ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

Jesús
Castro Esteban

Tesis doctoral

# Diseño y síntesis de helicenos y nanoestructuras de grafeno

Santiago de Compostela, 2022

**Programa de doctorado en Ciencia y Tecnología Química**

TESIS DE DOCTORADO

# DISEÑO Y SÍNTESIS DE HELICENOS Y NANOESTRUCTURAS DE GRAFENO

Jesús Castro Esteban

**ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA**

SANTIAGO DE COMPOSTELA

2022

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

**DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS**

D. **Jesús A. Castro Esteban**

Título de la tesis: **Diseño y síntesis de helicenos y nanoestructuras de grafeno**

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.

Y me comprometo a presentar el Compromiso Documental de Supervisión en el caso que el original no esté depositado en la Escuela.

En **Santiago de Compostela**, **08 de diciembre de 2021**.

**Jesús A. Castro Esteban**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

**AUTORIZACIÓN DEL LOS DIRECTORES DE LA TESIS**

## Diseño y síntesis de helicenos y nanoestructuras de grafeno

D. **Diego Peña Gil** y Dña. **María Dolores Pérez Meirás**, catedráticos del Departamento de Química Orgánica e Investigadores Principales del Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS), y en condición de directores,

INFORMAN:

Que la presente tesis, se corresponde con el trabajo realizado por D. **Jesús A. Castro Esteban**, bajo nuestra dirección, y autorizamos su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como directores de esta no incurre en las causas de abstención establecidas en la Ley 40/2015.

En **Santiago de Compostela**, **08 de diciembre de 2021**.

**Diego Peña Gil** **María Dolores Pérez Meirás**

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# Agradecimientos

La realización de esta tesis doctoral no hubiera sido posible sin la inestimable ayuda de las siguientes personas e instituciones que, en mayor o menor medida, contribuyeron a que este sueño se hiciese realidad.

A mis directores de Tesis, el Prof. Diego Peña y la Profa. Dolores Pérez, por darme la oportunidad de unirme a este grupo, por la confianza depositada en mí y la dedicación mostrada a lo largo de todo este proceso.

Al Prof. Enrique Guitián, por toda su ayuda y consejos durante todos estos años.

Al Prof. Agustín Cobas, por el interés y sus cálculos teóricos.

A los grupos del Dr. Leo Gross, Dr. Ignacio Pascual, Dr. Dimas G. de Oteyza, Dr. Aitor Mugarza, Dr. Szymon Godlewski y demás colaboradores, por el esfuerzo, la dedicación y el trabajo realizado durante esta tesis. A Nacho, por darme a oportunidad de visitar su grupo durante 2 semanas y enseñarme el manejo de los microscopios.

Al Prof. José Pérez Sestelo y a la Profa. Montserrat Martínez Cebeira, por toda la ayuda prestada durante el proyecto de fin de carrera y a la Dr. Lorena Alonso por enseñarme a trabajar en el laboratorio.

A todos los organismos que han financiado esta investigación, especialmente al Ministerio de ciencia, innovación y universidades por la beca FPI.

A todos mis compañeros y amigos del laboratorio, Sara, Manu, Sabela, Iago, Fátima, Berta, Saleta, Silvia, Jeyu, Daniel, Rubén, Adrián, Carmen, Javi, Luis, Geert, Valentina y Antón por compartir tantos momentos juntos como desayunos, comidas, cañas y cenas. A Sara y Sabela, “as de sempre”, por todas la ayuda, apoyo y aventuras vividas. Siempre listas para un bombardeo. A Manu, por ser mi guía durante todos estos años en el laboratorio, por las pitilladas/cafetadas y el repertorio de los Simpsons. A Berta, por todas las charlas lozanas, cañas, risas y discusiones….qué manera de tupir. A Jeyu y Daniel, por ser unos pupilos excelentes. Y al resto del PILI, que sigan bailando con esas bachatas y música diabólica. A David, “el catalán”, por ese mes que pasaste en Santiago y siguientes aventuras. A todos vosotros, gracias por la ayuda y por vivir esta bonita etapa juntos.

I would like to express my gratitude to Prof. Eric Jacobsen for his support and for giving me the opportunity to work at Harvard University. My gratitude is extended to everyone in the group, especially to Dennis, Hayden, Elias and John for some unforgettable moments. Also, thanks to Nicole for all her support and help with paperwork.

A todo el personal de apoyo técnico del CiQUS que hace posible el correcto funcionamiento del centro, en especial a Pablo, Almudena y Adrián. También al personal de conserjería y al de limpieza. A Arcadio, por su gran eficiencia, amabilidad y sabiduría.

A los técnicos de los diferentes servicios del CACTUS. A Ramón y Mencha, por toda la ayuda recibida en todo lo relacionado con el RMN.

# Agradecimientos

A todos los compañeros del CiQUS, gracias por estar siempre dispuestos a compartir el material, equipos y reactivos. A los “vecinos”, especialmente a Cartas, Jesús Bello y Pupi.

A mis compañeros de máster, especialmente a Álvaro, Eva, Lamas, Marta, David y Jacobo. A Álvaro y Eva, por ser los primeros en hacerme ver Santiago con otros ojos. A Jacobo, por ser un apoyo desde el día en que te conocí. A Roi, por esos dos años viviendo juntos y nuestras rutinas de raíces, peli y partiditas.

A todos los Cutos, especialmente a Valdi, Fer, Conde, Jose, Mariló, Utuz, Dano, López, Molist, Shehda, Carlinsky, Carol, Leti y respectivos consortes, por apoyarme, aconsejarme y aguantarme durante todos estos años. Por todas esas tardes y noches en pub cuto, cenas en O Rueiro, códigos secretos, rutillas, viajes y congas vividas. Todas las tupidas han sido más ligeras con vosotros a mi lado.

A Kat, por haber estado a mi lado desde el comienzo de esta etapa, desde aquel día en el Alquimia. Por todos los viajes y emergencias que hemos vivido, por toda la ayuda que me has prestado, y por compartir conmigo mi experiencia americana en Boston. No hubiera sido posible sin ti. To my American family, the Mulligans.

A mi familia, por todo el apoyo mostrado durante todos estos años y el cariño recibido. A mi padre, por acompañarme en mi inicio universitario y alegrarnos las comidas. A mi madre, por todos sus consejos y comprensión, va por ti. A mi hermano, por su apoyo, sus chistes y las “choletas”. A Emma, por su apoyo y comprensión en los “alcances”. A Nico, por estar siempre dispuesto a sacarte una sonrisa ¡¡¡Que hiciste Nico!!!. Sin todos vosotros este sueño no se podría haber hecho realidad.

Por último, y no menos importante, a todos aquellos a los que no he nombrado….ya sabéis como soy…

Gracias a todos!!!

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

A mis padres

A mi hermano

A Kat

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

| | |
|---|---|
| ºC | Grados centígrados |
| abs | Absorción |
| Ac | Acetilo |
| AFM | Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*) |
| APCI | Ionización química a presión atmosférica (*Atmospheric-Pressure Chemical Ionization*) |
| Bpy | 2,2-Bipiridina |
| Bu | Butilo |
| CB | Banda de conducción (*Conduction Band*) |
| CD | Dicroísmo circular (*Circular Dichroism*) |
| CDH | Ciclodeshidrogenación |
| COD | 1,5-Ciclooctadieno |
| COSY | Espectroscopía de correlaciones (*Correlations Spectroscopy*) |
| Cp | Ciclopentadienilo |
| CPL | Luminiscencia polarizada circular (*Circular Polarization Luminiscence*) |
| CV | Voltametría cíclica (*Cyclic Voltammetry*) |
| CVD | Deposición química de vapor (*Chemical Vapor Deposition*) |
| Cy | Ciclohexilo |
| δ | Desplazamiento químico expresado en ppm |
| d | Doblete |
| dba | Dibencilidenacetona |
| DBU | 1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno |
| DCTB | *trans*-2-[3-(4-*tert*-Butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo |
| dd | Doble doblete |
| DDQ | 2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona |
| DFT | Teoría del funcional de la densidad (*Density Functional Theory*) |
| DMA | Dimetilacetamida |
| DMAD | Acetilendicarboxilato de dimetilo |
| DMF | *N,N*-Dimetilformamida |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| dppf | 1,1'-Bis(difenilfosfina)ferroceno |
| dppp | 1,3-Bis(difenilfosfino)propano |
| dt | Doble triplete |
| ee | Exceso enantiomérico |
| EM | Espectro de masas |
| EMAR | Espectro de masas de alta resolución |
| em | Emisión |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# Abreviaturas y acrónimos

| | |
|---|---|
| eq. | Equivalente |
| Et | Etilo |
| eV | Electronvoltio |
| FVP | Pirólisis *flash* a vacío (*Flash Vacuum Pyrolisis*) |
| GC | Cromatografía de gases (*Gas Chromatography*) |
| GNR | Nanocinta de grafeno (*Graphene Nanoribbon*) |
| GPC | Cromatografía de permeación de gel (*Gel Permeation Chromatography*) |
| h | Hora |
| HMDS | 1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano |
| HMPA | Hexametilfosforamida |
| HOMO | Orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*) |
| HPA | Hidrocarburo policíclico aromático |
| HPCL | Cromatografía líquida de alta resolución (*High-Performance Liquid Chromatography*) |
| HR-TEM | Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy*) |
| Hz | Hercio |
| *i* | *Iso* |
| I | Intensidad |
| IE | Impacto electrónico |
| *J* | Constante de acoplamiento expresada en Hz |
| K | Kelvin |
| kcal | Kilocalorías |
| LUMO | Orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) |
| λ | Longitud de onda expresada en nanómetros |
| M | Molar |
| m | Multiplete, meta (*m*) |
| MALDI | Ionización por desorción láser asistida por matriz (*Matrix-Assisted Laser Dosorption/Ionization*) |
| máx | Máximo |
| Me | Metilo |
| Mes | Mesitilo |
| MHz | Megahercio |
| min | Minuto |
| MS | Espectrometría de masas (*Mass spectrometry*) |
| *m/z* | Relación masa/carga |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | |
|---|---|
| NBS | *N*-Bromosuccinimida |
| NIS | *N*-Iodosuccinimida |
| NOESY | Espectroscopía del efecto overhauser nuclear (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*) |
| NPG | Grafeno nanoporoso (*Nanoporous Graphene*) |
| *n*-BuLi | *n*-Butil-Litio |
| nc-AFM | Microscopía de fuerza atómica en modo de no contacto (*Non-contact Atomic Force Microscopy*) |
| nm | Nanómetro |
| *o* | *orto* |
| OFET | Transistor de efecto campo orgánico (*Organic Field-Effect Transistor*) |
| OLED | Diodo orgánico emisor de luz (*Organic Light-Emitting Diode*) |
| OPV | Célula orgánica fotovoltaica (*Organic Photovoltaics*) |
| opt. | Óptico |
| OR | Rotación óptica (*Optical Rotation)* |
| OTf | Trifluorometanosulfonato (triflato) |
| *p* | *para* |
| pág. | Página |
| p.f. | Punto de fusión |
| Ph | Fenilo |
| Phen | 1,10-Fenantrolina |
| Pin | Pinacolato |
| PPM | Modelo de sonda de partículas (*Particle Probe Model*) |
| ppm | Partes por millón |
| Pr | Propilo |
| re | Relación enantiomérica |
| RCM | Metátesis con cierre de anillo (*Ring-Closing Metathesis*) |
| Ref. | Referencia |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| *S* | Número cuántico de spin |
| s | Singlete, segundo |
| sa | Singlete ancho |
| STM | Microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*) |
| STS | Espectroscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| t | Triplete, tiempo o *tert* (*t*) |
| td | Triple doblete |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# Abreviaturas y acrónimos

| | |
|---|---|
| TBAF | *n*-Tetrabutilamonio |
| TFA | Ácido trifluoroacético |
| Tf | Trifluorometanosulfonilo |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TIPS | Triisopropilsililo |
| TMS | Trimetilsililo |
| TOCSY | Espectroscopía de correlación total (*Total Correlation Spectroscopy*) |
| TOF | Tiempo de vuelo (*Time of Flight*) |
| Tol | Tolilo |
| Ts | Tosilo |
| UHP | Peróxido de hidrógeno con urea (*Urea Hydrogen Peroxide*) |
| uma | Unidad de masa atómica |
| UHV | Ultra alto vacío (*Ultra-High Vacuum)* |
| UV | Ultravioleta |
| VB | Banda de valencia (*Valence Band*) |
| Vis | Visible |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**RESUMEN** ..... **1**

**1. INTRODUCCIÓN** ..... **5**

**1.1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos** ..... **7**
1.1.1. Helicenos ..... 11
1.1.1.1. Síntesis mediante ciclación fotoquímica ..... 16
1.1.1.2. Síntesis mediante reacciones de Scholl ..... 19
1.1.1.3. Síntesis mediante reacciones de Diels-Alder ..... 21
1.1.1.4. Síntesis mediante reacciones de Friedel-Crafts ..... 23
1.1.1.5. Síntesis mediante reacciones de acoplamiento cruzado ..... 24
1.1.1.6. Síntesis mediante reacciones de cicloadición [2+2+2] ..... 26
1.1.1.6.1. Cicloadiciones [2+2+2] de alquinos catalizadas por metales de transición 26
1.1.1.6.2. Reacciones de ciclotrimerización de arinos catalizadas por paladio ..... 28
1.1.1.6.3. Reacciones de cociclotrimerización de arinos con alquinos catalizadas por paladio ..... 30
1.1.1.7. Síntesis mediante ciclaciones intramoleculares de alquinos ..... 31
1.1.1.8. Síntesis mediante metátesis de alquenos ..... 31
1.1.1.9. Síntesis mediante acoplamientos bencílicos ..... 32
1.1.1.10. Síntesis mediante acoplamientos de Yamamoto ..... 33

**1.2. Ciencia de superficies** ..... **35**
1.2.1. Microscopía de efecto túnel ..... 36
1.2.2. Microscopía de fuerza atómica ..... 37
1.2.3. Química orgánica sobre superficie ..... 40
1.2.3.1. Acoplamiento de Ullmann ..... 41
1.2.3.2. Reacciones de ciclodeshidrogenación ..... 43
1.2.3.3. Acoplamiento de Glaser ..... 44

**1.3. Grafeno** ..... **45**
1.3.1. Nanografenos ..... 46
1.3.2. Nanocintas de grafeno ..... 53
1.3.2.1. Síntesis de GNRs en disolución ..... 54
1.3.2.2. Síntesis de GNRs sobre superficie ..... 57
1.3.3. Grafenos nanoporosos ..... 60

**2. OBJETIVOS** ..... **65**

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN** ..... **69**

**3.1. Nanografenos distorsionados con unidades de heliceno** ..... **71**
3.1.1. Síntesis del triflato **194**, precursor del arino **193** ..... 72
3.1.2. Síntesis del hexanaftotrifenileno **191** ..... 77
3.1.2.1. Cicloadición [2+2+2] del arino **193** catalizada por paladio ..... 77
3.1.2.2. Acoplamiento de Yamamoto del heliceno **82** ..... 77

3.1.2.3. Estudio conformacional del nanografeno **191** ..... 79
3.1.2.4. Asignación de señales del espectro de $^{1}$H RMN del compuesto *C*$_2$-**191**-IV ..... 80
3.1.2.5. Cambio conformacional del trímero *C*$_2$-**191**-IV ..... 82
3.1.2.6. Síntesis de **191** descritas por otros grupos de investigación ..... 85
3.1.2.7. Síntesis del nanografeno **209** sobre superficie ..... 86
3.1.3. Reacciones de cicloadición [2+2+2] del arino **193** con DMAD ..... 89
3.1.4. Reacciones de cicloadición [4+2] del arino **193** ..... 91
3.1.5. Estudio de las propiedades optoelectrónicas ..... 97
3.1.6. Hacia la síntesis del hexafenantrotrifenileno **192** ..... 100
3.1.6.1. Estudios de acoplamiento de Yamamoto del heliceno **234** ..... 102
3.1.6.2. Estudios de ciclotrimerización del arino **195** ..... 104
3.1.6.3. Hacía la síntesis del triflato **196**, precursor del arino **195** ..... 108
3.1.6.4. Estudios del compuesto **235** sobre superficie ..... 109
**3.2. Nanoestructuras de grafeno** ..... **113**
3.2.1. Nanografenos ..... 113
3.2.2. Nanocintas de grafeno ..... 118
3.2.2.1. Nanocintas quirales de grafeno ..... 119
3.2.2.1.1. Transferencia de la quiralidad ..... 121
3.2.2.1.2. Biantracenos como ligandos quirales ..... 124
3.2.2.1.3. Estabilidad de las nanocintas de grafeno ..... 126
3.2.2.1.4. Funcionalización de las nanocintas quirales de grafeno ..... 130
3.2.2.2. Nanocintas magnéticas de grafeno ..... 133
3.2.2.2.1. Nanocintas de grafeno con periferias de tipo trianguleno ..... 135
3.2.2.2.2. Nanocintas de grafeno con periferias de tipo ciclopentadieno ..... 138
3.2.2.3. Síntesis de nanocintas de grafeno en disolución ..... 139
3.2.3. Grafenos nanoporosos ..... 143
3.2.3.1. Modificación del tipo de poro ..... 145
3.2.3.1.1. Poro de primera generación ..... 145
3.2.3.1.2. Poro de segunda generación ..... 147
3.2.3.1.3. Poro de tercera generación ..... 153
3.2.3.1.4. Poro de cuarta generación ..... 155
3.2.3.2. Poros funcionalizados ..... 157
3.2.3.2.1. Funcionalización con átomos de oxígeno ..... 157
3.2.3.2.2. Funcionalización con átomos de nitrógeno ..... 159
**4. CONCLUSIONES** ..... **165**
**5. PARTE EXPERIMENTAL** ..... **169**
**5.1. Parte experimental** ..... **171**
5.1.1. Procedimientos generales ..... 171
5.1.2. Nanografenos distorsionados con unidades de heliceno ..... 172

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

5.1.2.1. Síntesis del bistriflato **199** ..... 172
5.1.2.2. Síntesis del 2,2'-dimetil-1,1'-binaftaleno (**200**) ..... 172
5.1.2.3. Síntesis del 2,2'-bis(dibromometil)-1,1'-binaftaleno (**124**) ..... 173
5.1.2.4. Síntesis del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) ..... 173
5.1.2.5. Síntesis del 7-bromopentaheliceno (**204**) ..... 174
5.1.2.6. Síntesis del derivado de pinacol **203** ..... 174
5.1.2.7. Síntesis del 7-bromo-8-metoxipentaheliceno (**206**) ..... 175
5.1.2.7.1. Preparación a partir del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) ..... 175
5.1.2.7.2. Preparación a partir del 7-metoxipentaheliceno (**207**) ..... 176
5.1.2.8. Síntesis del 7-bromopentahelicen-8-ol (**197**) ..... 176
5.1.2.9. Síntesis del triflato **194** ..... 177
5.1.2.10. Síntesis del hexanaftotrifenileno $C_2$-**191** ..... 178
5.1.2.10.1. Preparación a partir del triflato **194** ..... 178
5.1.2.10.2. Preparación a partir del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) ..... 178
5.1.2.11. Conversión del hexanaftotrifenileno $C_2$-**191** al $D_3$-**191** ..... 179
5.1.2.12. Síntesis del compuesto **210** ..... 179
5.1.2.13. Síntesis del compuesto **211** ..... 180
5.1.2.14. Síntesis del 1,4-dihidro-1,4-epoxinafto[1,2-*g*]criseno (**212**) ..... 181
5.1.2.15. Síntesis del triflato **218** ..... 181
5.1.2.16. Síntesis del triflato **100** ..... 182
5.1.2.17. Síntesis del 11,16-dihidro-11,16-epoxibenzo[*c*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**220**) ..... 183
5.1.2.18. Síntesis del 11,20-dihidro-11,20-epoxitribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**221**) ..... 184
5.1.2.19. Síntesis del 11,24-dihidro-11,24-epoxibenzo[*c*]trinafto[1,2-*f:*2',1'-*k*:1'',2''-*m*]tetrafeno (**222**) ..... 184
5.1.2.20. Síntesis del benzo[c]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**223**) ..... 185
5.1.2.21. Síntesis del tribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**224**) ..... 186
5.1.2.22. Síntesis del benzo[*c*]trinafto[1,2-*f*:2',1'',2''-*m*]tetrafeno (**225**) ..... 186
5.1.2.23. Síntesis del 1,2,3,4-tetrafenilnaftol[1,2-*g*]criseno (**228**) ..... 187
5.1.2.24. Síntesis del 11,20-difeniltribenzo[*c,k,m*]naftol[1,2-*f*]tetrafeno (**231**) . 187
5.1.2.25. Síntesis del naftol [1',2':11,12]criseno[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**233**) ..... 188
5.1.2.26. Síntesis del [(2-bromofenil)etinil]trimetilsilano (**240**) ..... 188
5.1.2.27. Síntesis del 1-bromo-2-etinilbenceno (**241**) ..... 189
5.1.2.28. Síntesis del 1,2-bis(2-bromofenil)etino (**237**) ..... 189
5.1.2.29. Síntesis del ((2-bromofenil)etinil)triisopropilsilano (**242**) ..... 190
5.1.2.30. Síntesis del ácido 2-[(triisopropilsilil)etinil]fenilborónico (**238**) ..... 190
5.1.2.31. Síntesis del triino **243** ..... 191
5.1.2.32. Síntesis del 1,2-bis(2'-etinil-[1,1'-bifenil]-2-il)etino (**236**) ..... 191
5.1.2.33. Síntesis del macrociclo **235** ..... 192
5.1.2.34. Síntesis del 17,18-dibromodibenzo[*f,j*]piceno (**234**) ..... 192

5.1.2.35. Síntesis del compuesto **245** ..... 193
5.1.2.36. Síntesis del 17-metoxidibenzo[*f,j*]piceno (**249**) ..... 194
5.1.2.37. Síntesis del dibenzo[*f,j*]picen-17-ol (**250**)..... 194
5.1.2.38. Síntesis del 18-bromodibenzo[*f,j*]picen-17-ol (**248**) ..... 195
5.1.3. Nanoestructuras de grafeno ..... 196
5.1.3.1. Síntesis del 1-bromo-3-(feniletinil)benceno (**258**)..... 196
5.1.3.2. Síntesis del 3-bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenilo (**259**)..... 196
5.1.3.3. Síntesis del polifenileno **260**..... 197
5.1.3.4. Síntesis del nanografeno **254**..... 197
5.1.3.5. Síntesis del 1-bromo-4-(feniletinil)benceno (**262**)..... 198
5.1.3.6. Síntesis del 4-bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenilo (**263**)..... 198
5.1.3.7. Síntesis del polifenileno **264**..... 199
5.1.3.8. Síntesis del nanografeno **255**..... 200
5.1.3.9. Síntesis del ácido 2-(4-bromobenzoil)benzoico (**271**) ..... 200
5.1.3.10. Síntesis del ácido 2-(4-bromobencil)benzoico (**272**)..... 201
5.1.3.11. Síntesis de la 2-bromoantracen-9(10*H*)-ona (**273**) ..... 201
5.1.3.12. Síntesis del 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**)..... 202
5.1.3.13. Síntesis del 2,2'-diiodo-9-9'-biantraceno (**265**) ..... 202
5.1.3.14. Síntesis del ácido 2-(4-metoxibenzoil)benzoico (**276**) ..... 203
5.1.3.15. Síntesis del ácido 2-(4-metoxibencil)benzoico (**277**) ..... 203
5.1.3.16. Síntesis del 2-metoxiantracen-9(10*H*)-ona (**278**)..... 204
5.1.3.17. Síntesis del 2-2'dimetoxi-9-9'-biantraceno (**280**) ..... 204
5.1.3.18. Síntesis del [9-9'-biantraceno]-2,2'-diol (**275**)..... 205
5.1.3.19. Síntesis de los compuestos **283a** y **283b**..... 206
5.1.3.20. Síntesis del 2,2'-dibromo-10,10'-diiodo-9,9'-biantraceno (**287**) ..... 206
5.1.3.21. Síntesis del 2,2'-dibromo-[9-9'-biantraceno]-10,10'-dicarbonitrilo (**266**) ..... 207
5.1.3.22. Síntesis del 2,2'-dibromo-10'-iodo-[9-9'-biantraceno]-10-carbonitrilo (**267**)..... 207
5.1.3.23. Síntesis del 2,6-dibromo-10-(2,6-dimetilfenil)-9,9'-biantraceno (**268**)208
5.1.3.24. Síntesis del 2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (**310**) ..... 209
5.1.3.25. Síntesis del 10,10'-dibromo-2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (**269**) ..... 209
5.1.3.26. Síntesis del 6,11-dibromo-1,2,3,4-tetrafeniltrifenileno (**174**)..... 210
5.1.3.27. Síntesis de los polímeros **175** ..... 210
5.1.3.28. Síntesis de las nanocintas de grafeno tipo *chevron* **176** ..... 211
5.1.3.29. Síntesis del 2,2'-bis(4-bromofenil)-9-9'-biantraceno (**324**)..... 211
5.1.3.30. Síntesis del 2,2'-bis(4-bromofenil)-10-10'-diiodo-9,9'-biantraceno (**313**) ..... 212
5.1.3.31. Síntesis del 2,2'-bis(4'-cloro-[1,1'-biphenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**331**) ..... 212

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

5.1.3.32. Síntesis del 10,10'-dibromo-2,2'-bis(4'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**316**)..... 213
5.1.3.33. Síntesis del 2,2'-bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**333**)214
5.1.3.34. Síntesis del 10,10'-dibromo-2,2'-bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**317**)..... 214
5.1.3.35. Síntesis del 2,6-difenilantracen-9,10-diona (**336**)..... 215
5.1.3.36. Síntesis del 2,6-difenil-9,9':10',9''-terantraceno (**337**)..... 216
5.1.3.37. Síntesis del 10,10''-dibromo-2',6'-difenil-9,9':10',9''-terantraceno (**314**) ..... 216
5.1.3.38. Síntesis del 2-([1,1'-bifenil]-4-yl)-2'-bromo-9,9'-biantraceno (**338**).... 217
5.1.3.39. Síntesis del 2-([1,1'-bifenil]-4-yl)-2'-fenil-9,9'-biantraceno (**339**)..... 218
5.1.3.40. Síntesis del 2-([1,1'-bifenil]-4-il)-10,10'-dibromo-2'-fenil-9,9'-biantraceno (**315**)..... 218
5.1.3.41. Síntesis del 2,2'-([9,9'-biantraceno]-2,2'diil)difenol (**342**) ..... 219
5.1.3.42. Síntesis del 2,2'-(10,10'-dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'diil)difenol (**318**) ..... 220
5.1.3.43. Síntesis del 2,2'-bis(2-cloropirimidin-5-il)-9,9-biantraceno (**352**)..... 220
5.1.3.44. Síntesis del 5,5'-(10,10'-dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'-diil)bis(2-cloropirimidina) (**320**) ..... 221

**ANEXOS.....223**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# Resumen

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

En esta tesis doctoral se describe el diseño y la síntesis de diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos mediante química en disolución. Algunos de los compuestos preparados han sido estudiados sobre superficie y empleados como precursores de derivados de grafeno. La tesis se organiza en dos capítulos, dedicados a la preparación y el estudio de helicenos y de nanoestructuras de grafeno, respectivamente.

