, 0.68 mmol) en etanol (15 mL) se añadió KF (197 mg, 3.38 mmol). La mezcla se agitó a reflujo durante 16 h. A continuación, se concentró el disolvente y se realizó una extracción al residuo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). La fase orgánica se secó sobre $MgSO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano) aislándose el compuesto **141** (123 mg, 80%) como un sólido amarillo.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.44 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.80 (d, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.45 (dd, *J* = 8.6, 6.9 Hz, 2H), 3.61 (s, 2H) ppm.[117]

[117] S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, M.Takezaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 2214.

5.4.3. Preparación del ((8-etinilantraceno-1-il)etinil)triisopropilsilano (142)



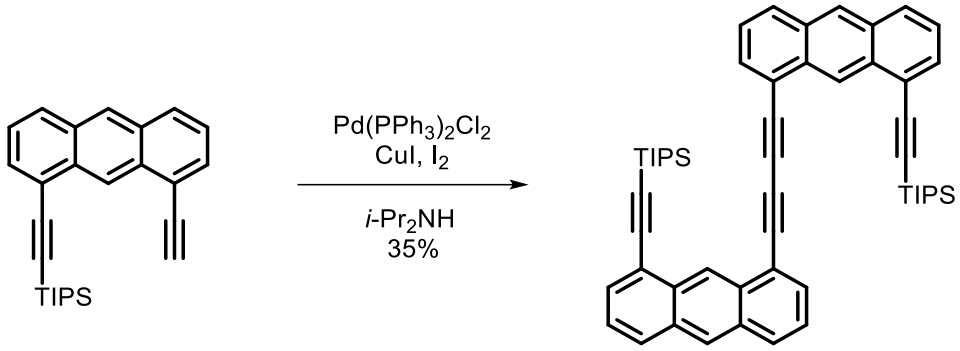
141 **142**

Sobre una disolución del 1,8-dietinilantraceno **141** (100 mg, 0.44 mmol) en THF anhidro (6 mL) se añadió lentamente *n*-BuLi (203 µL, 2.4 M) a -78 °C. La mezcla se dejó agitando a esa temperatura durante 90 min. A continuación, se enfrió la mezcla a 0 °C y se añadió el cloruro de triisopropilsililo (95 µL, 0.44 mmol) dejando de nuevo la mezcla con agitación durante 3h. Finalmente, se dejó subir la temperatura suavemente durante 16 h. Se añadieron 5 mL de agua, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano) aislándose el compuesto **142** (139 mg, 83%) como un sólido amarillo.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.47 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 8.00 (t, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 6.9, 1.1 Hz, 2H), 7.43 (dd, *J* = 8.6, 6.9 Hz, 2H), 3.49 (s, 1H), 1.27 - 1.24 (m, 21H) ppm.[117]

[117] S. Toyota, M. Goichi, M. Kotani, M.Takezaki *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2005**, *78*, 2214.

5.4.4. Preparación del 1,4-bis(8-((triisopropilsilil)etinil)antracen-1-il)buta-1,3-diino (143)



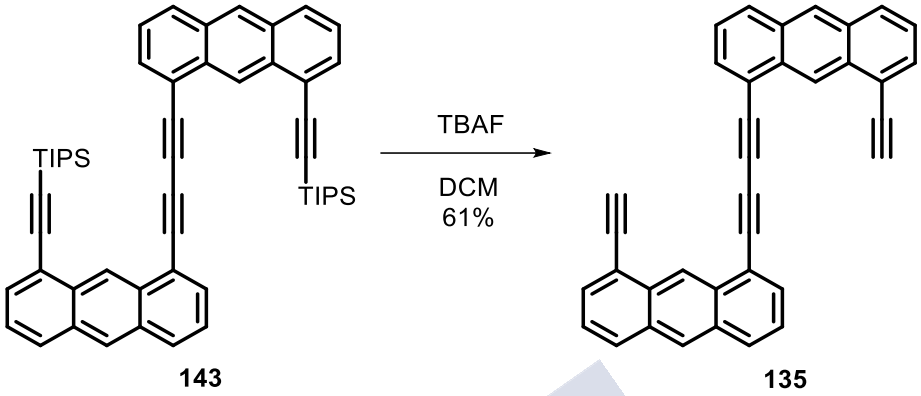
142 **143**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de **142** (60 mg, 0.16 mmol), CuI (3.0 mg, 0.016 mmol), $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (6.0 mg, 0.0086 mmol) e I_2 (20 mg, 0.079 mmol) en diisopropilamina (2.0 mL), se desoxigenó la mezcla mediante una corriente de argón durante 15 min y se dejó agitando a t.a. Tras 16 h de reacción, se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/$CHCl_3$, 6:1) aislándose el dímero **143** (21 mg, 35%) como un sólido amarillo.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.50 (s, 2H), 8.49 (s, 3H), 8.04 (dd, *J* = 17.2, 8.5 Hz, 5H), 7.93 - 7.85 (m, 2H), 7.79 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.56 - 7.40 (m, 4H), 1.55 (s, 6H), 1.06 (d, *J* = 5.8 Hz, 36H) ppm.[168]

[168] S. Toyota, H. Miyahara, M. Goichi, K. Wakamatsu, T. Iwanaga *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2008**, *81*, 1147.

5.4.5. Preparación del 1,4-bis(8-etinilantraceno-1-il)buta-1,3-diino (135)

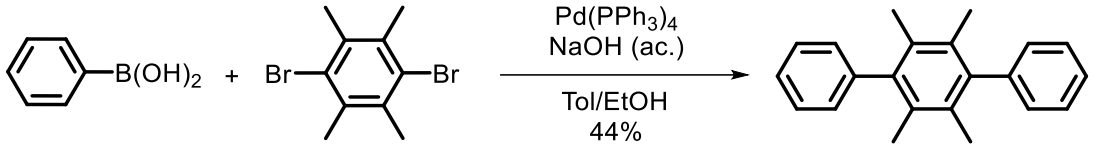


143 **135**

Sobre una disolución de **143** (30 mg, 0.039 mmol) en diclorometano (8 mL) se añadió TBAF (80 µL, 1.0 M). La mezcla se agitó a t.a. durante 16 h. Se añadieron 10 mL de agua, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentró bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano $CHCl_3$, 7:1) aislándose el compuesto **135** (10 mg, 61%) como un sólido amarillo (p.f.: 184 - 186 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.94 (s, 2H), 8.90 (s, 2H), 8.47 (dd, *J* = 8.5, 6.1 Hz, 4H), 8.34 (dd, *J* = 7.0, 1.1 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 7.90 (dt, *J* = 8.7, 6.5 Hz, 4H), 4.14 (s, 2H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 132.6 (2CH), 131.8 (2C), 131.7 (2C), 131.6 (2CH), 131.4 (2C), 131.3 (2C), 129.9 (2CH), 129.4 (2CH), 127.8 (2CH), 125.1 (4CH), 123.8 (2CH), 120.5 (2C), 120.2 (2C), 83.4 (2C), 81.5 (2C), 81.2 (2C), 79.6 (2C) ppm.
HMRS (APCI): m/z para $C_{36}H_{19}$ [$M+H^+$] calculado: 451.1481, medido: 451.1482.

5.4.6. Preparación del 1,4-bis(8-etinilantraceno-1-il)buta-1,3-diino (156)



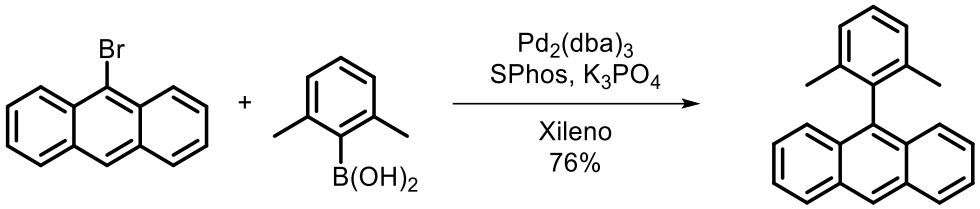
154 **155** **156**

Sobre una disolución del ácido fenilborónico **154** (80 mg, 0.70 mmol), el dibromodureno (**155**, 75 mg, 0.26 mmol) y NaOH (5.0 mg, 0.11 mmol) en una mezcla tolueno/etanol/H_2O (2.5 mL, 3:2:1) se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (45 mg, 0.041 mmol). La mezcla resultante se calentó a 110 °C durante 16 h. Se evaporó el etanol y se hizo una extracción del residuo con $CHCl_3$ (3 x 3 mL). La fase orgánica se secó sobre $MgSO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El crudo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O, 4:1) aislándose el compuesto **156** (33 mg, 44%).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.46 - 7.38 (m, 4H), 7.38 - 7.30 (m, 2H), 7.12 - 7.05 (m, 4H), 1.97 (s, 12H) ppm.[125]

[125] S. Jhulki, S. Seth, A. Ghosh, T. J. Chow, J. N. Moorthy *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1527.

5.4.7. Preparación del 9-(2,6-dimetilfenil)antraceno (137)



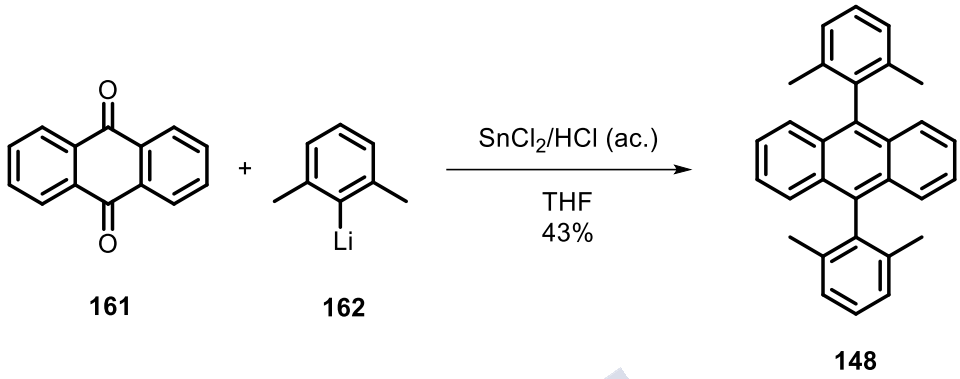
157 **158** **137**

Sobre una disolución del ácido dimetilfenilborónico **158** (60 mg, 0.40 mmol), el bromoantraceno **157** (50 mg, 0.20 mmol), K_3PO_4 (170 mg, 0.80 mmol) y SPhos (8.0 mg, 0.021 mmol) en xileno (1 mL) se añadió $Pd_2(dba)_3$ (5.0 mg, 0.012 mmol). La mezcla resultante se calentó a 105 °C durante 16 h. Se evaporó el disolvente y se hizo una extracción del residuo con CH_2Cl_2 (3 x 10 mL). La fase orgánica se secó sobre $MgSO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El crudo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano) obteniéndose el compuesto **137** (42 mg, 76%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.49 (s, 1H), 8.06 (dd, *J* = 8.3, 1.6 Hz, 2H), 7.51 - 7.42 (m, 4H), 7.40 - 7.25 (m, 5H), 1.75 (s, 6H) ppm.[169]

[169] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7.

5.4.8. Preparación del 9,10-bis(2,6-dimetilfenil)antraceno (148)

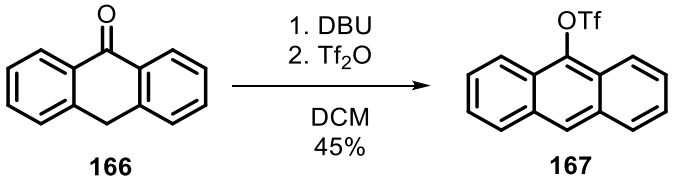


161 **162** **148**

Sobre una disolución de 1-iodo-2,6-dimetilbenceno (276 µL, 1.92 mmol) en Et_2O (4 mL) a 0 °C, se añadió *n*-BuLi (1.3 mL, 1.6 M) gota a gota y se dejó agitando a esa temperatura durante 1 h para obtener **162**. A continuación, se añadió una suspensión de la antraquinona (**161**, 200 mg, 0.96 mmol) en THF (6 mL) a -78 °C. La mezcla resultante se sacó del baño y se le permitió alcanzar t.a. durante 16 h. A continuación, se adicionó una disolución acuosa de HCl (3 mL, 10%) saturada de $SnCl_2$ y se dejó agitando 24 h a t.a. Se añadieron 30 mL de H_2O y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con $CHCl_3$ (3 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentró bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano $CHCl_3$, 5:1) aislándose el compuesto **148** (158 mg, 43%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.54 - 7.50 (m, 4H), 7.39 (dd, *J* = 8.2, 6.9 Hz, 2H), 7.34 - 7.29 (m, 8H), 1.82 (s, 12H) ppm.
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 138.3 (2C), 138.2 (4C), 135.6 (2C), 129.8 (4C), 128.0 (2CH), 127.8 (4CH), 126.7 (4CH), 125.8 (4CH), 20.44 ($2CH_3$), 20.18 ($2CH_3$) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{30}H_{27}$ [$M+H^+$] calculado: 387.2107, medido: 387.2102.

5.4.9. Preparación del trifluorometanosulfonato de antracen-9-ilo (167)

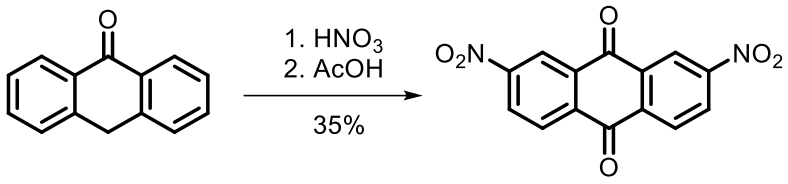


166 **167**

Sobre una disolución de la antrona (**166**, 1.2 g, 6.19 mmol) en CH_2Cl_2 anhidro (18 mL) se añadió gota a gota DBU (1.8 mL, 12,4 mmol) a 0 °C durante 1 h y se dejó agitando a esa temperatura durante 90 min. A continuación, se añadió Tf_2O (1.1 mL, 6,8 mmol) a 0 °C gota a gota durante otra hora y se dejó agitando a esa temperatura durante otras 3 h. Se añadieron entonces 500 mL de H_2O y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentró bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 95:5) aislándose el compuesto **167** (908 mg, 45%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.49 (s, 1H), 8.25 (dd, *J* = 8.8, 1.1 Hz, 2H), 8.05 (ddd, *J* = 8.3, 6.2, 1.1 Hz, 2H), 7.64 (ddd, *J* = 8.8, 6.6, 1.2 Hz, 2H), 7.55 (ddd, *J* = 7.9, 6.6, 1.0 Hz, 2H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 140.1 (C), 132.2 (2C), 128.7 (2CH), 128.1 (3CH), 126.4 (2CH), 124.9 (2C), 121.4 (2CH), 118.7 (c, *J* = 321.0 Hz, CF_3) ppm.
HMRS (APCI): m/z para $C_{15}H_{10}F_3O_3S$ [M+H$^+$] calculado: 327.0297, medido: 327.0300.

5.4.10. Preparación de la 2,7-dinitroantraceno-9,10-diona (171)



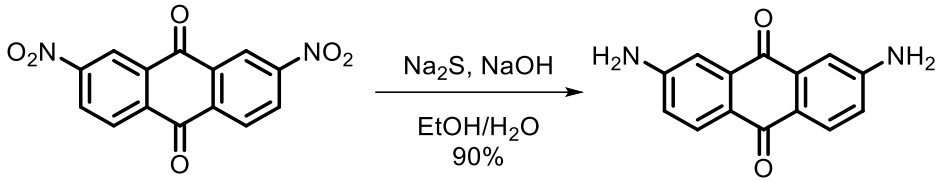
166 **171**

En un matraz de fondo redondo, se añadieron 20 mL de HNO_3 fumante, se enfrió a 0 °C y se añadió lentamente la antrona **166** (3.0 g, 15.5 mmol) durante 1 h. Seguidamente, se adicionaron 62 mL de AcOH lentamente con la precaución de que la temperatura no subiera de los 5 °C (alrededor de 90 min). Se permitió que la mezcla alcanzase t.a. y se dejó agitando durante 1 semana. La mezcla final se filtró a vacío y se lavó con AcOH (3 x 5 mL) y hexano (3 x 5 mL). El sólido se dejó a vacío durante 6 h. A continuación, se suspendió el sólido obtenido en 400 mL de AcOH y se calentó a reflujo durante 2h para eliminar los restos de HNO_3. Se dejó reposar la mezcla 48 h y se filtró de nuevo a vacío lavando el sólido amarillo con AcOH (3 x 3 mL) y hexano (3 x 3 mL). El sólido se secó a vacío durante 16 h, obteniéndose **171** (1.6 g, 35%) como un sólido de color marrón.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d^6) δ: δ: 8.83 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.48 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H) ppm.[136]

[136] P. J. Perry, A. P. Reszka, A. A. Wood, M. A. Read, S. M. Gowan, H. S. Dosanjh, J. O. Trent, T. C. Jenkins, L. R. Kelland, S. Neidle *J. Med. Chem*. **1998**, *41*, 4873.

5.4.11. Preparación de la 2,7-diaminoantraceno-9,10-diona (172)



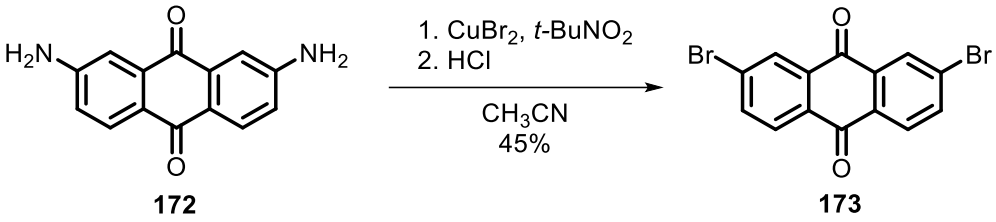
171 **172**

A una suspensión de **171** (1.0 g, 3.36 mmol) en etanol (37 mL) se añadió una disolución compuesta por Na_2S (3.6 g, 15.10 mmol) y NaOH (1.4 g, 35.95 mmol) en 63 mL de H_2O. La mezcla se calentó a reflujo durante 6h y se dejó en reposo 16 h. Se concentró a presión reducida el EtOH y se dejó la mezcla resultante en un baño frío a 0 °C hasta formación de precipitado. Se filtró a vació lavando el sólido naranja-rojizo con H_2O (5×5 mL). El sólido se dejó a vacío durante 16 h obteniéndose **172** (726 mg, 90%) como un sólido de color naranja.

^{1}H NMR (300 MHz, DMSO-d^6) δ: 7.83 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.22 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 6.88 (dd, *J* = 8.5, 2.4 Hz, 2H), 6.39 (s, 4H) ppm.[137]

[137] J. Yang, A. Dass, A.-M. M. Rawashdeh, C. Sotiriou-Leventis, M. J. Panzner, D. S. Tyson, J. D. Kinder, N. Leventis *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3457.

5.4.12. Preparación de la 2,7-dibromoantraceno-9,10-diona (173)



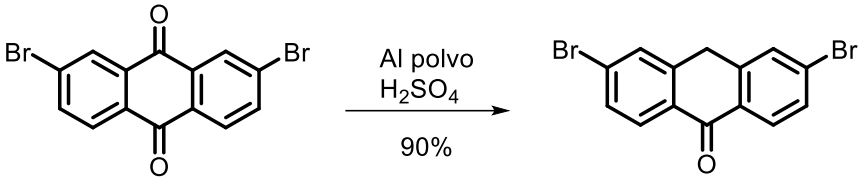
172 **173**

En un matraz de dos bocas de fondo redondo bajo argón, se disolvieron $CuBr_2$ (2.4 g, 11.0 mmol) y *t*-$BuNO_2$ (1.7 mL, 13 mmol) en CH_3CN (250 mL) y se calentó la mezcla a 65 °C. Se añadió la antraquinona **172** (1.0 g, 4.2 mmol) lentamente durante unos 30 min. Se dejó que se enfriase lentamente y a continuación se vertió la mezcla en una disolución acuosa de HCl (53 mL, 20%). Se filtró a vacío lavando con Et_2O (3 x 12 mL). El sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 1:1) aislándose el compuesto **173** (692 mg, 45%) como un sólido amarillo pálido.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.43 (d, 2.1 Hz, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.95 (dd, *J* = 8.3, 2.0 Hz, 2H) ppm.[138]

[138] N. Vilà, Y.-W. Zhong, J. C. Henderson, H. D. Abruña *Inorg. Chem*. **2010**, *49*, 796.

5.4.13. Preparación de la 3,6-dibromoantracen-9(10H)-ona (174)



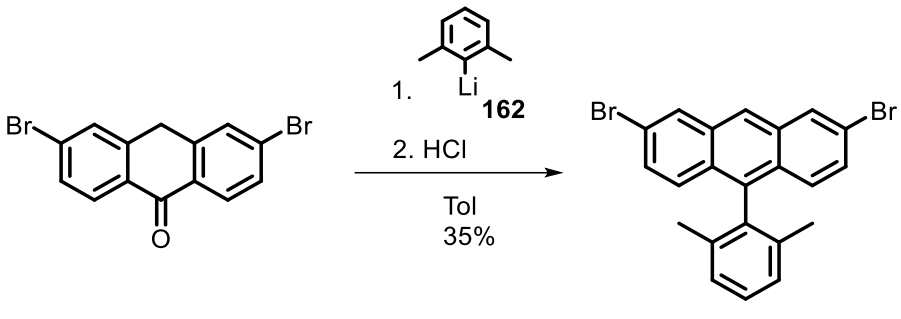
173 **174**

En un matraz de fondo redondo se calentó H_2SO_4 (13 mL) a 150 °C y se añadió la dibromoantraquinona **173** (300 mg, 0.82 mmol) lentamente. La mezcla se dejó enfriar y cuando alcanzó t.a., se añadió aluminio en polvo (46 mg, 1.7 mmol) y se dejó agitando a 35 °C durante 3 h. Una vez enfriada la mezcla de reacción, se vertió en una mezcla de agua-hielo. La mezcla se filtró a vacío lavando con Et_2O (3 x 12 mL) y el sólido se dejó en la línea de vacío durante 16 h, obteniéndose **174** (261 mg, 90%) como un sólido amarillo.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.65 - 7.58 (m, 2H), 4.30 (s, 1H) ppm. [139]

[139] R. Biehl, K. Hinrichs, H. Kurreck, W. Lubitz, U. Mennenga, K. Roth *J. Am. Chem. Soc*. **1977**, *99*, 4278.

5.4.14. Preparación del 2,7-dibromo-10-(2,6-dimetilfenil)antraceno (152)[170]



174 **152**

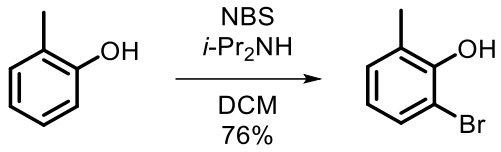
Sobre una disolución de 1-iodo-2,6-dimetilbenceno (115 µL, 0.81 mmol) en Et_2O (2 mL) a -78 °C, se añadió *t*-BuLi (1.0 mL, 1.6 M) gota a gota y se dejó agitando a esa temperatura durante 1 h para obtener **162**. A continuación, se añadió tolueno (2 mL) y se calentó la mezcla a 60 °C. Al llegar a esa temperatura, se adicionó una suspensión de la antraquinona dibromada **174** (190 mg, 0.54 mmol) en tolueno (6 mL) con la ayuda de una cánula. La mezcla resultante se dejó agitando durante 1 h. Seguidamente, se adicionó una disolución de HCl 35% (2 mL) gota a gota. Se añadieron entonces 5 mL de hexano y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con hexano (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentró bajo presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 3:1) aislándose el compuesto **152** (83 mg, 35%) como un sólido blanco.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.34 (s, 1H), 8.25 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.44 - 7.24 (m, 7H), 1.70 (s, 6H) ppm.
^{13}C NMR (250 MHz, $CDCl_3$) δ: 137.95 (C), 137.41 (C), 136.68 (C), 133.36 (C), 130.61 (CH), 129.91 (CH), 128.59 (CH), 128.45 (C), 128.30 (CH), 128.06 (CH), 124.85 (CH), 120.67 (CH) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{22}H_{16}{}^{79}Br_2$ [M+H$^+$] calculado: 438.9693, medido: 438.9692.

[170] Esta reacción se realizó en colaboración con la Dra. Silvia Castro Fernández.

5.5. Síntesis de los compuestos derivados del trifenileno

5.5.1. Preparación del 2-bromo-6-metilfenol (181)



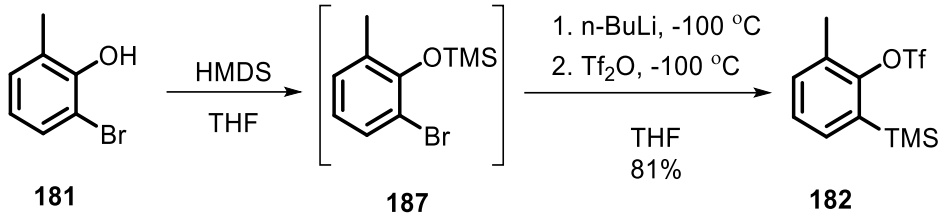
180 **181**

Sobre una disolución del *o*-cresol **180** (5.0 g, 46.2 mmol) en CH_2Cl_2 (300 mL) e *i*-Pr_2NH (650 µL, 4.62 mmol) se añadió lentamente durante 30 min NBS (8.2 g, 46.2 mmol) y se dejó agitando 5h. La mezcla se vertió sobre H_2O (100 mL) y se acidificó con H_2SO_4 (c) hasta pH = 1~2. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano:EtOAc, 50:1) obteniéndose el producto **181** (6.5 g, 76%) como un aceite amarillo pálido.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.33 (m, 1H), 7.09 (m, 1H), 6.74 (m, 1H), 5.68 (s, 1H), 2.35 (s, 3H) ppm.[146b]

[146b] J. Velder, T. Robert, I. Weidner, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1309.

5.5.2. Preparación del trifluorometanesulfonato de 2-metil-6-(trimetilsilil)fenilo (182)



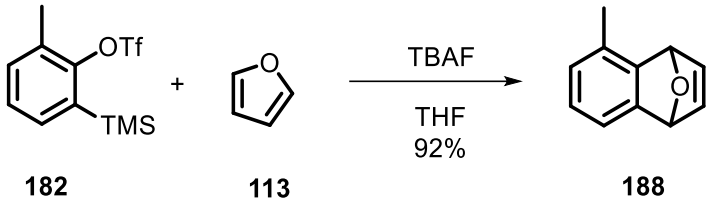
181 **187** **182**

Una disolución de bromocresol **181** (6.0 g, 32.2 mmol) y (4.0 mL, 19.7 mmol) se calentó a reflujo durante 90 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y la mezcla se sometió a vacío para eliminar los excesos de HMDS y el NH_3 generado, obteniéndose el correspondiente sililéter **187** de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF anhidro (215 mL), se enfrió a -100 °C y sobre la disolución resultante se adicionó *n*-BuLi (14.8 mL, 2.4 M) gota a gota. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura hasta alcanzar -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se añadió lentamente Tf_2O (6.2 mL, 6.3 mmol). La temperatura se dejó subir nuevamente a -80 °C y la reacción se elaboró en frío con la adición de una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. Una vez alcanzada temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 25 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/Et_2O 20:1) aislándose el triflato **182** (8.1 g, 81%) como un aceite amarillo pálido.

Compuesto **187**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.38 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.77 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H), 0.35 (s, 9H) ppm.[148a]
Compuesto **182**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.46 (dd, *J* = 6.3, 2.9 Hz, 1H), 7.36 - 7.25 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 0.45 (s, 9H) ppm.

[148a] K. Nogi, T. Fujihara, J. Terao, Y. Tsuji, Y. *J. Org. Chem*., **2015**, *80*, 11618

5.5.3. Preparación del 5-metil-1,4-dihidro-1,4-epoxinafthaleno (188)



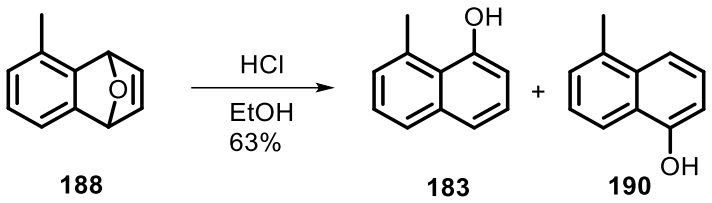
182 **113** **188**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **182** (1.7 g, 5.4 mmol) con furano **113** (3.9 mL, 54.2 mmol) en THF (77 mL). Se añadió TBAF (6.5 mL, 1.0 M) y la mezcla se dejó agitando a temperatura ambiente durante 2 h. La reacción se elaboró con una disolución acuosa de NH_4Cl, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/EtOAc 10:1) aislándose **188** (785 mg, 92%) como un aceite amarillo pálido.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.19 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.10 (s, 2H), 6.99 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 5.91 (s, 1H), 5.78 (s, 1H), 2.40 (s, 3H) ppm.[149a]

[149a] P. Asgari, U. S. Dakarapu, H. H. Nguyen, J. Jeon *Tetrahedron* **2017**, *73*, 4052.

5.5.4. Preparación del 8-metilnaftalen-1-ol (183) y del 5-metilnaftalen-1-ol (190)



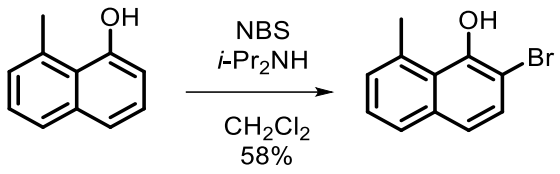
188 **183** **190**

Sobre una disolución del aducto **188** (3.0 g, 19.0 mmol) en EtOH (190 mL) se añadió una disolución acuosa concentrada de HCl (36%, 32 mL). La mezcla se dejó agitando a reflujo durante 2h. A continuación, se añadió H_2O (100 mL) y Et_2O (100 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et2O (3 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre MgSO4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/EtOAc 97:3) aislando ambos productos **183** (1.3 g, 43%) y **190** (0.59 g, 20%) siendo la relación de isómeros 2.2:1 (**183**:**190**).

Compuesto **183**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.68 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.46 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.37 (m, 1H), 7.27 (m, 2H), 6.71 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 5.30 (s, 1H), 3.02 (s, 3H).[150]
Compuesto **190**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.08 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.37 (m, 3H), 6.84 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.29 (s, 1H), 2.69 (s, 3H).[150]

[150] P. Mayer, S. Alibert, P. Brunel, T. Imbert *Heterocycles* **2001**, *55*, 387.

5.5.5. Preparación del 2-bromo-8-metilnaftalen-1-ol (184)

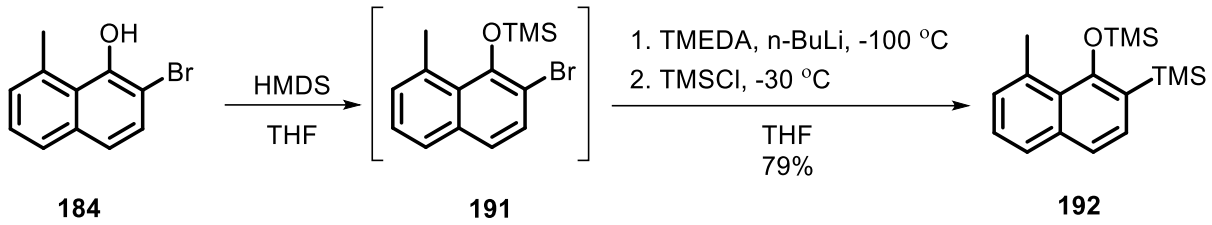


183 **184**

Sobre una disolución del alcohol **183** (1.0 g, 6.3 mmol) en CH_2Cl_2 (50 mL) e *i*-Pr_2NH (100 µL, 0.63 mmol) se añadió lentamente durante 30 min NBS (1.1 g, 6.3 mmol) y se dejó agitando 16 h. Se vertió sobre H_2O (25 mL) y se acidificó con H_2SO_4 (c) hasta pH = 1~2. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano:EtOAc, 50:1) obteniéndose el producto **184** (866 mg, 58%) como un sólido blanco (p.f.: 290 - 294 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.61 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.48 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.38 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.28 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 6.13 (s, 1H), 2.99 (s, 3H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$), *δ*: 150.03 (C), 135.58 (C), 135.38 (C), 128.89 (CH), 128.12 (CH), 126.52 (CH), 126.26 (CH), 124.10 (C), 121.97 (CH), 105.97 (C), 24.89 (CH_3) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{11}H_{10}{}^{79}BrO$ [$M+H^+$] calculado: 236.0960, medido: 236.0975.

5.5.6. Preparación del trimetil(8-metil-1-((trimetilsilil)oxi)nafthalen-2-il)silano (192)



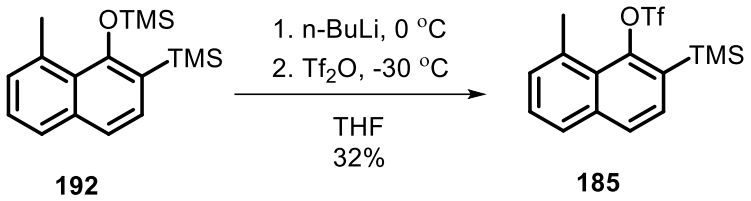
184 **191** **192**

Una disolución de bromoalcohol **184** (700 mg, 2.9 mmol) y HMDS (670 µL, 3.2 mmol) se calentó a reflujo durante 90 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y la mezcla se sometió a vacío para eliminar los excesos de HMDS y el NH_3 generado, obteniéndose el correspondiente sililéter **191** de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF anhidro (30 mL) y se añadió TMEDA (200 µL, 1.4 mmol), se enfrió a -100 °C y sobre la disolución resultante se adicionó *n*-BuLi (1.4 mL, 2.4 M) gota a gota. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura hasta alcanzar -30 °C y se añadió lentamente TMSCl (600 µL, 4.6 mmol). La temperatura se dejó subir hasta t.a. y se dejó agitando 1 h. La reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 15 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 100:3) aislándose **192** (690 mg, 79%) como un aceite amarillo (p.f.: 331 - 334°C).

Compuesto **191**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.59 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.52 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.27 (m, 3H), 2.83 (s, 3H), 0.32 (s, 9H).

Compuesto **192**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.59 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.43 (m, 2H), 7.30 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.17 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 2.80 (s, 3H), 0.40 (s, 9H), 0.12 (s, 9H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$), *δ*: 157.30 (C), 136.64 (C), 134.21 (C), 131.05 (CH), 128.35 (CH), 125.75 (CH), 125.51 (CH), 125.44 (C), 121.78 (CH), 23.94 (CH_3), 1.05 (CH_3), 0.53 (CH_3) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{17}H_{26}OSi_2$ [M+H$^+$] calculado: 303.1595, medido: 303.1592.

5.5.7. Preparación del trifluorometanosulfonato 8-metil-2-(trimetilsilil)nafthalen-1-ilo (185)

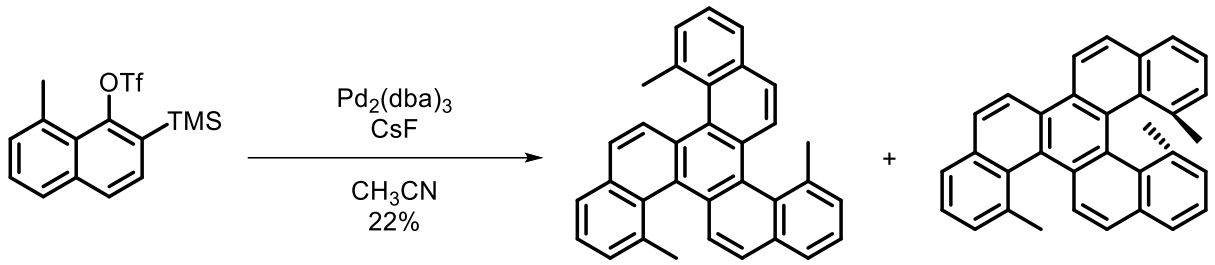


192 **185**

Una disolución de **194** (700 mg, 2.3 mmol) en THF anhidro (25 mL) se enfrió a 0 °C y sobre ella se adicionó *n*-BuLi (1.0 mL, 2.4 M) gota a gota. Se dejó agitando durante 30 min y se permitió subir la temperatura hasta t.a. donde se dejó agitando otros 30 min. Se enfrió la mezcla a -30 °C y se añadió entonces Tf_2O (486 µl, 2.7 mmol) gota a gota. Se permitió subir la temperatura hasta t.a. dejando la mezcla con agitación durante 2 h. Se añadió entonces una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 25:1) aislándose **187** (266 mg, 32%) como un sólido blanco (p.f.: 377 - 379°C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.85 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.71 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H), 7.57 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 1H), 7.49 - 7.38 (m, 2H), 2.89 (s, 3H), 0.53 (s, 9H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$), *δ*: 146.88 (C), 136.86 (C), 133.41 (C), 132.79 (C), 130.94 (CH), 130.63 (CH), 128.89 (CH), 127.37 (C), 127.02 (CH), 125.97 (CH), 118.63 (c, *J* = 321.0 Hz, CF_3), 23.38 (CH_3), 0.40 (CH_3) ppm.
HRMS (APCI)**:** m/z para $C_{15}H_{18}F_3O_3SSi$ [M+H$^+$] calculado: 363.0693, medido: 363.0688.

5.5.8. Preparación del 4,10,16-trimetilbenzo[*c*]nafto[2,1-p]criseno (175) y del 1,12,18-trimetilnafto[1,2-*s*]piceno (193)

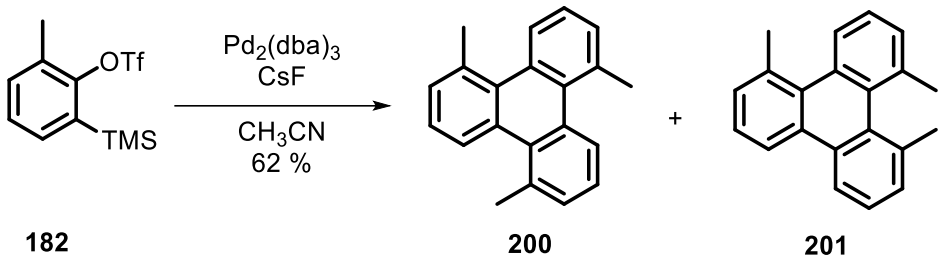


185 **175** **193**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **185** (130 mg, 0.36 mmol) con $Pd_2(dba)_3$ (38 mg, 0.036 mmol) en CH_3CN (7 mL). Se añadió CsF (112 mg, 0.74 mmol) sobre la mezcla y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 4:1) aislándose la mezcla de isómeros **175** y **193** (11 mg, 22%). Por medio de GPC, se logró separar el compuesto **175** para su caracterización.

Compuesto **175**: **^{1}H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.93 (d, *J* = 8.9 Hz, 3H), 7.85 (d, *J* = 7.7 Hz, 3H), 7.70 - 7.59 (m, 6H), 7.56 (d, *J* = 7.2 Hz, 3H), 2.56 (s, 9H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 136.7 (C), 132.9 (C), 131.5 (C), 129.8 (C), 129.1 (CH), 128.6 (CH), 126.3 (C), 126.2 (CH), 125.1 (CH), 124.6 (CH), 122.0 (C), 24.7 ($3CH_3$).
HRMS (APCI [M+1]): $C_{33}H_{25}$, calculado: 421.1951, medido: 421.1954.

5.5.9. Preparación del 1,5,9-trimetiltrifenileno (200) y del 1,5,12-trimetiltrifenileno (201)

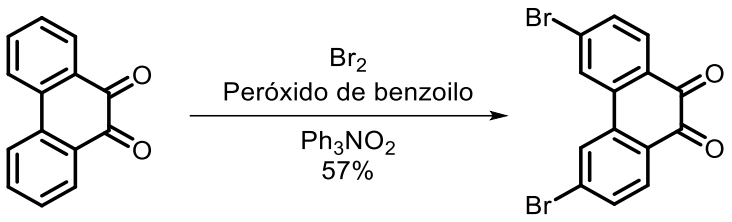


182 **200** **201**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **182** (200 mg, 0.64 mmol) con $Pd_2(dba)_3$ (33 mg, 0.03 mmol) en CH_3CN (10 mL). Se añadió CsF (390 mg, 2.56 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 25:1) aislándose la mezcla de isómeros **200** y **201** (36 mg, 22%) con una relación aproximada de 13:87 determinada por ^{1}H RMN.

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.38 - 8.12 (m), 7.56 - 7.21 (m), 3.04 (s), 2.92 (s), 2.54 (s) ppm.
Señal de ^{1}H-RMN característica de **200**: 2.92 (s, 9H).
Señal de ^{1}H-RMN característica de **201**: 3.04 (s, 3H).
MS (EI): m/z para $C_{21}H_{18}$: 270.3.

5.5.10. Preparación de la 3,6-dibromofenantreno-9,10-diona (209)



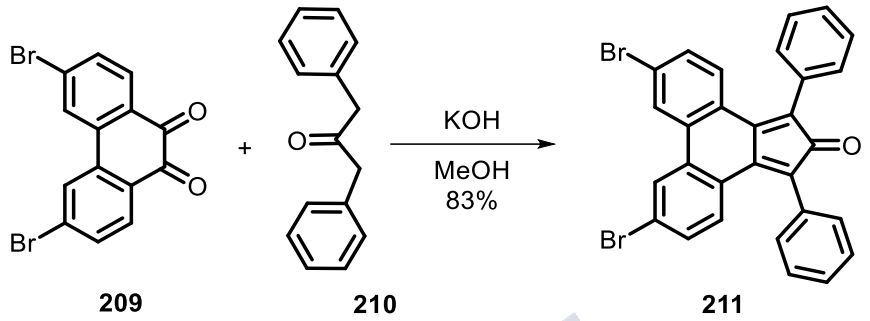
208 **209**

Sobre una disolución de 9,10-fenantroquinona **208** (1.0 g, 4.8 mmol) y peróxido de benzoílo (93 mg, 0.4 mmol) en nitrobenceno (7.5 mL) se añadió Br_2 (500 µL, 9.6 mmol) durante 30 min. La mezcla resultante se calentó a 110 °C durante 16 h. Se enfrió la mezcla en un baño de hielo y el precipitado formado se filtró a vacío, obteniéndose la diona **209** (1.0 g, 57%) como un sólido amarillo oscuro.

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.10 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.65 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 2H) ppm.[157a]

[157a] H. Wettach *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404.

5.5.11. Preparación de la 6,9-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (211)



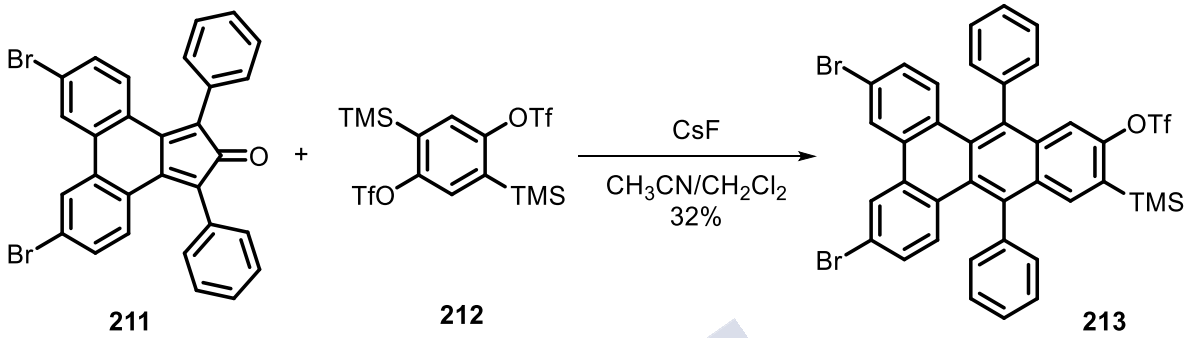
209 **210** **211**

Sobre una suspensión de la diona **209** (1.2 g, 3.28 mmol) y difenilpropanona **210** (748 mg, 3.48 mmol) en MeOH (45 mL) calentada a temperatura de reflujo se adicionó gota a gota mediante un embudo de adición una disolución de KOH (241 mg, 4.30 mmol) en MeOH (5 mL). Finalizada la adición se mantuvo la agitación y temperatura durante 30 min. Se enfrió la mezcla en un baño de agua-hielo y el precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose la dienona **211** (1.47 g, 83%) como un sólido marrón oscuro.

^{1}H-RMN (300 MHz, CD_2Cl_2) δ: 7.91 (d, *J* = 2.0 Hz, 2 H), 7.48- 7.30 (m, 12 H), 7.11 (dd, *J* = 1.9 Hz, *J* = 8.6 Hz, 2 H) ppm.[157a]

[157a] H. Wettach *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404.

5.5.12. Preparación del trifluorometanosulfonato 3,6-dibromo-9,14-difenil-12-(trimetilsilil)benzo[*f*]tetrafen-11-ilo (213)

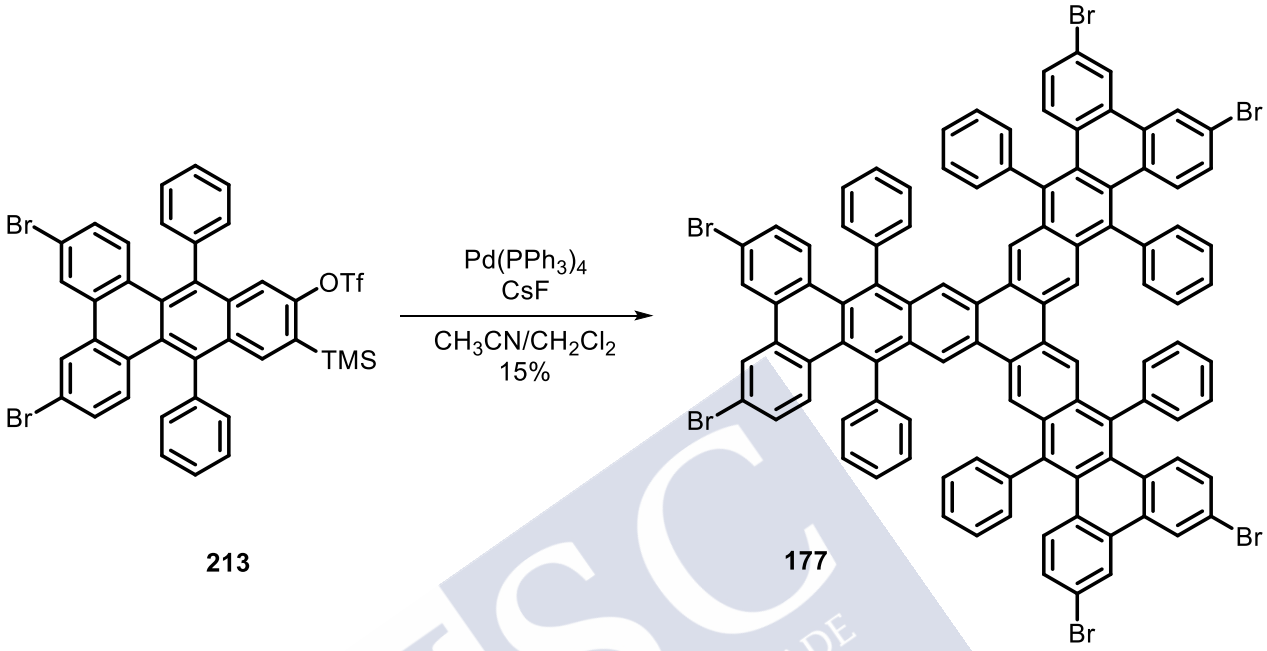


En un matraz Schlenk se disolvió la dienona **211** (300 mg, 0.56 mmol) y el bistriflato **212** (317 mg, 0.61 mmol) en una mezcla MeCN:CH_2Cl_2 (40 mL, 1:1), se añadió CsF (120 mg, 0.78 mmol) y la mezcla se calentó a 50 ºC durante 16 h. Se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano:CH_2Cl_2 4:1) obteniéndose el producto **213** (145 mg, 32%) como un sólido blanco.

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.33 (s, 1H), 8.31 (s, 1H), 8.11 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.58 - 7.46 (m, 10H), 7.41 (dd, *J* = 9.0, 1.8 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 8.9, 2H), 0.32 (s, 9H) ppm.[157b]

[157b] J. Hieulle, E. Carbonell-Sanromà, M. Vilas-Varela, A. Garcia-Lekue, E. Guitian, D. Peña, J. I. Pascual *Nano Lett.* **2018**, *18*, 418.

5.5.13. Preparación del 2,11,14,23,26,35-hexabromo-5,8,17,20,29,32-hexafeniltetrabenzo[*a*,*c*,*q*,*s*]benzo[5,6]tetrafeno [9,10-*j*]heptafeno (177)

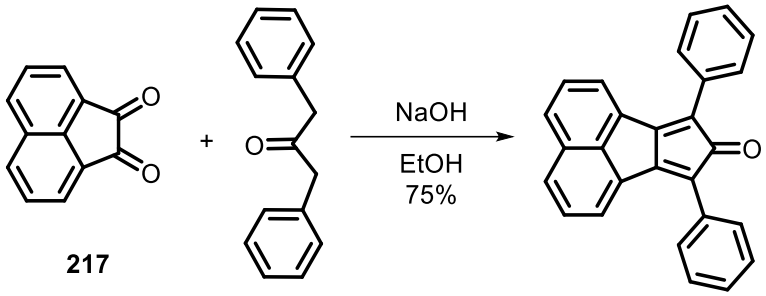


213 **177**

En un matraz Schlenk seco, provisto de una barra de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución del triflato **213** (100 mg, 0.12 mmol) con $Pd(PPh_3)_4$ (14 mg, 0.012 mmol) en CH_3CN (2 mL). Se añadió CsF (75 mg, 0.49 mmol) y se dejó agitando a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano/CH_2Cl_2 10:3) aislándose el trímero **177** (18 mg, 31%) de color amarillo (p.f.: > 400 °C).

^{1}H-RMN (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.69 (s, 6H), 8.31 (s, 6H), 7.53 - 7.46 (m, 6H), 7.41 (s, 12H), 7.40 (d, *J* = 1.4 Hz, 6H), 7.22 (d, *J* = 9.0 Hz, 6H), 7.05 (dd, *J* = 9.0, 2.1 Hz, 6H) ppm.
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 140.1 (6C), 135.8 (6C), 132.6 (6C), 132.2 (12CH), 132.1 (6CH), 131.5 (6C), 130.6 (6C), 129.3 (6CH), 129.2 (12CH), 128.7 (6CH), 128.5 (6C), 126.3 (6C), 126.1 (6CH), 122.1 (6CH), 121.2 (6C) ppm.
HRMS (MALDI): $C_{102}H_{54}{}^{79}Br_6$ [M+] calculado: 1751.9, medido: 1751.9.

5.5.14. Preparación de la 7,9-difenil-8*H*-ciclopenta[*a*]acenaftilen-8-ona (218)



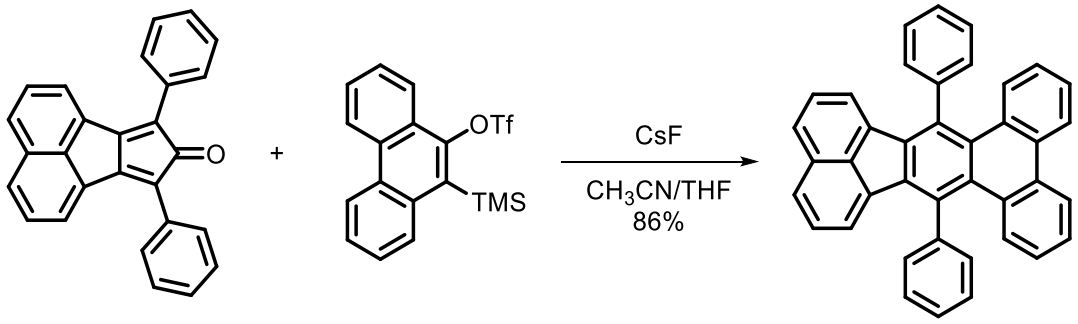
217 **210** **218**

Sobre una suspensión de la diona **217** (1.0 g, 5.5 mmol) y difenilpropanona **210** (1.3 g, 6.3 mmol) en EtOH (25 mL) se adicionó gota a gota mediante un embudo de adición una disolución de NaOH (394 mg, 9.8 mmol) en EtOH (12 mL). Finalizada la adición se mantuvo la agitación y se calentó poco a poco hasta temperatura de reflujo. Se enfrió la mezcla en un baño de agua-hielo y el precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con EtOH (3 x 10 mL), obteniéndose la dienona **218** (1.46 g, 75%) como un sólido marrón.

^{1}H-RMN (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 6.95 (t, *J* = 7 Hz, 2 H), 7.28 - 7.30 (m, 2 H), 7.36 - 7.45 (m, 10 H), 7.55 (dd, *J* = 8, 1 Hz, 2 H), 7.81 (d, *J* = 7.5 Hz, 2 H) ppm.[160]

[160] R. G. Clevenger, B. Kumar, E. M. Menuey, G.-H. Lee, D. Patterson, K. V. Kilway *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 243.

5.5.15. Preparación del 7,16-difenilacenafto[1,2-*b*]trifenileno (178)



218 **219** **178**

En un matraz Schlenk se disolvió la dienona **218** (200 mg, 0.56 mmol) y el triflato **219** (392 mg, 0.98 mmol) en una mezcla MeCN:THF (9 mL, 2:1), se añadió CsF (511 mg, 3.36 mmol) y la mezcla se calentó a 55 °C durante 16 h. Se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2, hexano:CH_2Cl_2 5:1) obteniéndose el producto **178** (244 mg, 86%) como un sólido blanquecino (p.f.: 255 - 258 °C).

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.46 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.1 1H), 7.74 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.62 (s, 5H), 7.42 (t, *J* = 7.6, 1H), 7.34 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.07 (t, *J* = 7.5, Hz, 1H), 6.69 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H) ppm.
^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 142.78 (2C), 137.33 (C), 136.31 (C), 135.06 (C), 134.50 (C), 131.61 (C), 131.01 (2C), 130.74 (2CH), 129.78 (2CH), 129.31 (CH), 127.97 (CH), 127.60 (CH), 126.51 (CH), 126.42 (CH), 125.44 (CH), 123.61 (CH), 123.18 (CH) ppm.
HRMS (APCI): $C_{40}H_{24}$ [M+H$^+$] calculado: 505.1949, medido: 519.1951.