El primer capítulo se centra en la síntesis de poliarenos distorsionados de la planaridad con unidades de heliceno. Se describe la preparación de un precursor de arino derivado del pentaheliceno, el cual permitió acceder a diferentes nanografenos quirales distorsionados mediante reacciones de cicloadición [4+2] y cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por paladio. También se incluyen estudios relacionados con la generación y la reactividad de un arino derivado del dibenzo[*f,j*]piceno, que permitieron describir la primera reacción de tipo Diels-Alder de moléculas individuales sobre superficie.

En el segundo capítulo se describe el diseño y la síntesis de derivados del biantraceno, que se emplearon como precursores de nanografenos, nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos. Estos métodos sintéticos se enmarcan en las aproximaciones ascendentes (*bottom-up*) para la preparación de derivados de grafeno a partir de moléculas aromáticas, que permiten controlar el tamaño y la forma de estos materiales con precisión atómica, y con ello, modular sus propiedades.

Parte de este trabajo, donde se combina la química en disolución con la síntesis sobre superficie, se desarrolló en colaboración con grupos especialistas en microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

This doctoral thesis describes the design and synthesis of different polycyclic aromatic hydrocarbons by solution chemistry. Some of the compounds prepared here were studied on-surface and used as precursors of graphene derivatives. The thesis is organized in two chapters, dedicated to the preparation and study of helicenes and graphene nanostructures, respectively.

The first chapter focuses on the synthesis of non-planar distorted polyarenes with helicene moieties. This section describes the preparation of a pentahelicene-based aryne precursor, which allowed for the preparation of different chiral distorted nanographenes by means of [4+2] cycloaddition and palladium-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reactions. In addition, this chapter includes some studies related to the generation and reactivity of a dibenzo[*f,j*]picene-based aryne, which facilitated the development of the first on-surface Diels-Alder reaction on single molecules.

The second chapter describes the design and synthesis of bianthracene derivatives, which were used as precursors for nanographenes, graphene nanoribbons and nanoporous graphenes. These synthetic methods were developed in the framework of bottom-up approaches for the preparation of graphene derivatives from aromatic molecules, which allowed for the control of the size and shape of these materials with atomic precision, and therefore to modulate their properties.

Part of this work, which combines in-solution chemistry with on-surface synthesis, was developed in collaboration with research groups specialized in scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 1. Introducción

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituyen una familia de compuestos orgánicos muy extendidos en la naturaleza. Estos compuestos, formados por la fusión de dos o más anillos aromáticos, se pueden generar a partir de la combustión parcial del carbón, la madera y otras materias orgánicas.[1] El estudio de estos compuestos durante el siglo XX estuvo principalmente motivado porque algunos HPAs son compuestos tóxicos con propiedades carcinogénicas, y por tanto están considerados contaminantes ambientales.[2]

Por otro lado, los HPAs han generado un gran interés como materiales moleculares para aplicaciones optoelectrónicas.[3] De hecho, se han usado un gran número de HPAs como materiales semiconductores en la fabricación de transistores de efecto campo (OFETs),[4] diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs)[5] y células fotovoltaicas orgánicas (OPVs).[6] Cabe destacar que, debido al descubrimiento del grafeno en 2004,[7] y al desarrollo de otras nanoestructuras de carbono,[8] se ha renovado el interés en la síntesis y el estudio de estos hidrocarburos.

Las propiedades de los HPAs dependen en gran medida del tamaño, forma y periferia del sistema aromático. Debido a la gran diversidad estructural de los HPAs, existen diferentes clasificaciones de estos compuestos. Por ejemplo, se pueden clasificar dependiendo del tipo de fusión que presentan sus anillos aromáticos. De este modo, se definen HPAs *cata*-fusionados, como aquellos que contienen todos sus átomos de carbono en la periferia de la molécula [p. ej. el pentaceno (**1**) o el pentaheliceno (**2**), Figura 1a]. En cambio, los HPAs *peri*-fusionados presentan en su estructura átomos de carbono compartidos por tres anillos

[1] a) E. Clar, *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I/II, Academic Press, London, **1964**. b) R. G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, **1997**. c) J. C. Fetzer, *Large (C ≥ 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, **2000**. d) H. Hopf, *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.

[2] a) A. Lunch, *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Imperial College Press, London, **2005**. b) S. Manzetti, *Polycyclic Aromatic Compounds,* **2013**, *33*, 311.

[3] a) J. E. Anthony *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028. b) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 718.

[4] a) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.,* **2004**; *104*, 4891. b) X. Zhan, J. Zhang, S. Tang, Y. Lin, M. Zhao, J. Yang, H. L. Zhang, Q. Peng, G. Yu, Z. Li, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 7156. c) G. Liu, C. Xiao, F. Negri, Y. Li, Z. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 2008.

[5] a) K. M. Orner, S.-Y. Ku, K. T. Wong, A. J. Bard, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 9300. b) K. H. Lee, J. K. Park, J. H. Seo, S. W. Park, Y. S. Kim, Y. K. Kim, S. S. Yoon, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 13640.

[6] N. J. Tremblay, A. A. Gorodetsky, M. P. Cox, T. Schiros, B. Kim, R. Steiner, Z. Bullard, A. Sattler, W.-Y. So, Y. Itoh, M. F. Toney, H. Ogasawara, A. P. Ramirez, I. Kymissis, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *ChemPhysChem*, **2010**, *11*, 799.

[7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **2004**, *206*, 666.

[8] a) V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, R. Zboril, *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 4744. b) A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6616. c) A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, K. Müllen, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 964.

aromáticos fusionados, como en el caso del perileno (**3**) o del benzo[*a*]pireno (**4**) (Figura 1b).[9]

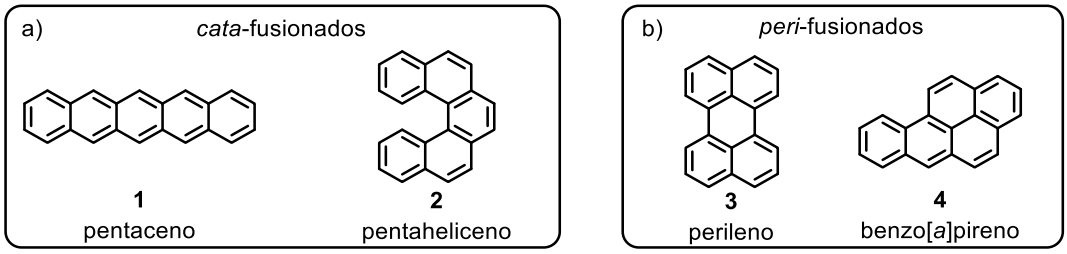



***Figura 1.*** Ejemplos de HPAs *cata*- y *peri*-fusionados.

Otro aspecto importante sobre la clasificación de HPAs está relacionado con la periferia del núcleo aromático. Teniendo en cuenta este criterio, se definen periferias *zig-zag*, como aquellas resultantes de la fusión lineal de anillos aromáticos (Figura 2a). Otro tipo de periferia, definida como *armchair*, se da en las zonas cóncavas que están delimitadas por tres anillos aromáticos con fusión angular, y que por su geometría se conocen como regiones *bahía* (Figura 2b). Si la concavidad se encuentra formada por 4 o 5 anillos fusionados de forma angular, estas regiones periféricas se denominan regiones *ensenada* o *fiordo*, respectivamente (Figura 2c).[9]

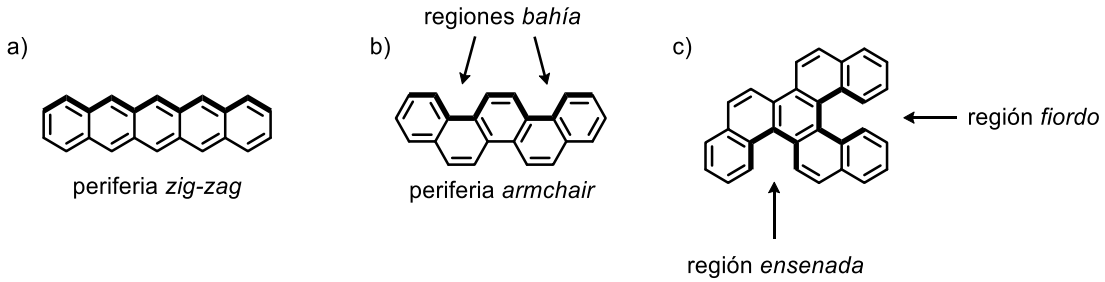



***Figura 2.*** Periferias y regiones moleculares de los HPAs.

Esta distinción de los HPAs en función del tipo de fusión y su periferia es importante, ya que las propiedades y la estabilidad de estos compuestos están estrechamente ligadas a su estructura y geometría. Por ejemplo, los HPAs con anillos linealmente fusionados y periferia *zig-zag*, como los acenos, son inestables cuando están formados por más de cinco anillos bencénicos. Esta inestabilidad es debida al aumento de la energía del orbital HOMO, que por otro lado provoca una disminución de la energía entre los orbitales HOMO y LUMO (*band gap*). En cambio, los HPAs con fusión angular y periferias *armchair* suelen presentar mayor estabilidad y un *band gap* mayor. Finalmente, los HPAs que contienen en su periferia regiones *ensenada* o *fiordo* son moléculas distorsionadas de la planaridad debido a la repulsión de los hidrógenos internos presentes en estas regiones, como es el caso de los helicenos.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[9] F. S. Ehrenhauser, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2015**, *35*, 161.

En 1972, Clar formuló una regla según la cual la estructura resonante de Kekulé con el mayor número de sextetes aromáticos independientes, o anillos bencenoides, es la más importante para la caracterización de las propiedades de un HPA.[10] Adicionalmente, estableció que la estabilidad y reactividad de los HPAs se pueden relacionar de manera cualitativa teniendo en cuenta el número de *sextetes de Robinson*. Estos sextetes aromáticos o sextetes-π, generalmente representados por un círculo dentro del anillo bencénico, están formados por tres dobles enlaces formales conjugados contenidos en un anillo de seis miembros.[11] Por lo tanto, según la regla de Clar la estructura resonante más significativa de un HPA es aquella que se puede representar con un mayor número de sextetes-π.[12] En el ejemplo del pireno (**5**), mostrado en la figura 3, la forma resonante A, que se puede representar conteniendo dos sextetes, es más representativa que la B, que contiene únicamente un sextete. Esta regla permite predecir la reactividad de los HPAs que, en el caso del pireno (**5**), viene marcada por el carácter de doble enlace que se localiza en los anillos centrales.

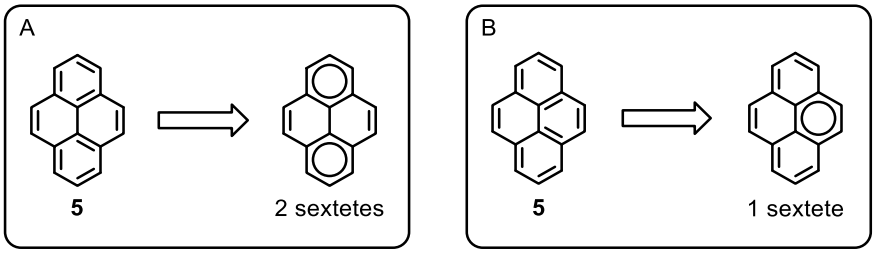



***Figura 3.*** Estructuras resonantes del pireno (**5**), junto con la representación de sus sextetes-π.

Según la regla de Clar, cuanto mayor es el número de sextetes aromáticos, mayor es la estabilidad del poliareno. En la figura 4 se muestran dos HPAs isoméricos con cinco anillos aromáticos fusionados. El isómero de menor estabilidad es el pentaceno (**1**, un sextete), que de hecho tiene un tiempo de vida media en disolución de 7.5 min.[13] En cambio, el pentaheliceno (**2**, tres sextetes) es más estable, tanto en disolución como en estado sólido.

***Figura 4.*** Estructuras de Clar de dos HPAs isoméricos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[10] E. Clar, *The aromatic sextet*, Wiley, London, **1972**.
[11] J. W. Armit, R. Robinson, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1925**, *127*, 1604.
[12] M. Solà, *Front. Chem.*, **2013**, *1*, 22.
[13] 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 resumen, los HPAs presentan una estrecha relación entre su estructura y sus propiedades, lo cual se ha aprovechado en el campo de los materiales moleculares, especialmente en el desarrollo de semiconductores orgánicos.[3,14]

Los HPAs son compuestos formados mayoritariamente por carbonos con hibridación $sp^2$, por lo que generalmente presentan estructuras planas y rígidas. Sin embargo, los HPAs pueden presentar distorsión de la planaridad debido a la introducción de anillos distintos de seis miembros en su estructura o debido al impedimento estérico provocado por la presencia de sustituyentes voluminosos o anillos fusionados en determinadas posiciones.

Los HPAs que contienen anillos que no son de seis miembros en el interior de su estructura se encuentran distorsionados dando lugar a geometrías curvadas. Esto es debido a que los anillos diferentes de seis miembros forman ángulos internos distintos de 120º. Por ejemplo, la presencia de anillos de cinco miembros en los HPAs origina curvaturas positivas en forma de cuenco debido a ángulos internos menores de 120º.[15] En cambio, mediante la introducción de anillos de siete u ocho miembros la planaridad es deformada mediante una curvatura negativa con forma de silla de montar a causa de ángulos internos mayores de 120º.[16] Los casos más simples de estos HPAs distorsionados son el coranuleno (**6**) y el [7]circuleno (**7**), los cuales presentan en el interior de su estructura un anillo de cinco y de siete miembros, respectivamente (Figura 5). Estas distorsiones de la planaridad están recibiendo una gran atención debido a la modificación de las propiedades optoelectrónicas de los correspondientes HPAs.[17]

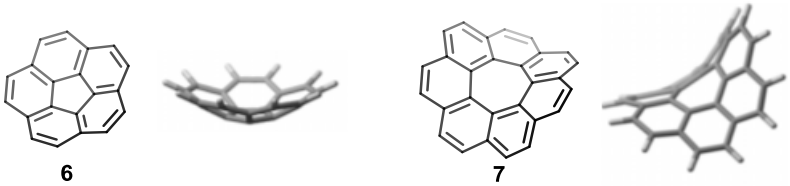



***Figura 5.*** Representaciones de HPAs distorsionados con anillos de 5 y 7 miembros.[18]

Otro grupo de HPAs no planos son los torsionados o *twisted*, que contienen sustituyentes voluminosos en la periferia molecular, provocando la torsión longitudinal de las estructuras debido al impedimento estérico. Un ejemplo de HPAs torsionados son los acenos sustituidos con grupos voluminosos. La torsión longitudinal de estos compuestos viene

[3] a) J. E. Anthony *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5028. b) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 718.
[14] I. Fernández, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 3769.
[15] a) V. M. Tsefrikas, L. T. Scott, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4868. b) Y.-T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4843. c) I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, A. Millán, A. G. Campaña, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 6705.
[16] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninikov, *ACS Nano*, **2011**, *5*, 26.
[17] A. Eftekhari, H. García, *Mater. Today Chem.*, **2017**, *4*, 1.
[18] J. M. Fernández-García, P. J. Evans, S. Medina Rivero, I. Fernández, D. García-Fresnadillo, J. Perles, J. Casado, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17188.

definida por el ángulo de torsión, que se determina teniendo en cuenta el ángulo diedro existente entre los planos que contienen los extremos de los anillos del aceno.[19]

En la figura 6 se muestran tres ejemplos de HPAs torsionados, donde se observa cómo la introducción de grupos fenilo en la periferia de la molécula afecta al ángulo de torsión. Por ejemplo, el antraceno **8** sustituido con 10 grupos fenilo tiene un ángulo de torsión de 63º (Figura 6a).[20] Además, la fusión de anillos aromáticos en los extremos del HPA también afecta al ángulo de torsión. Este es el caso del tetrabenzopentaceno **9** y del tetrabenzohexaceno **10**, los cuales contienen un ángulo de torsión de 144º y 184º, respectivamente, siendo los acenos con mayor torsión descritos hasta el momento (Figura 6b y 6c).[21]

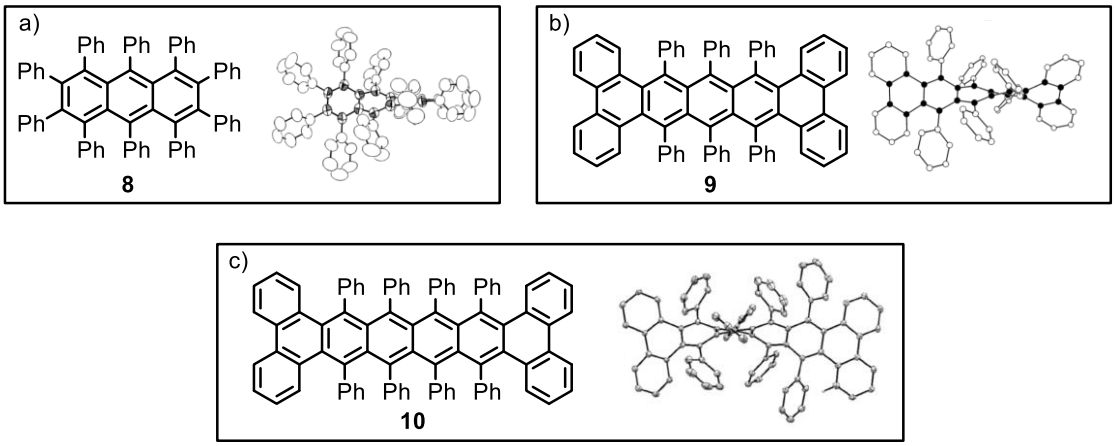



***Figura 6.*** Estructura y difracción de rayos X de los HPAs torsionados **8**, **9** y **10**.[20,21]

Los helicenos son otro tipo de HPAs distorsionados, que debido a su importancia en esta tesis doctoral se tratan con más detalle en el siguiente apartado.

## 1.1.1. Helicenos

Los helicenos son HPAs distorsionados formados por anillos bencénicos *cata*-fusionados de forma angular. Debido al impedimento estérico entre los anillos terminales, estas moléculas adoptan una conformación quiral en forma de hélice, siendo esta la razón de su nombre. La nomenclatura de los helicenos se basa en el número de anillos *cata*-fusionados del núcleo aromático. Por ejemplo, una estructura formada por cinco anillos fusionados se denomina [5]heliceno o pentaheliceno, mientras que una estructura que contenga seis anillos fusionados se nombra como un [6]heliceno o hexaheliceno (**11**) (Figura 7).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

[19] R. A. Pascal Jr., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4809.
[20] X. Qiao, M. A. Padula, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 741.
[21] a) J. Lu, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. M. Kraml, R. A. Pascal Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11168. b) R. G. Clevenger, B. Kumar, E. M. Menuey, K. V. Kilway, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 3113.

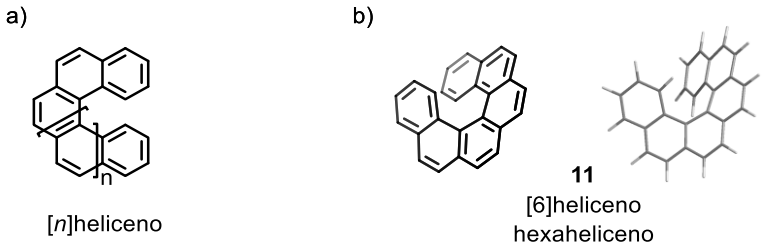



***Figura 7.*** a) Estructura general de los [*n*]helicenos. b) Estructura del [6]heliceno (**11**).

El benzo[*c*]fenantreno es un compuesto que cumple la definición de heliceno. Este HPA presenta una estructura distorsionada debido a la repulsión de los hidrógenos de la región *ensenada* y por tanto se podría considerar como un [4]heliceno (**12**) (Figura 8). Sin embargo, la IUPAC solo clasifica como helicenos a los HPAs cuyas estructuras contienen al menos cinco anillos bencénicos fusionados.[22]

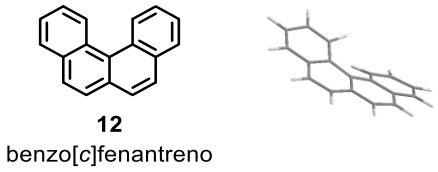



***Figura 8.*** Representación del bezo[*c*]fenantreno.

Los helicenos presentan un eje de simetría $C_2$, que es perpendicular al eje helicoidal,[23] y son moléculas quirales a pesar de no tener carbonos asimétricos. El sentido de giro de la hélice se designa con los descriptores *P* o *M*: si el sentido de giro descendente de la hélice es en sentido horario, el enantiómero se denomina *P*; por el contrario, si la hélice desciende en sentido antihorario, el heliceno se denomina *M* (Figura 9).

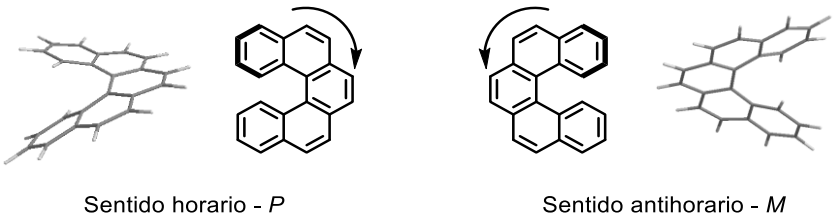


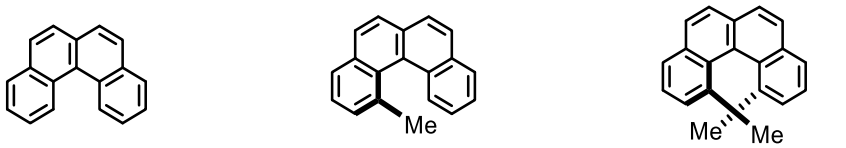

***Figura 9.*** Representación de la quiralidad *P* o *M* del pentaheliceno.

Los helicenos han generado un gran interés por sus potenciales aplicaciones en ciencia de materiales y en electrónica molecular. Además, debido a su quiralidad helicoidal estos compuestos pueden generar respuestas quirópticas significativas, tales como la rotación óptica (OR), dicroísmo circular (CD) y luminiscencia polarizada circular (CPL).[24]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[22] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications,* Oxford, **1997**.
[23] Y. Shen, C. F. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1463.
[24] T. Mori, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 2373.

Teniendo en cuenta la importancia de la quiralidad en los helicenos, es fundamental conocer la estabilidad configuracional de estos compuestos. Como se comentó anteriormente, la IUPAC no reconoce el benzo[*c*]fenantreno (**12**) como un heliceno. Esto es debido a que es configuracionalmente inestable, es decir, racemiza a temperatura ambiente, con una barrera, calculada computacionalmente, de 4.0 kcal/mol.[25] La barrera de racemización y por tanto la estabilidad configuracional aumenta cuando el benzo[*c*]fenantreno está sustituido en las posiciones internas de la región *ensenada*, como es el caso del 1-metilbenzo[*c*]fenantreno (**13**) y del 1,12-dimetilbenzo[*c*]fenantreno (**14**), los cuales presentan barreras de racemización de 21.2 y 41.4 kcal/mol, respectivamente (Figura 10).[26]




**12** $\Delta G^{\neq}$ = 4.0 kcal/mol

**13** $\Delta G^{\neq}$ = 21.2 kcal/mol

**14** $\Delta G^{\neq}$ = 41.4 kcal/mol

***Figura 10.*** Barreras de racemización del benzo[*c*]fenantreno (**12**) y derivados **13** y **14**.

En comparación con **12**, el [5]heliceno (**2**) muestra una mayor estabilidad configuracional, de forma que es posible aislar sus enantiómeros en condiciones ambientales, aunque racemizan completamente al cabo de varios días ($\Delta G^{\neq}$ = 24.1 kcal/mol).[27] El siguiente heliceno en la serie, el [6]heliceno (**11**), es el primer heliceno no sustituido que es configuracionalmente estable a temperatura ambiente, con una barrera de racemización de 35.4 kcal/mol.[28] También se determinaron experimentalmente las barreras de racemización del [7]heliceno (**15**, $\Delta G^{\neq}$ = 41.2 kcal/mol), del [8]heliceno (**16**, $\Delta G^{\neq}$ = 41.9 kcal/mol) y del [9]heliceno (**17**, $\Delta G^{\neq}$ = 43.1 kcal/mol) (Figura 11).[29]

[25] S. Grimme, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **1996**, *204*, 411.
[26] a) M. S. Newman, R. M. Wise, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 450. b) C. M. Kemp, S. F. Mason, *Chem. Commun.*, **1965**, 559. c) T. Hartung, R. Machleid, M. Simon, C. Golz, M. Alcarazo, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2020**, *59*, 5660.
[27] C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, *11*, 937.
[28] R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *13*, 3707.
[29] R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron*, **1974**, *30*, 347.