ANEXO

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

1. Espectros de RMN 181

1.1. Derivados del pireno 181

1.2. Derivados del antraceno 200

1.3. Derivados del trifenileno 214

2. Espectros de Masas 229

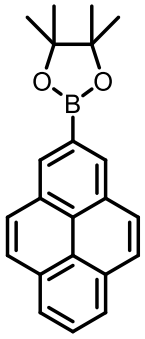
3. Publicaciones 237

3.1. Publicación relativa al apartado 3.1.4.2. Reactividad del 1-bromo-2-etinilpireno sobre superficie 237

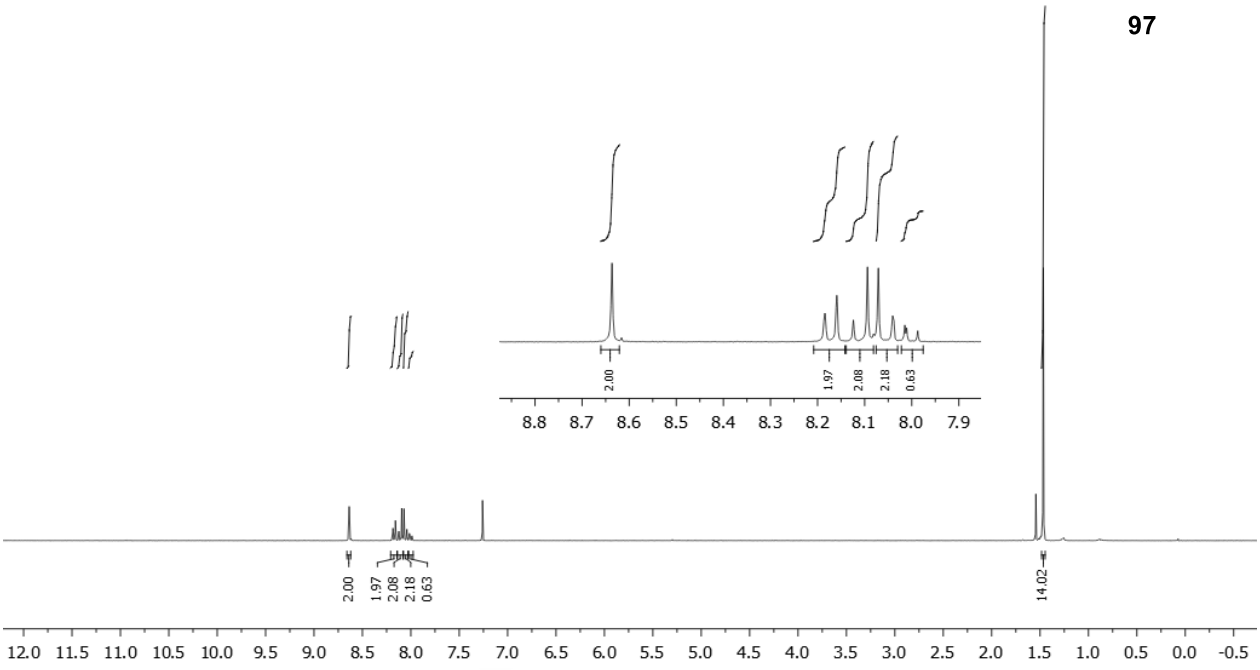
3.2. Publicación relativa al apartado 3.2.2.2. Estudio del dímero de antraceno sobre superficie .. 238

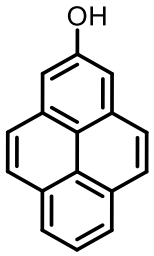
1. Espectros de RMN

1.1. Derivados del pireno

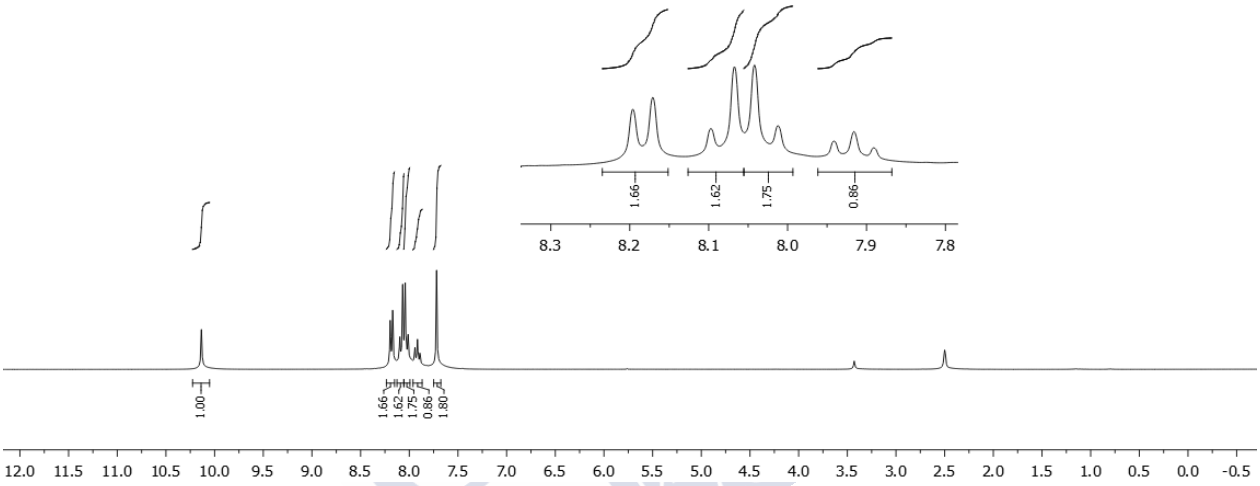


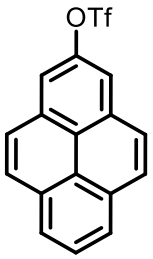
97



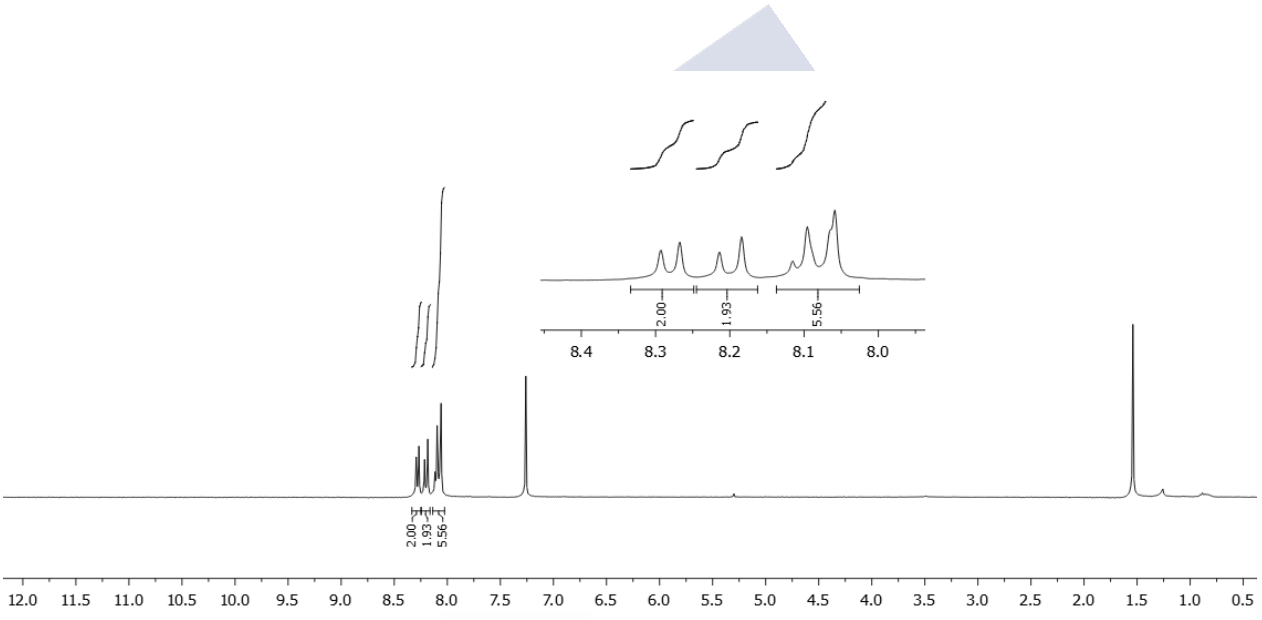

OH

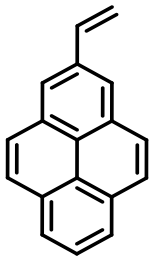
98


1.66
1.62
1.75
0.86
8.3
8.2
8.1
8.0
7.9
7.8
1.00
1.66
1.62
1.75
0.86
1.80
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5

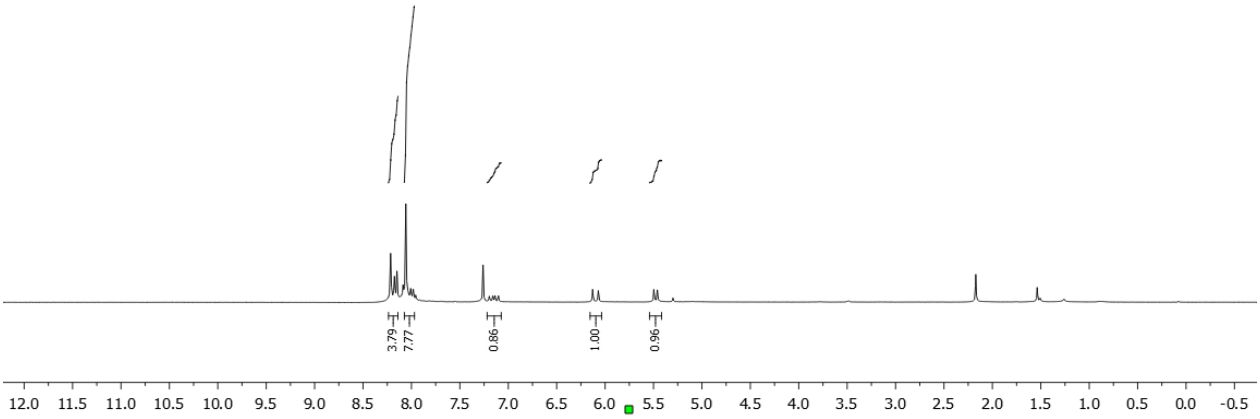

OTf

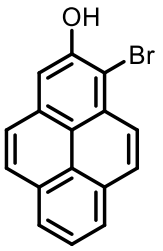
99


2.00
1.93
5.56
8.4
8.3
8.2
8.1
8.0
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5

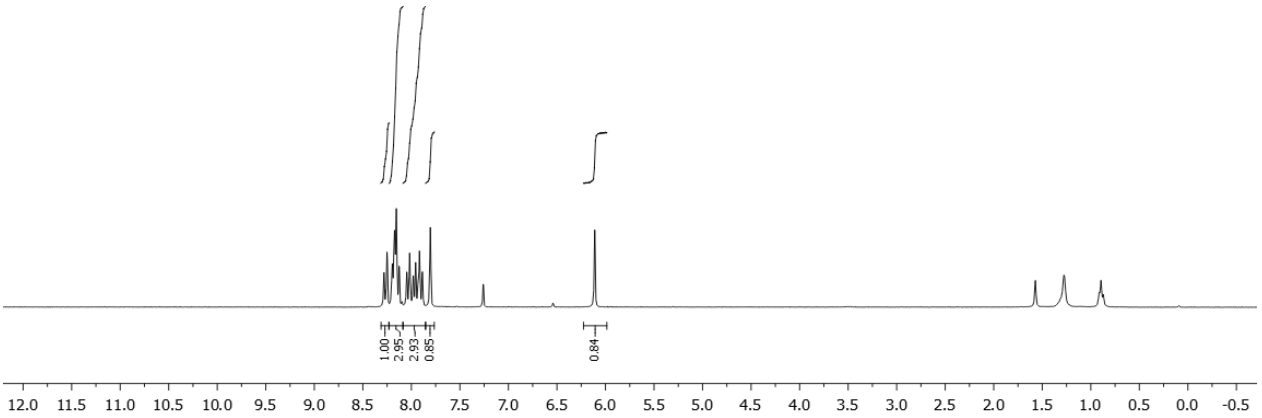


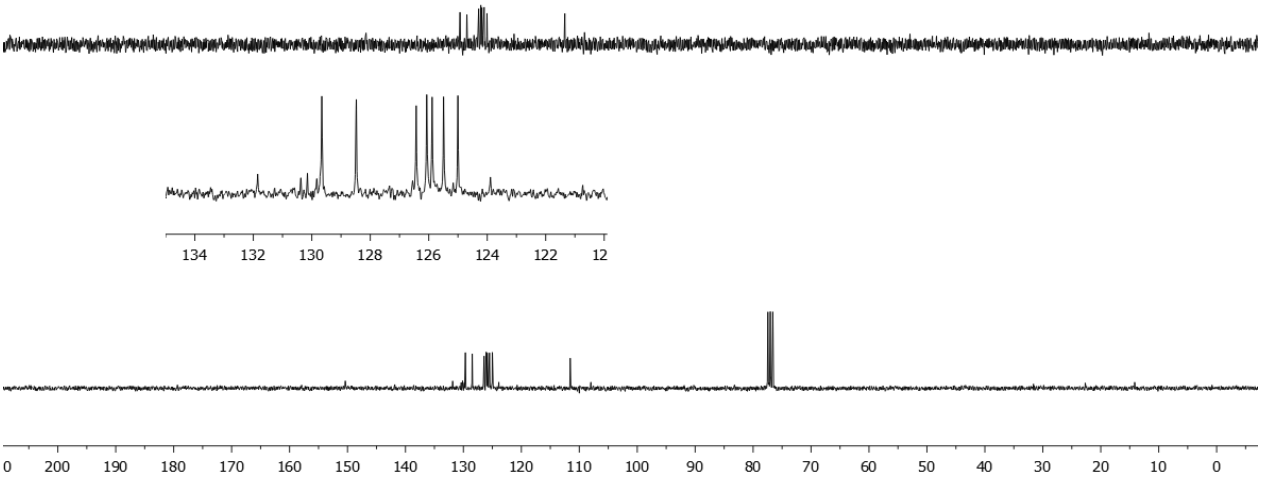
94

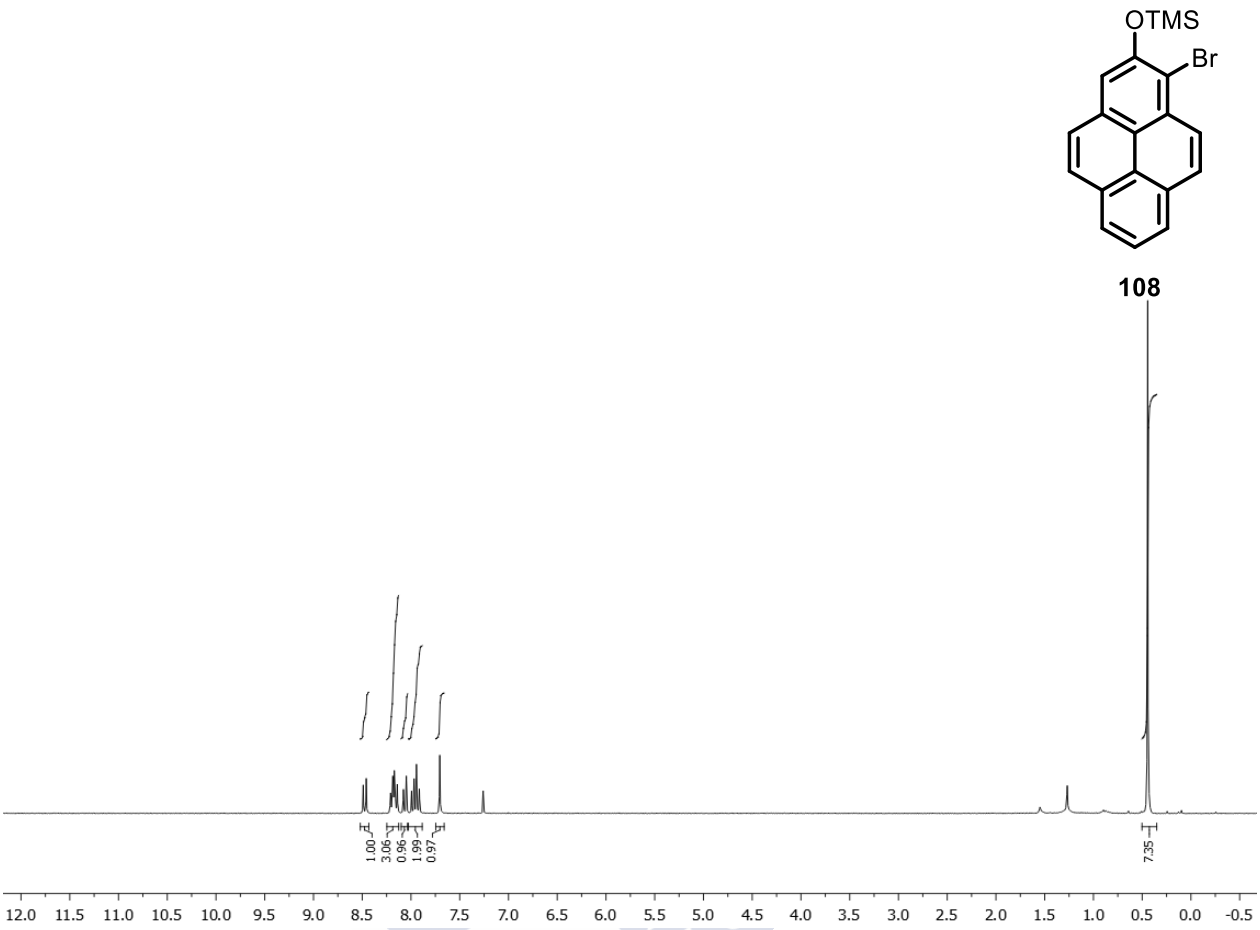

3.79
7.77
0.86
1.00
0.96
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

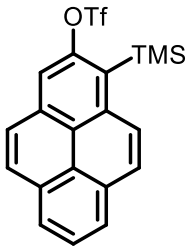

OH
Br

107

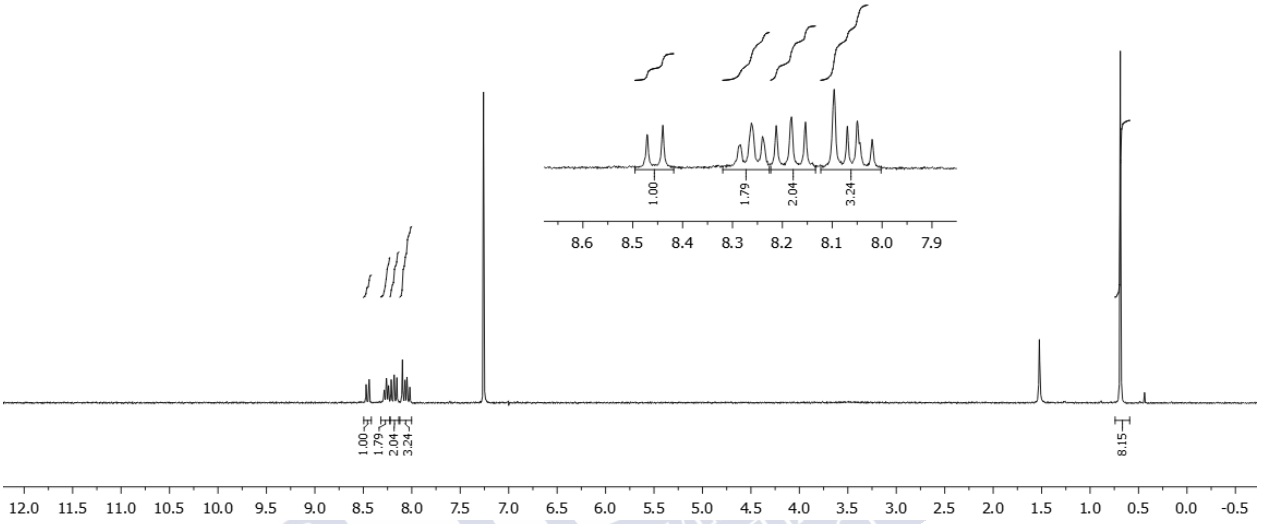

1.00
2.95
2.93
0.85
0.84
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

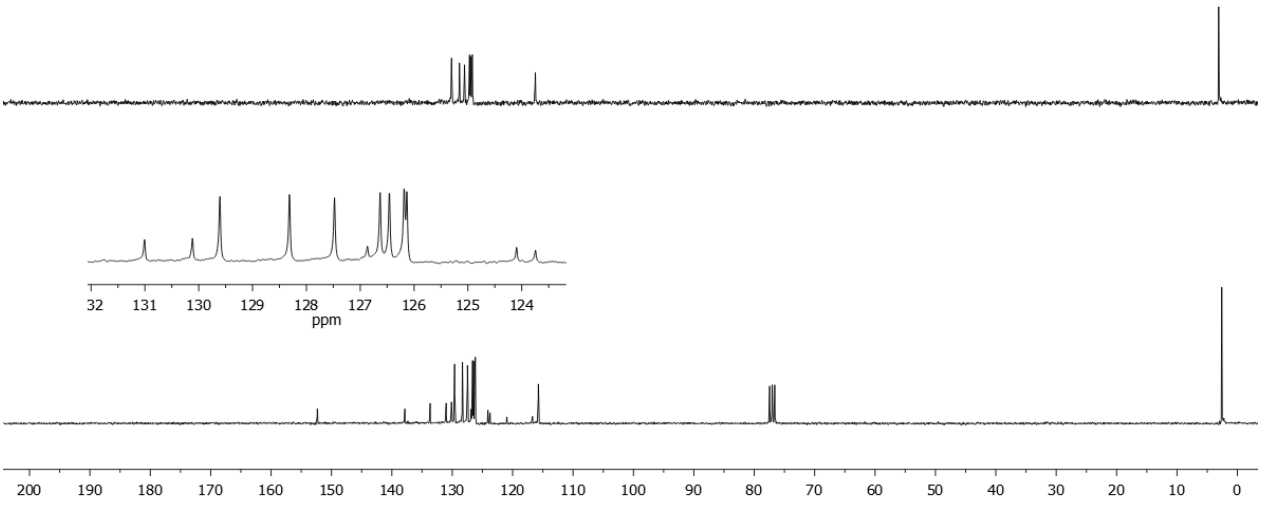

134 132 130 128 126 124 122 12
0 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

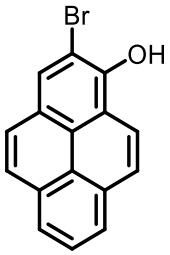

OTMS
Br
108
1.00
3.06
0.96
1.99
0.97
7.35
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


OTf
TMS

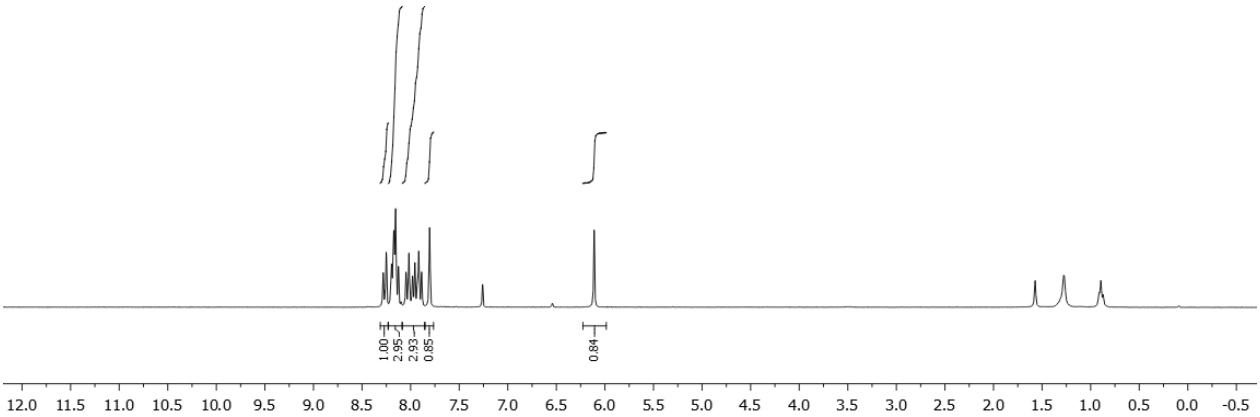
105

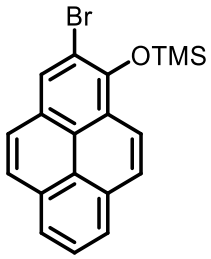

1.00
1.79
2.04
3.24
8.15
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
8.6 8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9


32 131 130 129 128 127 126 125 124
ppm
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

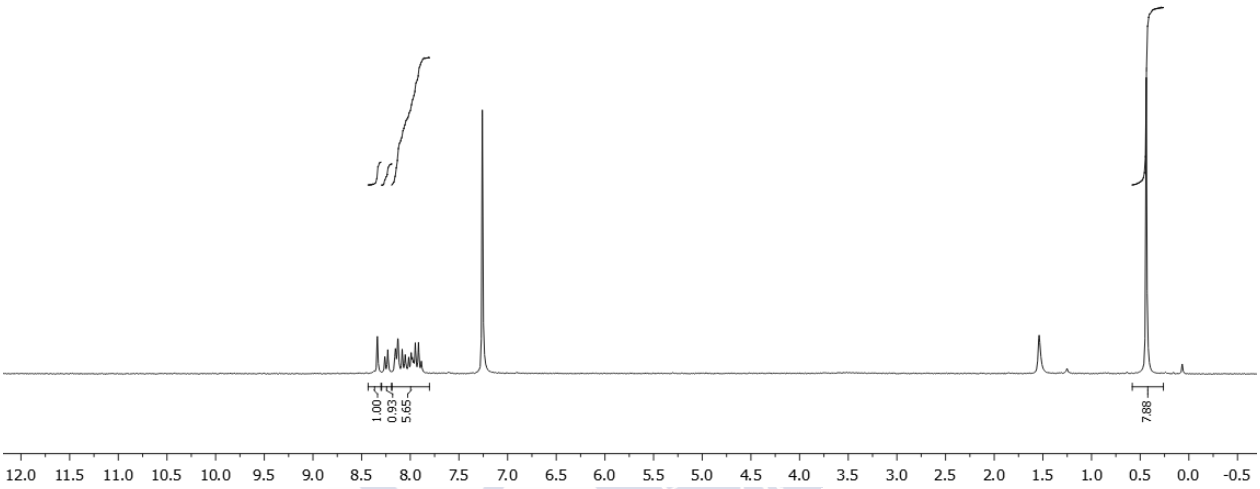

Br
OH

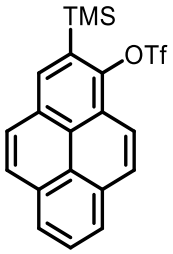
110


1.00
2.95
2.93
0.85
0.84
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

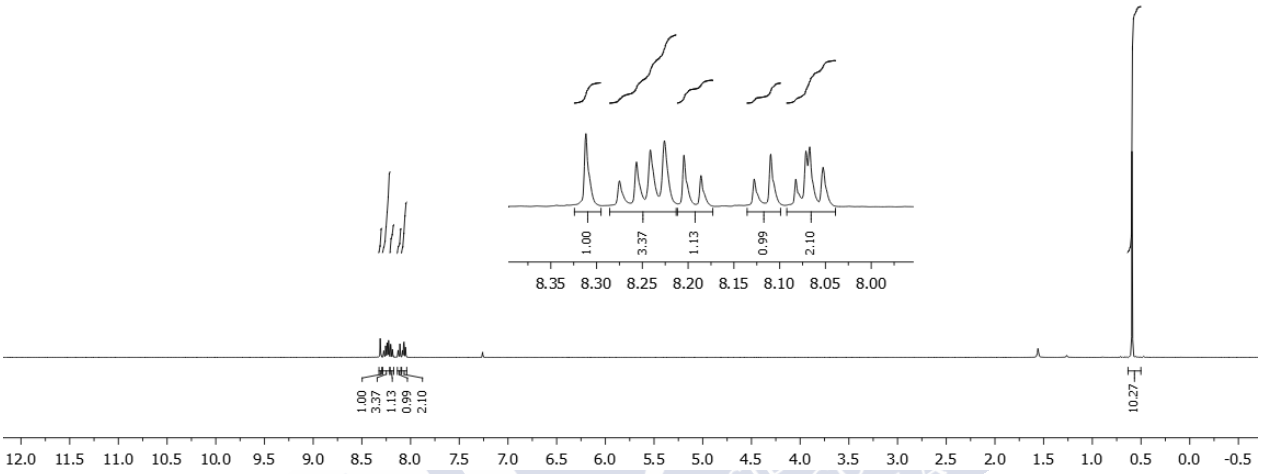

Br
OTMS

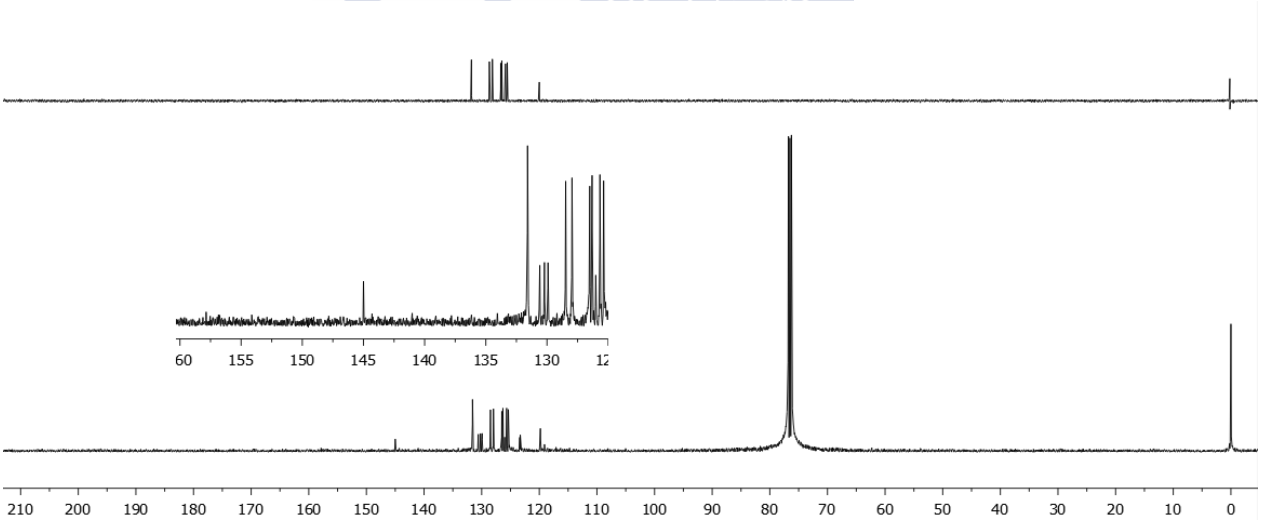
111

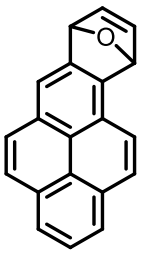

1.00
0.93
5.65
7.88
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


TMS
OTf

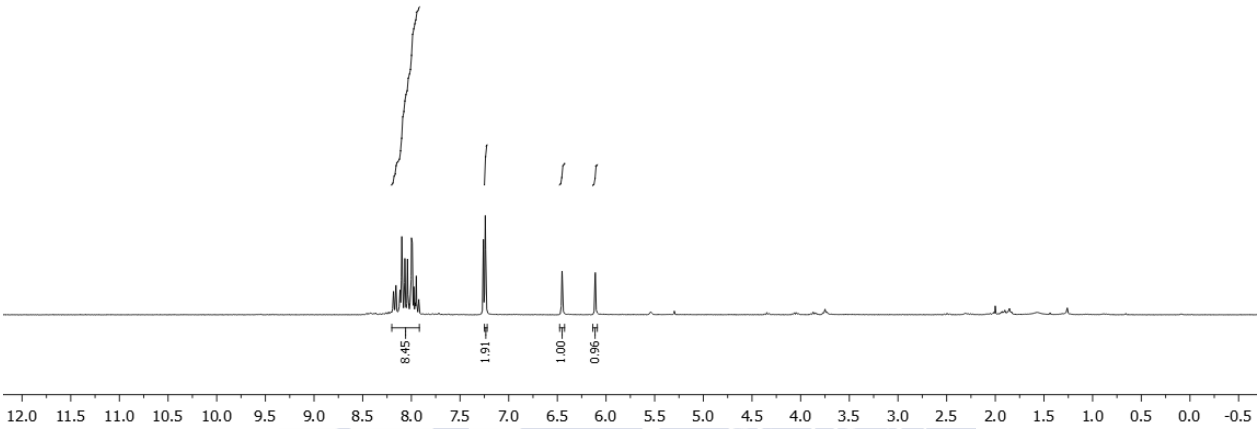
106

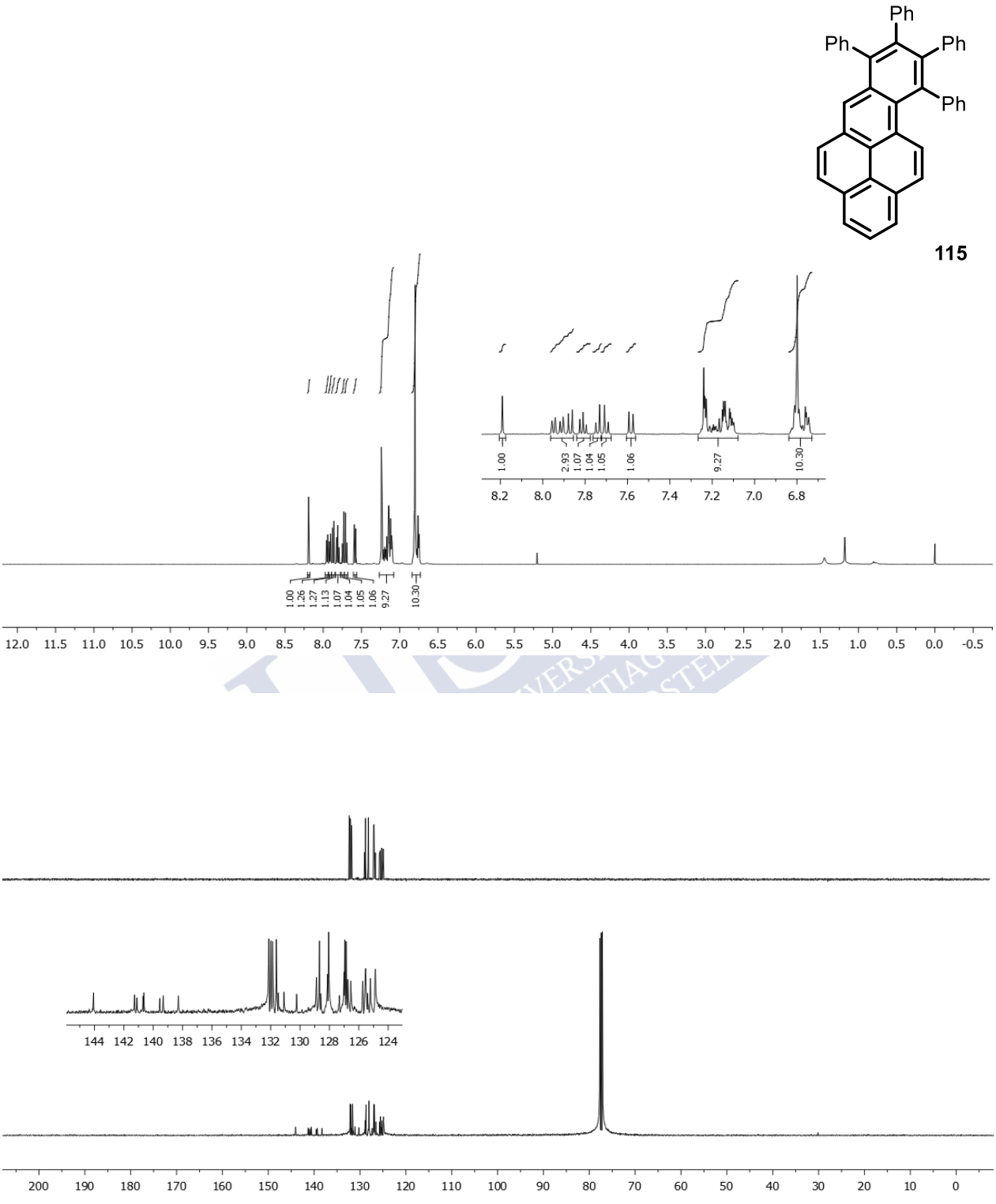

1.00
3.37
1.13
0.99
2.10
8.35 8.30 8.25 8.20 8.15 8.10 8.05 8.00
10.27
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