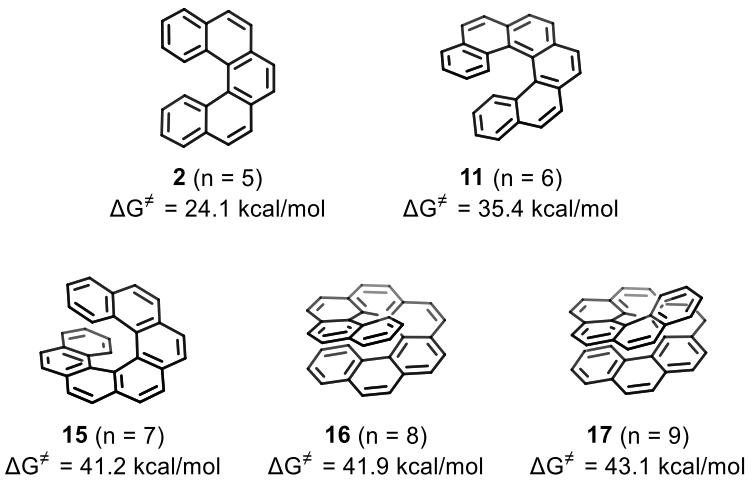



***Figura 11.*** Barreras de racemización de los diferentes [*n*]helicenos.

Al representar los valores de la barrera de racemización ($\Delta G^{\neq}$) frente al número de anillos fusionados de los [*n*]helicenos se observa un crecimiento que se estabiliza a partir del [7]heliceno (Figura 12). Los valores de la barrera de racemización a partir del [10]heliceno no se han calculado experimentalmente, pero si se han realizado cálculos computacionales hasta el [24]heliceno (Figura 12).[30]

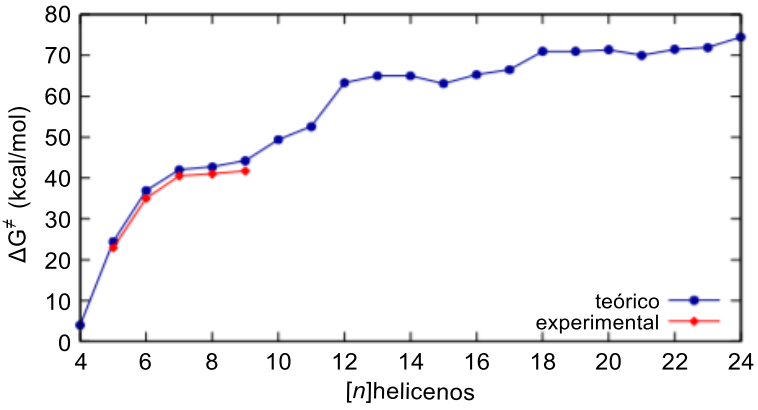



***Figura 12.*** Barreras de racemización de [*n*]helicenos en función del tamaño.[30]

Como se comentó anteriormente, la barrera de racemización del [5]heliceno (**2**) es suficientemente baja como para que este compuesto racemice lentamente en condiciones ambientales. Esta barrera de racemización aumenta mediante la introducción de sustituyentes en las posiciones internas de la región *fiordo* (Figura 13).[31] De hecho, los [5]helicenos disustituidos **19**, **21** y **22**, junto con el heliceno monosustituido **20**, presentan

[30] a) J. Barroso, J. L. Cabellos, S. Pan, F. Murillo, X. Zarate, M. A. Fernandez-Herrera, G. Merino, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 188. b) P. Ravat, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 3957.

[31] a) K. Yamamoto, M. Okazumi, H. Suemune, K. Usui, *Org. Lett.*, **2013**, *15*, 1806. b) K. Usui, K. Yamamoto, T. Shimizu, M. Okazumi, B. Mei, Y. Demizu, M. Kurihara, H. Suemune, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 6502. c) P. Ravat, R. Hinkelmann, D. Steinebrunner, A. Prescimone, I. Bodoky, M. Juríček, *Org. Lett.*, **2017**, *19*, 3707.

una mayor estabilidad configuracional que el [6]heliceno (**11**). Del mismo modo, la barrera de racemización del [6]heliceno (**11**) también aumenta mediante la introducción de sustituyentes en los anillos terminales, como es el caso de los helicenos **23** y **24** (Figura 13).[32]

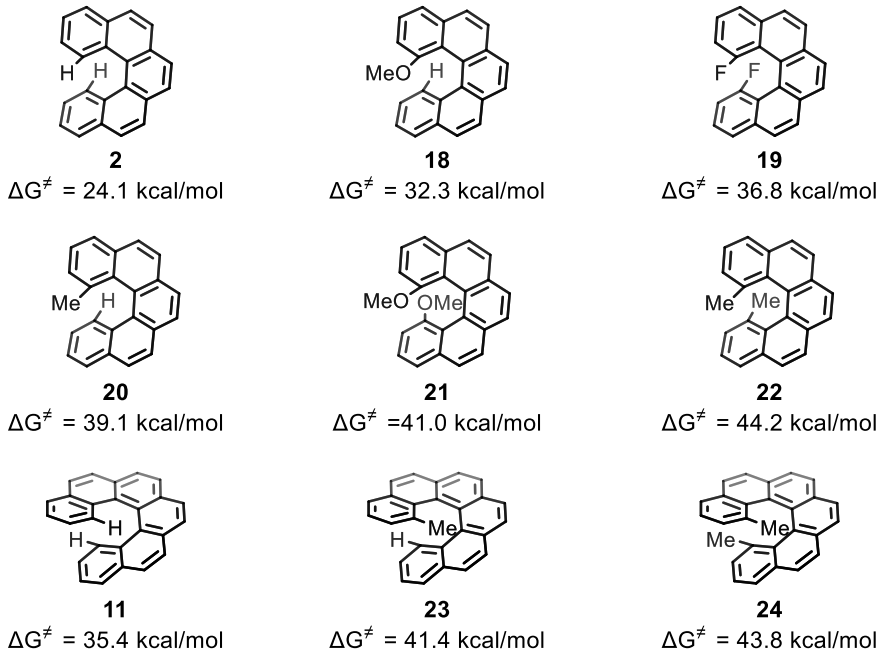


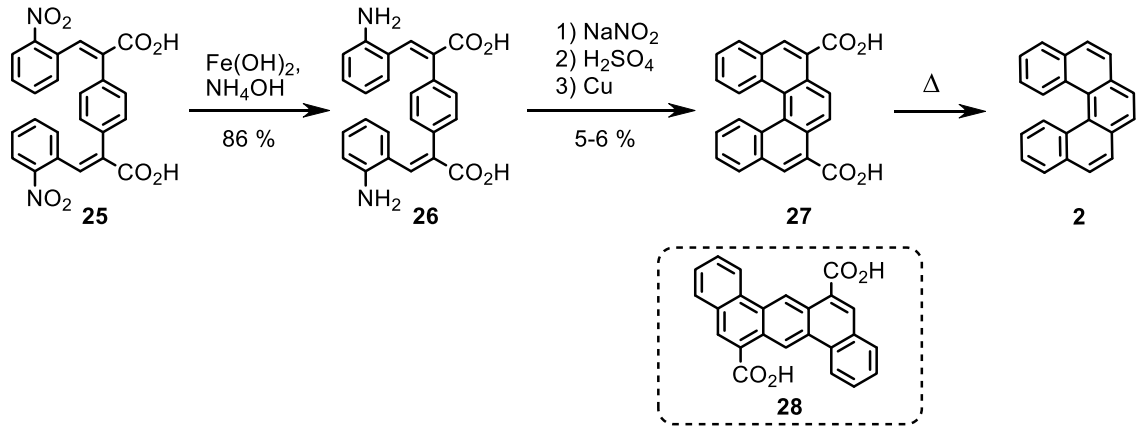

***Figura 13.*** Barreras de racemización de [5]- y [6]helicenos mono- y disustituidos.

Debido a la estabilidad configuracional de determinados helicenos, es posible su empleo en catálisis asimétrica como ligandos o auxiliares quirales.[33] Además, los helicenos han generado gran interés en campos como la ciencia de materiales, la química biológica y la química supramolecular.[34] Por todo esto, se han desarrollado numerosas metodologías para la síntesis de estos compuestos.

En 1918, Weitzenböck y Klingler describieron la primera síntesis del pentaheliceno (**2**) a partir del compuesto **25** (Esquema 1).[35] El paso determinante de esta síntesis fue la formación del esqueleto del heliceno **27** mediante un acoplamiento intramolecular promovido por cobre. Sin embargo, debido a la formación del isómero **28** como subproducto en la etapa de ciclación y la imposibilidad de su separación, el pentaheliceno (**2**) se obtuvo en bajo rendimiento y no pudo ser debidamente caracterizado.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[32] J. H. Borkent, W. H. Laarhoven, *Tetrahedron*, **1978**, *34*, 2565.
[33] a) P. Aillard, A. Voituriez, A. Marinetti, *Dalton Trans.,* **2014**, *43*, 15263. b) M. Hasan, V. Borovkov, *Symmetry*, **2018**, *10*, 10.
[34] M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 1051.
[35] R. Weitzenböck, A. Klingler, *Monatsh. Chem.*, **1918**, *39*, 315.



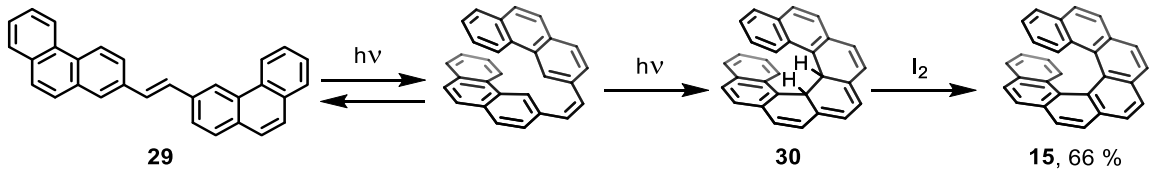

***Esquema 1.*** Primera síntesis del [5]heliceno (**2**).

En 1933 se publicó un procedimiento experimental mejorado, siguiendo la misma metodología sintética, en el cual fue posible la separación de los isómeros **27** y **28** por recristalización.[36] De esta manera, al realizar la descarboxilación del compuesto **27**, se obtuvo el pentaheliceno (**2**) con una mayor pureza.

Desde la síntesis original del [5]heliceno (**2**), descrita anteriormente, se han desarrollado metodologías más eficientes para la síntesis de helicenos, las cuales se discutirán en los siguientes apartados.

### 1.1.1.1. Síntesis mediante ciclación fotoquímica

La ciclación fotoquímica es una de las principales estrategias en la síntesis de helicenos. En 1967, Martin y colaboradores introdujeron la síntesis del [7]heliceno (**15**) mediante el uso de radiación ultravioleta en presencia de iodo molecular (Esquema 2).[37] En esta reacción, el estilbeno **29** sufre una isomerización *cis-trans* reversible y al mismo tiempo, el isómero *cis* sufre una reacción electrocíclica para obtener el intermedio **30**, el cual, en presencia de iodo molecular, se oxida para formar el heptaheliceno (**15**) con un 66 % de rendimiento.

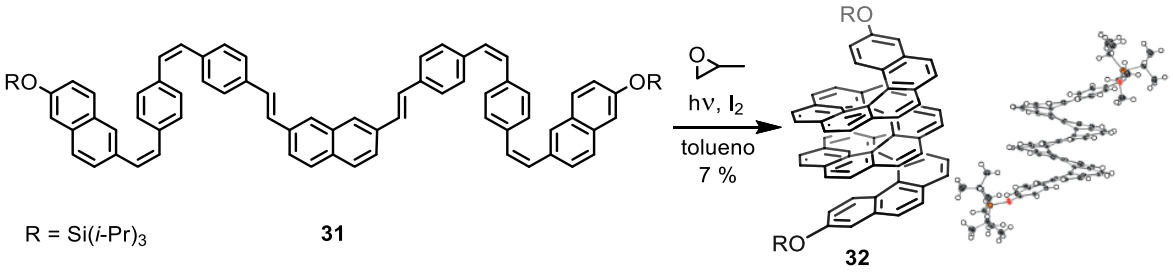



***Esquema 2.*** Síntesis del [7]heliceno (**15**) mediante fotociclación.

Este tipo de química ha sido especialmente empleada para la preparación de los helicenos superiores (con más de 7 anillos *cata*-fusionados). En el año 1975, Martin y colaboradores emplearon este método para la síntesis del [14]heliceno, que durante varias décadas fue el

[36] J. W. Cook, *J. Chem. Soc.*, **1933**, 1592.
[37] M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, *8*, 743.

heliceno más largo conocido.[38] Este récord se mantuvo hasta 2015, cuando Fujita y colaboradores describieron la síntesis del [16]heliceno **32** mediante fotociclación del poliestilbeno **31** (Esquema 3).[39] Cabe destacar el uso del óxido de propileno en este tipo de reacciones como una estrategia para la eliminación de HI obtenido en el proceso.




***Esquema 3.*** Síntesis del [16]heliceno **32** y difracción de rayos X de la estructura.[39]

Aunque esta metodología ha sido muy empleada, debido a la facilidad de preparación de los precursores de tipo estilbeno, tiene ciertas limitaciones. Por un lado, es necesario llevar a cabo las reacciones en condiciones de alta dilución, para evitar procesos intermoleculares de cicloadición [2+2], lo que dificulta el escalado de las reacciones. Por otro lado, la regioselectividad de la fotociclación del estilbeno *cis* depende de factores electrónicos y estéricos pudiendo originarse distintos isómeros estructurales debido al giro de los enlaces sencillos (Figura 14).[40]

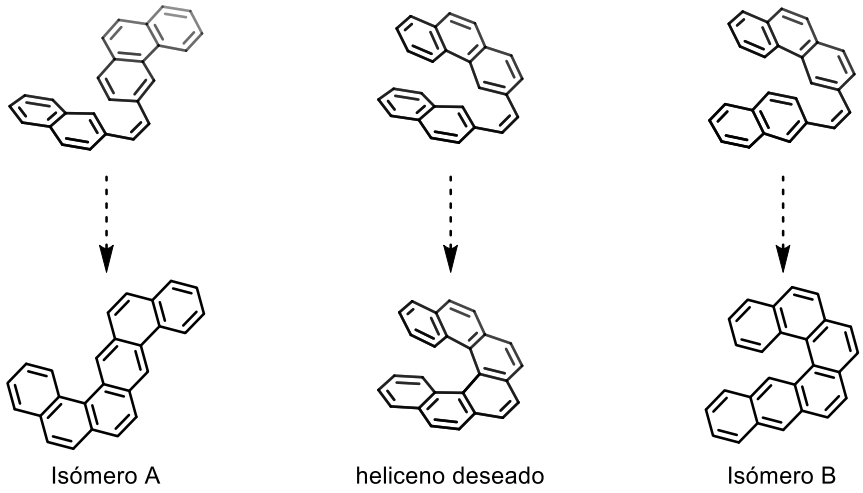


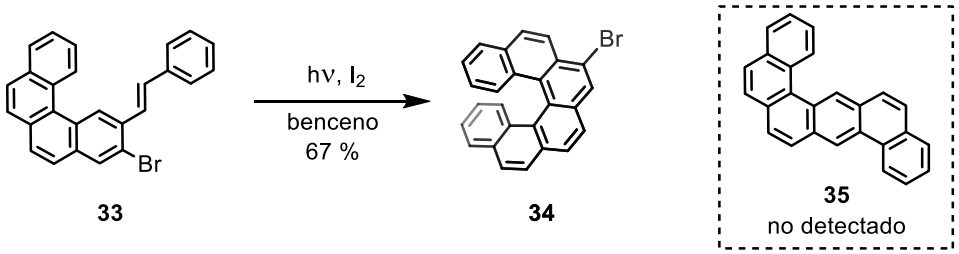

***Figura 14.*** Posibles regioisómeros formados en las reacciones de ciclación fotoquímica.

Una estrategia para controlar la regioselectividad en las reacciones de fotociclación es mediante el bloqueo de la posición de oxidación mediante la funcionalización de uno de los anillos. Martin introdujo esta metodología en el año 1969 para la síntesis del [6]heliceno **34**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

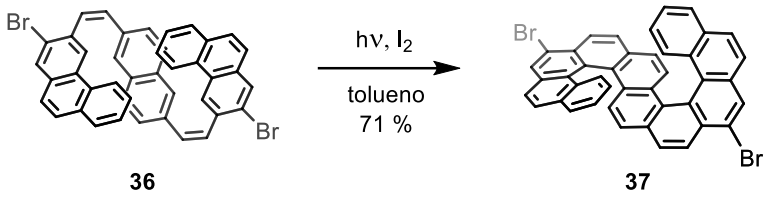
[38] R. H. Martin, M. Baes, *Tetrahedron*, **1975**, *31*, 2135.
[39] K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6847.
[40] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Photocyclization of Stilbenes and Related Molecules*, John Wiley & Sons, Inc., **2004**.

a partir del estilbeno **33** (Esquema 4).[41] El uso de un átomo de bromo en una de las posiciones de ciclación evitó la formación del isómero **35**, mejorando la selectividad de la reacción.



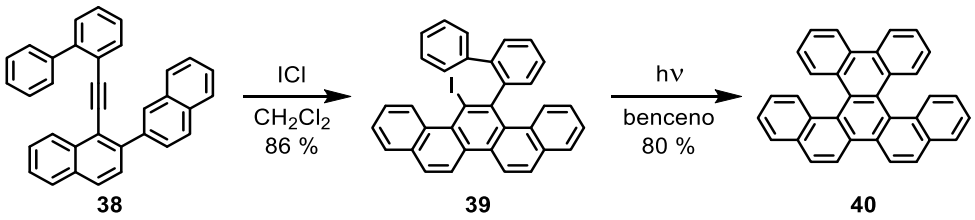

***Esquema 4.*** Control de la regioselectividad en la síntesis del heliceno **34**.

Además, Martin demostró el control de la regioselectividad sobre una doble ciclación fotoquímica obteniendo, a partir del estilbeno **36**, el doble heliceno **37** con un 71 % de rendimiento (Esquema 5).[42] La misma reacción, pero empleando un estilbeno no bromado, dio lugar a una mezcla compleja de productos de reacción.[43] De esta manera, Martin demostró que el empleo de sustituyentes halogenados en los anillos de estilbenos es una metodología eficaz para orientar la ciclación, siendo una estrategia útil para la preparación de helicenos.




***Esquema 5.*** Control de la regioselectividad en la síntesis del doble heliceno **37**.

En 2016, el grupo de investigación de Alabugin desarrolló una metodología diferente para la síntesis de helicenos mediante ciclaciones de yoduros de arilo inducidas por luz.[44] Estos yoduros de arilo se pueden preparar fácilmente a partir de alquinos mediante reacciones de iodoarilación intramolecular. Un ejemplo de esta metodología es la síntesis del doble [5]heliceno **40** a partir del alquino **38** (Esquema 6).

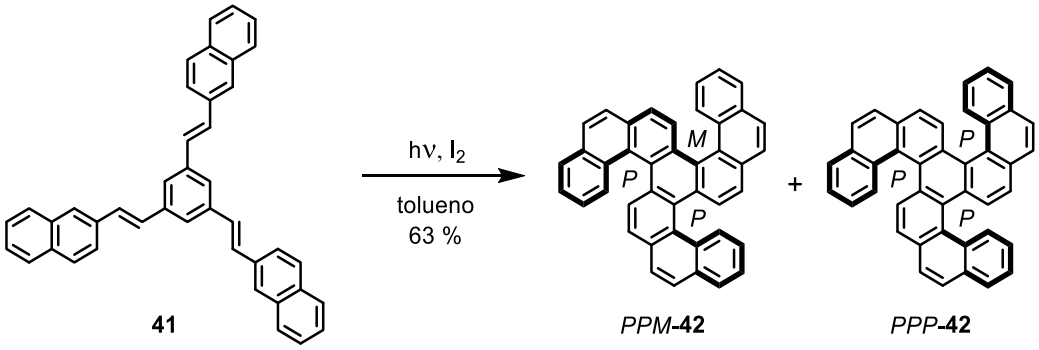



***Esquema 6.*** Síntesis del doble heliceno **40**.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[41] R. H. Martin, J. J. Schurter, *Tetrahedron Lett.*, **1969**, *42*, 3679.
[42] R. H. Martin, C. Eyndels, N. Defay, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *13*, 2731.
[43] W. H. Laarhoven, T. J. H. M. Cuppen, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, *12*, 163.
[44] R. K. Mohamed, S. Mondal, J. V. Guerrera, T. M. Eaton, T. E. Albrecht-Schmitt, M. Shatruk, I. V. Alabugin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 12054.

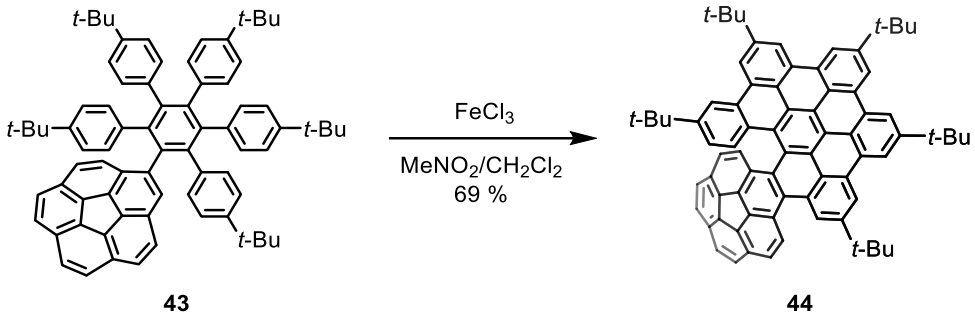
Recientemente, Watanabe y colaboradores emplearon la metodología de ciclación fotoquímica para la síntesis de un triple [5]heliceno **42**, el cual se aisló como mezcla de dos confórmeros: *PPM* y *PPP* (Esquema 7).[45] Un estudio conformacional demostró que la conformación *PPM* es termodinámicamente inestable, de manera que tras 2.3 días a temperatura ambiente se transforma completamente en la conformación *PPP*.




***Esquema 7.*** Síntesis de un triple pentaheliceno mediante ciclación fotoquímica.

### 1.1.1.2. Síntesis mediante reacciones de Scholl

La reacción de Scholl, que permite formar enlaces carbono-carbono mediante ciclodeshidrogenaciones oxidativas intramoleculares entre dos anillos aromáticos empleando ácidos de Lewis, es uno de los métodos más empleados para la síntesis de HPAs.[46] Un ejemplo representativo de esta metodología es la síntesis del [6]heliceno **44**, como se describe en el esquema 8. El tratamiento del compuesto **43** con $FeCl_3$ permitió formar cinco nuevos enlaces C-C para dar lugar al HPA **44**, el cual contiene en su estructura un [6]heliceno fusionado a una unidad de coranuleno.[18]

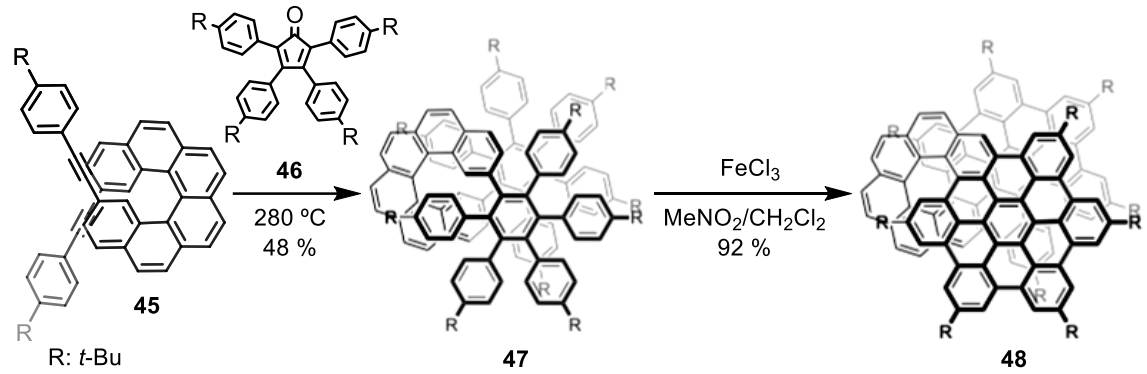



***Esquema 8.*** Síntesis del heliceno **44** mediante reacción de Scholl.

Otro ejemplo del empleo de esta metodología para la preparación de helicenos es la síntesis del nanografeno distorsionado **48** con una unidad de [10]heliceno en su estructura (Esquema 9).[47] Una doble reacción de Diels-Alder entre el [6]heliceno **45** y dos equivalentes

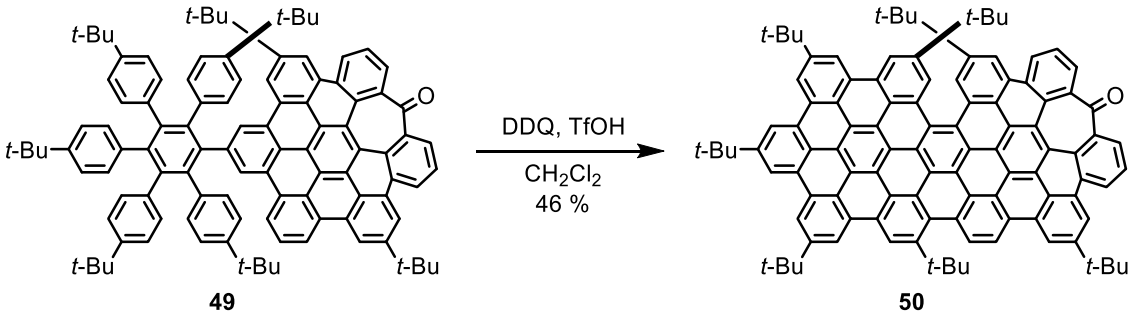
[45] H. Saito, A. Uchida, S. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 5663.
[46] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2013**, *52*, 9900.
[18] J. M. Fernández-García, P. J. Evans, S. Medina Rivero, I. Fernández, D. García-Fresnadillo, J. Perles, J. Casado, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17188.
[47] P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles Hernáez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 6774.

de la ciclopentadienona **46** dio lugar al compuesto **47**. Posteriormente, la ciclodeshidrogenación inducida por $FeCl_3$ permitió obtener el compuesto **48** tras la formación de doce nuevos enlaces C-C. En esta ruta sintética, Martín y colaboradores sintetizaron el nanografeno distorsionado **48** con un exceso enantiomérico del 93 %, partiendo del heliceno **45** enantioméricamente enriquecido (>99 % ee).[47]




***Esquema 9.*** Síntesis del heliceno **48** mediante reacción de Scholl.

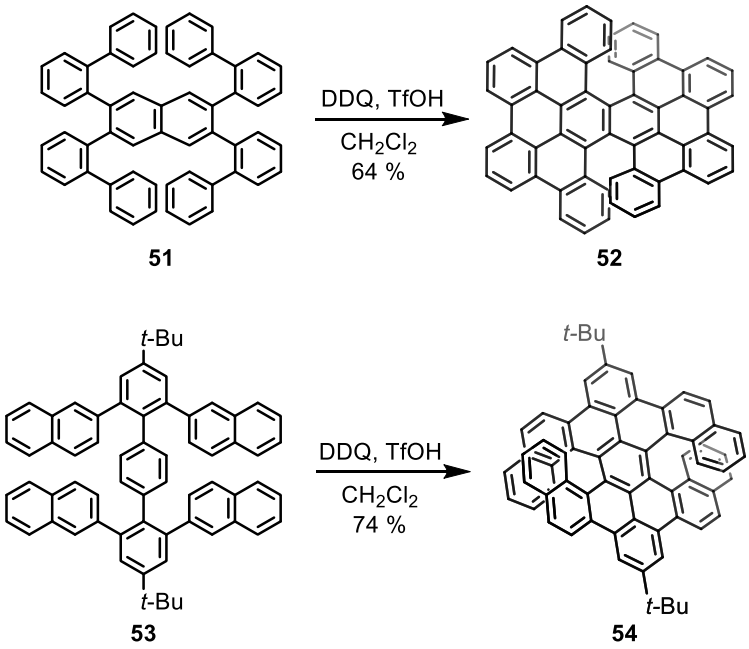
Existen variantes de la reacción de Scholl en donde las ciclodeshidrogenaciones están promovidas por una gran variedad de oxidantes, destacando el uso de la 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) combinada con ácidos de Brönsted.[48] Campaña y colaboradores emplearon esta metodología para obtener nanografenos distorsionados que combinan helicenos y anillos de 7 miembros en su estructura.[49] Por ejemplo, el nanografeno **50** se sintetizó a partir del compuesto **49** mediante ciclodeshidrogenaciones promovidas por DDQ en presencia de ácido tríflico (Esquema 10).