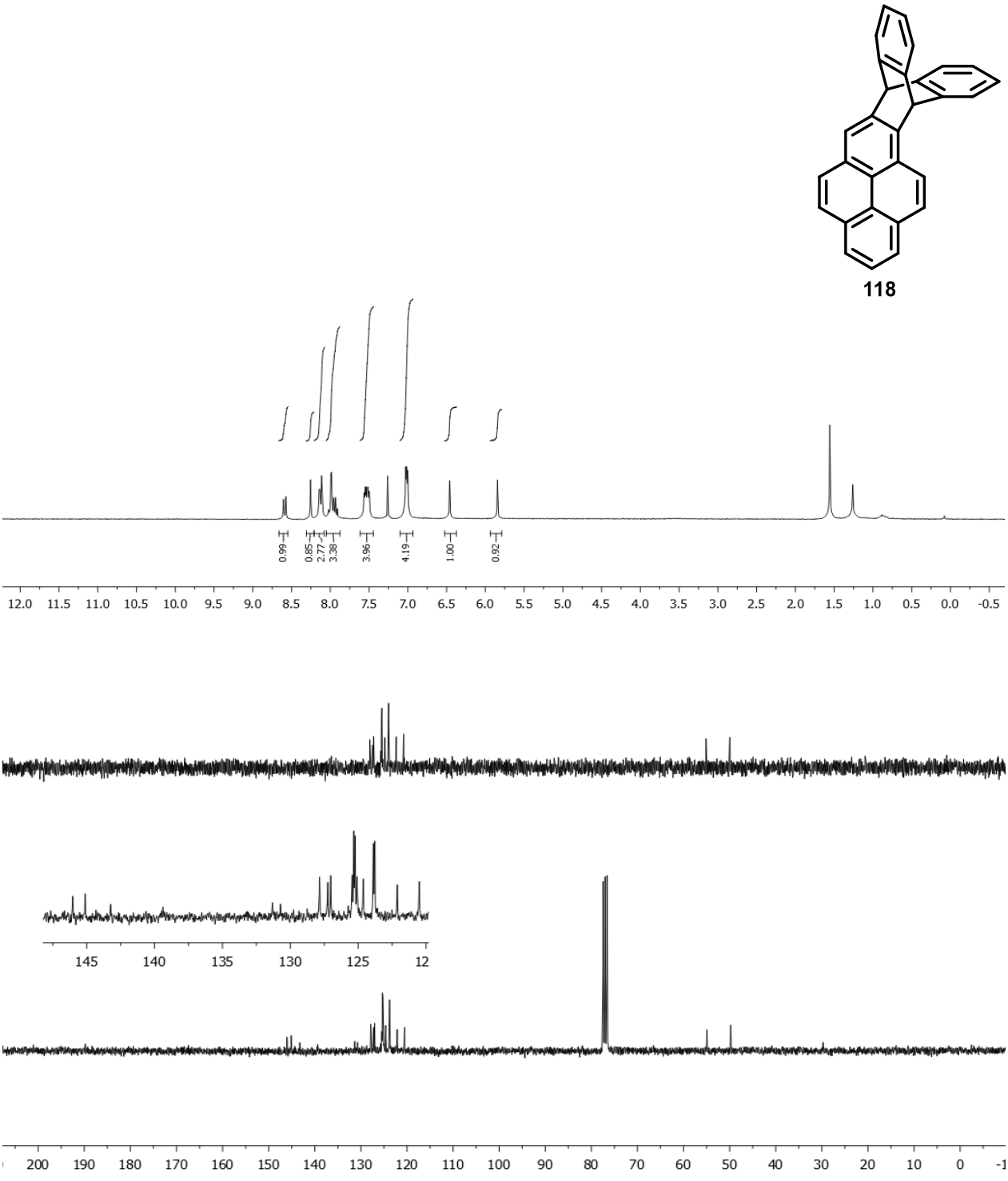

60 155 150 145 140 135 130
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

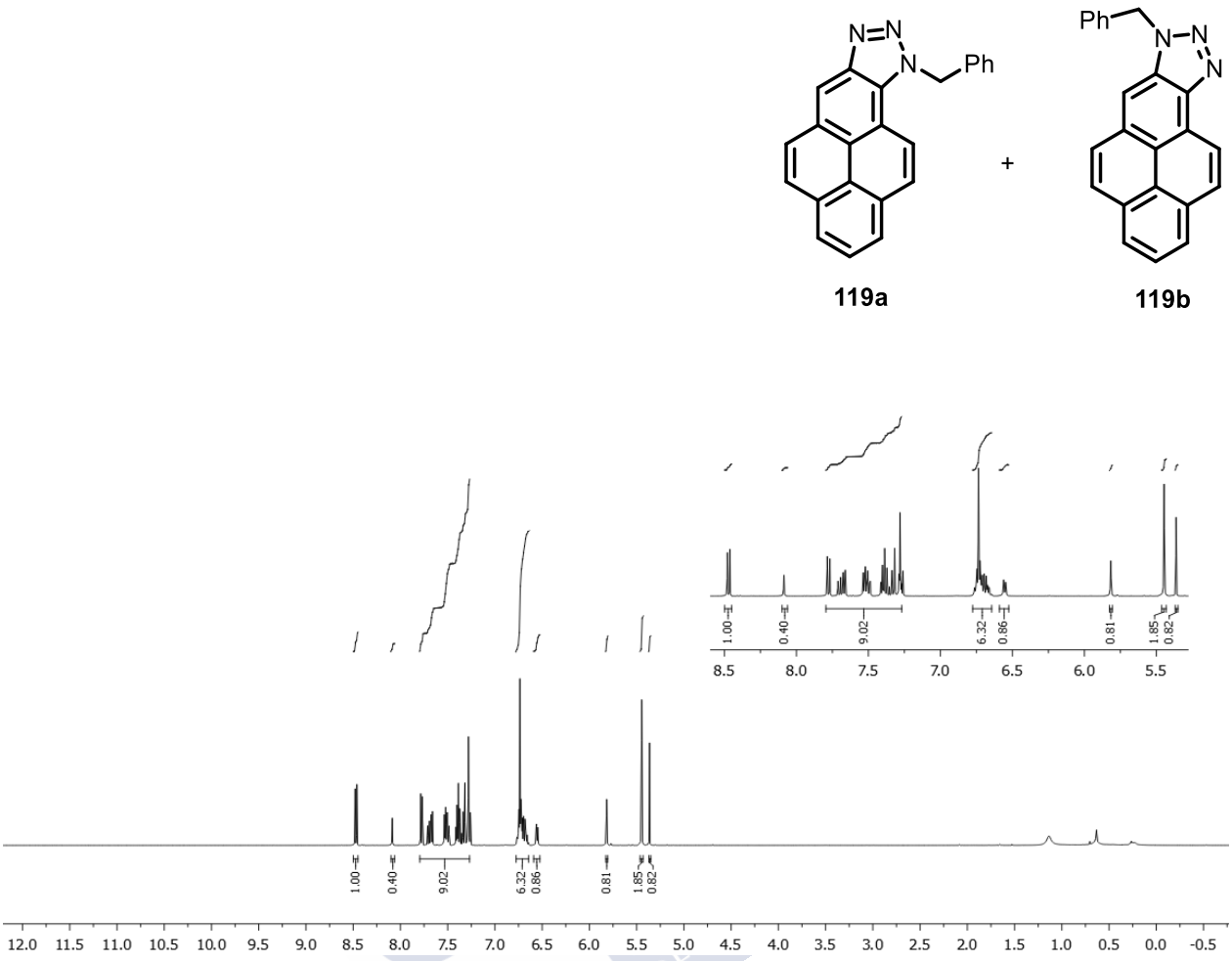


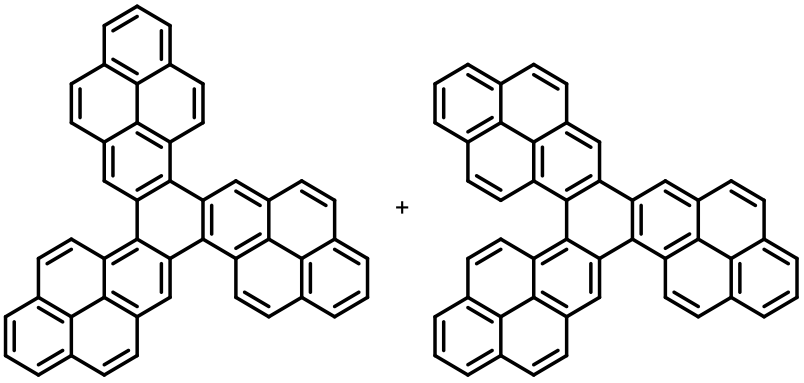
112


8.45
1.91
1.00
0.96
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

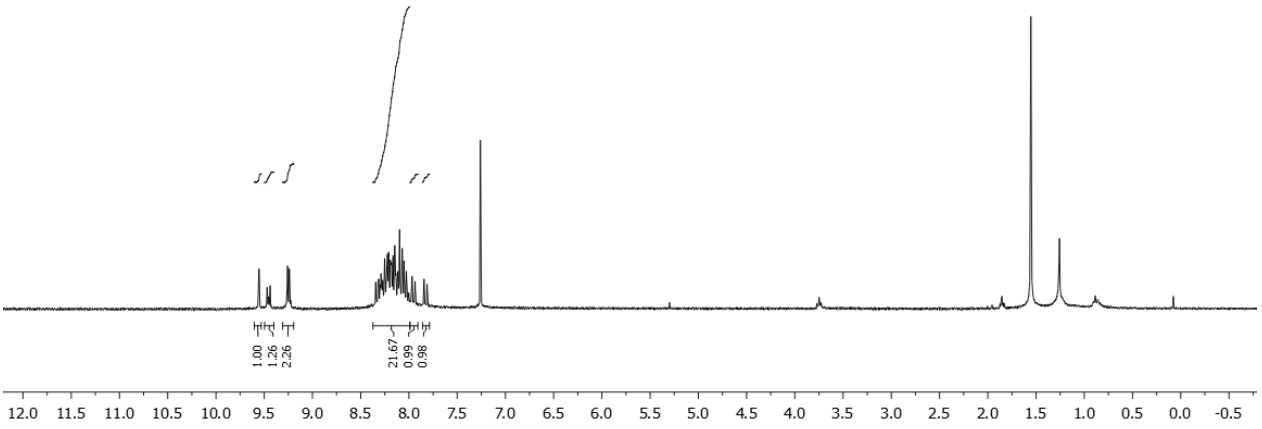

Ph
Ph
Ph
Ph
115
1.00
1.26
1.27
1.13
1.07
1.04
1.05
1.06
9.27
10.30
2.93
1.07
1.04
1.05
1.06
9.27
10.30
8.2
8.0
7.8
7.6
7.4
7.2
7.0
6.8
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
144
142
140
138
136
134
132
130
128
126
124
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

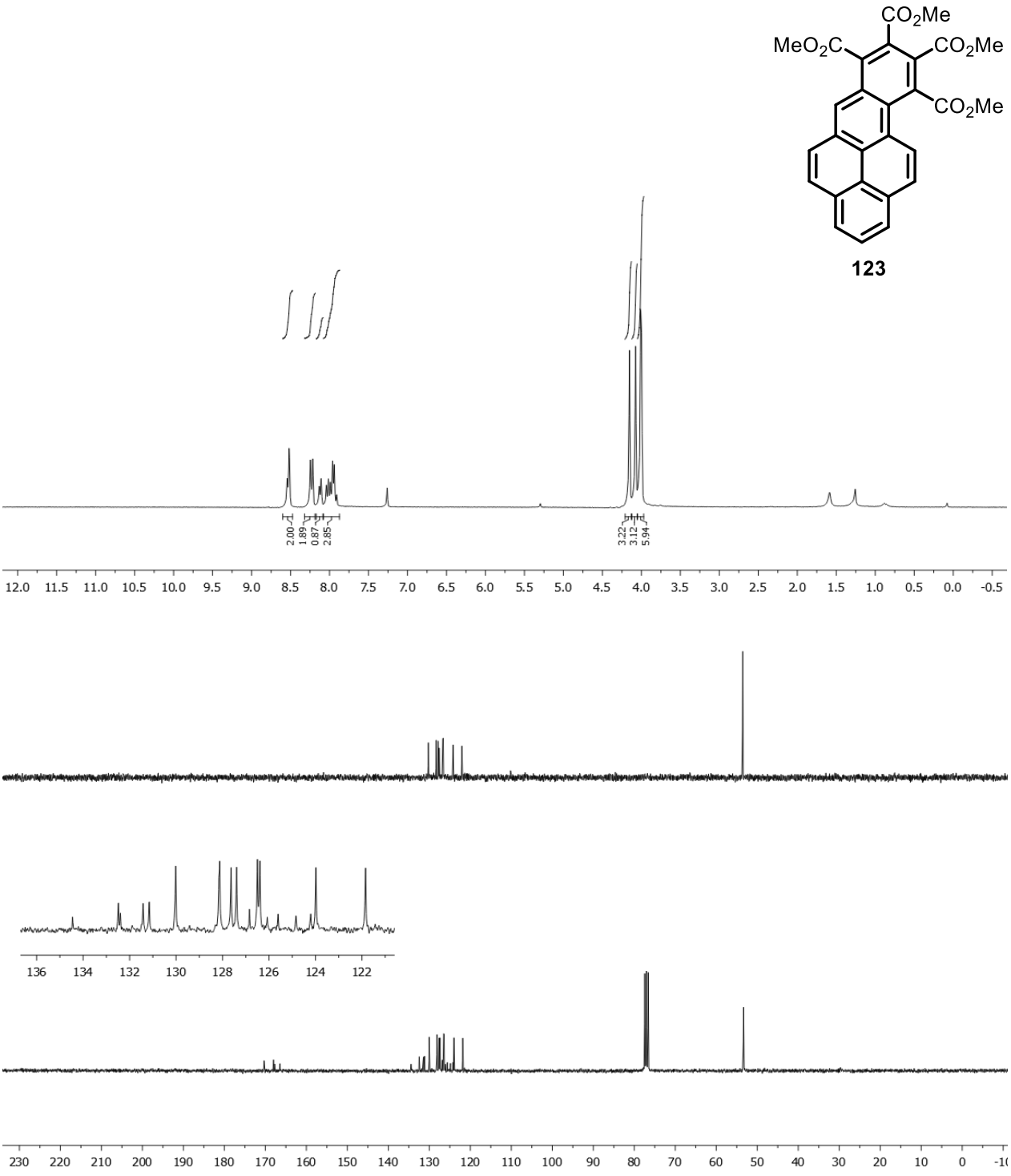

118
0.99
0.85
2.77
3.38
3.96
4.19
1.00
0.92
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
145 140 135 130 125 12
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -1

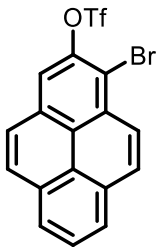

Ph
N
N
N
Ph
+
119a
119b
1.00
0.40
9.02
6.32
0.86
0.81
1.85
0.82
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5



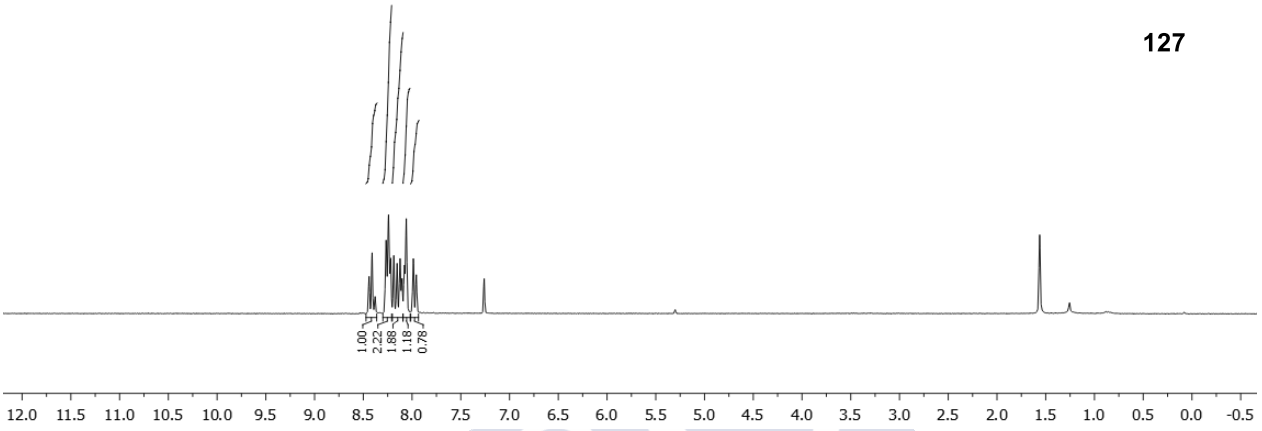
121 + **122**

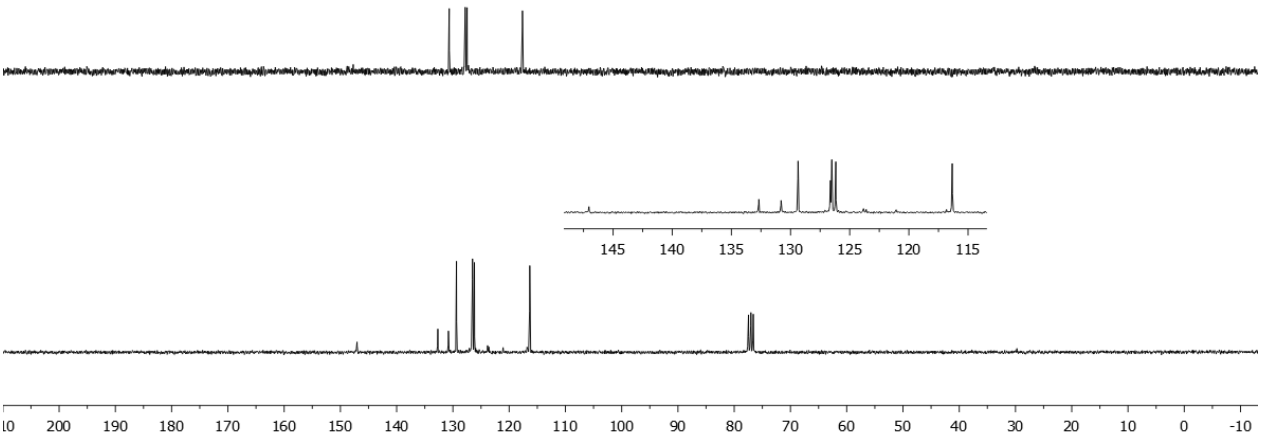

1.00
1.26
2.26
21.67
0.99
0.98
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

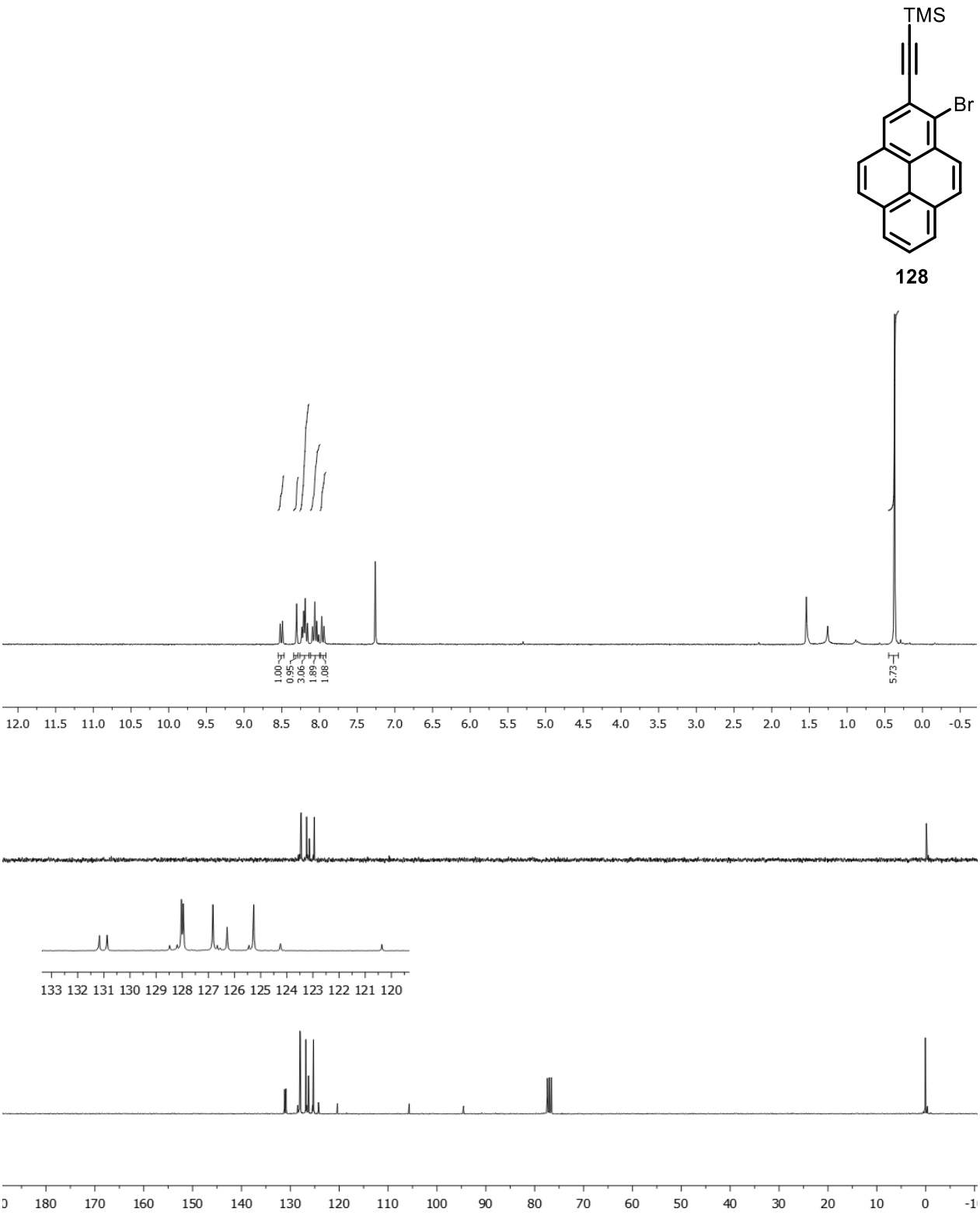

CO2Me
MeO2C
CO2Me
CO2Me
123
2.00
1.89
0.87
2.85
3.22
3.12
5.94
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
136 134 132 130 128 126 124 122
230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

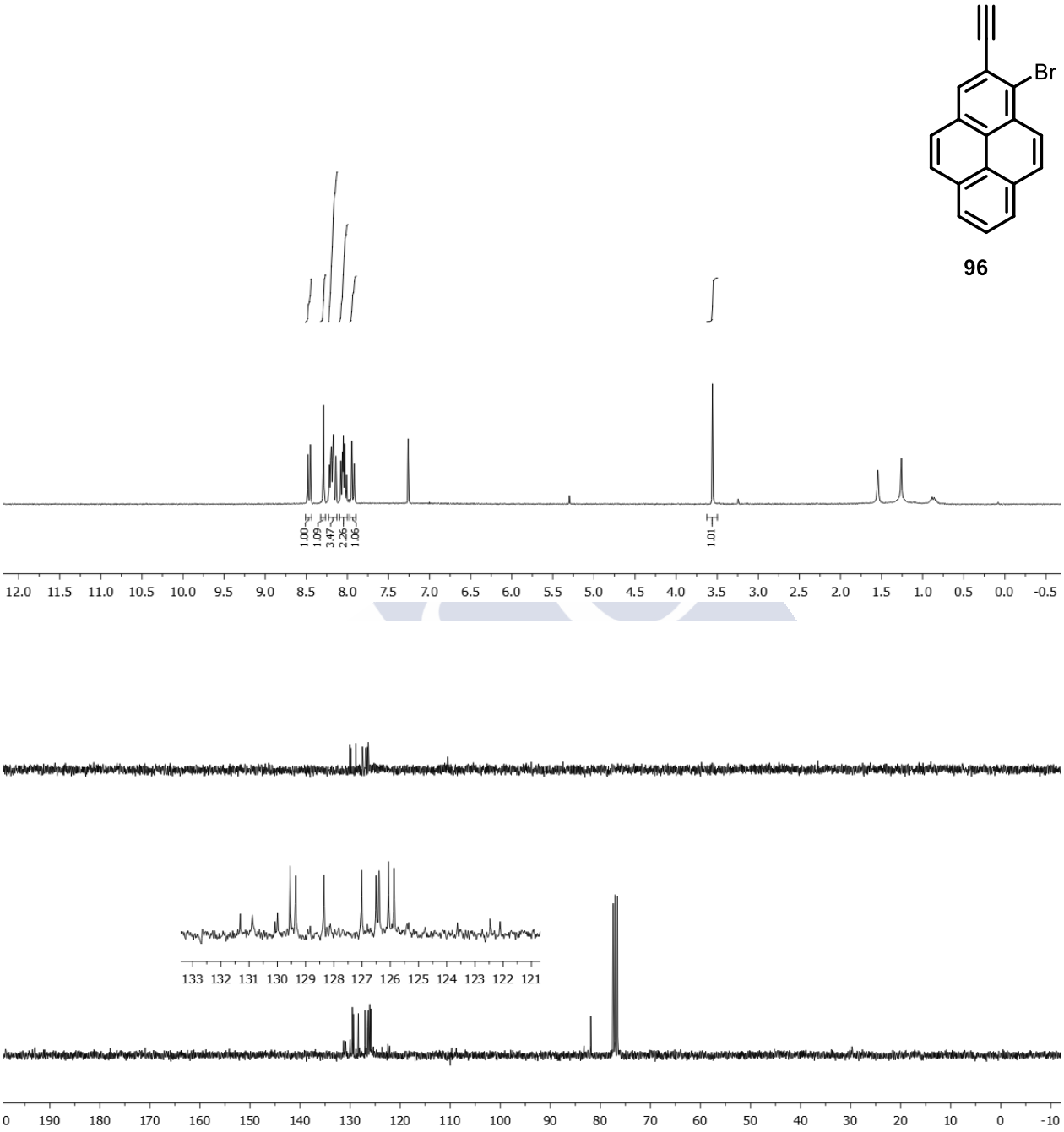

OTf
Br

127

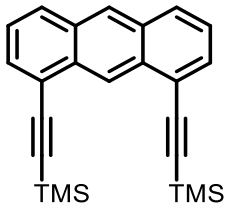

1.00
2.22
1.88
1.18
0.78
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


145 140 135 130 125 120 115
200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

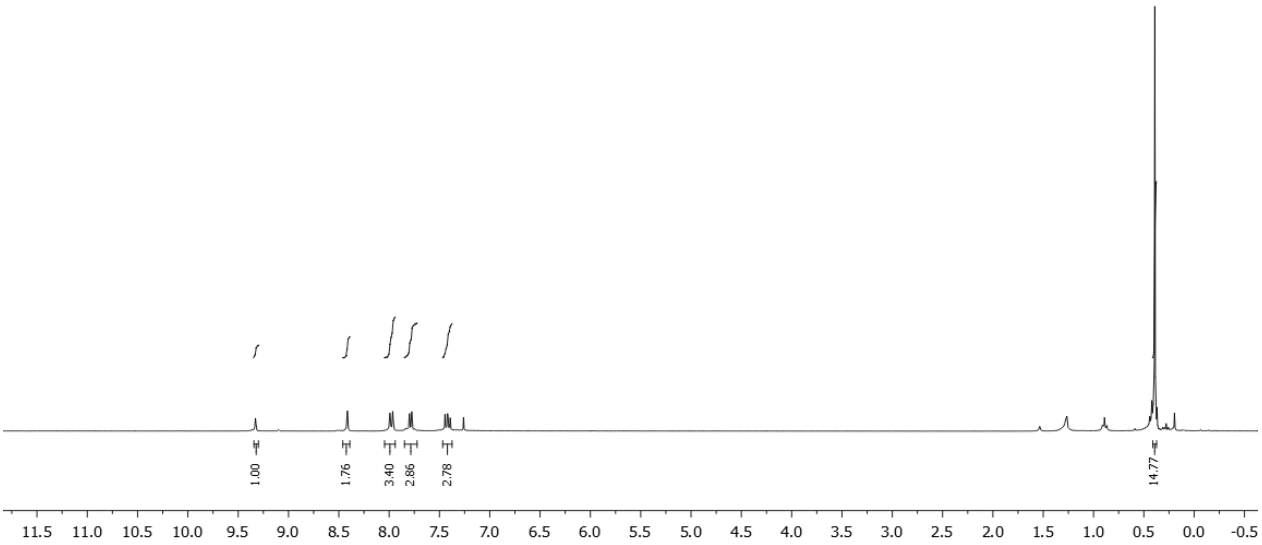

TMS
Br
128
1.00
0.95
3.06
1.89
1.08
5.73
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
133 132 131 130 129 128 127 126 125 124 123 122 121 120
180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

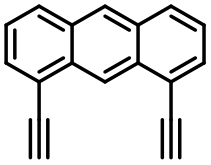

Br
96
1.00
1.09
3.47
2.26
1.06
1.01
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
133 132 131 130 129 128 127 126 125 124 123 122 121
0 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

1.2. Derivados del antraceno

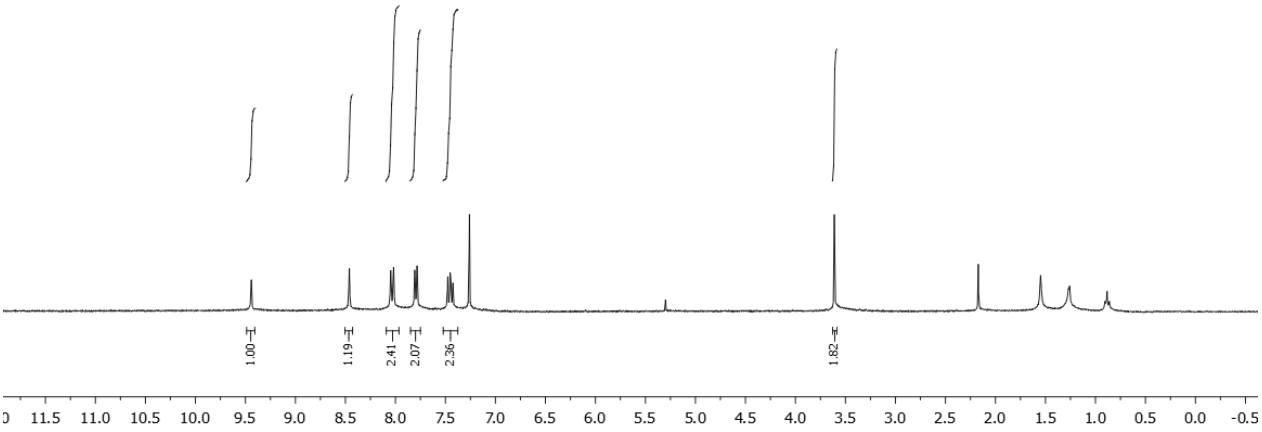


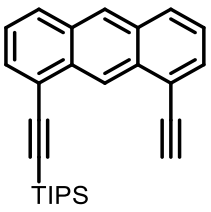
140



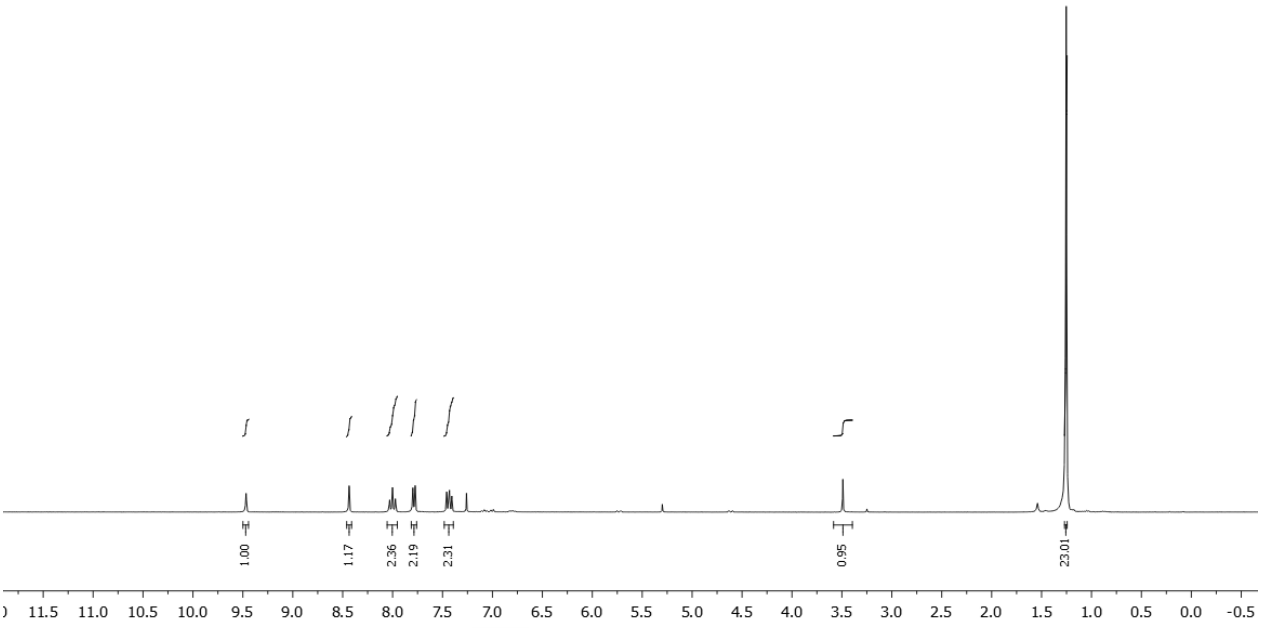


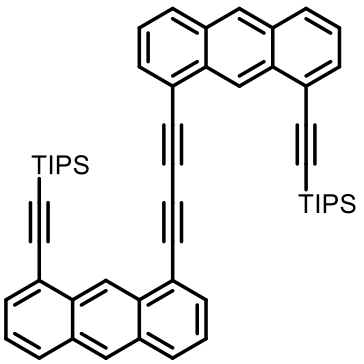
141


1.00
1.19
2.41
2.07
2.36
1.82
11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

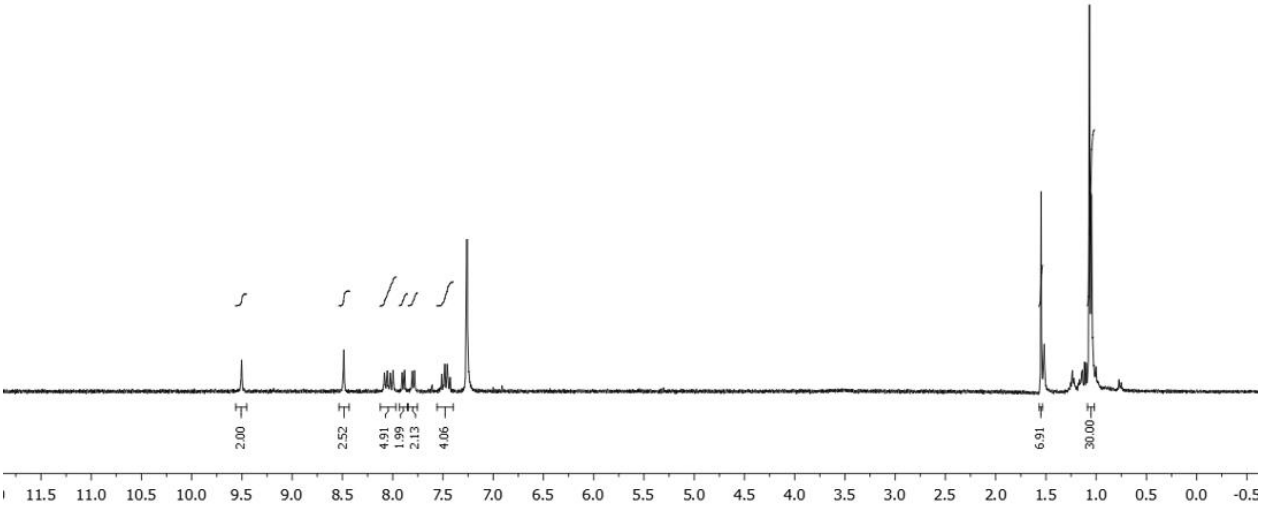

TIPS

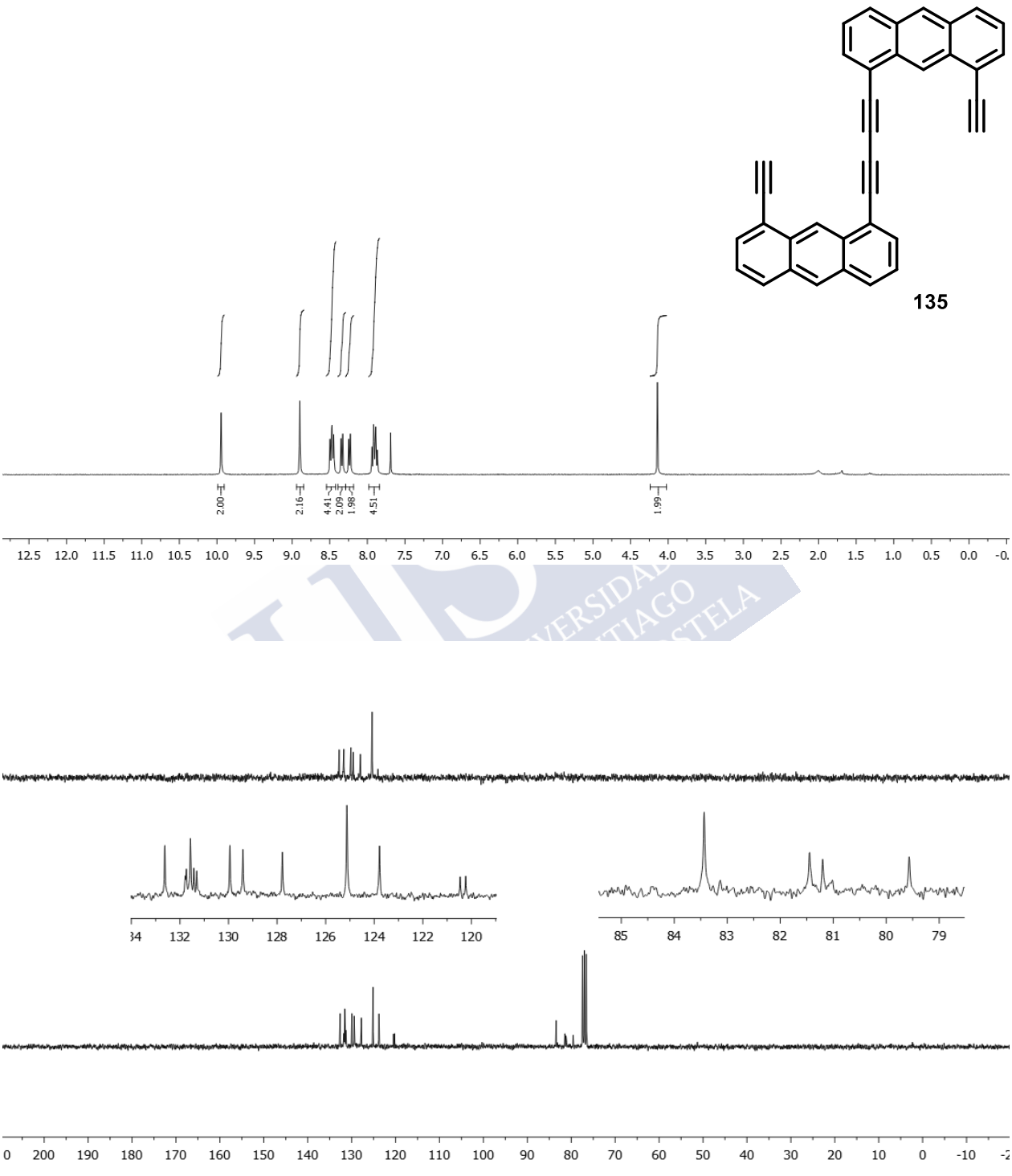
142

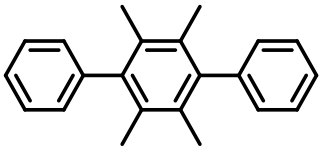

1.00
1.17
2.36
2.19
2.31
0.95
23.01
11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


TIPS
TIPS

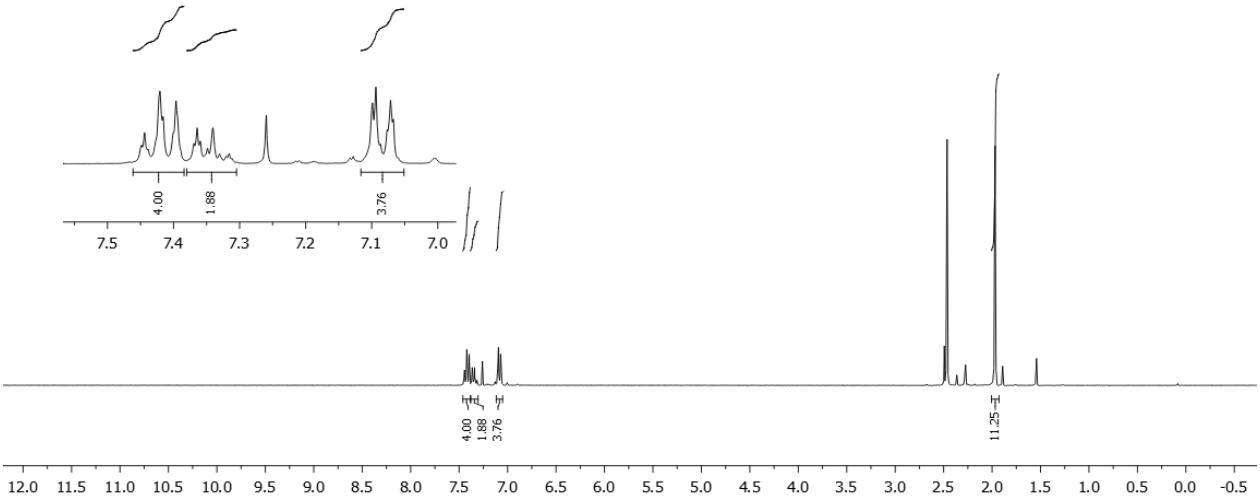
143

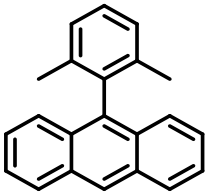

2.00
2.52
4.91
1.99
2.13
4.06
6.91
30.00
11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


135
2.00
2.16
4.41
2.09
1.98
4.51
1.99

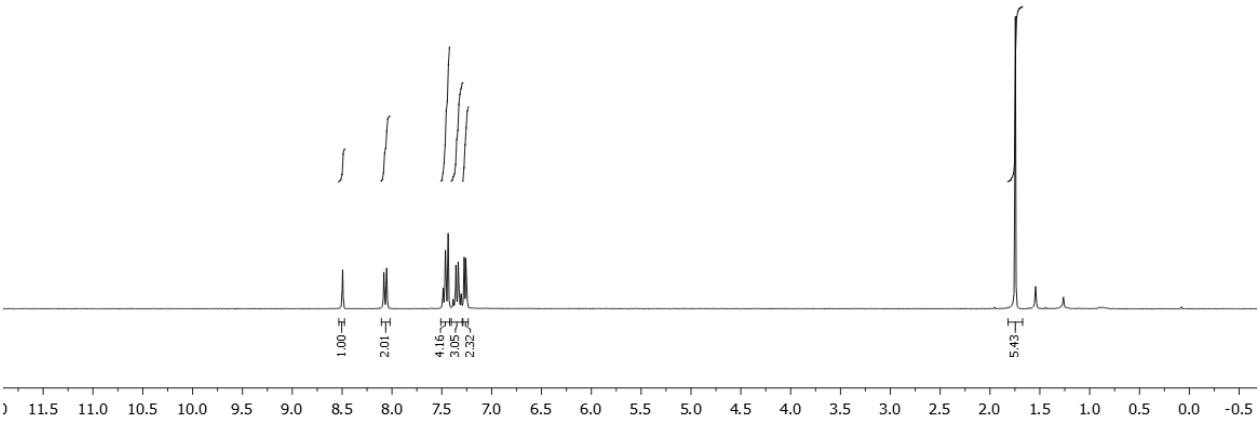


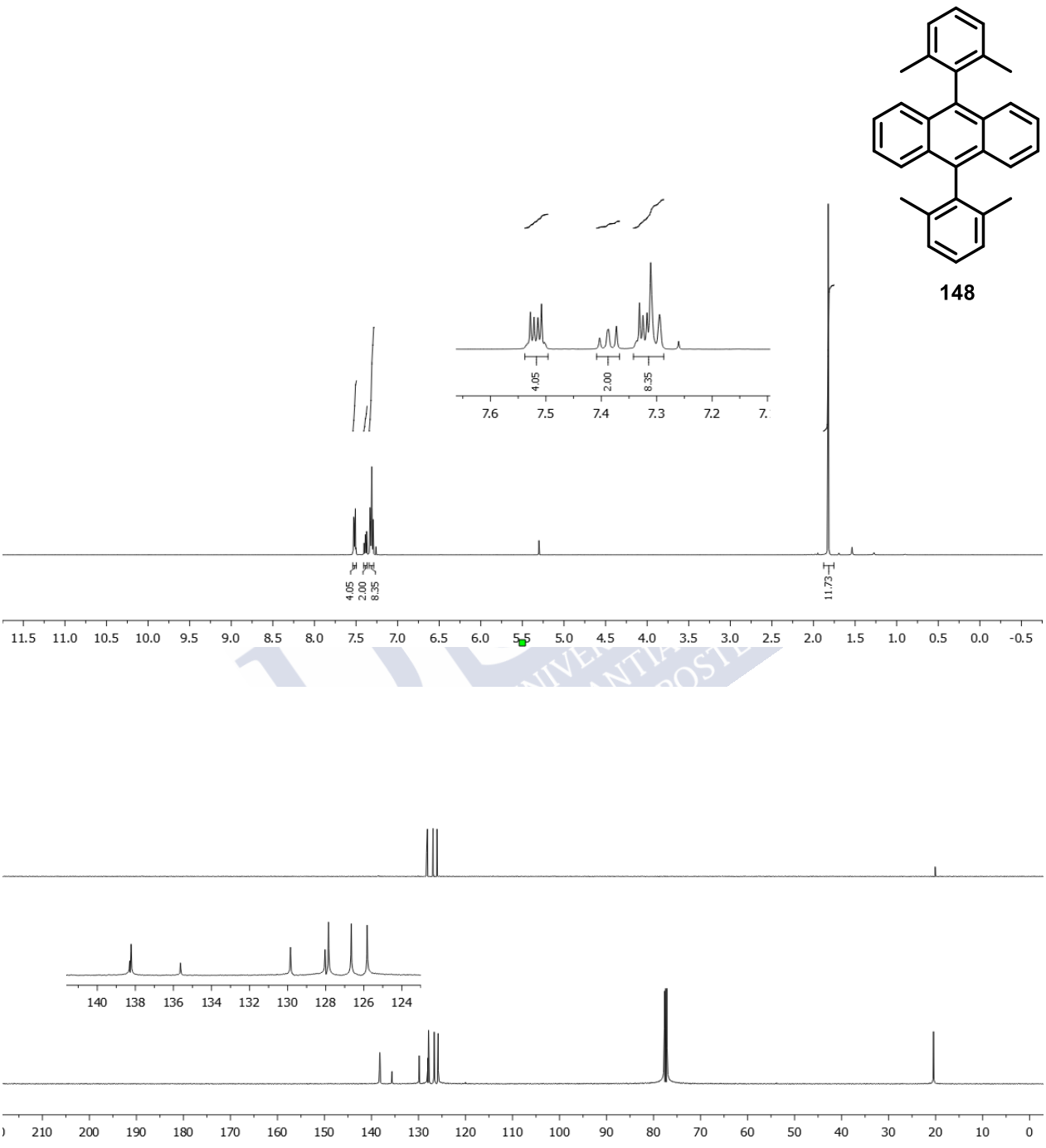
156

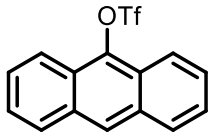

4.00
1.88
3.76
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
7.0
4.00
1.88
3.76
11.25
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5



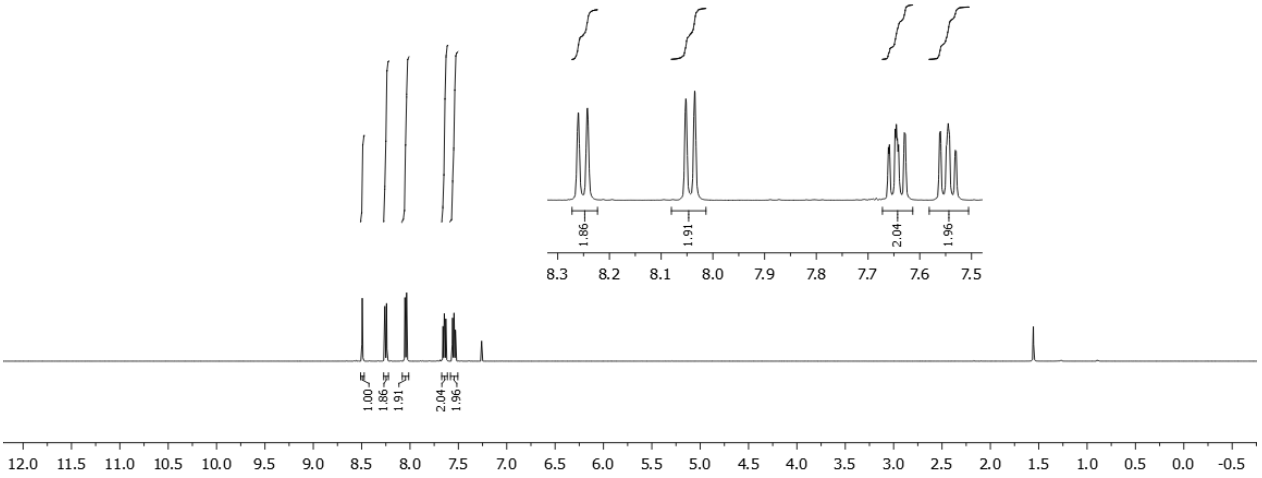
137

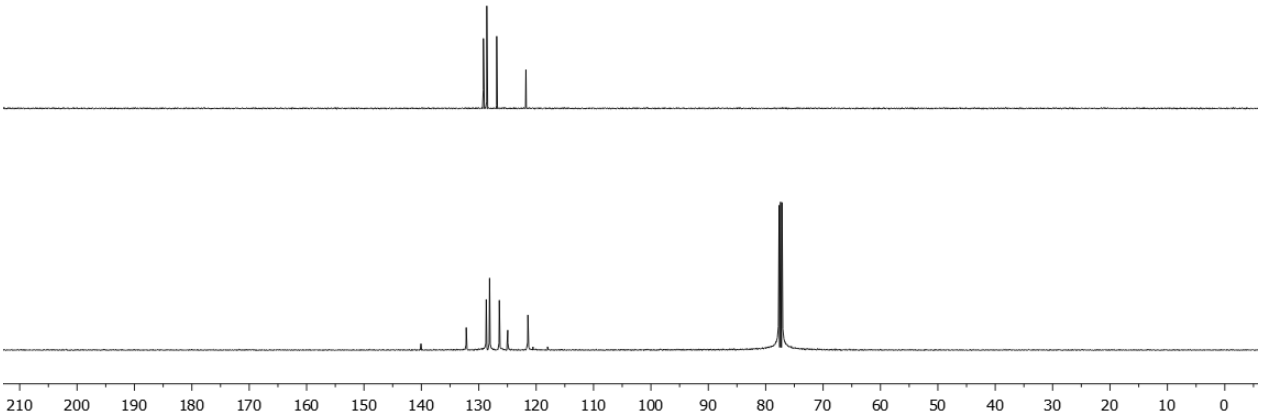

1.00
2.01
4.16
3.05
2.32
5.43
11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

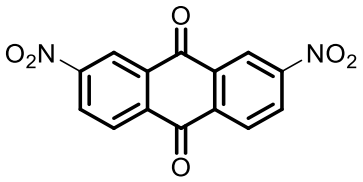

148
4.05
2.00
8.35
11.73
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.
11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
140 138 136 134 132 130 128 126 124
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0


OTf

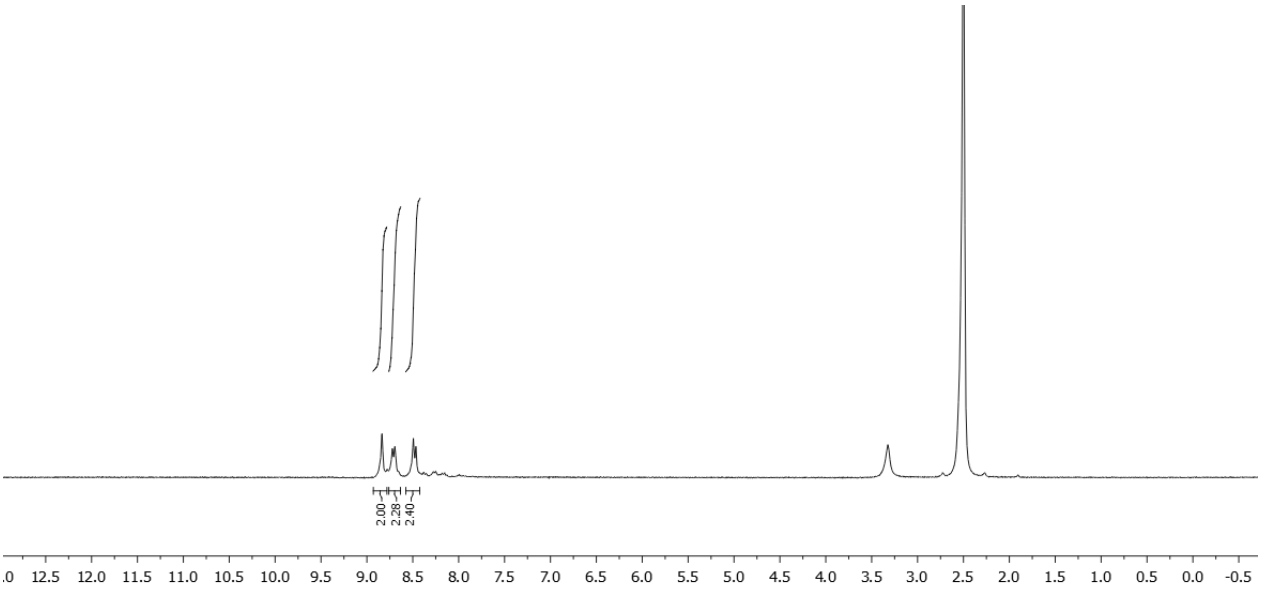
167

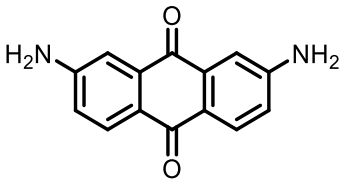

1.86
1.91
2.04
1.96
8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5
1.00
1.86
1.91
2.04
1.96
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0