***Esquema 10.*** Síntesis del nanografeno distorsionado **50**.

[47] P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles Hernáez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 6774.
[48] a) A. A. O. Sarhan, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 2730. b) L. Zhai, R. Shukla, R. Rathore, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3474.
[49] a) I. R. Márquez, N. Fuentes, C. M. Cruz, V. Puente-Muñoz, L. Sotorrios, M. L. Marcos, D. Choquesillo-Lazarte, B. Biel, L. Crovetto, E. Gómez-Bengoa, M. T. González, R. Martin, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, *Chem. Sci.*, **2017**, *8*, 1068. b) I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, A. Millán, A. G. Campaña, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 6705. c) C. M. Cruz, I. R. Márquez, I. F. A. Mariz, V. Blanco, C. Sánchez-Sánchez, J. M. Sobrado, J. A. Martín-Gago, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 3917.

Las reacciones de ciclodeshidrogenación utilizando DDQ como oxidante en presencia de TfOH son una herramienta sintética muy útil para la síntesis de helicenos. Por ejemplo, el grupo de Itami describió la síntesis del doble [6]heliceno **52** mediante seis procesos de ciclodeshidrogenación del compuesto **51** (Esquema 11).[50] De manera análoga, Müllen y colaboradores sintetizaron el doble [7]heliceno **54** a partir del compuesto **53** con un 74 % de rendimiento (Esquema 11).[51]

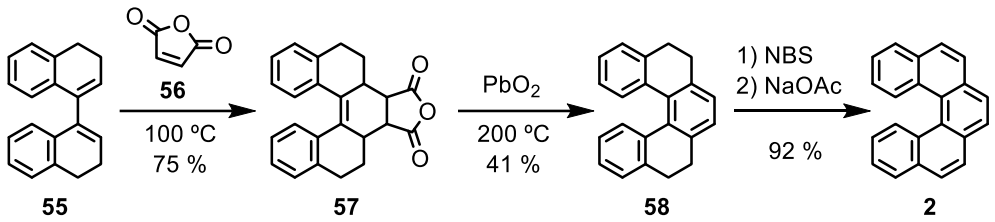



***Esquema 11.*** Síntesis de los dobles helicenos **52** y **54**.

### 1.1.1.3. Síntesis mediante reacciones de Diels-Alder

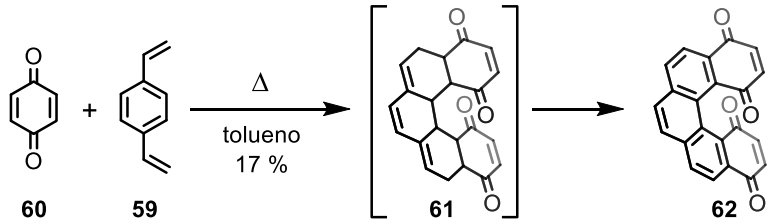
Las reacciones de cicloadición [4+2], descubiertas por Diels y Alder en 1928, son transformaciones muy poderosas en química orgánica para la generación de anillos de seis miembros.[52] Este tipo de reacciones es una buena alternativa a las reacciones de fotociclación para la formación de helicenos, con la ventaja de que pueden llevarse a cabo a gran escala. La primera síntesis de helicenos mediante una reacción de Diels-Alder fue descrita por Weidlich en 1938 (Esquema 12).[53]

[50] a) T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 7763. b) T. Fujikawa, N. Mitoma, A. Wakamiya, A. Saeki, Y. Segawa, K. Itami, *Org. Biomol. Chem.*, **2017**, *15*, 4697.
[51] Y. Hu, X.-Y. Wang, P.-X. Peng, X.-C. Wang, X.-Y. Cao, X. Feng, K. Müllen, A. Narita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, *56*, 3374.
[52] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **1928**, *460*, 98.
[53] a) H. A. Weidlich, *Chem. Ber.*, **1938**, *71*, 1203. b) Y. Altman, D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 466.



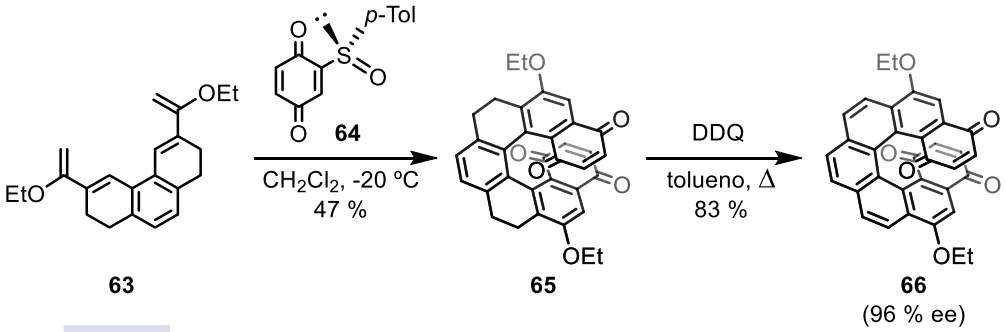

***Esquema 12.*** Síntesis del [5]heliceno (**2**) iniciada por una reacción de Diels-Alder.

En la década de los 90, Liu y Katz introdujeron la síntesis de un heliceno funcionalizado mediante una doble cicloadición [4+2],[54] en donde dos moléculas de la *p*-benzoquinona (**60**) reaccionaron con el *p*-divinilbenceno (**59**). En esta transformación, se generó el intermedio **61**, el cual se oxidó en presencia de un exceso de la quinona **60**, dando lugar al heliceno **62** (Esquema 13).




***Esquema 13.*** Síntesis del heliceno **62** mediante doble cicloadición [4+2].

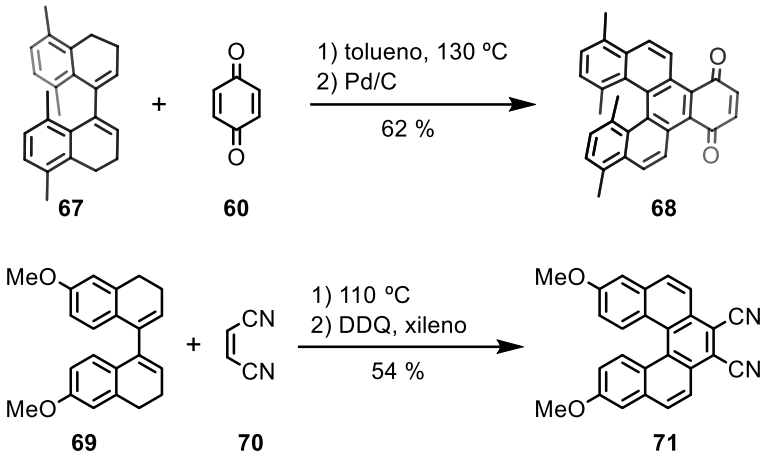
La estrategia utilizada por Liu y Katz conduce a la obtención de helicenos funcionalizados con grupos quinona en los anillos terminales. Este trabajo motivó a Urbano y Carreño a estudiar la síntesis enantioselectiva de helicenoquinonas.[55] De este modo, mediante el empleo de sulfinilquinonas enantioméricamente enriquecidas, empleadas como dienófilos, se accedió a numerosos derivados de helicenos con altos excesos enantioméricos. Por ejemplo, la reacción del compuesto **63** con la sulfinilquinona **64** dio lugar al tetrahidroheliceno **65**, el cual tras tratamiento con DDQ formó la [7]helicenobisquinona **66** con un 83 % de rendimiento y un 96 % de exceso enantiomérico (Esquema 14).[56]




***Esquema 14.*** Síntesis del heliceno **66** mediante doble cicloadición [4+2].

[54] L. Liu, T. J. Katz, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, *31*, 3983.
[55] a) M. C. Carreño, R. Hernández-Sánchez, J. Mahugo, A. Urbano, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 1387. b) M. C. Carreño, M. González-López, A. Urbano, *Chem. Commun.*, **2005**, 611.
[56] A. Urbano, M. C. Carreño, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*, 699.

Por otro lado, la metodología desarrollada por Weidlich permite la síntesis de helicenos funcionalizados, tanto en los anillos centrales como en los terminales, utilizando derivados de binaftaleno y diferentes dienófilos.[53,57] Por ejemplo, la cicloadición [4+2] entre el tetrahidro-1,1'-binalftaleno **67** y la *p*-benzoquinona (**60**), seguida de la oxidación del intermedio de reacción, dio lugar al heliceno **68** (Esquema 14).[58] Otro ejemplo significativo de esta metodología es la reacción entre el tetrahidro-1,1'-binaftaleno **69** con la olefina **70** para dar lugar al heliceno **71**, tras la oxidación del correspondiente intermedio de reacción con DDQ (Esquema 15).[59]

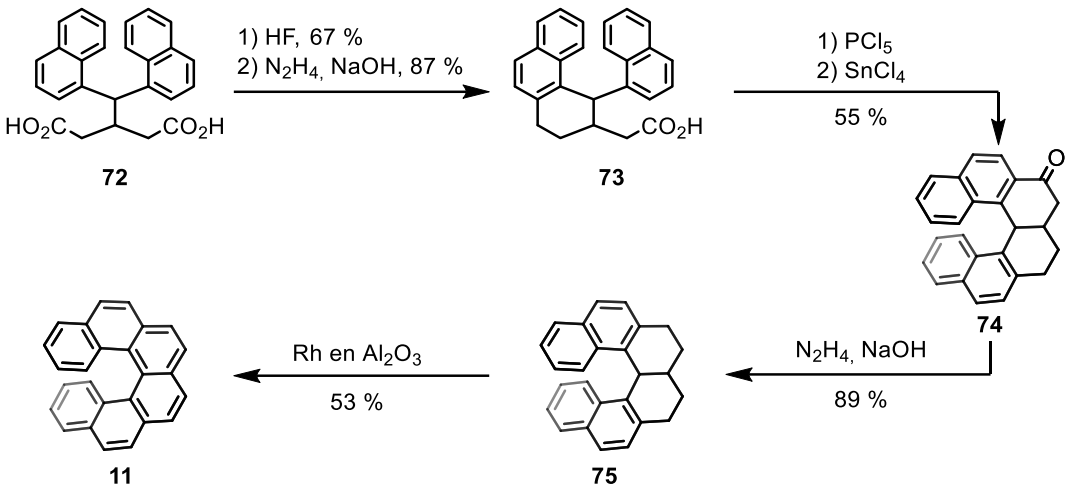



***Esquema 15.*** Ejemplos de síntesis de helicenos mediante reacciones de cicloadición [4+2].

### 1.1.1.4. Síntesis mediante reacciones de Friedel-Crafts

Las reacciones de acilación de Friedel-Crafts son otra herramienta sintética útil para la preparación de helicenos. Para el empleo de esta metodología es necesario sintetizar los precursores con cadenas alifáticas funcionalizadas con ácidos carboxílicos para favorecer la ciclación intramolecular.[60] Newman y Lednicer introdujeron esta metodología para sintetizar el [6]heliceno (**11**), a partir del diácido **72**, con un 15 % de rendimiento global (Esquema 16).[61]

[53] a) H. A. Weidlich, *Chem. Ber.*, **1938**, *71*, 1203. b) Y. Altman, D. Ginsburg, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 466.
[57] a) N. D. Willmore, D. A. Hoic, T. J. Katz, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 1889. b) T. J. Katz, L. Liu, N. D. Willmore, J. M. Fox, A. L. Rheingold, S. Shi, C. Nuckolls, B. H. Rickman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 10054. c) J. M. Fox, N. R. Goldberg, T. J. Katz, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7456.
[58] a) L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, E. Gacs-Baitz, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 6873. b) L. Minuti, A. Taticchi, A. Marrocchi, E. Gacs-Baitz, R. Galeazzi, *Eur. J. Org. Chem.*, **1999**, 3155.
[59] B. K. Mandal, T. Sooksimuang, C.-H. Lee, R. Wang, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, **2006**, *10*, 140.
[60] J. Ichikawa, M. Yokota, T. Kudo, S. Umezaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4870.
[61] M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4765.

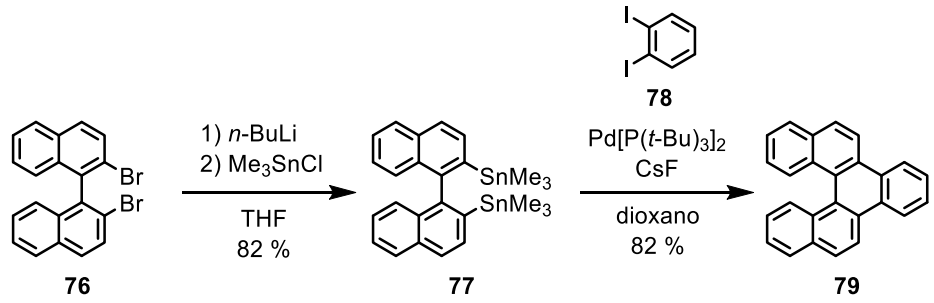



***Esquema 16.*** Síntesis del [6]heliceno (**11**) mediante dos reacciones de Friedel-Crafts.

Sin embargo, el empleo de esta metodología está en desuso debido a las limitaciones asociadas con la necesidad de introducir cadenas alifáticas con grupos carboxílicos en los precursores de helicenos.

### 1.1.1.5. Síntesis mediante reacciones de acoplamiento cruzado

Las reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición, que permiten la formación de enlaces carbono-carbono entre dos fragmentos aromáticos, son metodologías sintéticas muy populares,[62] que se han empleado para acceder a helicenos de manera rápida y eficiente. Un ejemplo significativo es la síntesis del [5]heliceno **79** mediante acoplamientos de Stille (Esquema 17). Concretamente, el doble acoplamiento catalizado por paladio del bisestannano **77** con 1,2-diiodobenceno (**78**), dio lugar al compuesto **79** con un 82 % de rendimiento.[63]

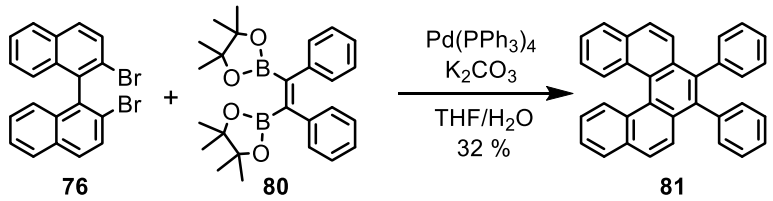



***Esquema 17.*** Síntesis del [5]heliceno **79** mediante doble acoplamiento de Stille.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

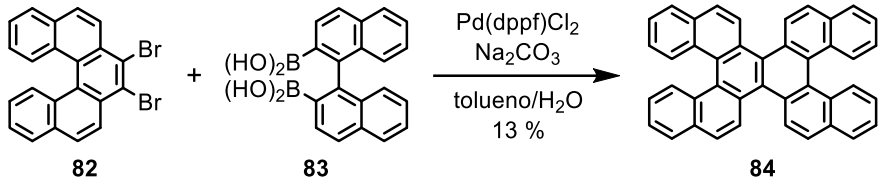
[62] L-C. Campeau, N. Hazari, *Organometallics*, **2018**, *38*, 3.
[63] X. Xue, L. T. Scott, *Org. Lett.*, **2007**, *9*, 3937.

Otro ejemplo de acoplamiento cruzado en la síntesis de helicenos se muestra en el esquema 18. En este caso, el doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura, entre el bisnaftaleno **76** y el compuesto **80**, dio lugar al [5]heliceno **81** con un 32 % de rendimiento.[64]



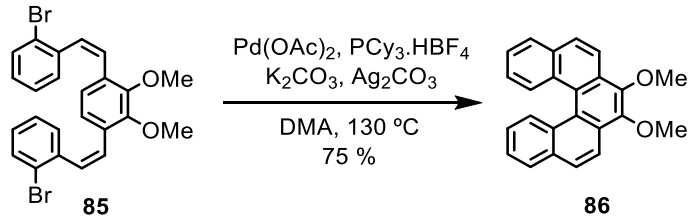

***Esquema 18.*** Síntesis del [5]heliceno **81** mediante doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

También, es posible la síntesis de dobles helicenos mediante reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura. En el ejemplo mostrado en el esquema 19, el acoplamiento entre el 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) y el ácido diborónico **83** dio lugar al compuesto **84**, formado por dos pentahelicenos que comparten un enlace, con un 13 % de rendimiento.[65]




***Esquema 19.*** Síntesis del doble [5]heliceno **84** mediante doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura.

Una variante de las reacciones de acoplamiento es la reacción de carboarilación intramolecular. Por ejemplo, a partir del estilbeno halogenado **85** se obtuvo el [5]heliceno **86** con un 75 % de rendimiento (Esquema 20).[66]

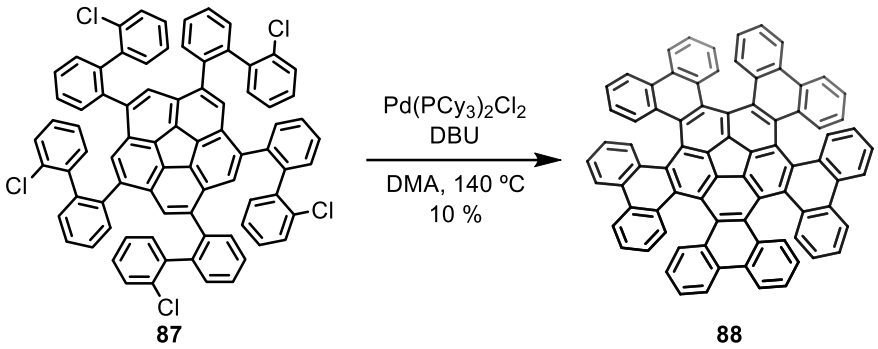



***Esquema 20.*** Síntesis del [5]heliceno **86** mediante reacción de carboarilación intramolecular.

Otro ejemplo destacable de la metodología de carboarilación intramolecular es la síntesis del HPA distorsionado **88**, descrita por Itami y colaboradores.[67] Este compuesto contiene en su estructura cinco hexahelicenos fusionados a una unidad de coranuleno (Esquema 21).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[64] M. Shimizu, I. Nagao, Y. Tomioka, T. Kadowaki, T. Hiyama, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8014.
[65] H. Kashihara, T. Asada, K. Kamikawa, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 6523.
[66] K. Kamikawa, I. Takemoto, S. Takemoto, H. Matsuzaka, *J. Org. Chem.*, **2007**, *72*, 7406.
[67] K. Kato, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 1337.




**87** **88**

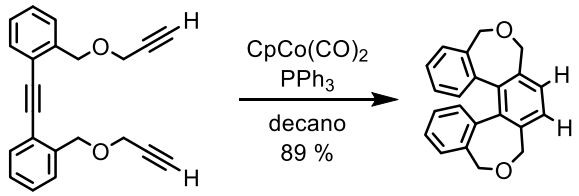
***Esquema 21.*** Síntesis del heliceno **88** mediante cinco reacciones de carboarilación intramolecular.

### 1.1.1.6. Síntesis mediante reacciones de cicloadición [2+2+2]

Las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por metales de transición suponen una herramienta sintética interesante para sintetizar HPAs distorsionados con múltiples unidades de heliceno.[68]

#### 1.1.1.6.1. Cicloadiciones [2+2+2] de alquinos catalizadas por metales de transición

En 1984, Vollhardt introdujo las reacciones de cicloadición [2+2+2] de alquinos catalizadas por cobalto para la síntesis de compuestos policíclicos.[69] Más tarde, el grupo de Starý desarrolló esta metodología para la síntesis de helicenos, mediante reacciones intramoleculares catalizadas por cobalto.[70] Por ejemplo, la cicloadición [2+2+2] del triino **89** dio lugar al heliceno **90** con un 89 % de rendimiento (Esquema 22).



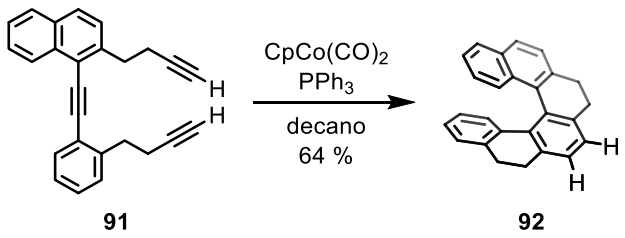

**89** **90**

***Esquema 22.*** Síntesis del heliceno **90** mediante cicloadición [2+2+2] catalizada por cobalto.

Mediante el uso de esta metodología sintética también es posible obtener tetrahidrohelicenos con buenos rendimientos, como en el caso del compuesto **92** obtenido a partir del triino **91** (Esquema 23).[71]

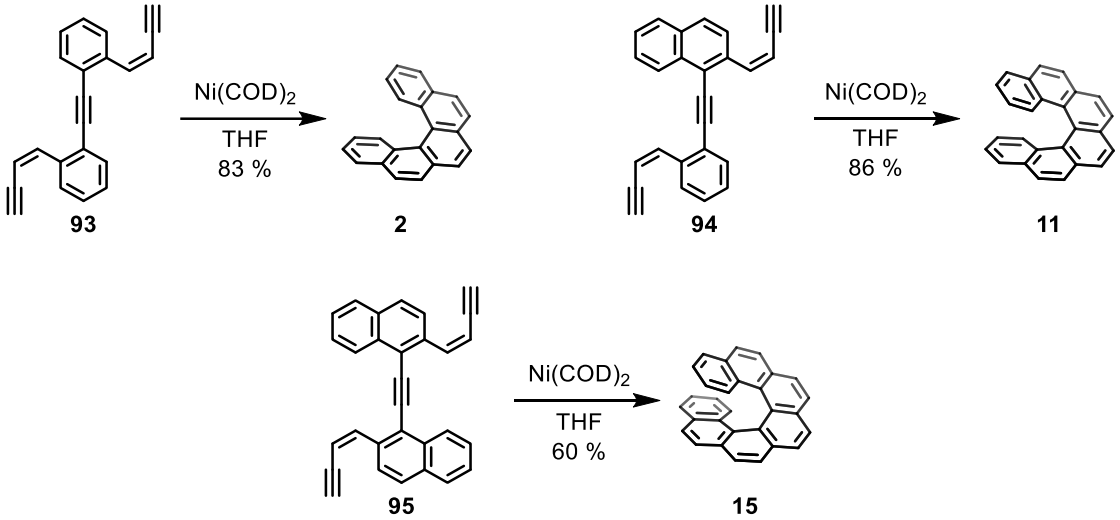
USC
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

[68] a) Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1463. b) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 968.
[69] K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, *23*, 539.
[70] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, D. Šaman, M. Tichý, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 4046.
[71] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1993.




***Esquema 23.*** Síntesis del tetrahidroheliceno **92** mediante cicloadición [2+2+2] catalizada por cobalto.

Además, Starý y colaboradores introdujeron el uso de catalizadores de níquel en las reacciones de cicloadición [2+2+2] intramoleculares.[72] A partir de precursores con tres unidades de alquino, es posible obtener los correspondientes helicenos en condiciones suaves de reacción. Por ejemplo, se han usado los triinos **93**, **94** y **95** para obtener el [5] (**2**), el [6] (**11**) y el [7]heliceno (**15**), respectivamente, con buenos rendimientos (Esquema 24). Además, debido a las condiciones suaves empleadas en las reacciones promovidas por níquel, se han diseñado nuevos protocolos para la síntesis enantioselectiva de helicenos y heterohelicenos.[73]




***Esquema 24.*** Síntesis de helicenos mediante cicloadiciones [2+2+2] promovidas por níquel.

También se han desarrollado metodologías sintéticas empleando catálisis de rodio, para obtener heterohelicenos a través de cicloadiciones [2+2+2] de alquinos. Por ejemplo, Tanaka y colaboradores introdujeron el uso de catalizadores quirales de rodio para sintetizar derivados de helicenos enantioméricamente enriquecidos.[74]

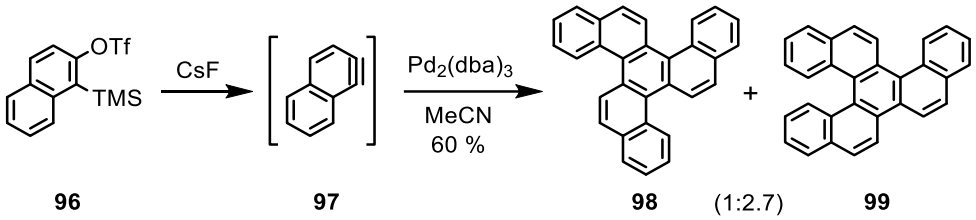
[72] F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, D. Šaman, L. Rulíšek, P. Fiedler, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9175.

[73] a) A. Jančařík, J. Rybáček, K. Cocq, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl, L. Bednárová, P. Fiedler, I. Císařová, I. G. Stará, I. Starý, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9970. b) I. G. Sánchez, M. Šámal, J. Nejedlý, M. Karras, J. Klívar, J. Rybáček, M. Buděšínský, L. Bednárová, B. Seidlerová, I. G. Stará, I. Starý, *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 4370. c) I. G. Stará, I. Starý, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, 144.

[74] a) K. Tanaka, N. Fukawa, T. Suda, K. Noguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 5470. b) Y. Shibata, K. Tanaka, *Synthesis*, **2012**, *44*, 323.

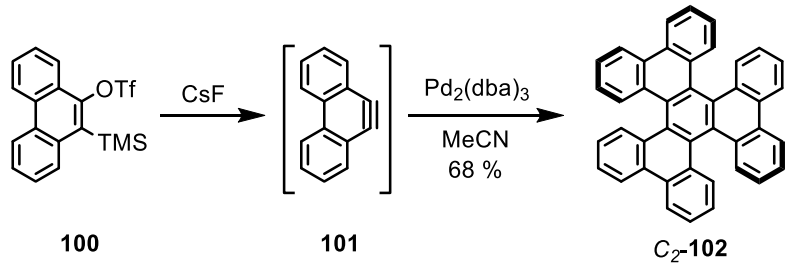
### 1.1.1.6.2. Reacciones de ciclotrimerización de arinos catalizadas por paladio

En 1998, nuestro grupo de investigación introdujo las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por complejos de paladio, para dar lugar a HPAs de simetría trigonal y también HPAs distorsionados con unidades de heliceno.[75] En esta reacción un triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo reacciona con una fuente de ion fluoruro para generar un arino, que en presencia de paladio evoluciona en un proceso de ciclotrimerización.[76] Por ejemplo, la descomposición del triflato **96**, inducida por fluoruro, generó el arino **97**, el cual, en presencia de cantidades catalíticas de un complejo de paladio, proporcionó la mezcla de HPAs **98** y **99** en una relación 1:2.7, respectivamente (Esquema 25). De esta forma se prepararon los HPAs distorsionados **98**, con tres unidades de benzo[*c*]fenantreno, y **99**, con una unidad de [5]heliceno, en un solo paso de reacción.[77]



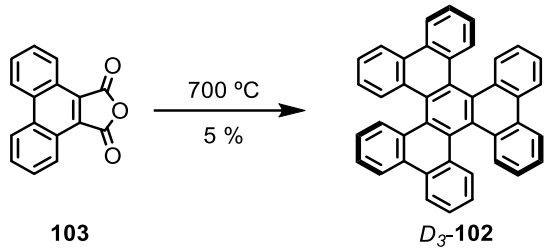

***Esquema 25.*** Síntesis de los HPAs **98** y **99** mediante ciclotrimerización del arino **97**.

Otro ejemplo relevante en el uso de esta metodología fue la síntesis del hexabenzotrifenileno (**102**), como se describe en el esquema 26.[77,78] El tratamiento del triflato **100** con CsF generó el arino **101**, el cual, en presencia de cantidades catalíticas de paladio, dio lugar al hexabenzotrifenileno (**102**), aislado como el confórmero cinético con simetría $C_2$. Previamente, Pascal y colaboradores, habían descrito la síntesis del compuesto **102**, obtenido mediante pirólisis *flash* a vacío (FVP) a partir del anhídrido **103**. Sin embargo, en ese caso el compuesto aislado resultó ser el confórmero termodinámicamente más estable con simetría $D_3$. (Esquema 27).[79]




***Esquema 26.*** Síntesis del hexabenzotrifenileno (**102**) mediante ciclotrimerización del arino **101**.

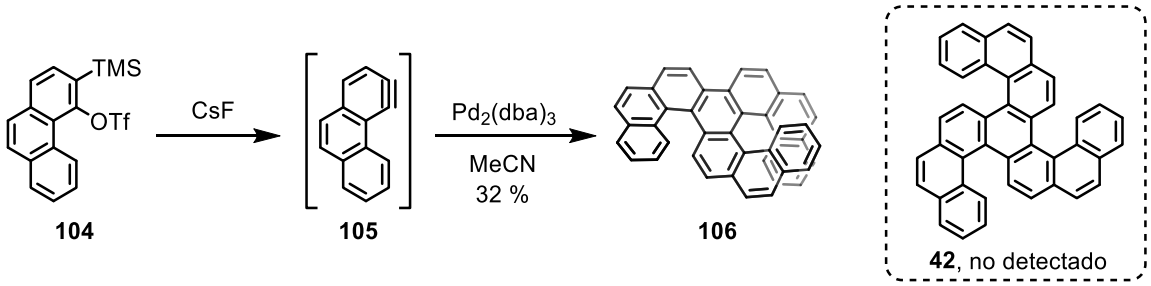
[75] a) D. Peña, S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2659. b) I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2472.
[76] a) Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.*, **1983**, 1211. b) D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis*, **2002**, *10*, 1454.
[77] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1555.
[78] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1629.
[79] L. Barnett, D. M. Ho, K. K. Baldridge, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 727.




***Esquema 27.*** Síntesis del hexabenzotrifenileno (**102**) mediante FVP.

El compuesto **102** es especialmente interesante debido a que contiene tres unidades de [5]heliceno en su estructura, y puede adoptar dos conformaciones diferentes. En primer lugar, nuestro grupo de investigación calculó experimentalmente la barrera de racemización del confórmero cinético $C_2$-**102** mediante una técnica de RMN dinámica,[80] obteniéndose un valor de 11.7 kcal/mol. Posteriormente, se calculó experimentalmente la barrera energética asociada al cambio conformacional del compuesto cinético $C_2$-**102** al termodinámico $D_3$-**102** mediante estudios cinéticos a diferentes temperaturas, obteniéndose un valor de 26.2 kcal/mol.[78]

Mediante reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por paladio también es posible obtener [7]helicenos. Por ejemplo, tras generar el arino **105** en presencia de paladio, se obtuvo el HPA distorsionado **106**, formado por la fusión de un [5]- y un [7]heliceno (Esquema 28).[81] En esta transformación no se detectó el regioisómero **42** que, como se comentó en el apartado 1.1.1.1., fue posteriormente sintetizado mediante ciclación fotoquímica.[45]

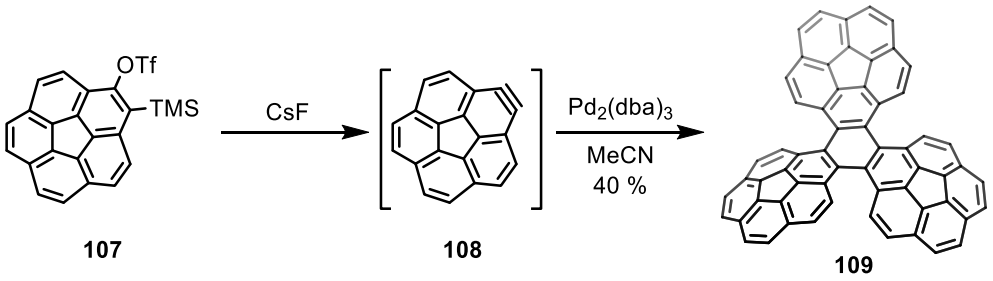



***Esquema 28.*** Síntesis de un HPA distorsionado con un [5]- y un [7]heliceno en su estructura.

Otro ejemplo destacable en la síntesis de triple helicenos mediante química de arinos fue la síntesis del compuesto **109** por ciclotrimerización del coranulino **108**. Este HPA distorsionado está formado por tres unidades de [5]heliceno y además contiene tres núcleos de coranuleno en su estructura (Esquema 29).[82]

USC

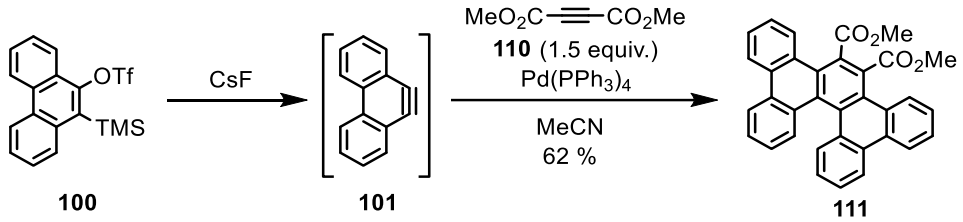
[80] H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1970**, *9*, 219.
[78] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1629.
[81] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1863.
[45] H. Saito, A. Uchida, S. Watanabe, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 5663.
[82] M. Yanney, F. R. Fronczek, W. P. Henry, D. J. Beard, A. Sygula, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, *33*, 6636.




***Esquema 29.*** Síntesis del HPA distorsionado **109** mediante ciclotrimerización del arino **108**.

### 1.1.1.6.3. Reacciones de cociclotrimerización de arinos con alquinos catalizadas por paladio

En 1999, nuestro grupo de investigación introdujo las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos deficientes en electrones, observando que la quimioselectividad de la reacción depende del tipo de ligando empleado en el catalizador.[75b,83] Siguiendo esta metodología, nuestro grupo de investigación sintetizó diferentes helicenos funcionalizados a partir de arinos y acetilendicarboxilato de dimetilo (**110**, DMAD) mediante reacciones de cocicloadición [2+2+2] catalizadas por paladio.[84] Por ejemplo, a partir del fenantrino **101**, generado a partir del triflato **100**, se obtuvo el heliceno **111** empleando la trifenilfosfina ($PPh_3$) como ligando del complejo de paladio (Esquema 30).

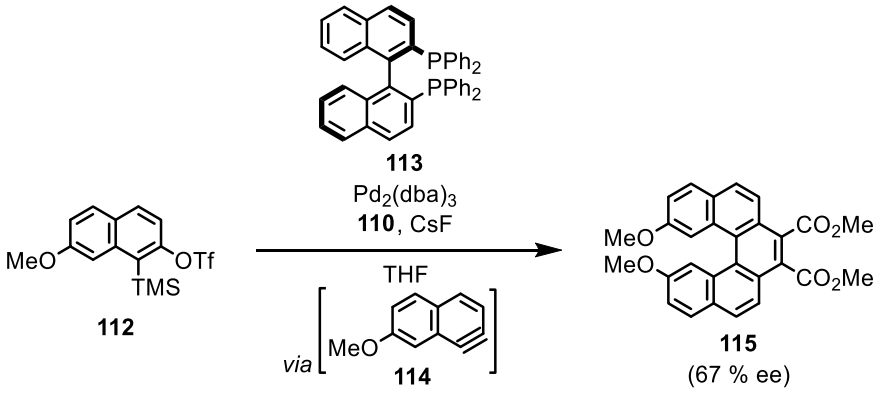



***Esquema 30.*** Síntesis del heliceno **111** mediante cociclotrimerización de arinos con alquinos.

Cabe destacar que mediante el uso de esta metodología es posible obtener helicenos enantioméricamente enriquecidos. En 2006, nuestro grupo de investigación introdujo la primera versión enantioselectiva de las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos y alquinos mediante la cociclotrimerización del arino **114** con DMAD (**110**), catalizada por paladio en presencia de (*R*)-BINAP (**113**) como ligando quiral, obteniéndose el [5]heliceno **115** con un 67 % de exceso enantiomérico (Esquema 31).[85]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

[75b] I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2472.
[83] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5827.
[84] a) D. Peña, D. Perez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 6944. b) C. Romero, D. Peña, E. Guitián, *J. Org. Chem.*, **2008**, *73*, 7996.
[85] J. Caeiro, D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 2466.

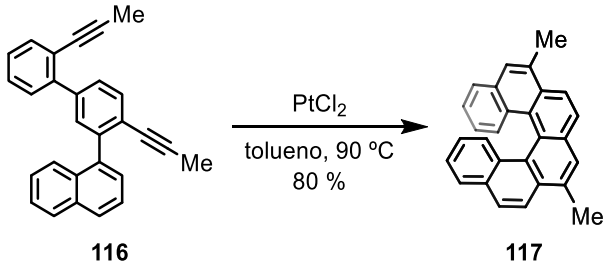



***Esquema 31.*** Síntesis enantioselectiva del heliceno **115** mediante cociclotrimerización de arinos con alquinos.

### 1.1.1.7. Síntesis mediante ciclaciones intramoleculares de alquinos

Las reacciones de hidroarilación intramolecular de alquinos permiten la formación de estructuras cíclicas y son una excelente estrategia para la síntesis de helicenos. Esta reacción puede realizarse empleando complejos metálicos de paladio, platino, rutenio, rodio, oro e indio, entre otros.[86]

Un ejemplo representativo de esta metodología es la doble hidroarilación intramolecular del diino **116** catalizada por platino, que permitió obtener el [6]heliceno **117** con un 80 % de rendimiento (Esquema 32).[87]

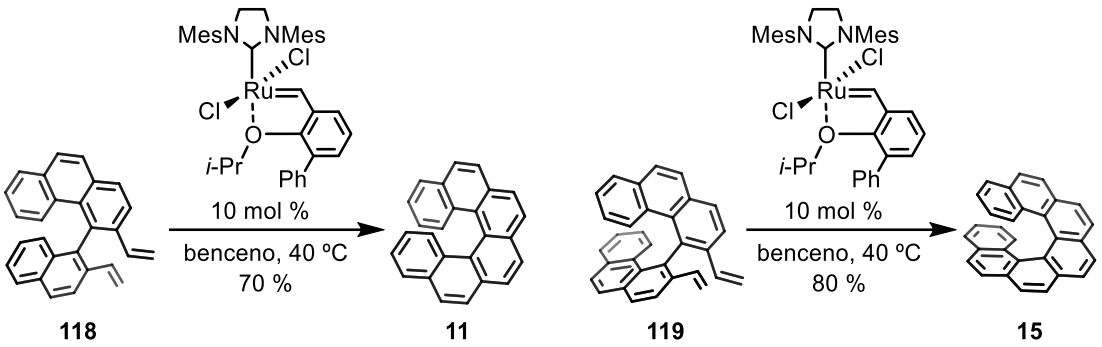



***Esquema 32.*** Síntesis del heliceno **117** mediante catálisis de platino.

### 1.1.1.8. Síntesis mediante metátesis de alquenos

La metátesis de alquenos con cierre de anillo (RCM) representa una de las metodologías sintéticas más utilizadas en las últimas décadas para la obtención de compuestos orgánicos cíclicos.[88] Por ejemplo, los divinilarenos **118** y **119**, en presencia de un complejo de rutenio, dan lugar al [6]- (**11**) y al [7]heliceno (**15**) con buenos rendimientos (Esquema 33).[89]

[86] a) C. Nevado, A. M. Echavarren, *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 3155. b) Y. Yamamoto, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 1575. c) L. Alonso-Marañón, M. M. Martínez, L. A. Sarandeses, J. P. Sestelo, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 379.
[87] J. Storch, J. Sýkora, J. Čermak, J. Karban, I. Císařová, A. Růžička, *J. Org. Chem.*, **2009**, *74*, 3090.
[88] S. Monfette, D. E. Fogg, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 3783.
[89] S. K. Collins, A. Grandbois, M. P. Vachon, J. Côté, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 2923.

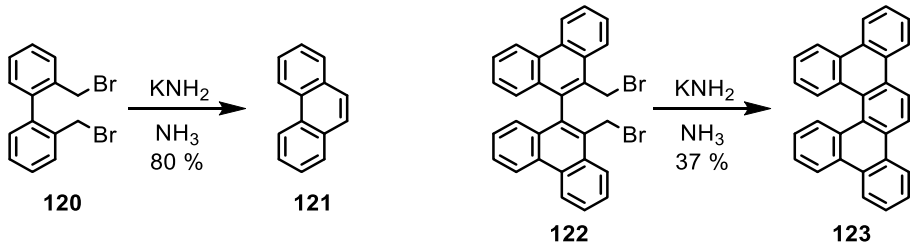



***Esquema 33.*** Síntesis de helicenos mediante RCM.

Este método permite la síntesis enantioselectiva de [7]helicenos empleando catalizadores de rutenio quirales, como los descritos por el grupo de investigación de Collins en 2008.[90]

### 1.1.1.9. Síntesis mediante acoplamientos bencílicos

En 1944, Kharash y colaboradores introdujeron una nueva metodología para la preparación de helicenos mediante acoplamientos bencílicos.[91] En este trabajo describieron la preparación del fenantreno (**121**) a partir del 2,2'-bis(bromometil)-1,1'-bifenilo (**120**) por tratamiento con amiduro potásico (Esquema 34). Casi 20 años después, Ridder y colaboradores sintetizaron el heliceno **123** a partir del bisfenantreno **122**, siguiendo la misma metodología (Esquema 34).[92]

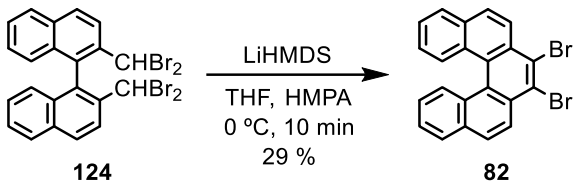



***Esquema 34.*** Síntesis del fenantreno (**121**) y del dibenzo[5]heliceno **123** mediante acoplamientos bencílicos.

En el año 1999, el grupo de Gingras describió la síntesis de diferentes [5]helicenos funcionalizados mediante reacciones de acoplamiento bencílico. Por ejemplo, el tratamiento del derivado tetrabromado **124** con una base fuerte indujo la formación del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) con un 29 % de rendimiento (Esquema 35).[93]

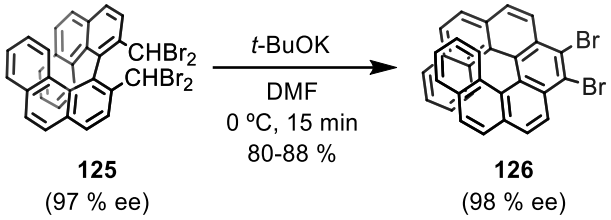
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[90] A. Grandbois, S. K. Collins, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 9323.
[91] M. S. Kharasch, W. Nudenberg, E. K. Fields, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, *66*, 1276.
[92] A. J.-D. Koninck, N. Defay, R. Ridder, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1960**, *69*, 558.
[93] M. Gingras, F. Dubois, *Tetrahedron Lett.*, **1999**, *40*, 1309.




***Esquema 35.*** Síntesis del [5]heliceno **82** mediante acoplamiento bencílico.

Gingras y colaboradores optimizaron esta reacción mediante el uso de *tert*-butóxido potásico (*t*-BuOK), como base fuerte no nucleófila, y dimetilformamida (DMF), como disolvente polar. De esta manera, se aumentó el rendimiento en la síntesis del 7,8-dibromo[5]heliceno (**82**) hasta un 96 %.[94] Mediante este protocolo también se preparó el 9,10-dibromo[7]heliceno (**126**) con un buen rendimiento (Esquema 36). Además, empleando materiales de partida quirales, se pudieron obtener [7]helicenos enantioméricamente enriquecidos.[95]




***Esquema 36.*** Síntesis del heliceno **126** enantioméricamente enriquecido.

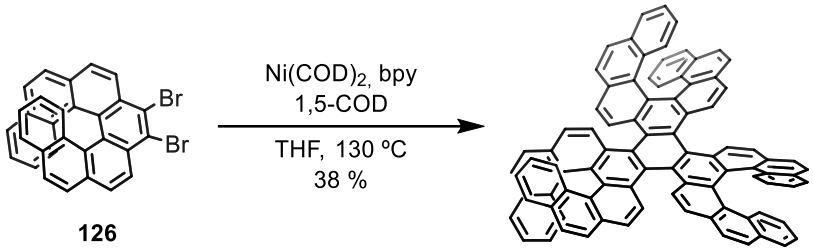
### 1.1.1.10. Síntesis mediante acoplamientos de Yamamoto

La reacción de acoplamiento de Yamamoto es una metodología muy extendida para polimerizar *o*-dihaloarenos mediante tratamiento con complejos de níquel(0).[96] Al igual que en las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos, la reacción de acoplamiento de Yamamoto permite acceder a HPAs con simetría trigonal. De esta manera, el grupo de investigación de Bunz describió la síntesis de estarfenos con simetría trigonal mediante la reacción de acoplamiento de Yamamoto promovida por níquel.[97]

Un ejemplo destacable en la síntesis de helicenos mediante esta metodología se muestra en el esquema 37, donde Gingras y colaboradores describieron la síntesis del trímero del [7]heliceno **127** a partir del heliceno **126** mediante acoplamiento de Yamamoto.[98] Este trímero, formado por tres unidades de [5]heliceno y otras tres unidades de [7]heliceno, se sintetizó a partir del heliceno **126** enantioméricamente enriquecido (>99 % ee),

[94] S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J. M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3846.
[95] V. Terrasson, M. Roy, S. Moutard, M.P. Lafontaine, G. Pèpe, G. Félix, M. Gingras, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 32412.
[96] a) T. Yamamoto, T. Ito, K. Kubota, *Chem. Lett.*, **1988**, 153. b) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *428*, 223.
[97] E. C. Rüdiger, M. Porz, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 12725.
[98] M. Roy, V. Berezhnaia, M. Villa, N. Vanthuyne, M. Giorgi, J.-V. Naubron, S. Poyer, V. Monnier, L. Charles, Y. Carissan, D. Hagebaum-Reignier, J. Rodriguez, M. Gingras, Y. Coquerel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 3264.

obteniéndose un confórmero con simetría $D_3$ con retención de la quiralidad de los [7]helicenos (>99 % ee).




**126**
(>99% ee)

$D_3$-**127**
(>99% ee)

***Esquema 37.*** Síntesis del trímero $D_3$-**127** mediante acoplamiento de Yamamoto promovido por níquel.

A modo de resumen, a lo largo del apartado 1.1.1. se han descrito diferentes metodologías para la síntesis de helicenos, desde la obtención del [5]heliceno (**2**) en 1918. Durante más de 100 años, la química de helicenos ha demostrado su importancia y ha renovado el interés a la hora de sintetizar estos compuestos de manera eficiente para su aplicación en campos como la química supramolecular, la química biológica y la ciencia de materiales.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.2. Ciencia de superficies

La ciencia de superficies es un campo dedicado a estudiar los fenómenos físicos y químicos que ocurren en la interfase sólido-líquido, sólido-gas y la sólido-vacío. Dentro de esta ciencia se encuentra la química sobre superficie, la cual se encarga del estudio de las reacciones químicas que ocurren en las interfases, como son los fenómenos experimentados por las moléculas o adsorbatos depositados sobre una superficie sólida.[99]

Los trabajos realizados por Ertl, reconocidos con el Premio Nobel de Química 2007, como la adsorción de moléculas en monocristales de germanio o la determinación estructural del óxido de cobre, son pioneros de este campo.[100] Entre otros estudios pioneros destacan los que demostraron que la orientación del cristal empleado afecta a la selectividad de reacciones de hidrocarburos,[101] o la diferente disociación de nitrógeno sobre wolframio cuando la superficie presenta zonas escalonadas.[102]

El desarrollo de sistemas de ultra alto vacío (UHV) ha sido un gran avance en la ciencia de superficie, ya que permite el estudio de superficies limpias. 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, por lo que solo en condiciones de UHV la superficie permanece limpia el tiempo suficiente para un estudio apropiado.[99]

Tras el descubrimiento de las técnicas de microscopía de efecto túnel (STM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM), la ciencia de superficies ha evolucionado de forma muy significativa.[103] La capacidad de registrar imágenes moleculares con elevada resolución, además de la posibilidad de modificar la posición y naturaleza química de los adsorbatos presentes en la superficie, ha originado nuevos campos de investigación como la química orgánica sobre superficie.[104] Esta disciplina se basa en el estudio de las reacciones químicas que experimentan las moléculas orgánicas depositadas sobre determinadas superficies, así como la identificación y caracterización de intermedios y productos de reacción mediante STM o AFM.

[99] E. M. McCash, *Surface Chemistry*, Repr. Oxford: Oxford university press, **2004**.
[100] a) G. Ertl, *Z. Phys. Chem.*, **1965**, *5*, 49. b) G. Ertl, *Surf. Sci.*, **1967**, *6*, 208.
[101] S. M. Davis, G. A. Somorjai, *Hydrocarbon conversion over metal catalyst*. En *The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, *vol. 4, Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*. Eds. D. A. King, D. P. Woodruff, Elsevier, **1982**.
[102] a) D. A. King, M. G. Wells, *Proc. R. Soc. London. A.*, **1974**, *339*, 245. b) D. A. King, *Surf. Sci.*, **1975**, *47*, 384.
[103] a) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **1982**, *49*, 57. b) G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta*, **1982**, *55*, 726. c) G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.*, **1983**, *126*, 236.
[104] a) A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Rec.*, **2015**, *15*, 295. b) L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 6222. c) 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**.

## 1.2.1. Microscopía de efecto túnel

La microscopía de efecto túnel (STM, Figura 15) fue desarrollada por Binnig y Rohrer a principios de los años 80 y ha supuesto una auténtica revolución de la química sobre superficie.[105][103] Esta técnica es una herramienta indispensable para el estudio estructural y electrónico de superficies y de las moléculas depositadas sobre ellas. De hecho, el descubrimiento del STM fue reconocido con el Premio Nobel de Física en 1986 a Binnig y Rohrer.

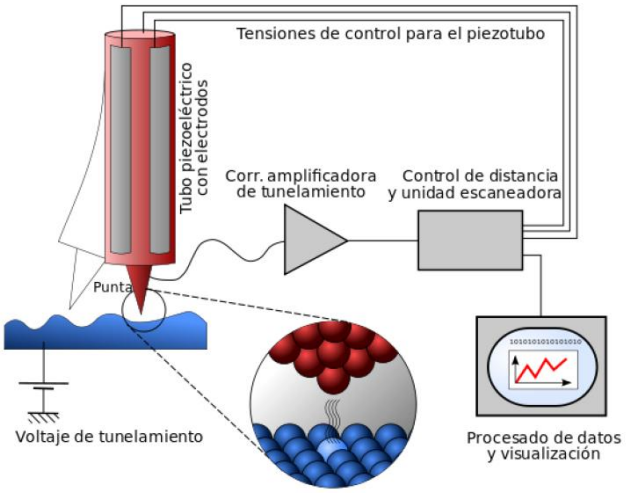



***Figura 15.*** Funcionamiento esquemático del STM.[106]

Una de las características más importantes del STM es la combinación del efecto túnel con un registrador piezoeléctrico. Su funcionamiento requiere de la disposición de una superficie conductora (electrodo 1) y una punta metálica afilada (electrodo 2), con una separación de unos pocos ángstroms. Tras aplicar un voltaje, la corriente circula desde un estado electrónico ocupado de uno de los electrodos a uno de los estados desocupados del otro electrodo, es decir, los electrones circulan entre ambos electrodos mediante el efecto túnel. A continuación, se realizan barridos de la superficie, de forma que la punta varíe su altura y se mantenga constante la corriente de túnel (*constant current*), o que la altura de la punta permanezca constante (*constant height*), produciéndose variaciones de la corriente de túnel. Estas variaciones son registradas, y mediante el uso de un software, es posible generar un mapa topográfico de la superficie.[103c]

Desde el descubrimiento del STM se han desarrollado diferentes tipos de microscopios capaces de operar en diferentes ambientes, como aire, atmósfera inerte, vacío, alta presión, etc. La metodología de funcionamiento de estos instrumentos es la misma, aunque las

[103] a) G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57. b) G. Binnig, H. Rohrer, *Helv. Phys. Acta* **1982**, *55*, 726. c) G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236.
[106] Institut für Angewandte Physik. The Scanning Tunneling Microscope: http://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic

cámaras experimentales o los montajes varían de forma sustancial. Los STM ambientales no necesitan mecanismos antivibración y son equipos compactos. En cambio, los STM que operan en condiciones de UHV deben de estar situados en una cámara con aislamiento vibracional y suelen presentar mecanismos sofisticados de manipulación de la muestra y la punta (Figura 16). Muchos de estos equipos disponen de sistemas de preparación de las superficies y muestras *in situ* permitiendo su manejo sin la exposición al aire.