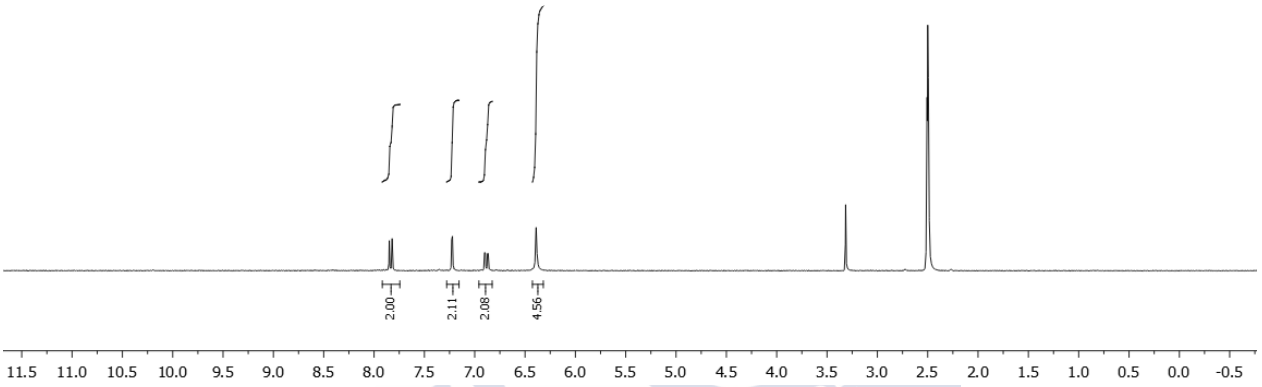

O
O_2N
NO_2
O

171

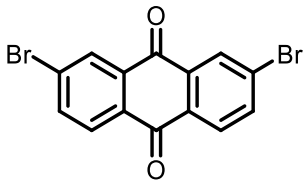

2.00
2.28
2.40
.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5



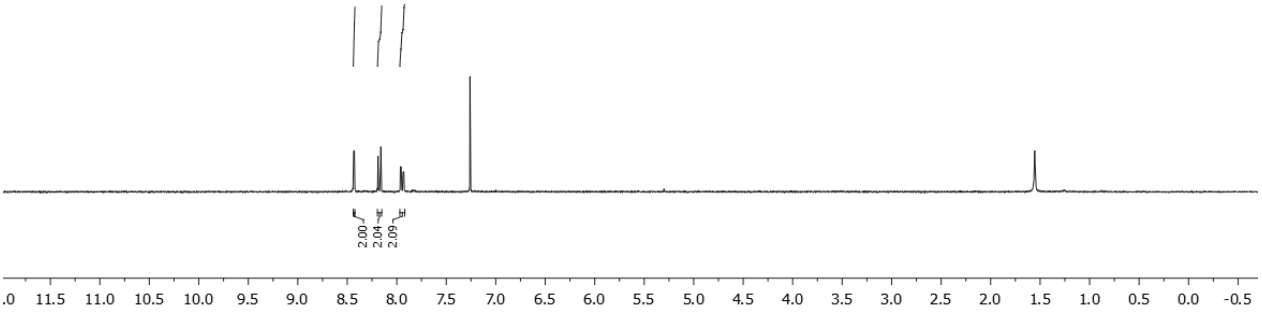
172



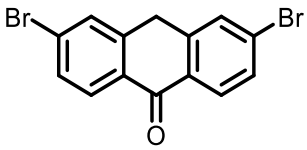
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



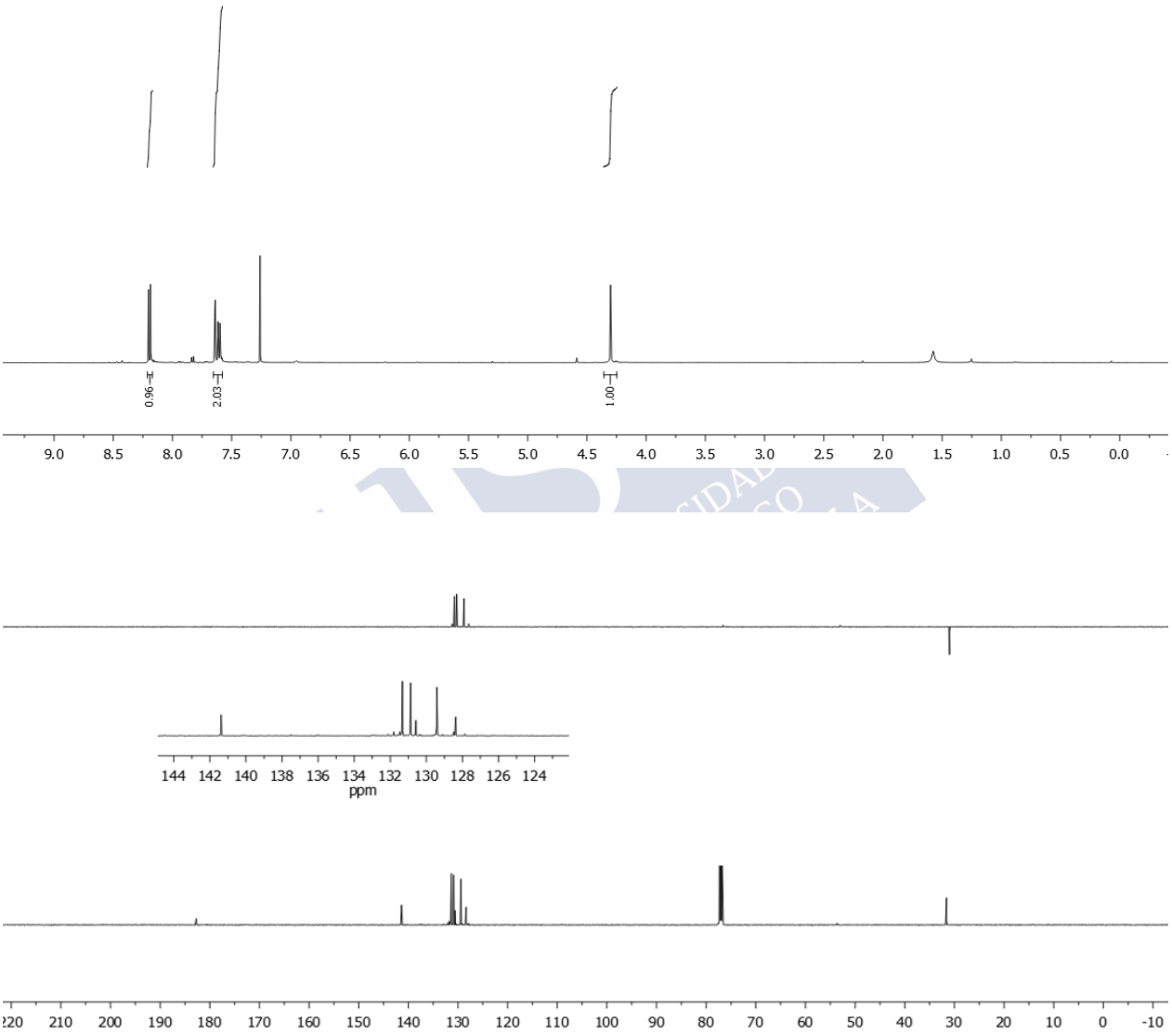
173

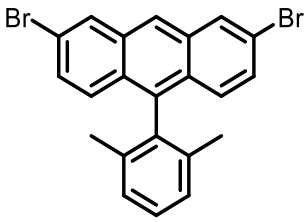


USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

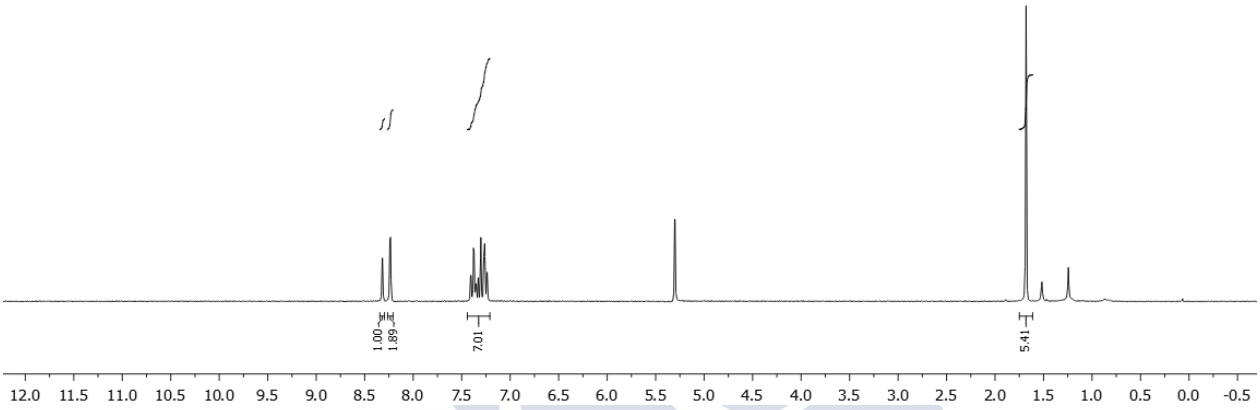

Br
Br
O

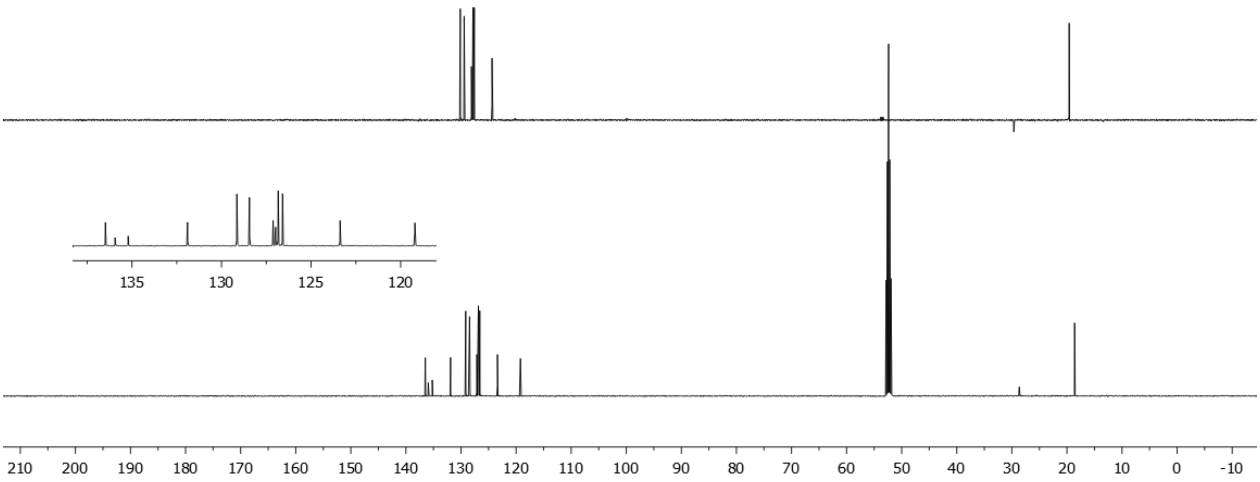
174


0.96
2.03
1.00
9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0
144 142 140 138 136 134 132 130 128 126 124
ppm
220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

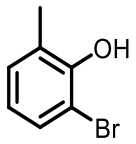

Br
Br

152

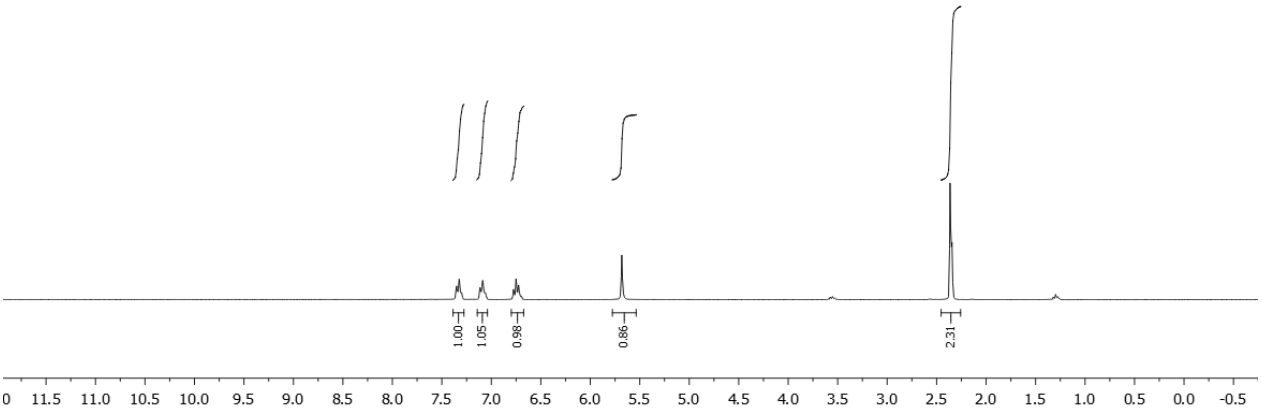

1.00
1.89
7.01
5.41
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

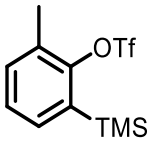

135 130 125 120
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

1.3. Derivados del trifenileno

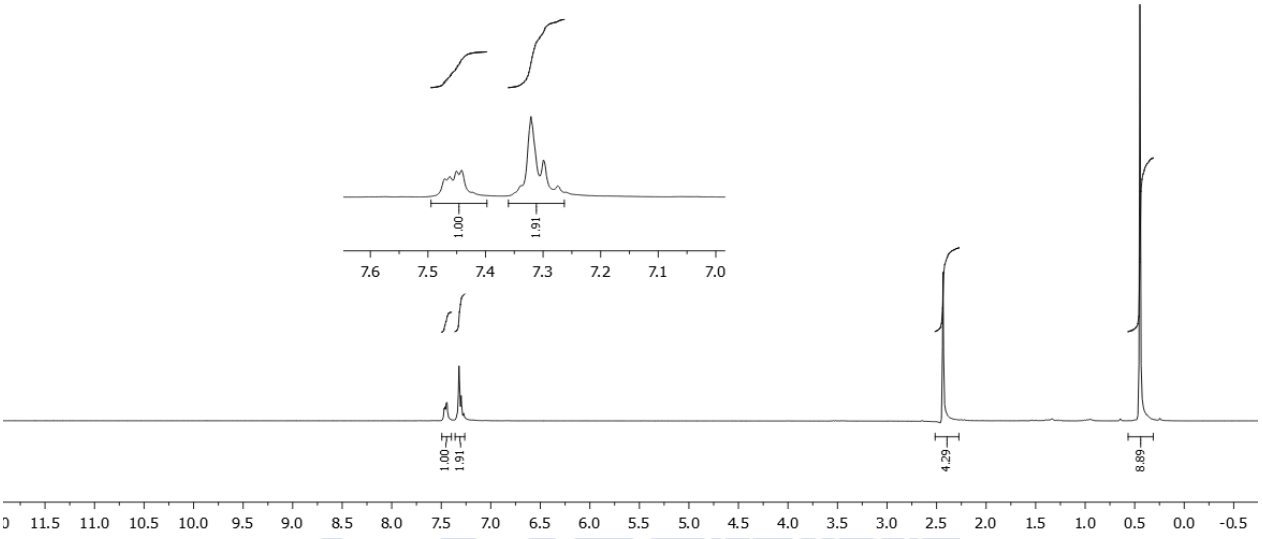


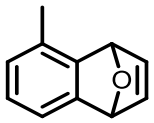
181



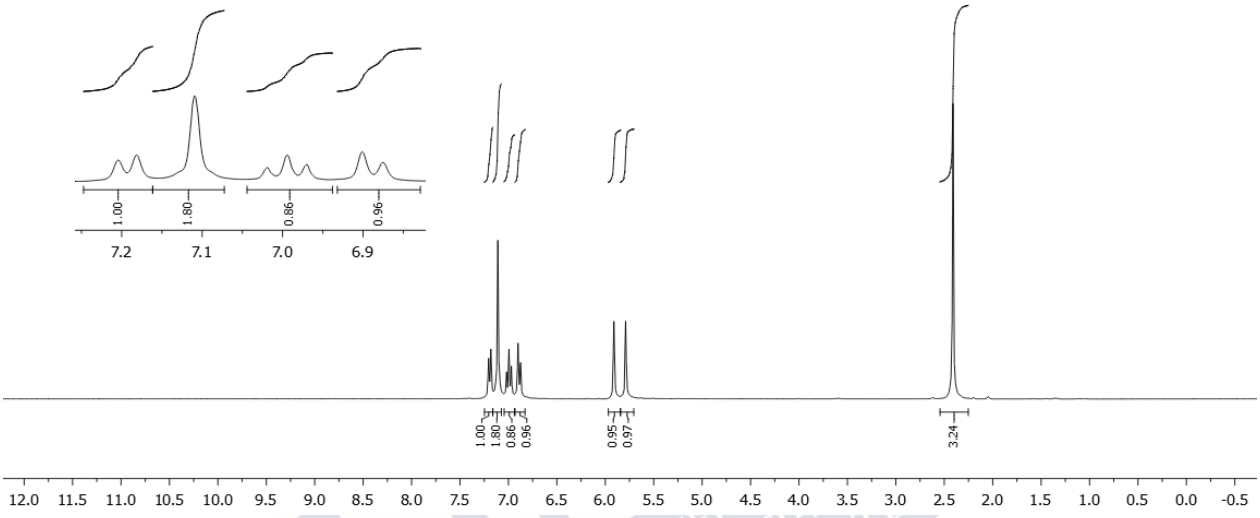

OTf
TMS

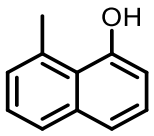
182


1.00
1.91
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
7.0
1.00
1.91
4.29
8.89
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5

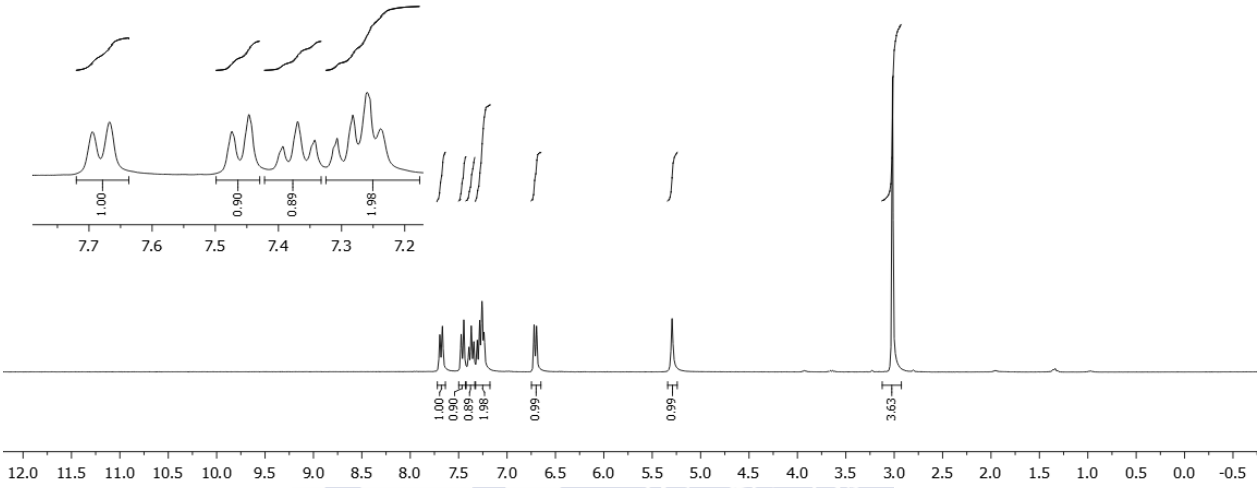


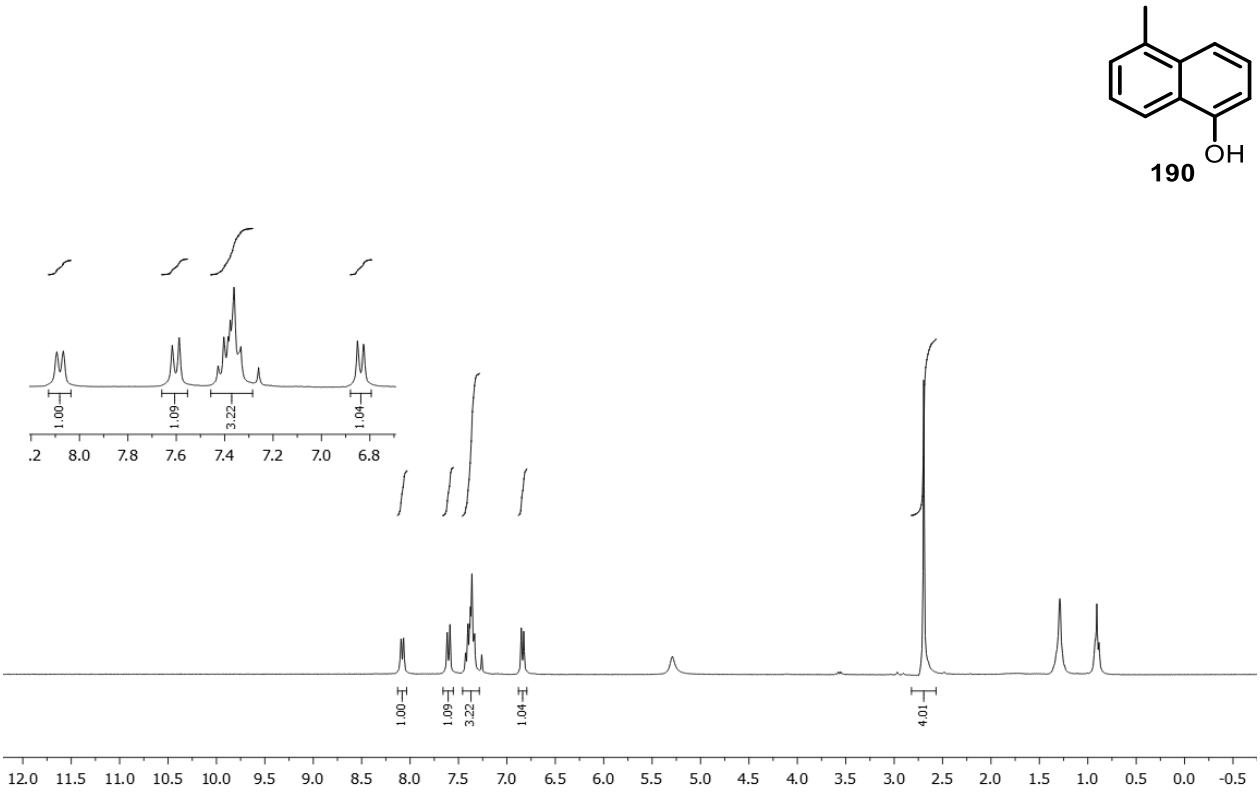
188


1.00
1.80
0.86
0.96
7.2
7.1
7.0
6.9
1.00
1.80
0.86
0.96
0.95
0.97
3.24
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

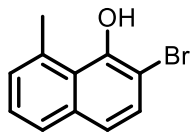

OH

183

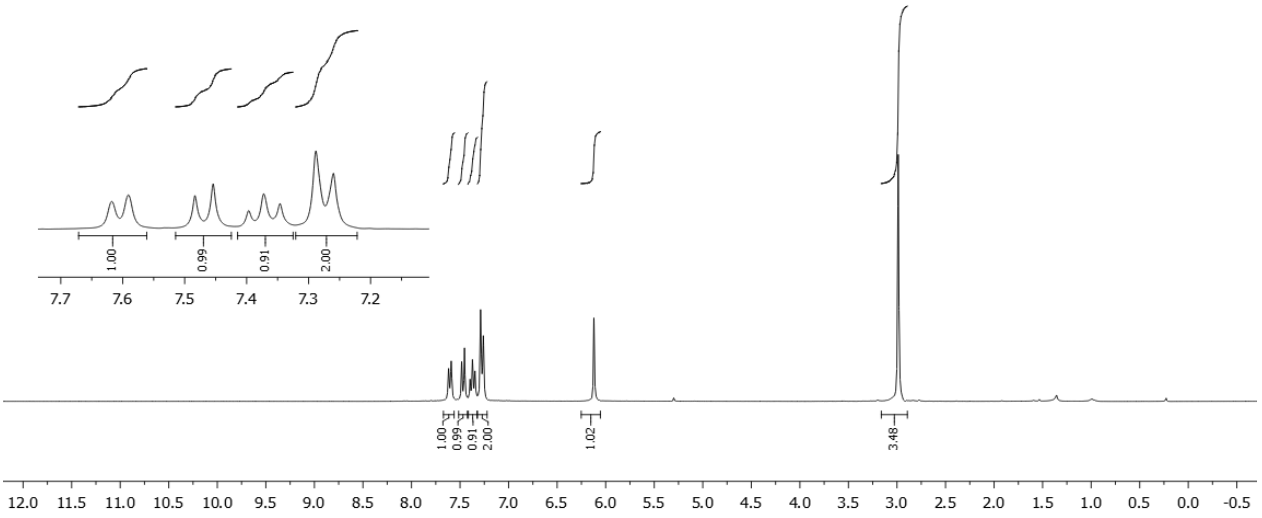

1.00
0.90
0.89
1.98
7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
1.00
0.90
0.89
1.98
0.99
0.99
3.63
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5

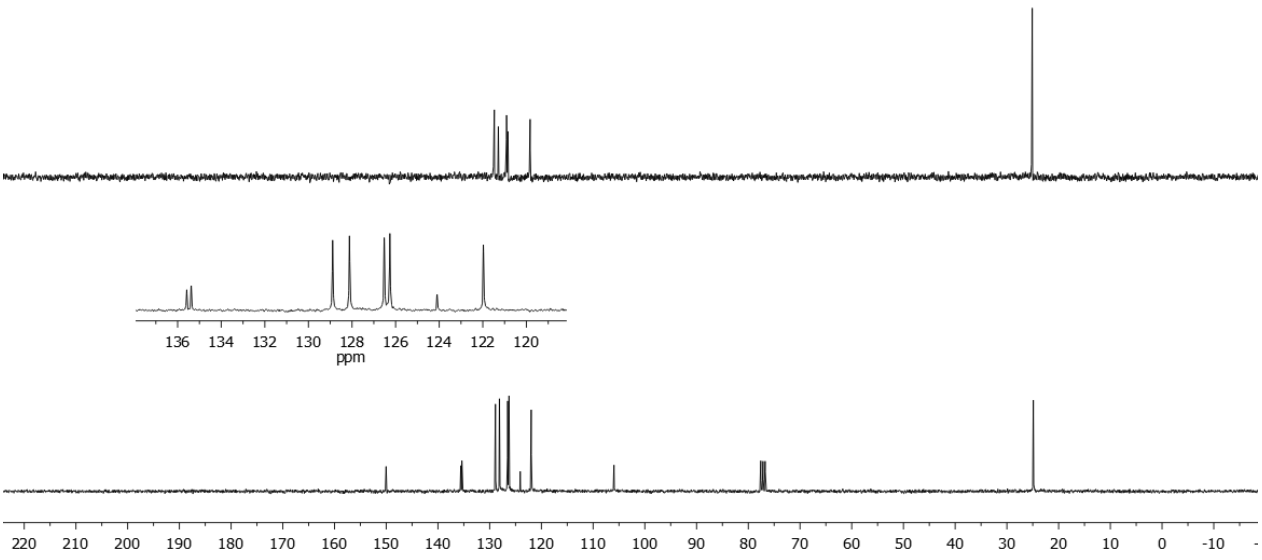


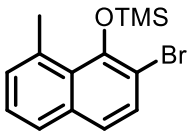
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA


OH
Br

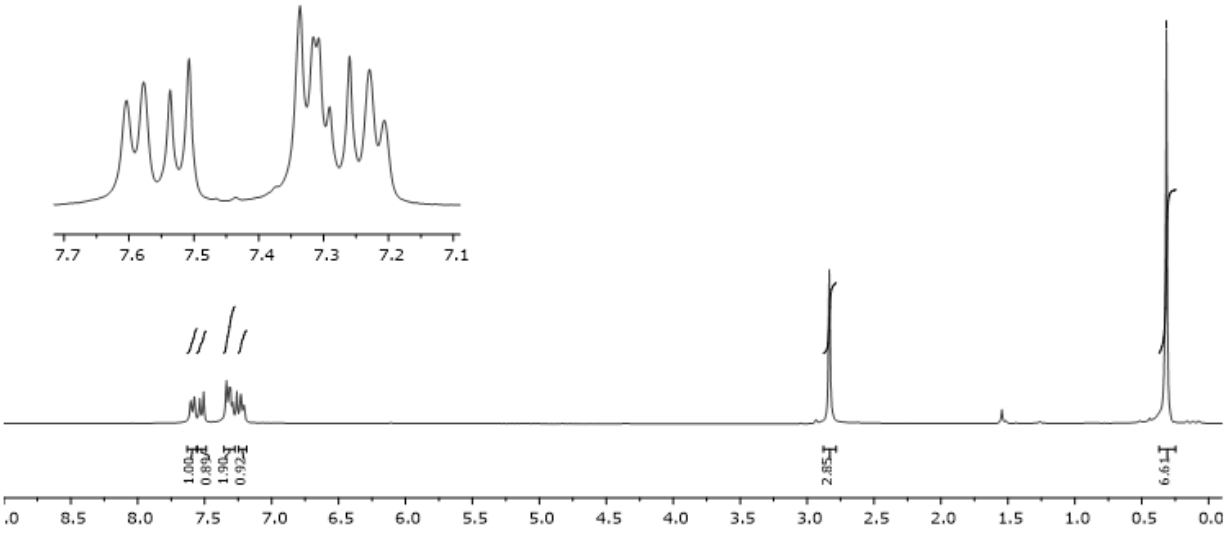
184

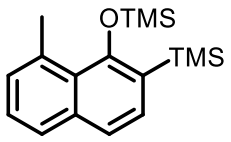

1.00
0.99
0.91
2.00
7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
1.00
0.99
0.91
2.00
1.02
3.48
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5


136
134
132
130
128
126
124
122
120
ppm
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

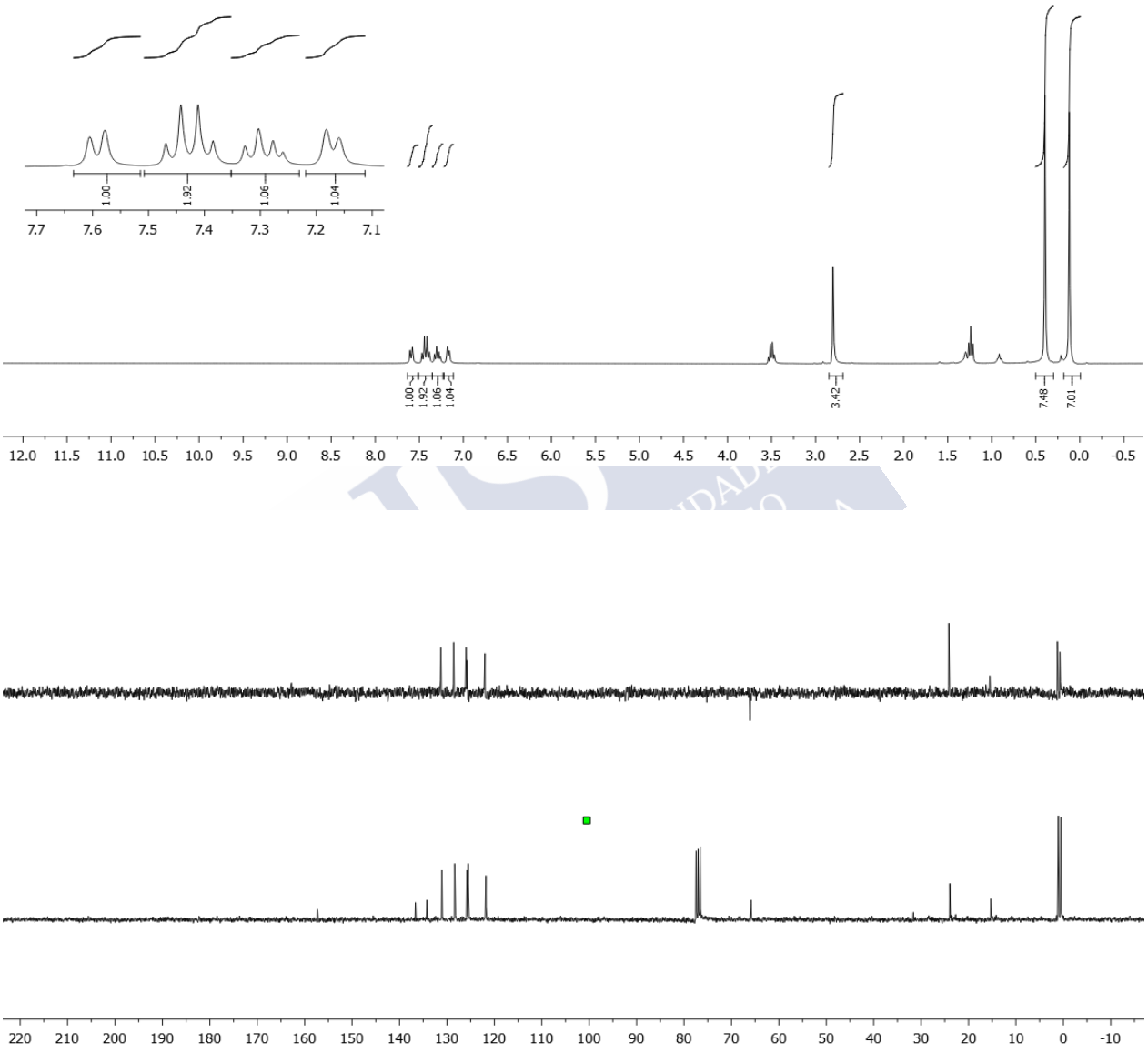

OTMS
Br

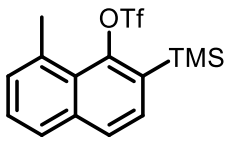
191


7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
1.00
0.89
1.90
0.92
2.85
6.61
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0

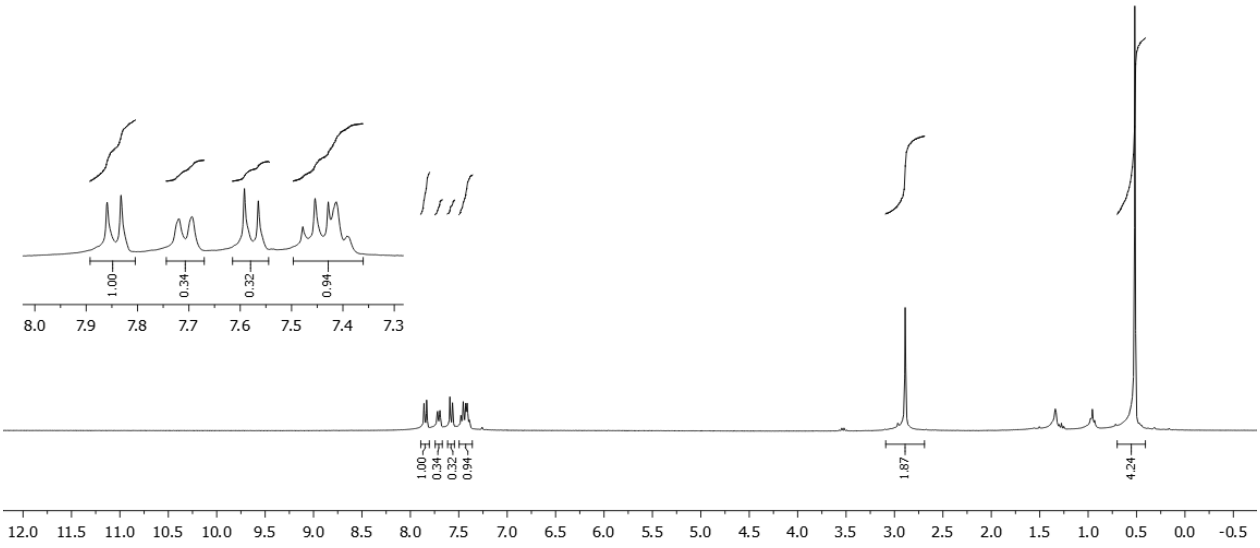

OTMS
TMS

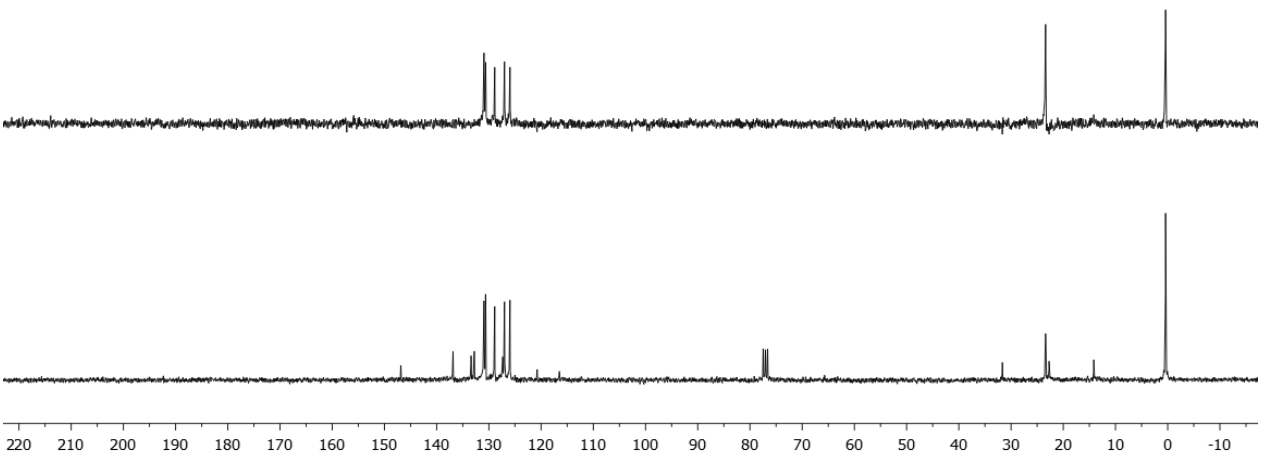
192

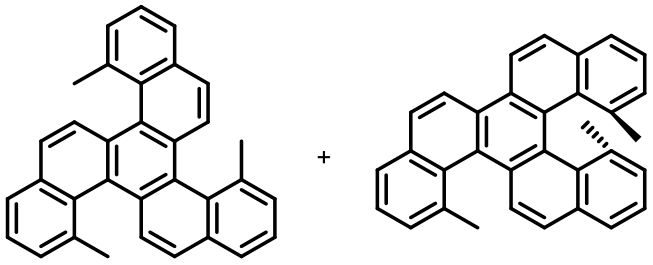

1.00
1.92
1.06
1.04
7.7
7.6
7.5
7.4
7.3
7.2
7.1
3.42
7.48
7.01
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
220
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10


OTf
TMS

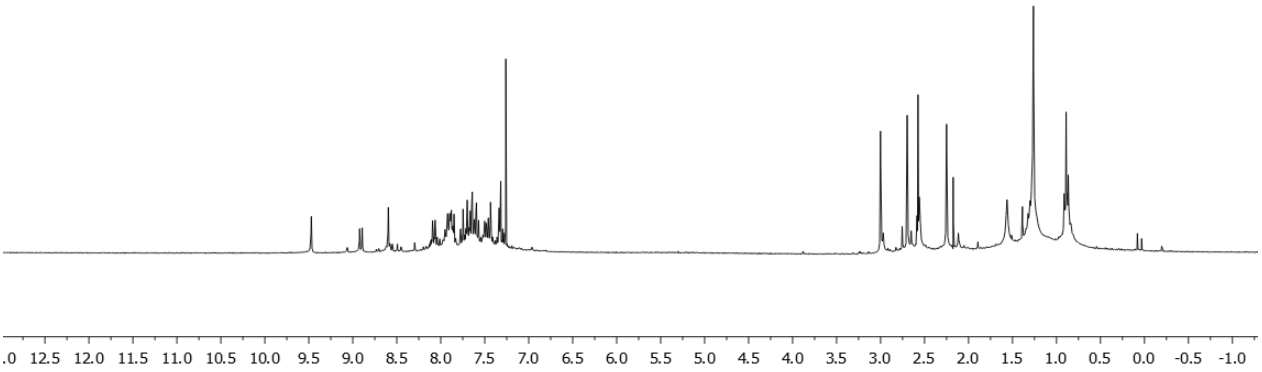
185

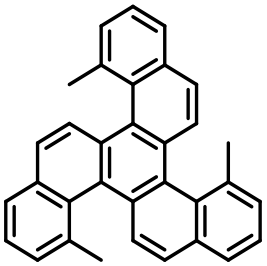

1.00
0.34
0.32
0.94
8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3
1.87
4.24
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

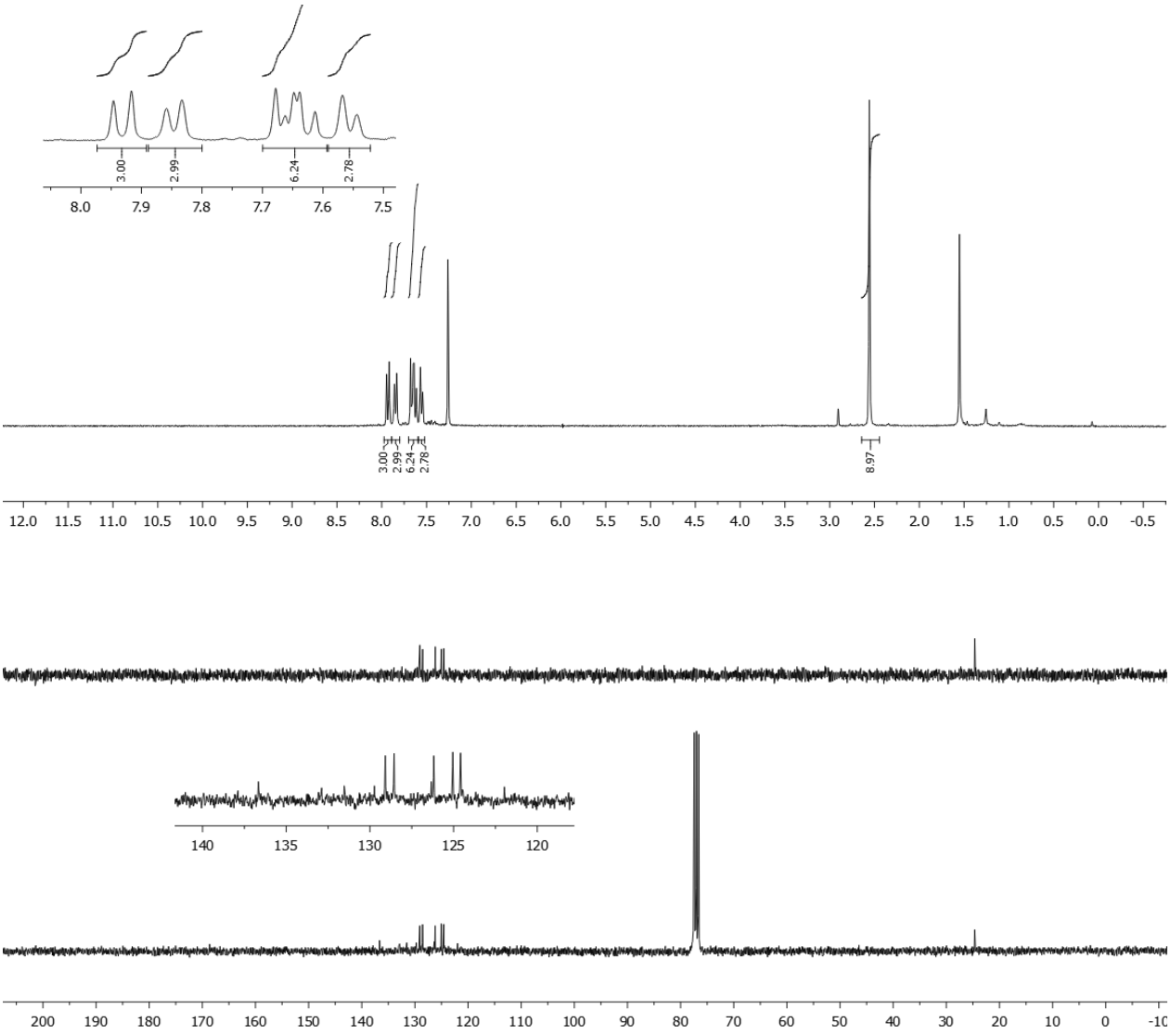


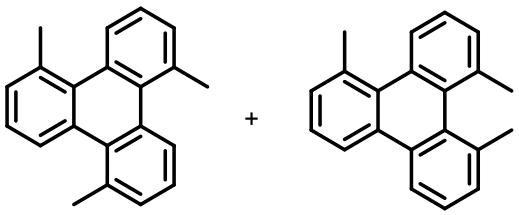
175 + **193**


.0 12.5 12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5 -1.0

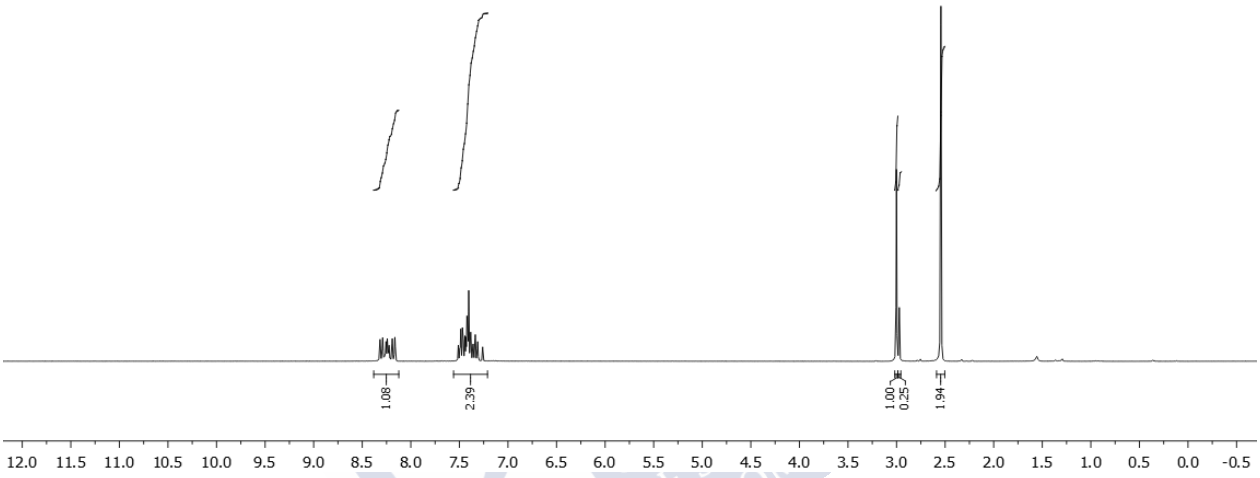


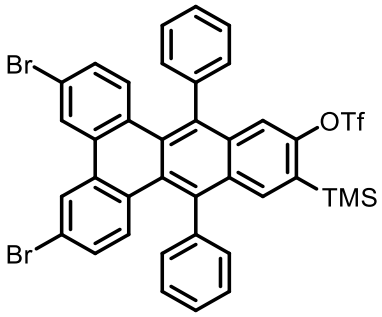
175


3.00
2.99
6.24
2.78
8.97
8.0
7.9
7.8
7.7
7.6
7.5
12.0
11.5
11.0
10.5
10.0
9.5
9.0
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
140
135
130
125
120
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0

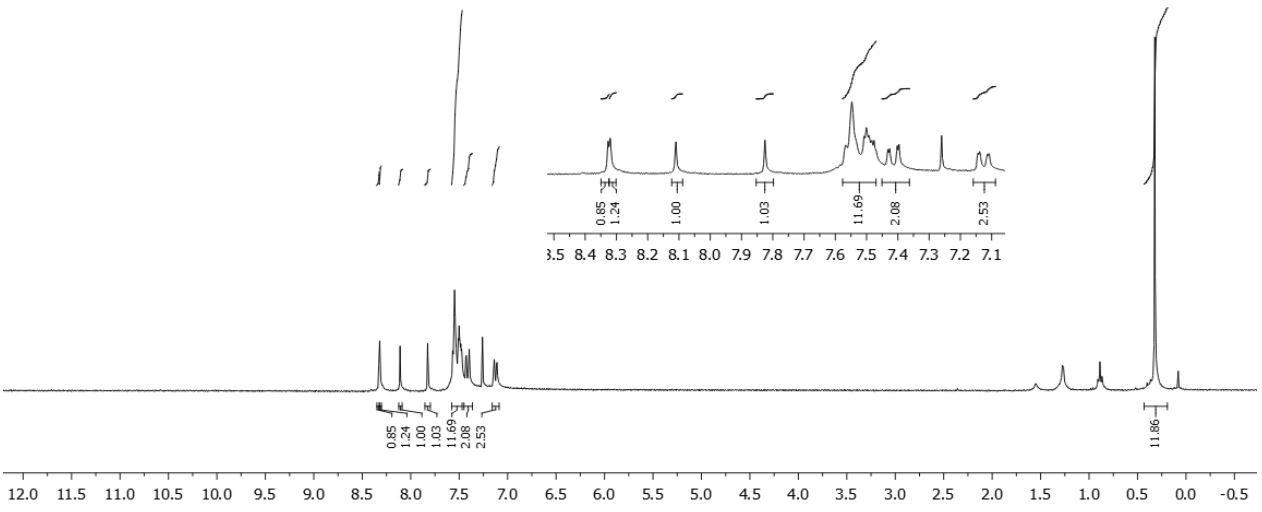


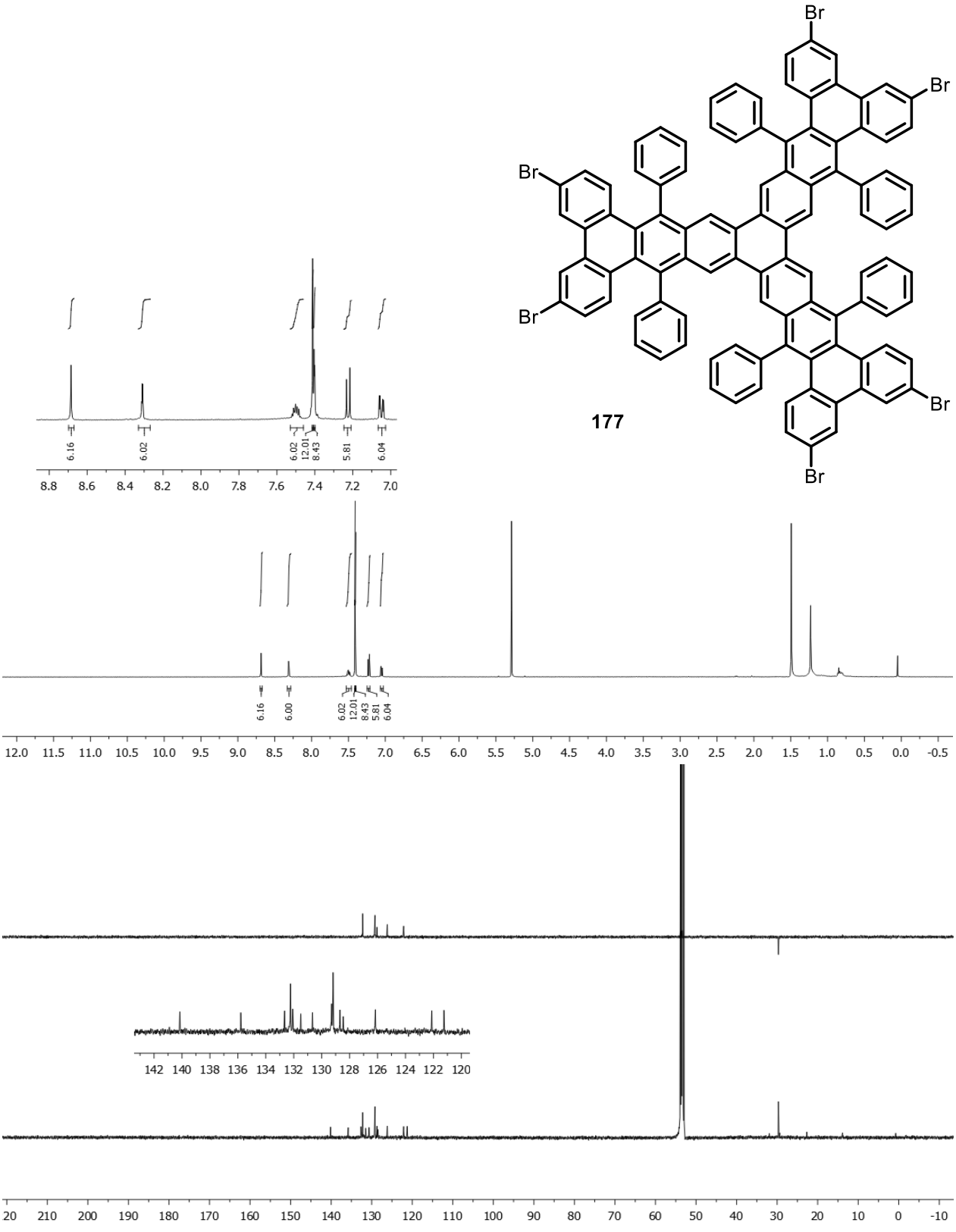
200 **201**

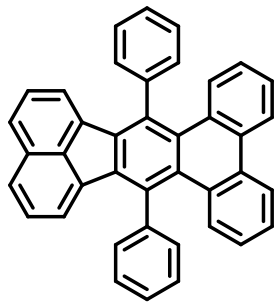

1.08
2.39
1.00
0.25
1.94
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5


Br
OTf
TMS
Br

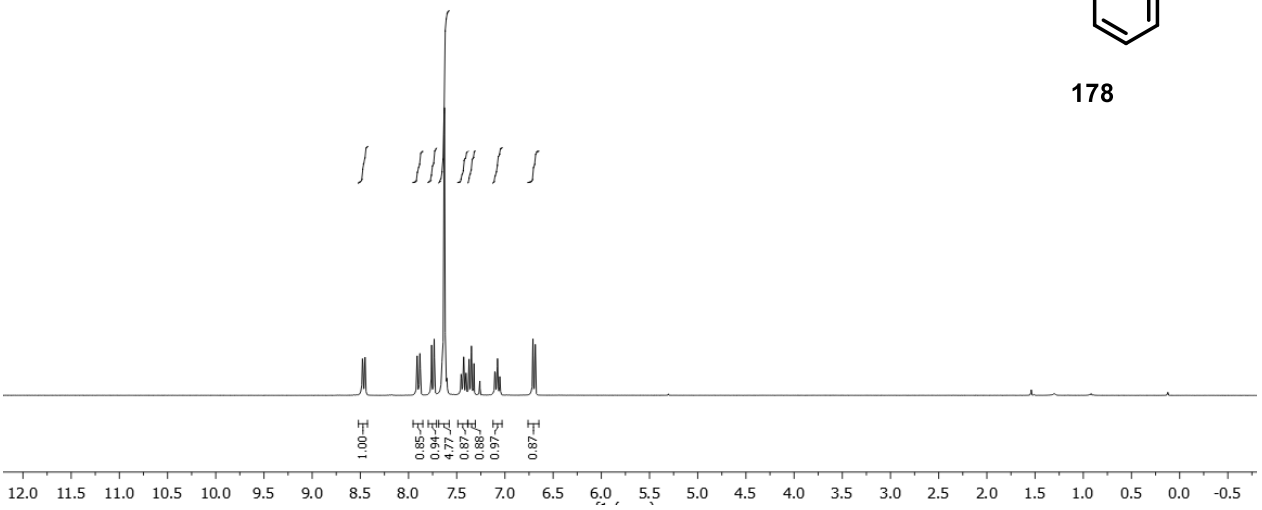
213

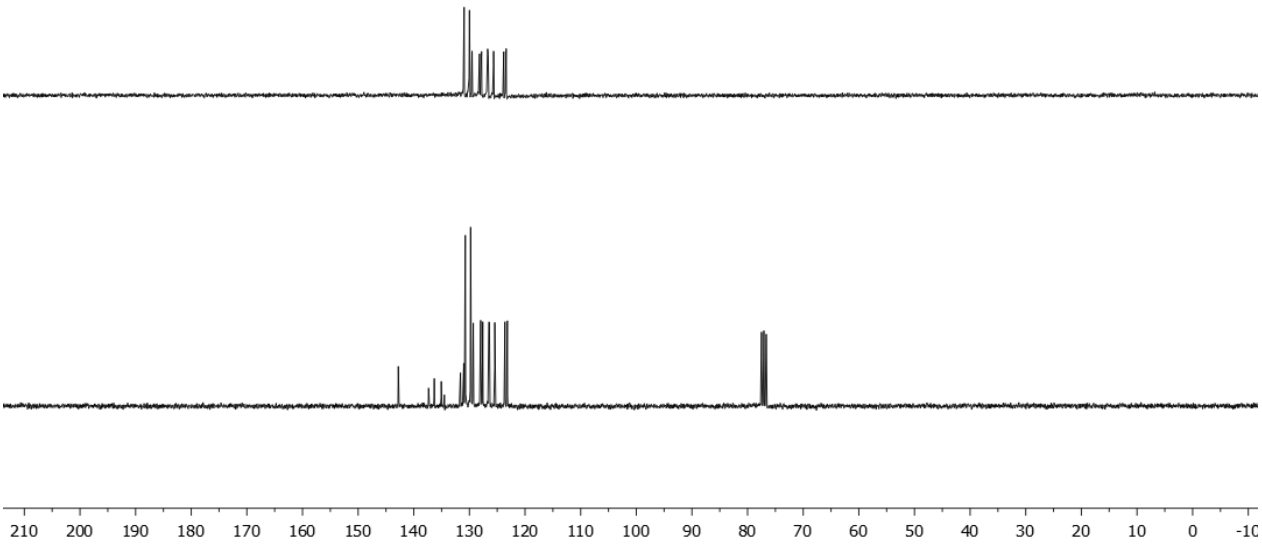

0.85
1.24
1.00
1.03
11.69
2.08
2.53
11.86
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5
8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1