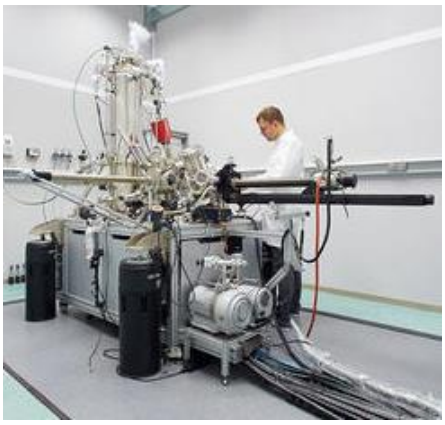


***Figura 16.*** Imagen de un STM para trabajar en condiciones de UHV y temperatura criogénica (nanoGUNE, San Sebastián).[107]

Para obtener imágenes de STM de alta resolución es necesario emplear una punta metálica extremadamente fina, es decir, que esté terminada en un único átomo. Una punta con varios átomos metálicos reduce la resolución debido a que se pueden producir varias corrientes de túnel. Uno de los métodos más utilizados para crear una punta fina es mediante pulido mecánico o químico, siendo el wolframio o las aleaciones de platino/iridio los materiales más comunes.[108]

## 1.2.2. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, Figura 17) fue introducida por Binnig y colaboradores en 1986, para el registro de imágenes de superficies no conductoras a escala atómica.[109] En esta técnica, una punta extremadamente fina anclada a un soporte o *cantilever* se dispone próxima a una superficie escaneándola para obtener un mapa de contornos.

USC

[107] nanoGUNE. STM/AFM (1 K) in UHV with magnetic field: https://www.nanogune.eu/es/equipment/stmafm-1-k-uhv-magnetic-field
[108] R. Hoffmann, C. Barth, A. S. Foster, A. L. Shluger, H. J. Hug, H. Gu, R. M. Nieminen, M. Reichling, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 17863.
[109] a) G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, *56*, 930. b) G. Binnig, *US Patent 4724318 A*, 9 Feb **1988**. c) F. J. Giessibl, *Rev. Mod. Phys.*, **2003**, *75*, 949.

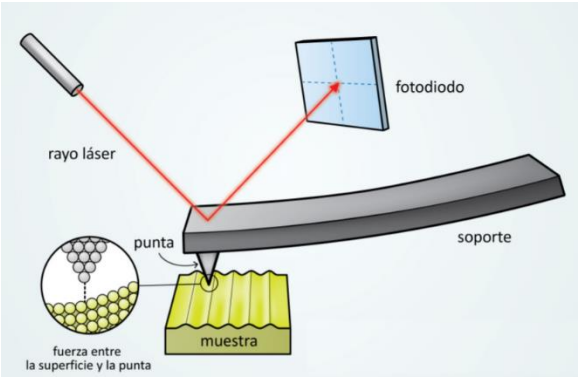



***Figura 17.*** Funcionamiento esquemático del AFM.[110]

En el STM la señal proviene de la variación en la corriente de túnel, por tanto, esta técnica está limitada a muestras eléctricamente conductoras, como metales y semiconductores. En cambio, en el AFM la señal se genera debido a las variaciones de las interacciones entre la punta y la superficie, pudiendo medirse también muestras aislantes. Existen tres modos de trabajo en el AFM: modo de contacto, modo de contacto intermitente (*tapping mode*) y modo de no contacto (nc-AFM). En el AFM de contacto, la punta mantiene un contacto constante con la muestra sobre la superficie y, en algunas ocasiones, es posible obtener imágenes con resolución atómica. En cambio, con el modo de contacto intermitente no es posible obtener resolución atómica y solo se utiliza cuando la muestra se deteriora por el arrastre continuo de la punta sobre la muestra. Finalmente, en la técnica de nc-AFM se debe tener en cuenta la distancia entre la punta y la muestra. Si la punta está alejada de la muestra, la fuerza no se puede registrar. En el caso opuesto, estando la punta muy cerca de la superficie, se generan fuerzas de repulsión. Por lo tanto, la proximidad entre muestra y punta debe ser suficiente para que se generen fuerzas de atracción. La interacción entre la punta y la muestra se puede medir empleando la desviación del soporte. El soporte actúa como un resorte y su desviación es proporcional a la fuerza existente. La desviación del soporte es medida mediante un haz de láser que se refleja en la parte posterior del soporte hacía un fotodiodo.

Con el avance de las técnicas de AFM, mediante la funcionalización de las puntas con moléculas de CO y trabajando en condiciones de UHV y temperatura criogénica, se han obtenido imágenes de alta resolución de moléculas depositadas sobre superficie. La primera identificación estructural de una molécula individual mediante nc-AFM, usando una punta funcionalizada con CO, fue llevada a cabo por investigadores de IBM en Zúrich, obteniendo imágenes del pentaceno (**1**) con resolución submolecular (Figura 18). Para ello, el pentaceno se depositó sobre una bicapa de NaCl/Cu(111) y se escaneó a una temperatura de 5 K en condiciones de UHV.[111]

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

[110] NISE Network.
https://www.nisenet.org/sites/default/files/catalog/uploads/spanish/11071/toolsmystery_images_sp_15nov2012.pdf
[111] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science*, **2009**, *325*, 1110.

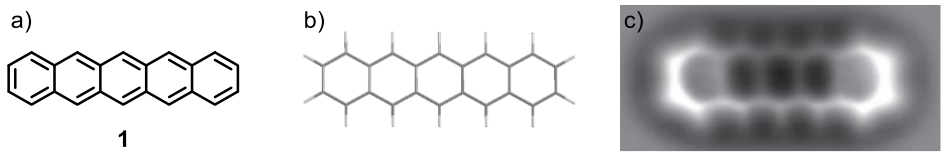



***Figura 18.*** a) Estructura del pentaceno (**1**). b) Modelo molecular. c) Imagen de nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO.[110]

Desde la publicación de este trabajo pionero se han obtenido imágenes de una gran variedad de HPAs y nanografenos mediante nc-AFM. Además, esta técnica permite registrar diferencias mínimas en la densidad de carga o en la longitud de enlaces en moléculas planas, lo que se puede relacionar con los órdenes de enlace (Figura 19).[112]

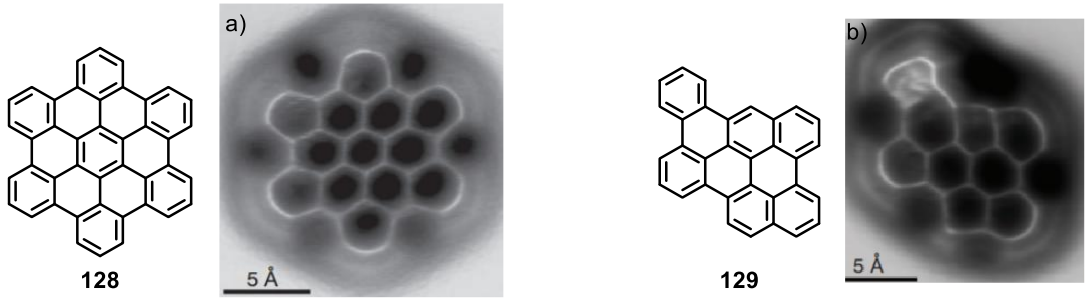



***Figura 19.*** Modelos estructurales e imágenes de nc-AFM de los HPAs **128** y **129** usando una punta funcionalizada con CO.[111]

La aplicación de esta técnica de nc-AFM, en combinación con la ruptura de enlaces mediante pulso de voltaje desde la punta del STM, ha supuesto un gran avance para la química orgánica. Un ejemplo ha sido la generación sobre superficie de arinos, que son especies reactivas con tiempos de vida muy cortos en disolución. En la figura 20 se muestra la ruptura homolítica de los dos enlaces C-I de la molécula **130**, inducida por pulsos de voltaje de STM. El arino generado se puede representar mediante tres estructuras resonantes; el diradical **131**, el alquino **132** y el cumuleno **133**. La caracterización mediante nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO (Figura 20b), y en concreto el estudio de los órdenes de enlace, sugiere que el arino generado sobre superficie se asemeja a una estructura resonante de tipo cumuleno **133**.[113]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[110] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science*, **2009**, *325*, 1110.
[112] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, G. Meyer, *Science*, **2012**, *337*, 1326.
[113] N. Pavlicek, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, 623.

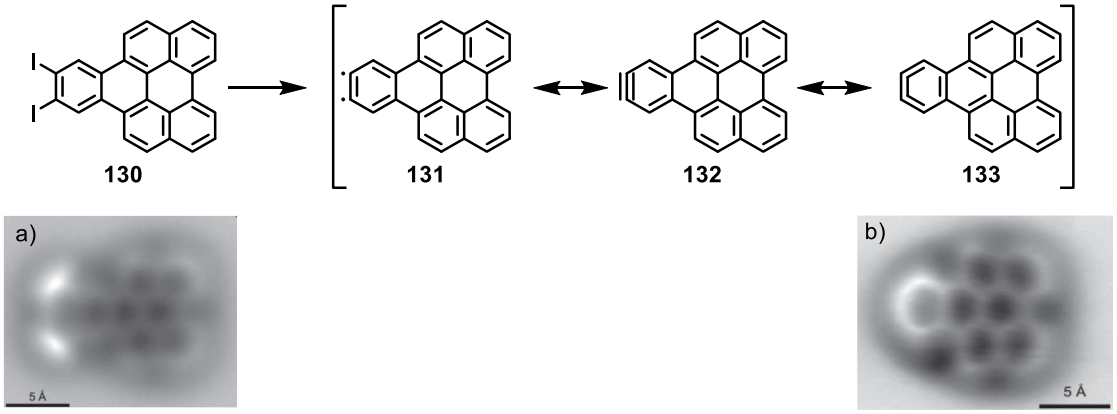



***Figura 20.*** Generación de un arino mediante pulsos de voltaje a partir de **130**. a) y b) Imágenes de nc-AFM de los compuestos **130** y **133**, respectivamente, usando una punta de CO.[112]

## 1.2.3. Química orgánica sobre superficie

El desarrollo del STM y del AFM con puntas funcionalizadas ha permitido la visualización y caracterización de moléculas adsorbidas sobre diferentes superficies con una alta resolución. Además, el empleo de temperaturas criogénicas en condiciones de UHV ha permitido caracterizar intermedios de reacción con tiempos de vida cortos, proporcionando información valiosa sobre los mecanismos de reacción. Gracias a estos avances, en los últimos años se ha desarrollado la química orgánica sobre superficie. Esta disciplina podría proporcionar alternativas tecnológicas a la actual microelectrónica basada en el silicio y llevar a la miniaturización extrema los dispositivos electrónicos. Concretamente, permitiría preparar mediante aproximaciones ascendentes (*bottom up*) dispositivos moleculares de forma y tamaño precisos, generándolos en condiciones de UHV y temperaturas criogénicas, evitando problemas asociados a disolventes, gases y demás contaminantes que interfieran en su caracterización y propiedades.

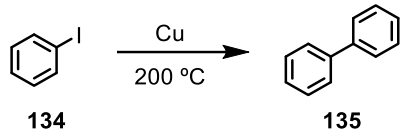
La síntesis sobre superficie se ha convertido en un campo de investigación muy prometedor a la hora de crear nanoestructuras o derivados de grafeno, como se comentará en los apartados posteriores. Un claro ejemplo del auge que está experimentando la química orgánica sobre superficie es el elevado número de reacciones que han sido descritas en los últimos diez años.[114,115,116] Estos datos demuestran el gran interés que ha atraído este campo, destacando los trabajos en reacciones como los acoplamientos de Ullmann, los acoplamientos de Glaser, las reacciones de condensación, las activaciones C-H y las reacciones de ciclodeshidrogenación.[115] A continuación, se describirán brevemente tres de las reacciones más relevantes llevadas a cabo sobre superficie, y que guardan relación con esta tesis doctoral.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[112] N. Pavlicek, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, 623.
[114] G. Franc, A. Gourdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 14283.
[115] R. Lindner, A. Kühnle, *ChemPhysChem*, **2015**, *16*, 1582.
[116] S. Clair, D. G. de Oteyza, *Chem. Rev.*, **2019**, *119*, 4717.

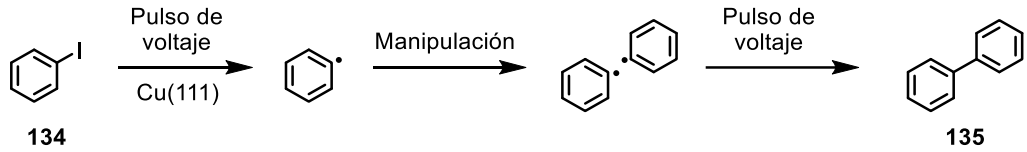
### 1.2.3.1. Acoplamiento de Ullmann

La reacción de Ullmann, descrita por primera vez en 1904, consiste en la formación de un enlace C-C a partir de haloarenos mediante un proceso promovido por cobre.[117] En la publicación original se demostró la formación del bifenilo (**135**) a partir de dos moléculas de iodobenceno (**134**) (Esquema 38).




***Esquema 38.*** Reacción de acoplamiento de Ullmann del iodobenceno (**134**).

Casi 100 años más tarde, en el año 2000, se demostró la posibilidad de realizar esta reacción sobre superficie de Cu(111) mediante manipulación atómica con la punta del STM en condiciones de UHV y 20 K.[118] Mediante la aplicación de pulsos de voltaje sobre las moléculas de iodobenceno (**134**), los enlaces C-I se rompen de manera homolítica formando los correspondientes radicales, los cuales, tras un pulso de voltaje adicional, se aproximan y fusionan para formar el bifenilo (**135**) (Esquema 39). Recientemente, Ebeling y colaboradores demostraron la utilidad de esta técnica empleando dos moléculas diferentes y conectándolas entre sí de manera controlada mediante un acoplamiento cruzado sobre superficie.[119]




***Esquema 39.*** Reacción de acoplamiento de Ullmann mediante manipulación atómica.

A pesar de la relevancia de estos resultados, esta metodología no ha sido muy empleada debido a la complejidad asociada a la manipulación de moléculas individuales. Sin embargo, en el año 2007 se produjo un avance significativo: la formación de nanoestructuras 1D y 2D mediante acoplamientos de Ullmann de tetrafenilporfirinas bromadas por calentamiento sobre una superficie de Au(111).[120] Concretamente, el calentamiento a 127 ºC de los compuestos **136**, **137** y **138** condujo a la formación de dímeros, polímeros y redes bidimensionales moleculares, respectivamente (Figura 21).

USC

[117] F. Ullmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1904**, *332*, 38.
[118] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, *85*, 2777.
[119] Q. Zhong, A. Ihle, S. Ahles, H. A. Wegner, A. Schirmeisen, D. Ebeling, *Nature Chem.* **2021**, *13*, 1133.
[120] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nature Nanotechnol.*, **2007**, *2*, 687.

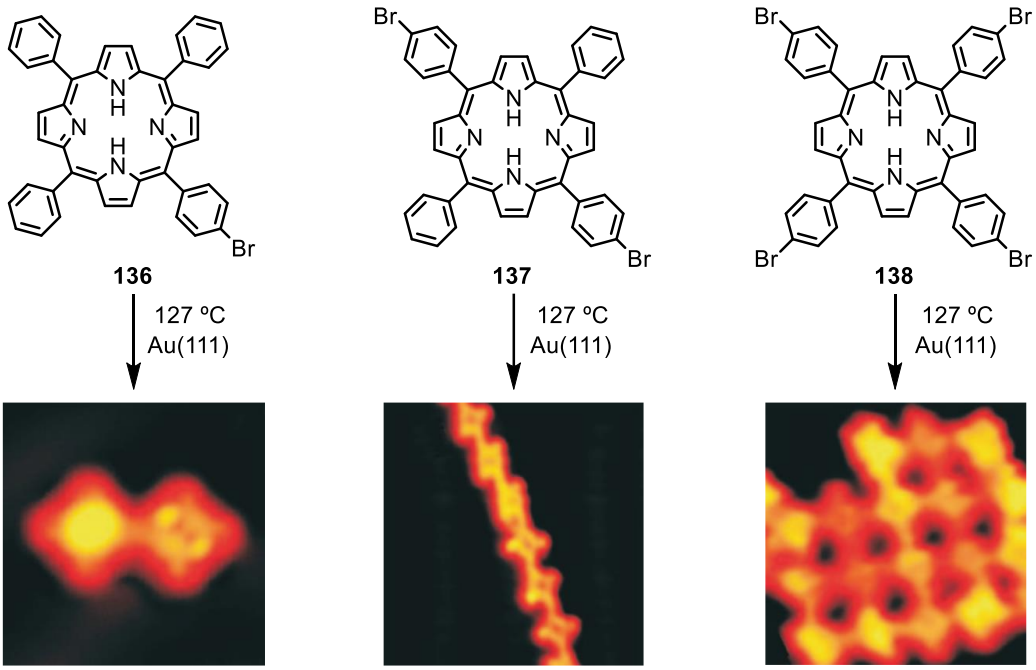



***Figura 21.*** Imágenes de STM de las estructuras obtenidas mediante acoplamientos de Ullmann a partir de los derivados bromados **136**, **137** y **138**.[119]

Poco después, se describió la síntesis de polímeros formados por unidades de fluoreno mediante acoplamientos de Ullmann sobre Au(111).[121] Tras la sublimación y deposición sobre superficie del monómero **139**, se calentó la muestra a 250 ºC observándose la formación de los polifluorenos **140** con longitudes superiores a 20 nm (Figura 22).

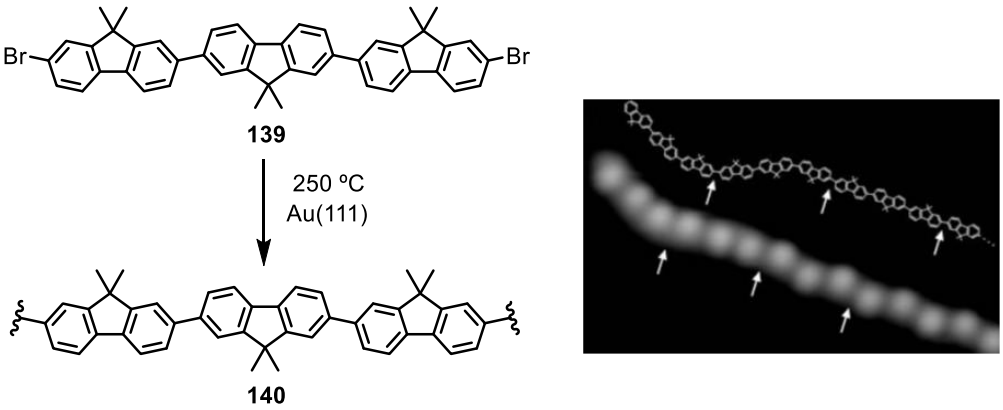



***Figura 22.*** Síntesis sobre superficie de Au(111) de los polifluorenos **140** mediante acoplamiento de Ullmann e imagen de STM.[120]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[119] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nature Nanotechnol.*, **2007**, *2*, 687.
[121] L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science*, **2009**, *323*, 1193.

Mediante esta metodología también se obtuvieron *meta*- y *para*-polifenilenos sobre superficie empleando precursores como el *meta*- y *para*-diiodobenceno, respectivamente.[122] Por otro lado, los acoplamientos de Ullmann también se emplearon para la formación de nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos, como se comentará en los siguientes apartados.

### 1.2.3.2. Reacciones de ciclodeshidrogenación

Como se comentó en el apartado 1.1.1.2., la reacción de Scholl permite formar enlaces carbono-carbono mediante ciclodeshidrogenaciones oxidativas intramoleculares a partir de dos grupos C-H próximos, mediante la pérdida de hidrógeno molecular y la consiguiente formación de un enlace C-C. En disolución, las reacciones de ciclodeshidrogenación (CDH) constituyen un procedimiento habitual en la obtención de sistemas poliaromáticos de tamaño nanométrico.[123]

En química sobre superficie, esta metodología es empleada en la preparación de nanocintas de grafeno. En un trabajo especialmente relevante, en el año 2010, Müllen, Fasel y colaboradores introdujeron la primera síntesis de nanocintas de grafeno sobre superficie mediante aproximación *bottom-up*.[124] Estos autores prepararon y depositaron sobre superficie de Au(111) el dibromobiantraceno **141**. El calentamiento a 200 ºC de la superficie indujo los acoplamientos de Ullmann para formar el polímero **142**. Posteriormente, el aumento de la temperatura hasta 400 ºC indujo las reacciones de ciclodeshidrogenación para generar la nanocinta **143**, con periferia *armchair* (Figura 23). Cabe destacar, que esta nanoestructura 1D se caracterizó mediante STM en condiciones de UHV.

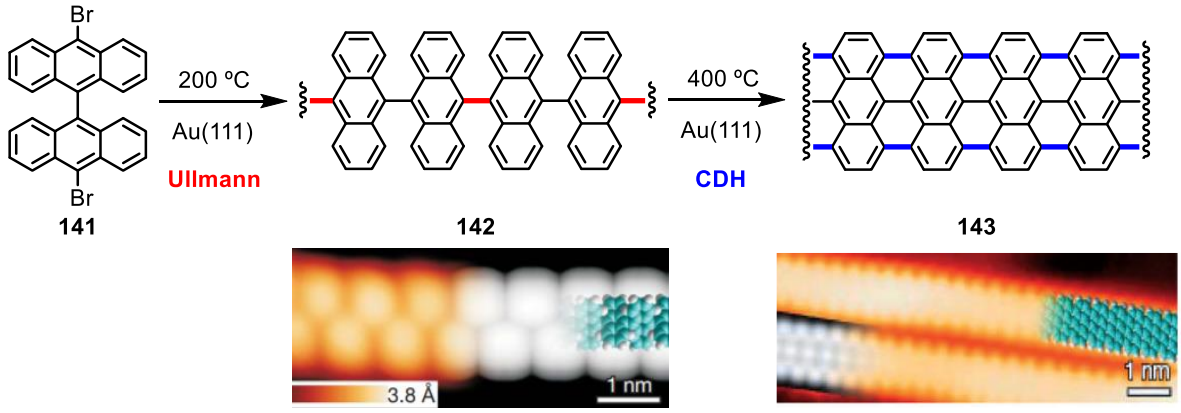



***Figura 23.*** Síntesis sobre superficie de Au(111) del polímero **142** y la nanocinta **143** mediante acoplamiento de Ullmann y posterior ciclodeshidrogenación, imágenes de STM de las nanoestructuras formadas.[123]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[122] J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Small*, **2009**, *5*, 592.
[123] a) C. D. Simpson, G. Mattersteig, K. Martin, L. Gherghel, R. E. Bauer, H. J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3139. b) L. Zhi, K. Müllen, *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 1472.
[124] 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.

### 1.2.3.3. Acoplamiento de Glaser

El acoplamiento de Glaser, descrito por primera vez en 1869, consiste en la formación de enlaces C-C entre dos alquinos terminales en un proceso catalizado por sales de cobre.[125] Esta reacción de acoplamiento entre alquinos también ha sido estudiada sobre superficie, inicialmente por Barth y colaboradores.[126] En este trabajo se demostró que la deposición de moléculas con alquinos terminales sobre superficies de Ag(111) a 60 ºC conduce a la formación de dímeros, y tras el posterior calentamiento a 100 ºC se induce la polimerización de las especies mediante acoplamientos de Glaser. Nuestro grupo de investigación, en colaboración con investigadores del DIPC (Donostia International Physics Center), publicó recientemente ejemplos de esta reacción empleando un precursor de pireno sustituido con un alquino terminal.[127] En otro ejemplo representativo, nuestro grupo de investigación en colaboración con investigadores de IBM Zúrich, describió una reacción de acoplamiento de Glaser intramolecular sobre superficie mediante manipulación atómica.[128] En este trabajo, se estudió la formación del macrociclo **145** por el acoplamiento entre los alquinos terminales del compuesto **144** promovido por un pulso de voltaje (Figura 24).

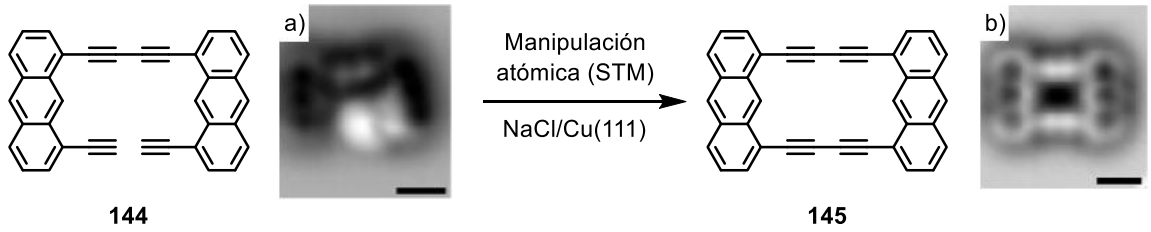



***Figura 24.*** Síntesis sobre superficie de NaCl/Cu(111) del macrociclo **145** mediante un acoplamiento de Glaser intramolecular. a) y b) Imágenes de AFM usando una punta funcionalizada con CO.[127]

En resumen, en este apartado se ha comentado cómo el desarrollo de las técnicas de STM y AFM ha evolucionado de forma muy significativa, de forma que actualmente es posible la identificación y caracterización de moléculas adsorbidas sobre diferentes superficies. Además, ha sido posible llevar a cabo diferentes reacciones sobre superficie como son los acoplamientos de Ullmann, las reacciones de ciclodeshidrogenación y los acoplamientos de Glaser. La posibilidad de realizar estas reacciones sobre superficie ha permitido sintetizar diferentes nanoestructuras de carbono como nanografenos, nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos, como se comentará en el siguiente apartado.

[125] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1869**, *2*, 422. b) C. Glaser, *Ann. Chem. Phar.*, **1870**, *154*, 137.
[126] Y. Q. Zhang, N. Kepčija, M. Kleinschrodt, K. Diller, S. Fischer, A. C. Papageorgiou, F. Allegretti, J. Björk, S. Klyatskaya, F. Klappenberger, M. Ruben, J. V. Barth, *Nature Commun.*, **2012**, *3*, 1286.
[127] 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.
[128] F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 22989.