Br
Br
Br
Br
Br
177
6.16
6.02
6.02
12.01
8.43
5.81
6.04
6.16
6.00
6.02
12.01
8.43
5.81
6.04

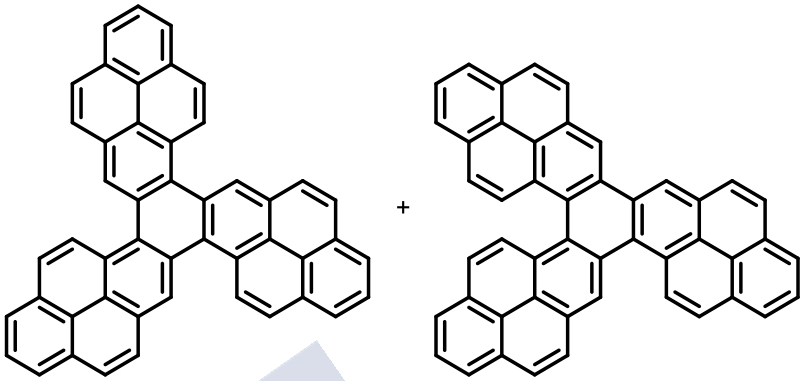


178

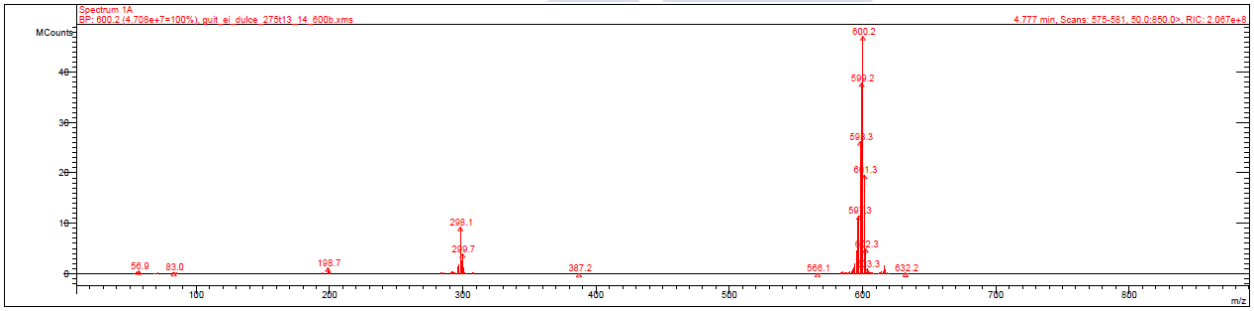

1.00
0.85
0.94
4.77
0.87
0.88
0.97
0.87
12.0 11.5 11.0 10.5 10.0 9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 -0.5

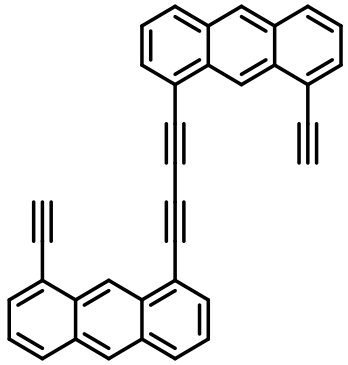

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

2. Espectros de Masas

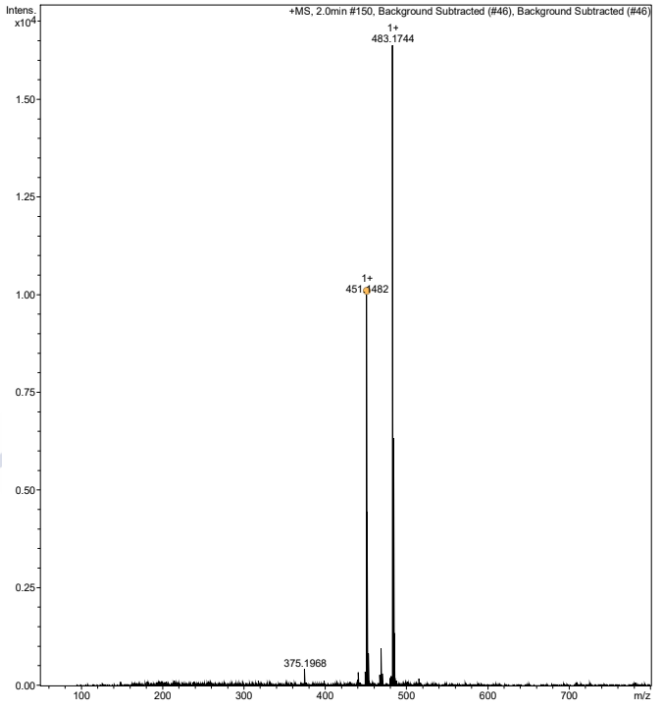


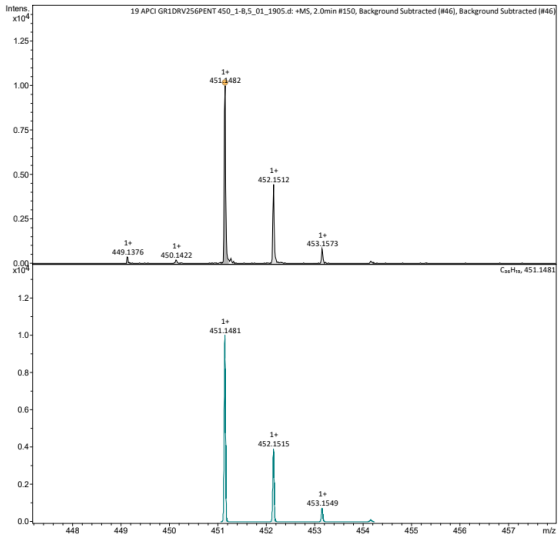
121 122

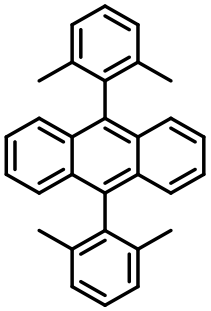




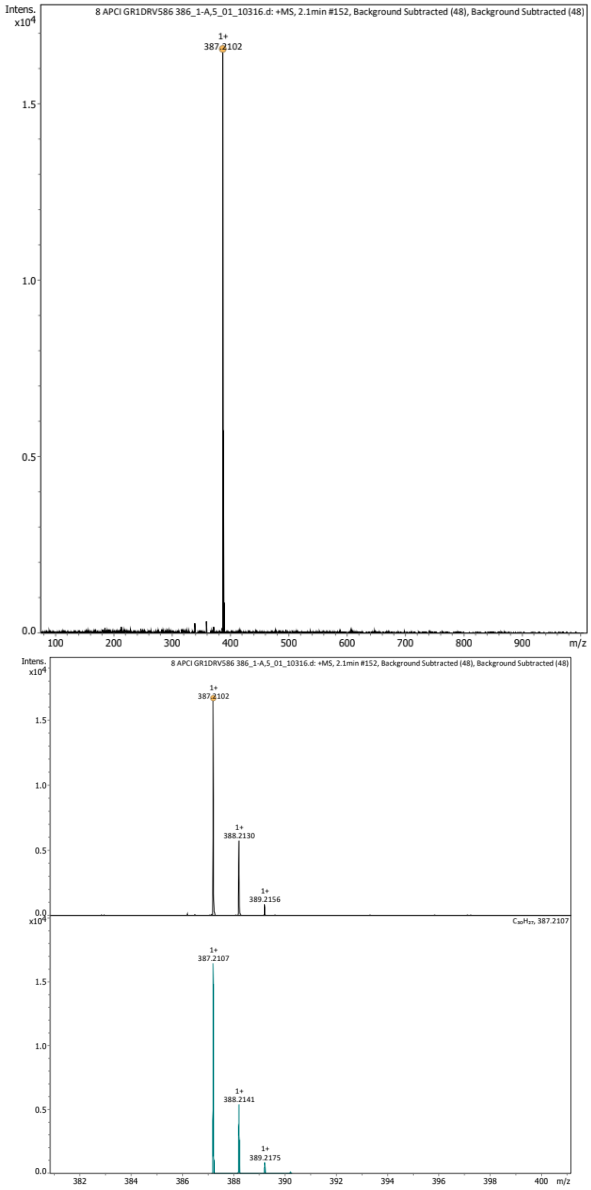
135

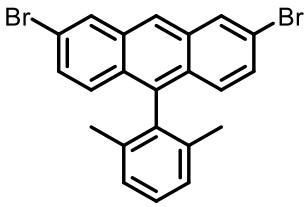

Intens.
x10^4
+MS, 2.0min #150, Background Subtracted (#46), Background Subtracted (#46)
1+
483.1744
1+
451.1482
375.1968
m/z


19 APCI GR1DRV256PENT 450_1-B,5_01_1905.d: +MS, 2.0min #150, Background Subtracted (#46), Background Subtracted (#46)
1+
451.1482
1+
452.1512
1+
449.1376
1+
450.1422
1+
453.1573
C38H18, 451.1481
1+
451.1481
1+
452.1515
1+
453.1549
m/z

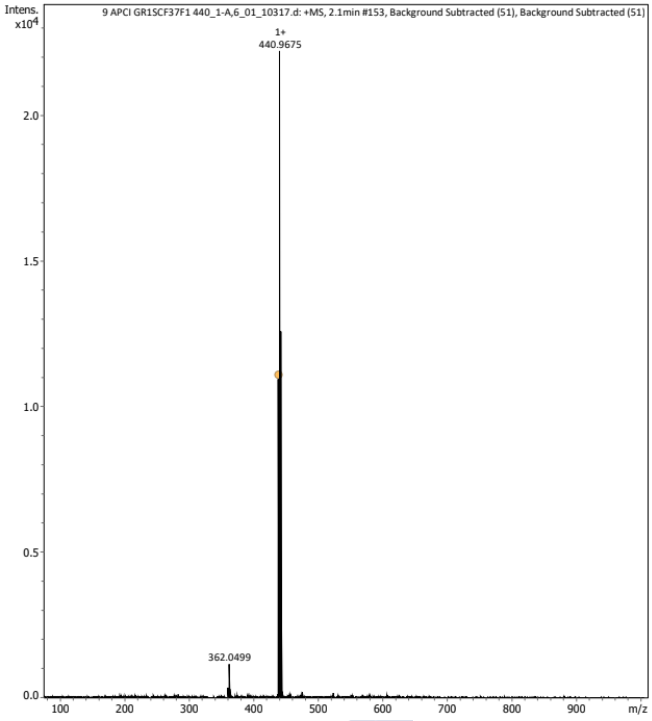


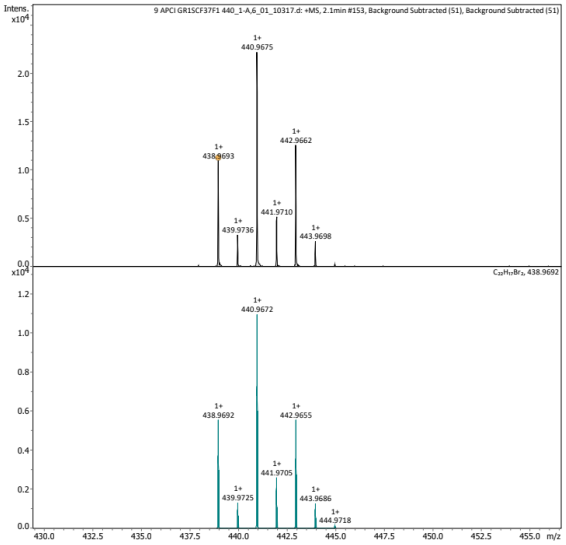
148

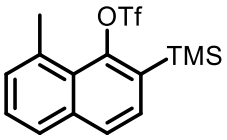

8 APCI GR1DRVS86 386_1-A,5_01_10316.d: +MS, 2.1min #152, Background Subtracted (48), Background Subtracted (48)
Intens.
x10^4
1+
387.2102
m/z
8 APCI GR1DRVS86 386_1-A,5_01_10316.d: +MS, 2.1min #152, Background Subtracted (48), Background Subtracted (48)
1+
387.2102
1+
388.2130
1+
389.2156
C30H27, 387.2107
1+
387.2107
1+
388.2141
1+
389.2175


Br
Br

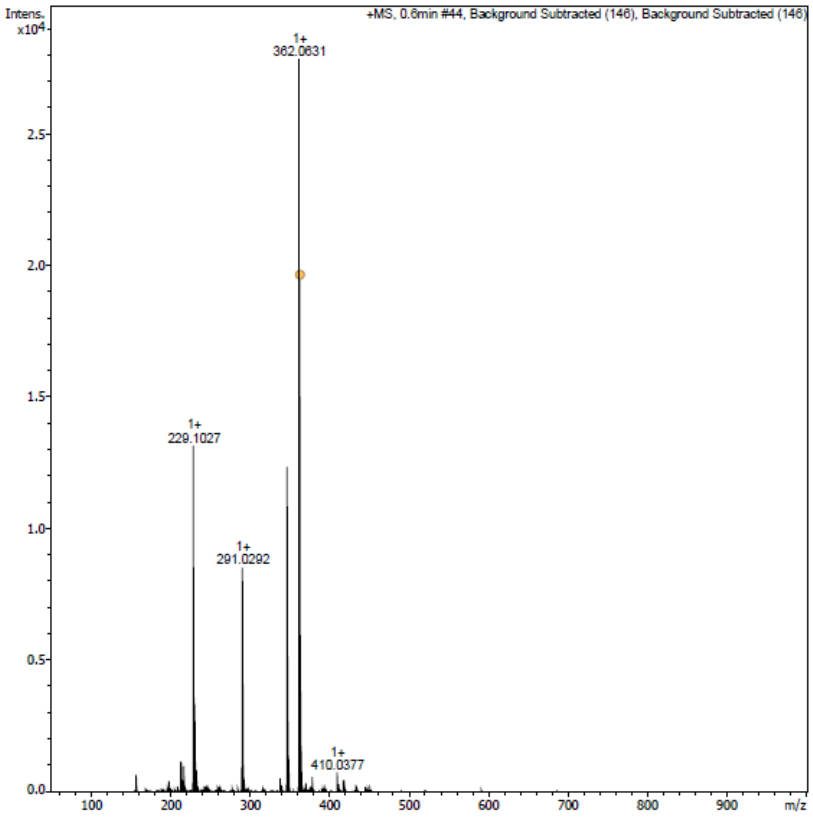
152

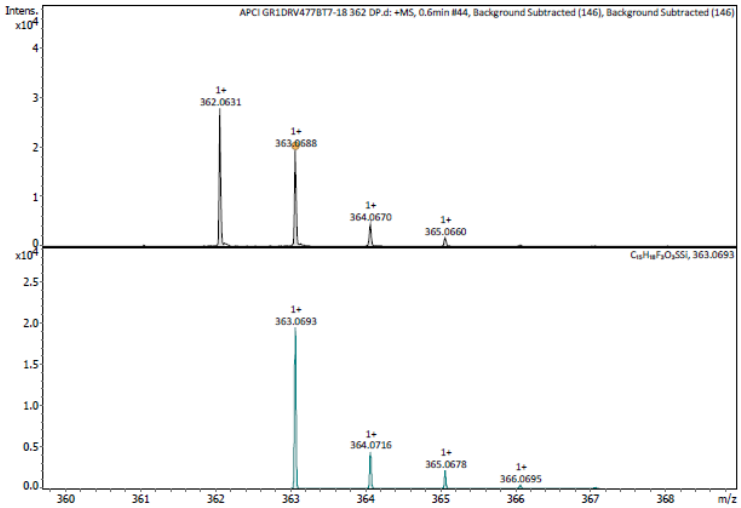

Intens.
x10^4
9 APCI GR1SCF37F1 440_1-A,6_01_10317.d: +MS, 2.1min #153, Background Subtracted (51), Background Subtracted (51)
1+
440.9675
362.0499
m/z

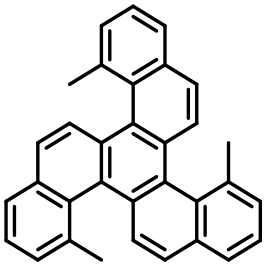

Intens.
x10^4
9 APCI GR1SCF37F1 440_1-A,6_01_10317.d: +MS, 2.1min #153, Background Subtracted (51), Background Subtracted (51)
1+
440.9675
1+
442.9662
1+
438.9693
1+
441.9710
1+
439.9736
1+
443.9698
C20H10Br2, 438.9692
1+
440.9672
1+
438.9692
1+
442.9655
1+
441.9705
1+
439.9725
1+
443.9686
1+
444.9718
m/z


OTf
TMS

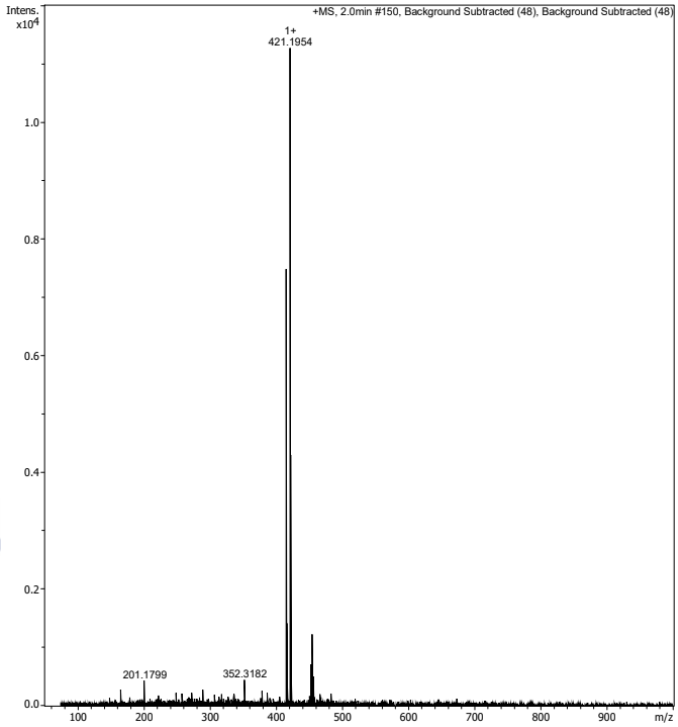
185

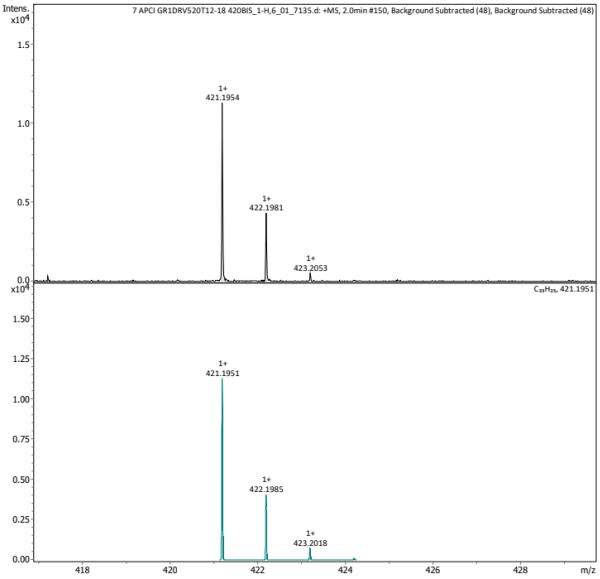

Intens.
x10^4
+MS, 0.6min #44, Background Subtracted (146), Background Subtracted (146)
1+
362.0631
1+
229.1027
1+
291.0292
1+
410.0377
m/z

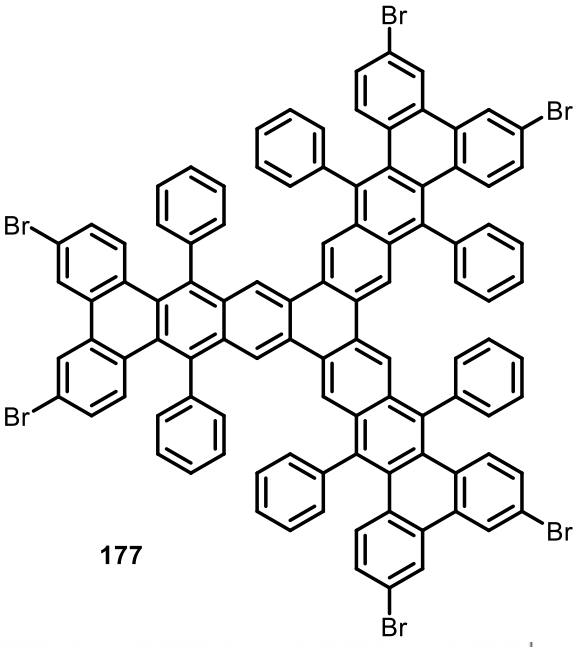

Intens.
x10^4
APCI GR1DRV477BT7-18 362 DP.d: +MS, 0.6min #44, Background Subtracted (146), Background Subtracted (146)
1+
362.0631
1+
363.0688
1+
364.0670
1+
365.0660
C18H18F3O3SSi, 363.0693
1+
363.0693
1+
364.0716
1+
365.0678
1+
366.0695
m/z



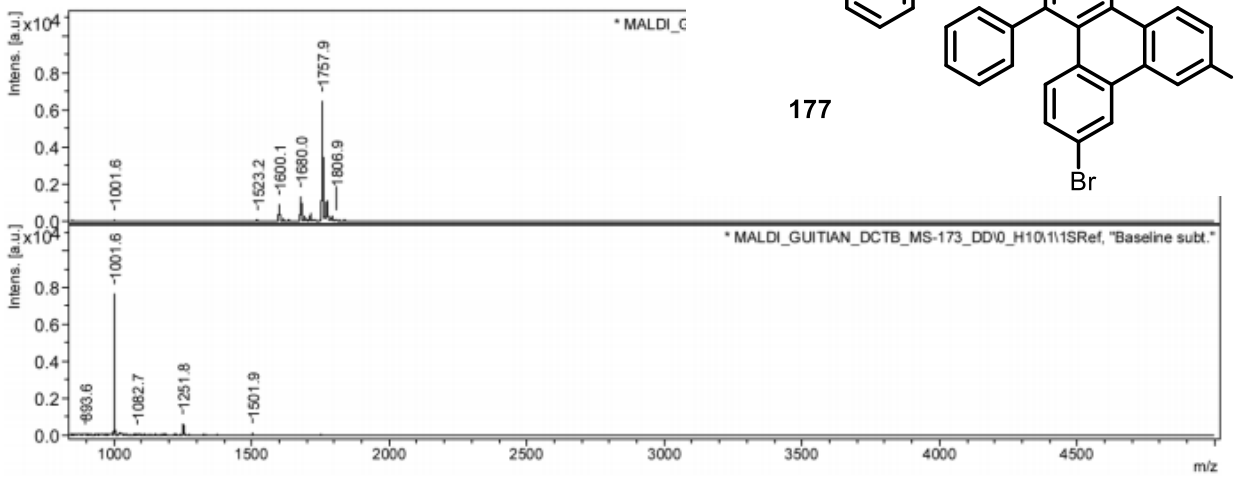
175

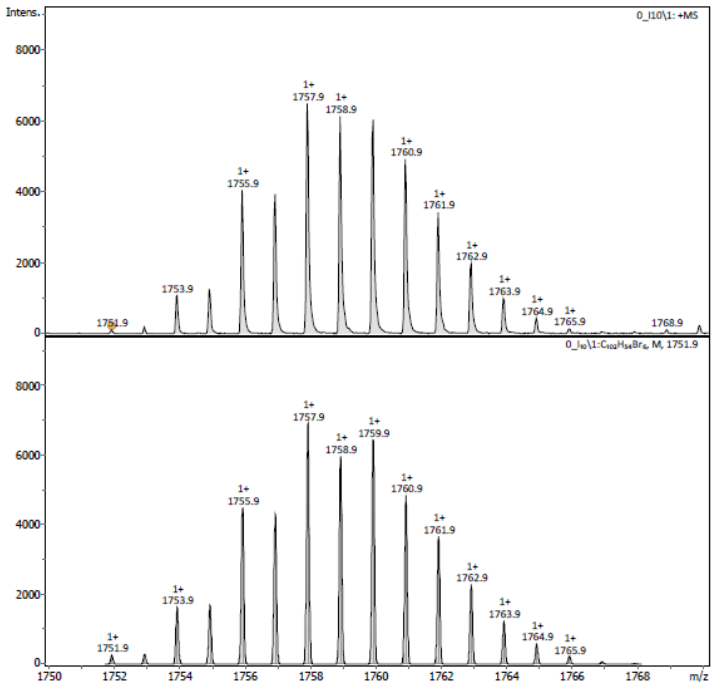

Intens.
x10^4
+MS, 2.0min #150, Background Subtracted (48), Background Subtracted (48)
1+
421.1954
201.1799
352.3182
m/z


Intens.
x10^4
7 APCI GR1DRV520T12-18 420BIS_1-H,6_01_7135.d: +MS, 2.0min #150, Background Subtracted (48), Background Subtracted (48)
1+
421.1954
1+
422.1981
1+
423.2053
C38H25, 421.1951
1+
421.1951
1+
422.1985
1+
423.2018
m/z


Br
Br
Br
Br
Br
Br

177


* MALDI_G
Intens. [a.u.]
x10^4
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-1001.6
-1523.2
-1600.1
-1680.0
-1757.9
-1806.9
* MALDI_GUITIAN_DCTB_MS-173_DD\0_H10\1\1SRef, "Baseline subt."
-693.6
-1082.7
-1251.8
-1501.9
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
m/z


Intens.
0_I10\1: +MS
8000
6000
4000
2000
0
1+ 1757.9
1+ 1758.9
1+ 1760.9
1+ 1755.9
1+ 1761.9
1+ 1762.9
1+ 1753.9
1+ 1763.9
1+ 1764.9
1+ 1765.9
1751.9
1768.9
0_I9\1:C102H54Br6, M, 1751.9
1+ 1757.9
1+ 1759.9
1+ 1758.9
1+ 1760.9
1+ 1755.9
1+ 1761.9
1+ 1762.9
1+ 1753.9
1+ 1763.9
1+ 1764.9
1+ 1765.9
1+ 1751.9
1750
1752
1754
1756
1758
1760
1762
1764
1766
1768
m/z

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

3. Publicaciones

Hasta el momento, parte de los resultados obtenidos en la presente tesis han sido publicados en dos revistas científicas.

3.1. Publicación relativa al apartado 3.1.4.2. Reactividad del 1-bromo-2-etinilpireno sobre superficie

"Reassessing Alkyne Coupling Reactions While Studying the Electronic Properties of Diverse Pyrene Linkages at Surfaces"

J. Lawrence, M. S. G. Mohammed, D. Rey, F. Aguilar-Galindo, A. Berdonces-Layunta, D. Peña, D. G. de Oteyza

ACS Nano, **2021**, 2021, 15, 4937. https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09756

Revista	ACS Nano
Editorial	American Chemical Society
ISSN	1936-0851
eISNN	1936-086X
Factor de Impacto	14.588
Posición (Química, multidisciplinar)	14/177
Cuartil	Q1
JIG percentil	92.373
H-index	348

Permiso para el empleo de las imágenes de microscopía:

https://pubs.acs.org/pb-assets/acspubs/Migrated/dissertation-1546558023843.pdf

Copyright permission for published and submitted material from theses and dissertations:

ACS extends blanket permission to students to include in their theses and dissertations their own articles, or portions thereof, that have been published in ACS journals or submitted to ACS journals for publication, provided that the ACS copyright credit line is noted on the appropriate page(s).

3.2. Publicación relativa al apartado 3.2.2.2. Estudio del dímero de antraceno sobre superficie

"Intramolecular Coupling of Terminal Alkynes by Atom Manipulation"

F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross

Angew. Chem. Int. Ed. **2020**, *59*, 22989. https://doi.org/10.1002/anie.202009200

Revista	Angewandte Chemie - International Edition
Editorial	Wiley-VCH
ISSN	1433-7851
eISNN	1521-3773
Factor de Impacto	12.959
Posición (Química, multidisciplinar)	15/177
Cuartil	Q1
JIG percentil	91.808
H-index	523

Permiso para el empleo de las imágenes de microscopía:

The material is from an Open Access article, please see copyright holder below. Please follow the terms of the license:

© 2020 The Authors. Published by Wiley-VCH GmbH

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License*, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

* https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/