## 1.3. Grafeno

El grafeno es una monocapa de grafito, es decir, un conjunto de átomos de carbono con hibridación $sp^2$ unidos covalentemente y dispuestos en una red de hexágonos fusionados en dos dimensiones (Figura 25).[7,129] El descubrimiento del grafeno por Geim y Novoselov en 2004, reconocido con el Premio Nobel de Física en 2010, ha generado un enorme interés debido al conjunto de propiedades físicas que presenta este material, como, por ejemplo, la conductividad tanto térmica como eléctrica, la alta flexibilidad, la dureza y la transparencia.[130]

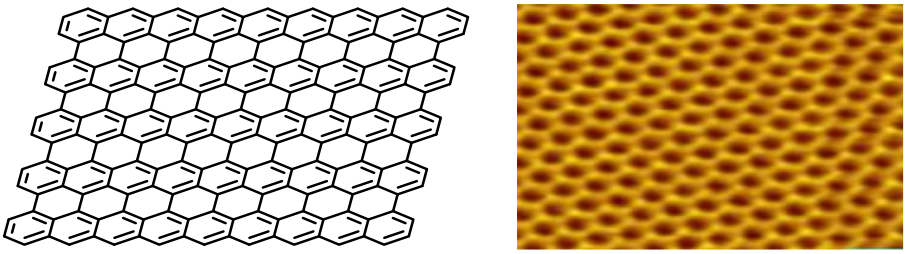


***Figura 25.*** Estructura del grafeno e imagen obtenida mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM).[131]

En el trabajo original, el grafeno fue generado mediante exfoliación micromecánica de grafito empleando cinta adhesiva.[7] Desde entonces se han desarrollado una gran cantidad de métodos para la obtención de grafeno,[128d] como la reducción de óxido de grafito,[132] la exfoliación de grafito,[133] la apertura de nanotubos de carbono[134] o la deposición química de vapor (CVD).[135]

En términos generales, existen dos tipos de estrategias para la obtención de grafeno: aproximaciones descendentes (*top-down*) y aproximaciones ascendentes (*bottom-up*). Las aproximaciones *top-down* no permiten el control del tamaño ni de la forma del grafeno a escala atómica, lo cual es clave para controlar las propiedades de los derivados del grafeno.

---

[7] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science*, **2004**, *206*, 666.

[129] a) 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. b) J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, S. Roth, *Nature*, **2007**, *446*, 60. c) J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.*, **2008**, *8*, 3582. d) V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.*, **2011**, *56*, 1178.

[130] 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, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, B. H. Hong, *Nature*, **2009**, *457*, 706. c) S. Bharech, R. Kumar, *J. Mat. Sci. Mech. Eng.*, **2015**, *2*, 70.

[131] E. Y. Andrei, G. Li, X. Du, *Rep. Prog. Phys.*, **2012**, *75*, 056501.

[132] 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.

[133] D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, **2015**, *51*, 554.

[134] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, *Nature*, **2009**, *458*, 872.

[135] X. Chen, L. Zhang, S. Chen, *Synth. Met.*, **2015**, *210*, 95.

Este es el motivo por el que en los últimos años ha aumentado el interés por el desarrollo de metodologías *bottom-up*, mediante métodos químicos de fusión controlada de anillos bencénicos. Como se comentará más adelante, se han desarrollado métodos tanto en disolución como sobre superficie, lo que permite controlar el tamaño y la forma del material grafénico generado.

En 2012, Müllen y colaboradores propusieron una clasificación de las diferentes estructuras grafénicas en función de su tamaño (Figura 26).[136] De acuerdo con esta clasificación, se denominan nanografenos las estructuras con un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. Dentro de este grupo se encuentran los HPAs, con un tamaño comprendido entre 1 y 5 nm, y las nanocintas de grafeno entre 5 y 10 nm. Cuando el tamaño de la red hexagonal supera los 100 nm, Müllen y colaboradores proponen el empleo del término grafeno.

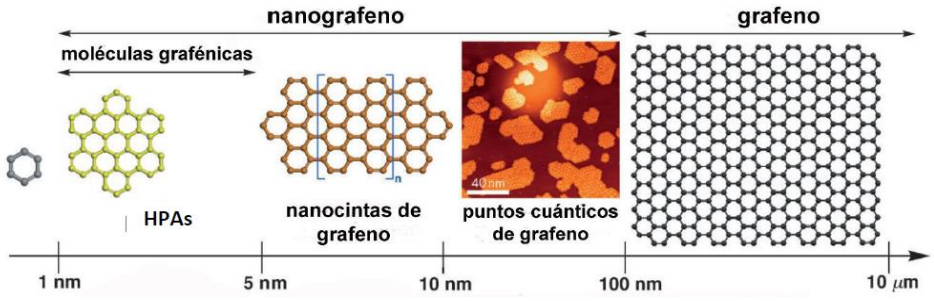



***Figura 26.*** Clasificación propuesta de estructuras grafénicas en función del tamaño.[135]

En general, el grafeno es un material conductor. Sin embargo, con el objetivo de integrar el grafeno en dispositivos optoelectrónicos es necesario "abrir un gap" entre las bandas de conducción y de valencia, es decir, obtener grafenos semiconductores. Esto se puede hacer reduciendo el tamaño del material grafénico y es la razón por la que los nanografenos, las nanocintas de grafeno y los grafenos nanoporosos han generado un gran interés en electrónica molecular.

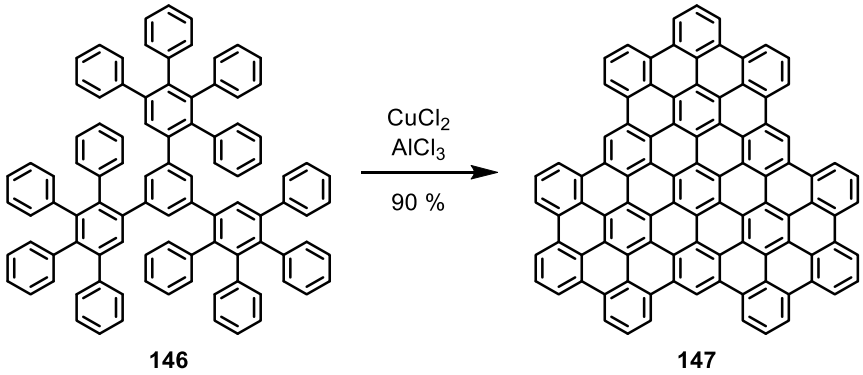
## 1.3.1. Nanografenos

Uno de los retos de los químicos orgánicos en ciencia de materiales es el desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis controlada de nanografenos con forma y tamaño definidos. Por ese motivo, las aproximaciones *bottom-up* han adquirido una gran importancia durante los últimos años.[137] Müllen y colaboradores han sido pioneros en el desarrollo de nuevas metodologías para la síntesis de nanografenos.[8b,138] En general, estos métodos están basados en ciclodeshidrogenaciones oxidativas (reacción de Scholl) de oligofenilenos obtenidos mediante reacciones de cicloadición o acoplamientos cruzados.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[136] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7640.
[137] Y. Dai, Y. Liu, K. Ding, J. Yang, *Mol. Phys.*, **2018**, *116*, 987.
[8b] A. Narita, X. Y. Wang, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, *44*, 6616.
[138] M. Grzybowski, B. Sadowski, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 2998.

Mediante esta estrategia, este grupo ha sintetizado estructuras poliaromáticas de elevada complejidad, como es el caso de la preparación del nanografeno **147** (Esquema 40).[139]




***Esquema 40.*** Obtención del nanografeno **147** mediante ciclodeshidrogenación.

Usando esta estrategia, el grupo de Müllen ha sintetizado los nanografenos más grandes obtenidos, en disolución, hasta la fecha (Figura 27).[140] Concretamente, el nanografeno **148** contiene 150 átomos de carbono en su estructura, mientras que el nanografeno **149** contiene 222 átomos de carbono.

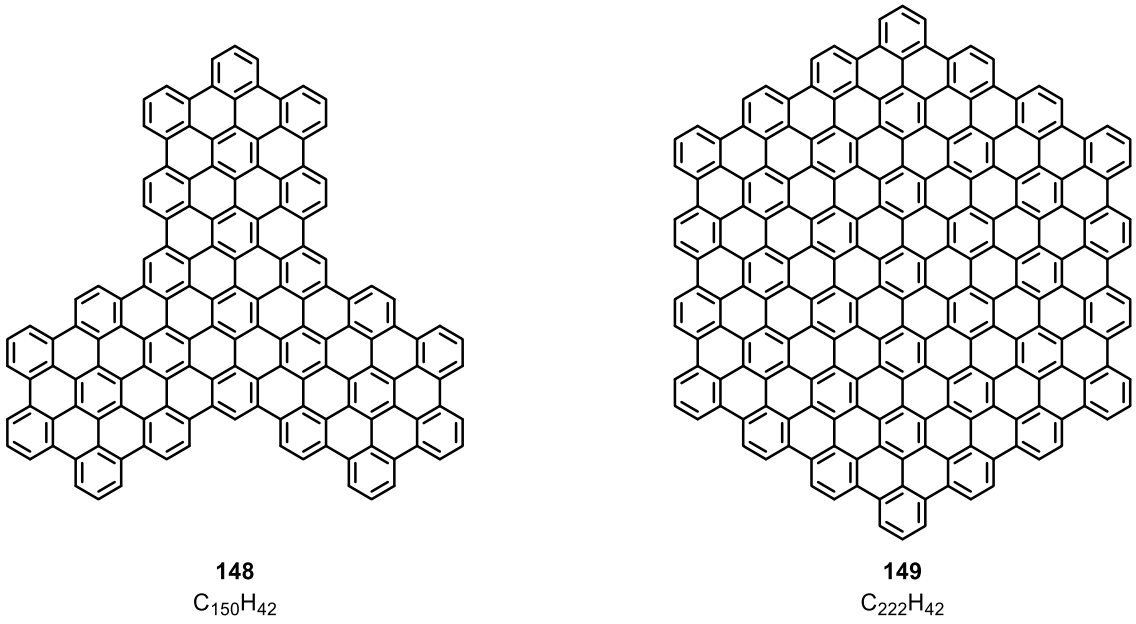
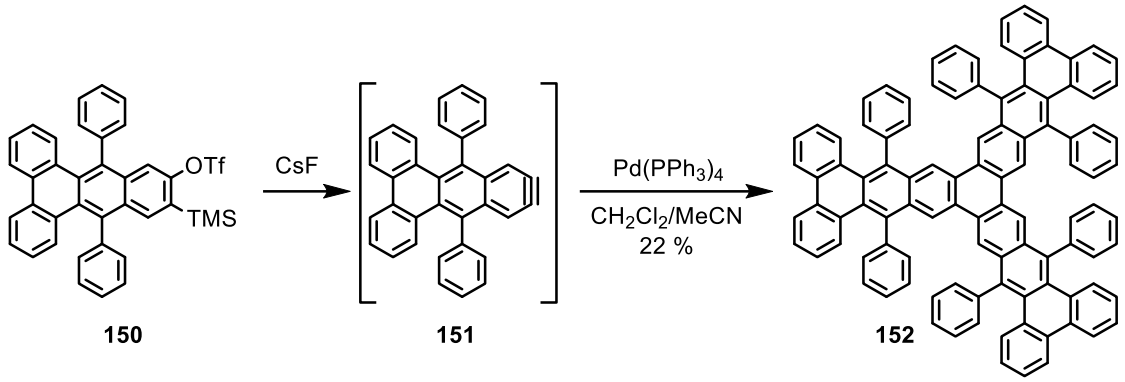



***Figura 27.*** Ejemplo de nanografenos *peri*-fusionados sintetizados por Müllen y colaboradores.

Nuestro grupo de investigación también ha contribuido a la síntesis de nanografenos mediante reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por paladio. En 2012, se

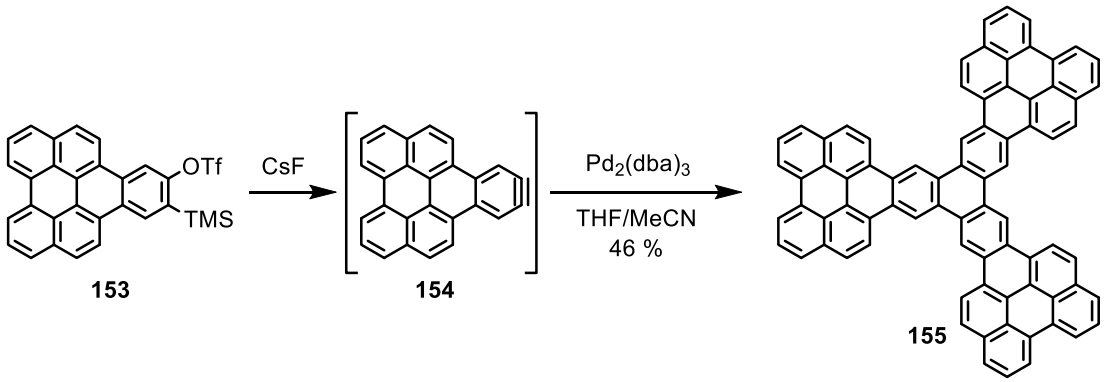
[139] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Mullen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1604.
[140] a) J. Wu, Ž. Tomović, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Org. Chem.*, **2004**, *69*, 5179. b) C. D. Simpson, J. D. Brand, A. J. Berresheim, L. Przybilla, H. J. Räder, K. Müllen, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 1424.

describió la síntesis del nanografeno **152** por ciclotrimerización del arino **151**, generado por descomposición inducida por fluoruro del triflato **150** (Esquema 41).[141] Este nanografeno está formado por 16 anillos *cata*-fusionados y contiene 102 átomos de carbono en su estructura.




***Esquema 41.*** Síntesis del nanografeno **152** mediante ciclotrimerización de arinos.

En el año 2014, nuestro grupo también describió la síntesis del nanografeno **155** mediante una cicloadición [2+2+2] del arino **154** (Esquema 42).[142] El compuesto **155** está formado por la fusión de 22 anillos bencénicos conteniendo 78 átomos de carbono en su estructura.




***Esquema 42.*** Síntesis del nanografeno **155** mediante ciclotrimerización de arinos.

No obstante, debido a la alta insolubilidad del compuesto **155**, no fue posible su caracterización en disolución por métodos convencionales. Sin embargo, en colaboración con investigadores de IBM Zúrich, fue posible la caracterización del nanografeno **155** sobre una superficie de NaCl/Cu(111) mediante nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO (Figura 28).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[141] J. M. Alonso, A. E. Díaz-Álvarez, A. Criado, D. Pérez, D. Peña, E. Guitián, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 173.
[142] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9004.

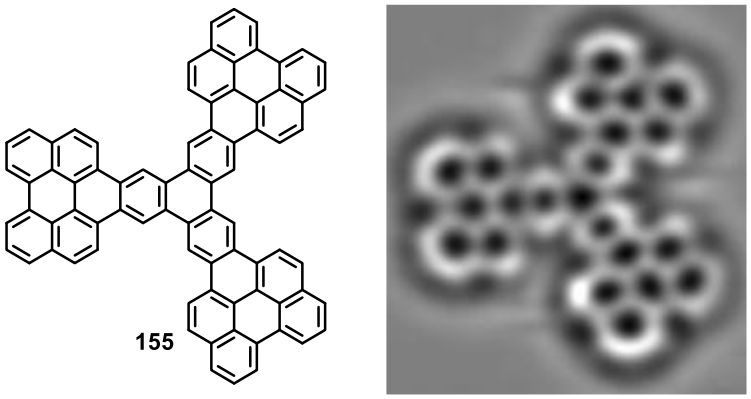



***Figura 28.*** Imagen de nc-AFM del nanografeno **155** sobre NaCl/Cu(111) usando una punta funcionalizada con CO.[141]

En general, los nanografenos planos no son solubles en los disolventes orgánicos convencionales debido a las interacciones π-π presentes entre las moléculas. Por ello, la caracterización de estos compuestos sobre superficie mediante AFM es especialmente útil. Este es el caso del nanografeno **157**, un compuesto formado por la fusión de 19 anillos bencénicos. La cicloadición [2+2+2] del arino **156** catalizada por un complejo de paladio permitió obtener el compuesto **157**, que se caracterizó mediante AFM con resolución submolecular (Figura 29).[143] En relación con este trabajo, cabe destacar la síntesis reciente de un [16]estarfeno y su caracterización mediante STM usando una punta funcionalizada con CO.[144]

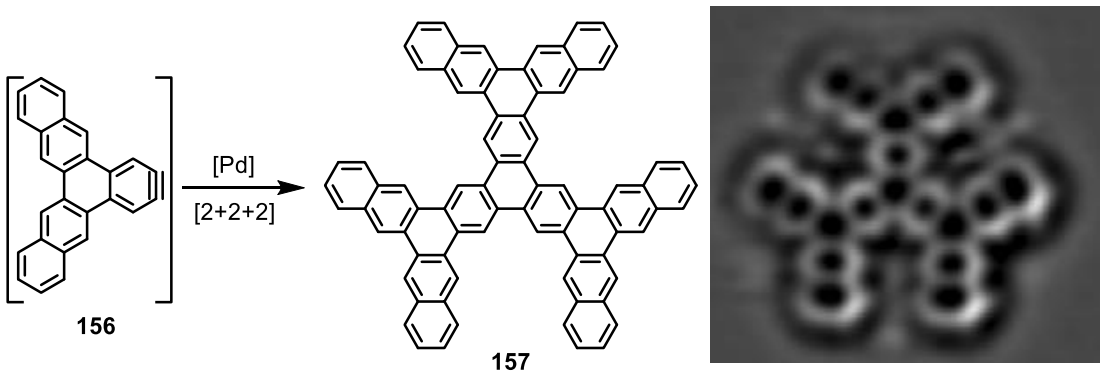
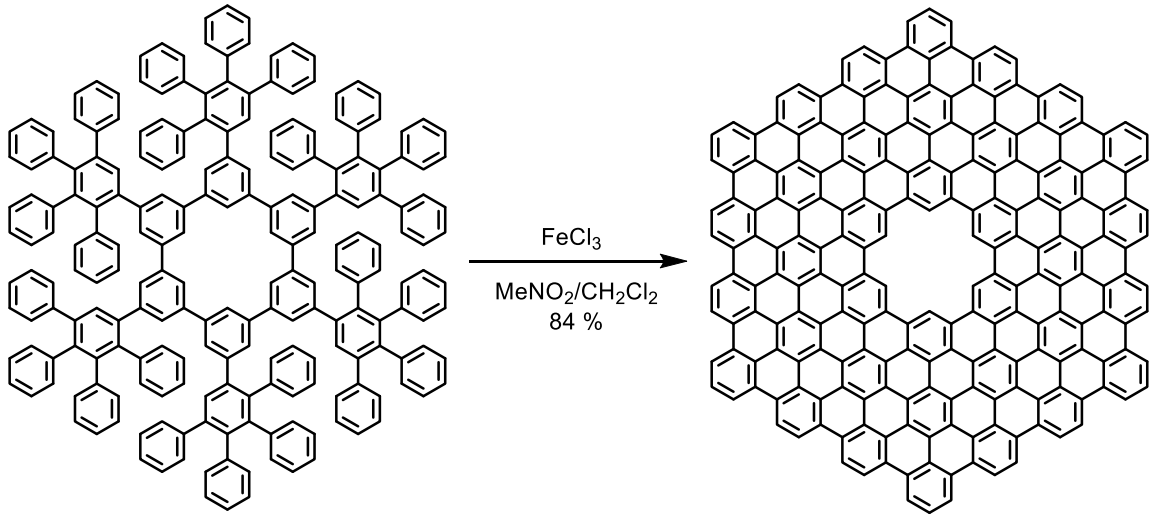



***Figura 29.*** Síntesis en disolución del nanografeno **157** y caracterización sobre NaCl/Cu(111) mediante AFM usando una punta funcionalizada con CO.[142]

[141] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9004.
[143] M. Vilas-Varela, S. Fatayer, Z. Majzik, D. Pérez, E. Guitián, L. Gross, D. Peña, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 17697.
[144] J. Holec, B. Cogliati, J. Lawrence, A. Berdonces-Layunta, P. Herrero, Y. Nagata, M. Banasiewicz, B. Kozankiewicz, M. Corso, D. G. de Oteyza, A. Jancarik, A. Gourdon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 7752.

Por otro lado, la introducción de defectos en los nanografenos en forma de poros provoca un cambio en las propiedades electrónicas de estos compuestos.[145] Esta metodología requiere el diseño de nuevos precursores que contengan un poro o que éste se forme en la etapa de ciclación. Por ejemplo, Müllen y colaboradores prepararon el nanografeno poroso **159** en disolución, a partir del precursor **158**, mediante reacciones de ciclodeshidrogenación formando 48 nuevos enlaces C-C (Esquema 43).[146]




***Esquema 43.*** Síntesis en disolución del nanografeno poroso **159**.

Como se comentó anteriormente, una de las mayores limitaciones en la síntesis de nanografenos en disolución es la dificultad de caracterizar estos compuestos debido a su alta insolubilidad. Para solventar estas limitaciones, en los últimos años se han desarrollado aproximaciones que combinan la química en disolución y la química sobre superficie. Es decir, sintetizando en disolución un precursor soluble para posteriormente inducir las reacciones de ciclodeshidrogenación sobre superficie. Un ejemplo de esta metodología fue la síntesis del nanografeno poroso **161**, por Müllen y colaboradores, tal y como se describe en la figura 30.[147]

[145] S. Gadipelli, Z. X. Guo, *Prog. Mater. Sci.*, **2015**, *69*, 1.
[146] U. Beser, M. Kastler, A. Maghsoumi, M. Wagner, C. Castiglioni, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 4322.
[147] 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.

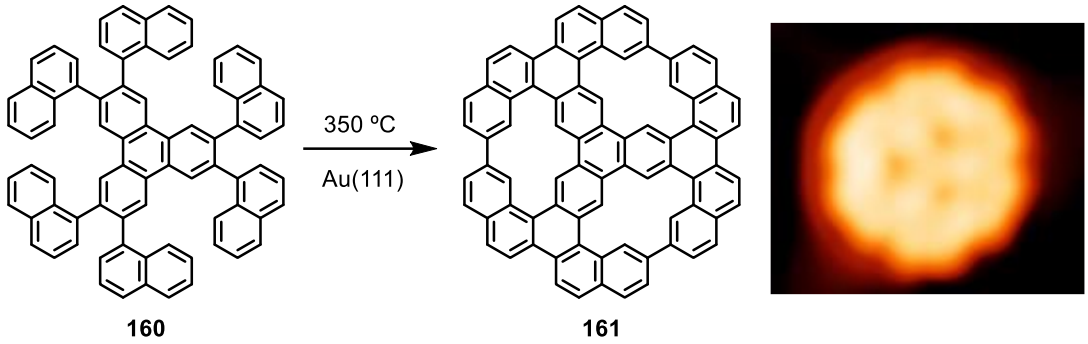



***Figura 30.*** Síntesis sobre superficie del nanografeno poroso **161** e imagen de STM.[146]

Nuestro grupo de investigación también ha contribuido a este campo mediante la síntesis sobre superficie de diferentes nanografenos porosos. Por ejemplo, el calentamiento del precursor **162** sobre superficie de Au(111) dio lugar al nanografeno poroso **163** tras la formación de 12 nuevos enlaces C-C (Figura 31).[148]

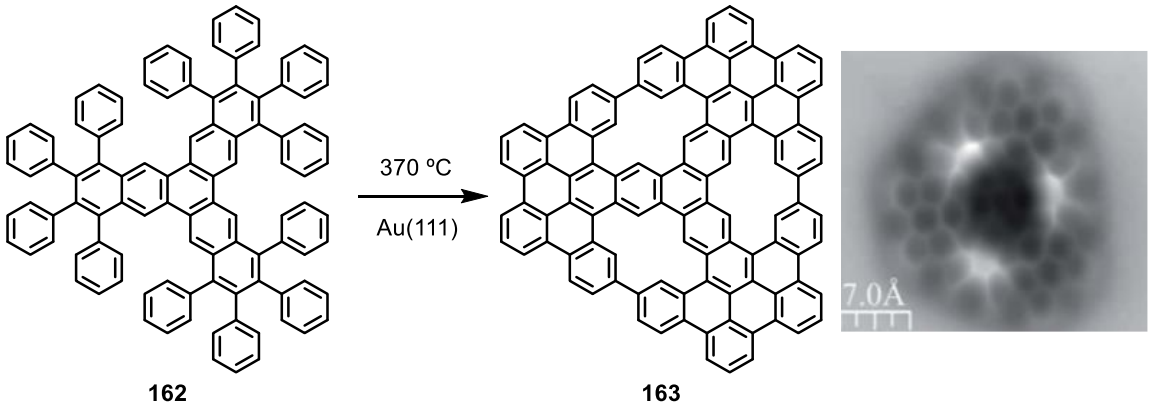


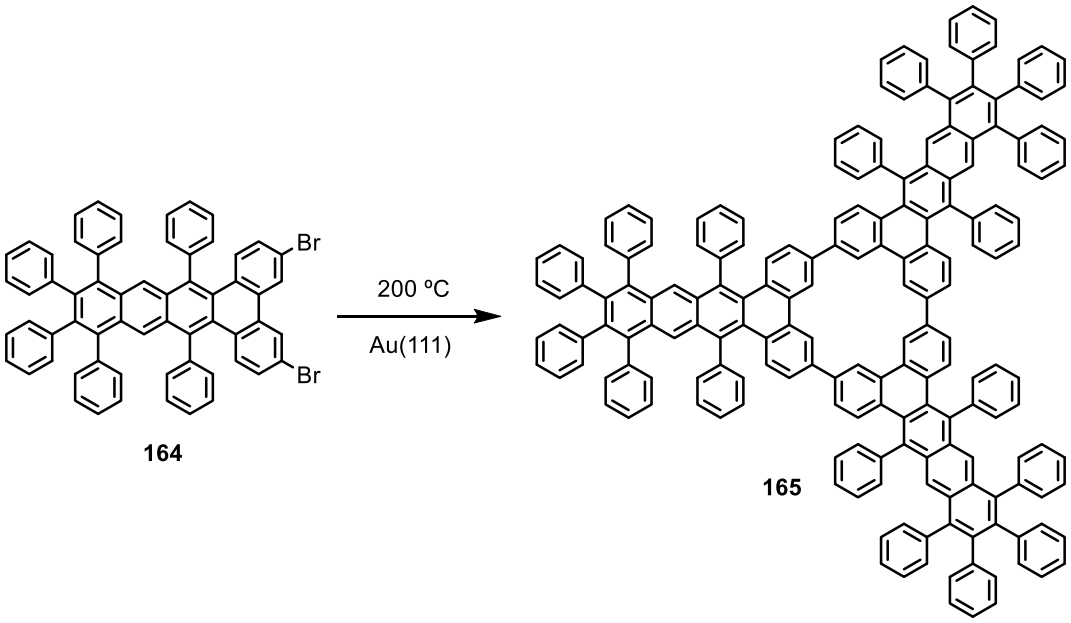

***Figura 31.*** Síntesis sobre superficie del nanografeno poroso **163** e imagen de AFM usando una punta funcionalizada con CO.[147]

Otra alternativa es la obtención de poros mediante reacciones de acoplamiento de Ullmann sobre superficie.[149] Un ejemplo de esta aproximación se muestra en el esquema 44, en donde el calentamiento a 200 ºC del precursor **164**, sobre superficie de Au(111), indujo las reacciones de acoplamiento de Ullmann formando el nanografeno distorsionado **165**.

[146] 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.

[148] 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.

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




***Esquema 44.*** Síntesis sobre superficie de Au(111) del nanografeno **165**.

Posteriormente, el calentamiento del compuesto **165** a una mayor temperatura (375 ºC) provocó la planarización de este trímero, formándose el compuestos **166** (Figura 32) con unidades de azuleno en su estructura.

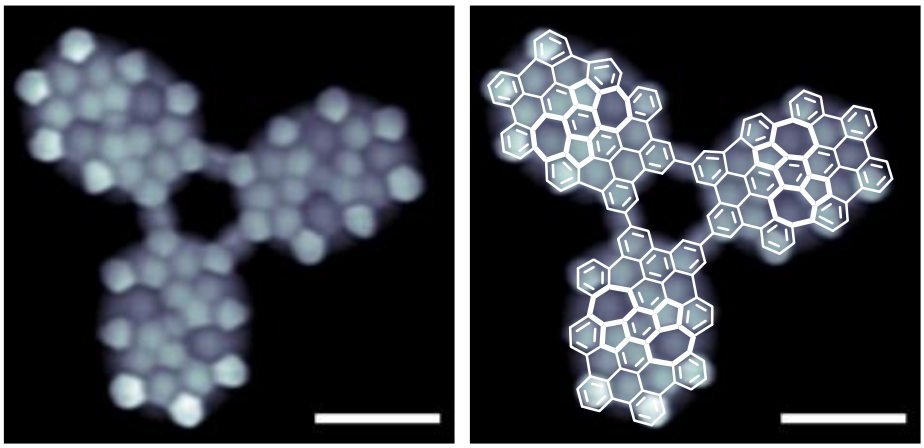



***Figura 32.*** Imagen de STM, usando una punta de CO, del trímero **166** e imagen con la estructura superpuesta.[148]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

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

## 1.3.2. Nanocintas de grafeno

Las nanocintas de grafeno (*graphene nanoribbons*, GNRs) son, probablemente, las nanoestructuras de grafeno que más interés han generado en los últimos años. Esto es debido a la facilidad de preparación mediante aproximaciones *bottom-up* y a la posibilidad de controlar sus propiedades electrónicas, que dependen estrechamente de su estructura (borde, anchura y longitud).[8c, 150]

La clasificación de las GNRs suele realizarse en función del tipo de periferia que presentan. En la figura 33 se muestran ejemplos de los tipos de periferias más relevantes que se estudiarán en esta tesis doctoral: nanocintas con periferias *zig-zag* (ZGNRs), *armchair* (AGNRs) y *chevron*. La nomenclatura de las nanocintas de carbono más comúnes (*zig-zag* y *armchair*) se basa en el número de átomos de carbono que presentan a lo ancho de la nanocinta.[151] Por ejemplo, la GNR con periferia *zig-zag* que aparece en la figura 33 contiene 12 átomos de carbono a lo ancho de la cinta (en rojo) por lo que se nombra como 12-ZGNR. La GNR con periferia *armchair* presenta 7 átomos de carbono a lo ancho de la cinta por lo que se denomina 7-AGNR. Las nanocintas que combinan periferias *zig-zag* y *armchair* se denominan quirales, y se clasifican en función del número de anillos fusionados en *zig-zag* seguido del número de regiones *bahía* que presenta. En el caso que se muestra en la figura 33, la nanocinta contiene tres anillos con periferia *zig-zag* y una región *bahía*, por lo que se denomina (3,1)-chGNR. Hasta el momento no se ha propuesto una norma para clasificar las GNR de tipo *chevron*.

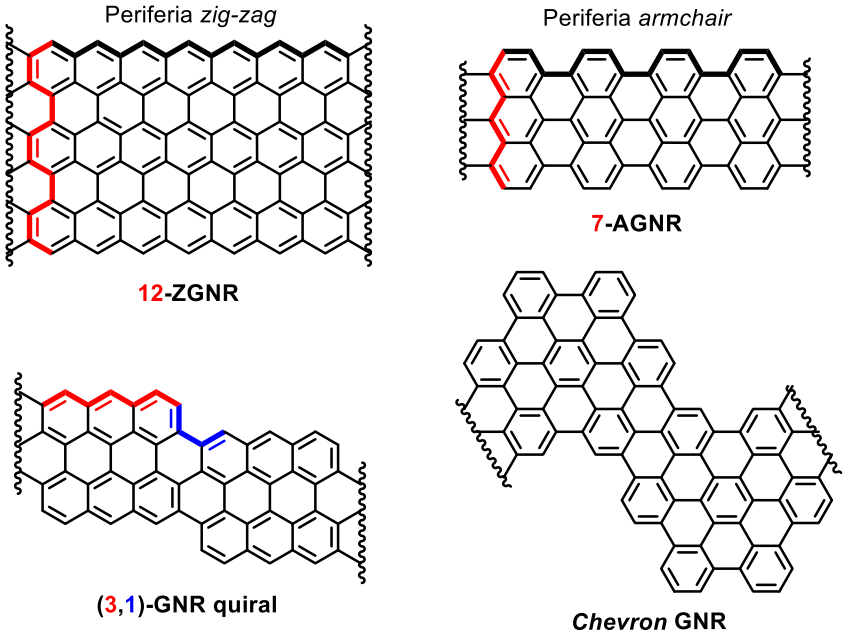



***Figura 33.*** Periferias más relevantes en las nanocintas de grafeno.

[8c] A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, K. Müllen, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 964.
[150] Z. Geng, B. Hähnlein, R. Granzner, M. Auge, A. A. Lebedev, V. Y. Davydov, M. Kittler, J. Pezoldt, F. Schwierz, *Ann. Phys.*, **2017**, *529*, 1700033.
[151] S. Wang, L. Talirz, C. A. Pignedoli, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, P. Ruffieux, *Nature Commun.*, **2016**, *7*, 11507.

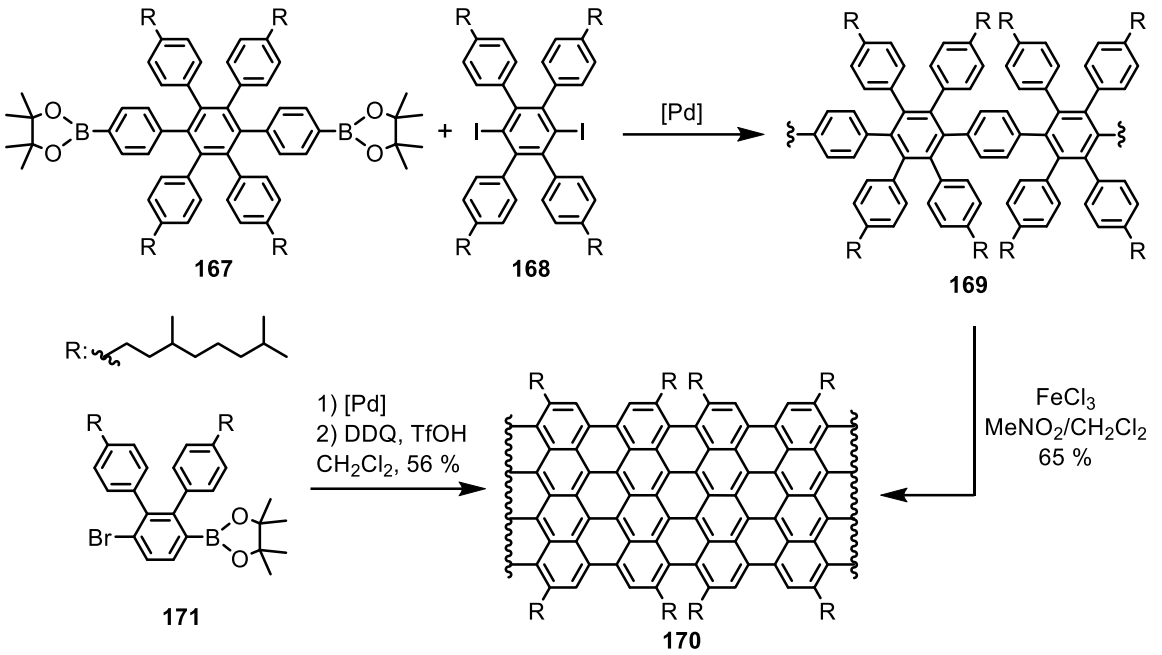
Como en otros materiales grafénicos, las GNRs se pueden obtener mediante métodos *top-down* o *bottom-up*. Dentro de las aproximaciones *top-down* para la preparación de GNRs destaca la litografía, la deposición química de vapor (CVD) y la apertura de nanotubos de carbono.[152] Estas aproximaciones *top-down* facilitan la obtención de cantidades significativas de nanocintas de carbono, pero no permiten el control atómico sobre sus estructuras, obteniéndose mezclas de GNRs con propiedades diferentes. Este es el motivo por el que en los últimos años se han desarrollado nuevas aproximaciones *bottom-up* para la síntesis de GNR de tamaño y periferia definidos, tanto en disolución como sobre superficie, como se comentará a continuación.

### 1.3.2.1. Síntesis de GNRs en disolución

Una de las estrategias más utilizadas para la síntesis de GNRs en disolución es la polimerización de un precursor aromático y posterior ciclodeshidrogenación (CDH). Dependiendo del tipo de polimerización se distinguen tres aproximaciones especialmente empleadas: acoplamiento de Suzuki-Miyaura, acoplamiento de Yamamoto y las cicloadiciones de tipo Diels-Alder.[153]

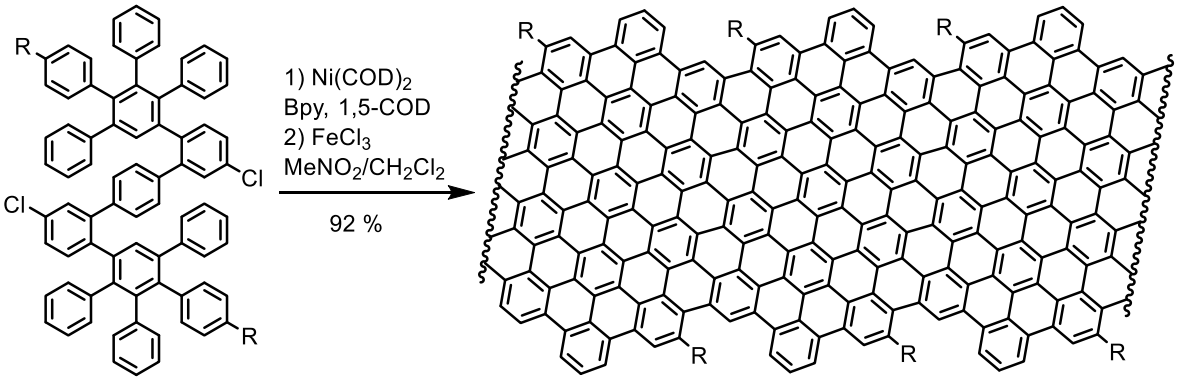
Müllen y colaboradores introdujeron uno de los primeros ejemplos en la síntesis de GNRs en disolución mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura.[154] Para ello, diseñaron y prepararon el bisboronato **167** y el compuesto diiodado **168** que reaccionaron entre sí, en presencia de un catalizador de paladio, para formar el polímero **169** (Esquema 45). Finalmente, la ciclodeshidrogenación de esta estructura dio lugar a la 9-AGNR **170** de aproximadamente 12 nm de longitud. Posteriormente, Dong y colaboradores diseñaron un nuevo monómero, el precursor **171**, que contiene un halógeno y un boronato en la misma estructura, obteniendo la misma nanocinta de grafeno **170** (Esquema 45).[155]

[152] a) J. Bai, X. Duan, Y. Huang, *Nano Lett.*, **2009**, *9*, 2083. b) Z. Pan, N. Liu, L. Fu, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17578.
[153] M. Shekhirev, A. Sinitskii, *Phys. Sci. Rev.*, **2017**, *2*, 20160108.
[154] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Räder, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 4216.
[155] G. Li, K. Y. Yoon, X. Zhong, X. Zhu, G. Dong, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 9116.




***Esquema 45.*** Síntesis de la 9-AGNR **170** en disolución mediante acoplamiento cruzado de Suzuki-Miyaura seguido de ciclodeshidrogenación.

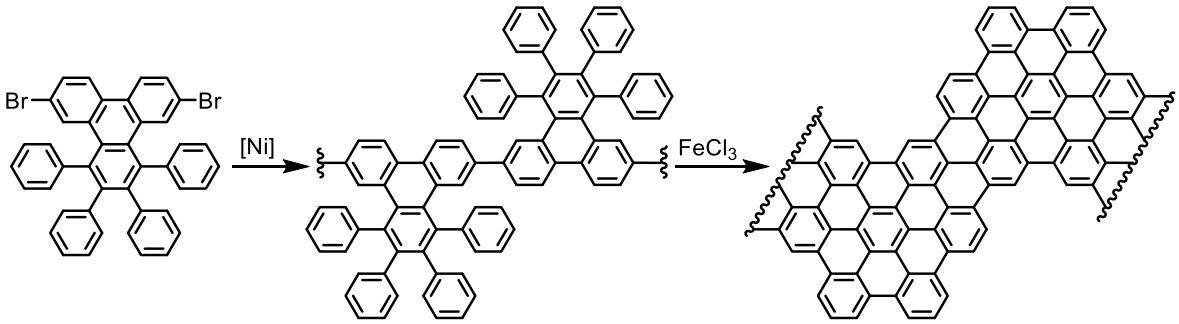
La reacción de acoplamiento de Yamamoto catalizada o promovida por Ni(0) es una alternativa interesante debido a la sencillez de los precursores empleados, que son compuestos aromáticos dihalogenados. El grupo de Müllen demostró la eficiencia de esta reacción al preparar las nanocintas de grafeno **173** con una anchura de 2 nm y una longitud de unos 20 nm. De esta manera, mediante la polimerización promovida por níquel del polifenileno **172** y posterior ciclodeshidrogenación empleando $FeCl_3$, se obtuvo la GNR **173** con un 92 % de rendimiento (Esquema 46).[156]




***Esquema 46.*** Síntesis de la GNR **173** mediante acoplamiento de Yamamoto seguido de ciclodeshidrogenación.

[156] M. G. Schwab, A. Narita, Y. Hernandez, T. Balandina, K.S. Mali, S. de Feyter, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 18169.

Esta metodología también permitió la síntesis en disolución de GNRs de tipo *chevron* a partir de precursores fácilmente accesibles como son los derivados de trifenileno. En 2014, Sinitskii y colaboradores obtuvieron las nanocintas de grafeno tipo *chevron* **176** a partir del monómero **174** mediante acoplamiento de Yamamoto y posterior policiclodeshidrogenación promovida por $FeCl_3$ (Esquema 47).[157] Mediante el uso de esta metodología, también introdujeron la síntesis de las GNRs tipo *chevron* funcionalizadas con átomos de nitrógeno en la periferia.[158]

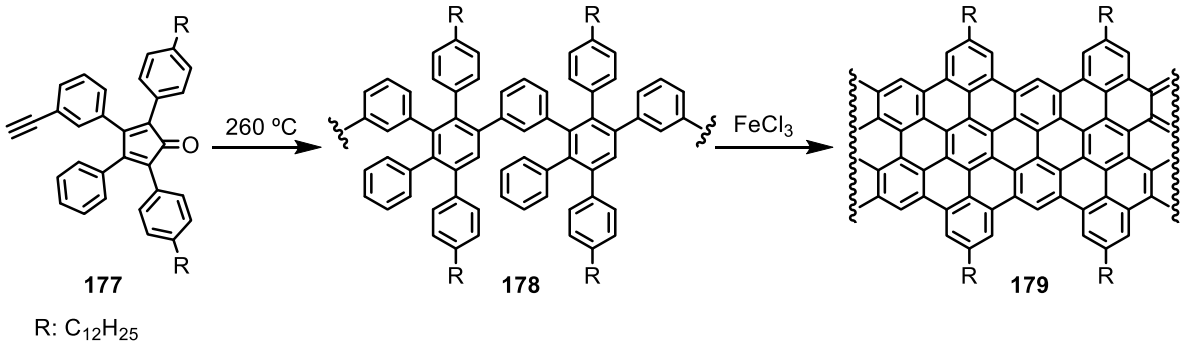



**174** **175** **176**

***Esquema 47.*** Síntesis de GNRs tipo *chevron* **176** mediante acoplamiento de Yamamoto y posterior ciclodeshidrogenación.

Otra aproximación para la obtención de GNRs en disolución consiste en combinar cicloadiciones [4+2] entre ciclopentadienonas y alquinos, con posteriores reacciones de ciclodeshidrogenación. Siguiendo esta metodología, Müllen y colaboradores sintetizaron la nanocinta de grafeno **179** con periferias que presentan una doble región *bahía*.[159] Mediante tratamiento térmico de la ciclopentadienona **177**, se obtuvo el polímero **178** por polimerización de Diels-Alder seguido de una extrusión de CO. Posteriormente, el tratamiento de **178** con $FeCl_3$ indujo las reacciones de ciclodeshidrogenación para obtener la GNR **179** (Esquema 48). De forma análoga, se ha logrado sintetizar nanocintas con la misma periferia, pero mayor anchura, modificando únicamente la extensión del precursor de partida.[160]

[157] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 3189.
[158] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, F. Orange, M. J. F. Guinel, A. Enders, A. Sinitskii, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 4172.
[159] A. Narita, X. Feng, Y. Hernandez, S. A. Jensen, M. Bonn, H. Yang, I. A. Verzhbitskiy, C. Casiraghi, M. R. Hansen, A. H. R. Koch, G. Fytas, O. Ivasenko, B. Li, K. S. Mali, T. Balandina, S. Mahesh, S. de Feyter, K. Müllen, *Nature Chem.*, **2014**, *6*, 126.
[160] A. Narita, I. A. Verzhbitskiy, W. Frederickx, K. S. Mali, S. A. Jensen, M. R. Hansen, M. Bonn, S. de Feyter, C. Casiraghi, X. Feng, K. Müllen, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 11622.




***Esquema 48.*** Síntesis de la nanocinta **179** iniciada por reacción de Diels-Alder.

La generación de nanocintas de grafeno mediante reacciones de Diels-Alder, es una metodología eficiente, ya que la polimerización se induce térmicamente, sin necesidad de reactivos o catalizadores que dificulten la purificación.

En resumen, una gran cantidad de GNRs con estructuras definidas han sido obtenidas mediante síntesis en disolución, aunque de longitud limitada y gran insolubilidad, lo que dificulta su integración en dispositivos.[152] La introducción de cadenas alquílicas en la periferia confiere a las GNRs una mayor solubilidad, pero estas cadenas pueden afectar a sus propiedades electrónicas, comprometiendo su aplicación en dispositivos electrónicos.[161]

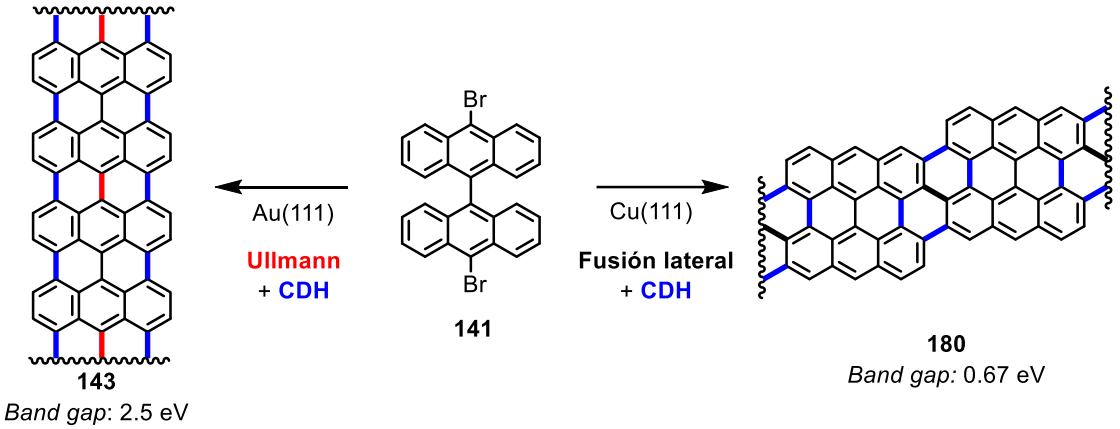
### 1.3.2.2. Síntesis de GNRs sobre superficie

Una posibilidad para obtener GNRs de mayor longitud es la síntesis sobre superficie. Tras demostrarse la viabilidad de las reacciones de acoplamiento de Ullmann (apartado 1.2.3.1.) y las reacciones de ciclodeshidrogenación (apartado 1.2.3.2.) sobre superficie, se comenzaron a desarrollar metodologías de polimerización-ciclodeshidrogenación para la producción de GNRs sobre superficie.

Como se comentó anteriormente, el trabajo pionero de Müllen, Fasel y colaboradores, introdujo la primera síntesis de GNRs sobre superficie mediante aproximación *bottom-up*.[123] En este trabajo, se prepararon las 7-AGNRs (**143**) a partir del biantraceno **141** sobre una superficie de Au(111). Posteriormente, la reactividad del 10,10'-dibromo-9,9'-biantraceno (**141**) se estudió sobre otras superficies. Curiosamente, sobre Cu(111) se obtuvieron las (3,1)-chGNRs (**180**) debido a la fusión lateral de los monómeros (Esquema 49).[162] Cabe destacar que las propiedades electrónicas de estas dos nanocintas de grafeno son muy

[152] M. Shekhirev, A. Sinitskii, *Phys. Sci. Rev.*, **2017**, *2*, 20160108.
[161] A. N. Abbas, G. Liu, A. Narita, M. Orosco, X. Feng, K. Müllen, C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 7555.
[123] 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.
[162] a) P. Han, K. Akagi, F. Federici Canova, H. Mutoh, S. Shiraki, K. Iwaya, P. S. Weiss, N. Asao, T. Hitosugi, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 9181. b) C. Sánchez-Sánchez, T. Dienel, O. Deniz, P. Ruffieux, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 8006.

diferentes, obteniéndose un *band gap* electrónico para la 7-AGNR (**143**) de 2.5 eV, mientras que la (3,1)-chGNR (**180**) presenta un *gap* de 0.67 eV.[163]




***Esquema 49.*** Síntesis de diferentes GNRs a partir de **141** en función de la superficie.

La nanocinta de grafeno **180** es especialmente interesante para su aplicación en dispositivos electrónicos debido al bajo *band gap* que presenta. Teniendo en cuenta que para su aplicación en dispositivos se necesitan tamaños de cintas en torno a 100 nm, nuestro grupo de investigación propuso su obtención a partir del precursor 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**). En colaboración con investigadores del nanoGUNE y del CFM (Centro de Física de Materiales), se comprobó la formación del polímero **182** por calentamiento a 150 ºC del biantraceno **181** depositado sobre Au(111). Finalmente, tras aumentar la temperatura a 205 ºC, se indujeron las reacciones de ciclodeshidrogenación para obtener las nanocintas quirales **180** (Figura 34).[164] De esta manera, se obtuvieron GNRs de tamaños superiores a 100 nm, lo que resulta excepcional en el campo de la síntesis sobre superficie.

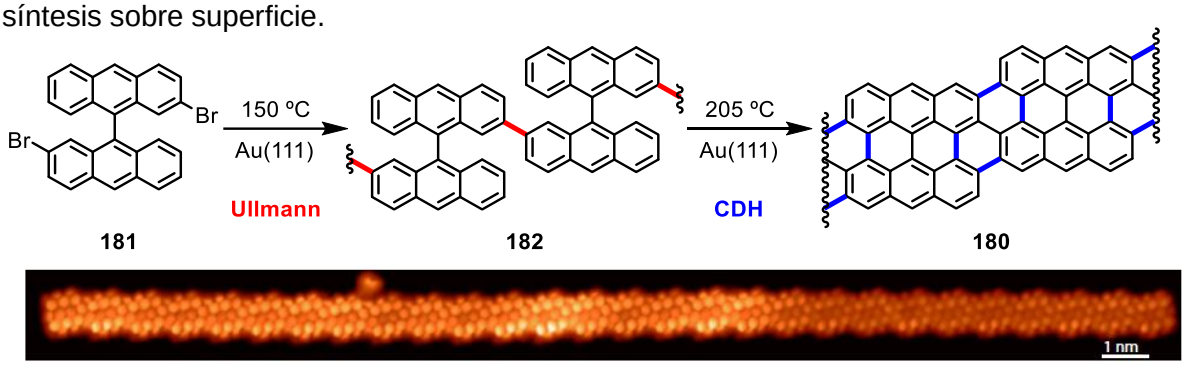
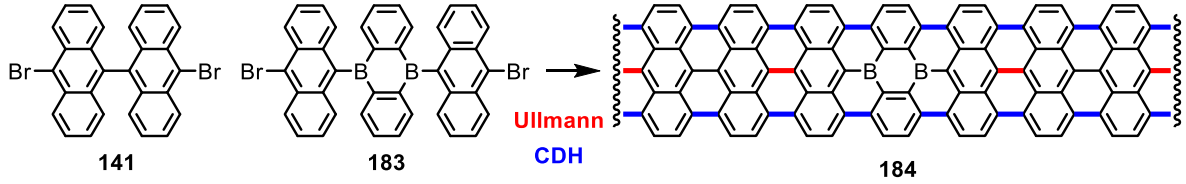



***Figura 34.*** Síntesis sobre superficie de la (3,1)-chGNR (**180**) a partir del biantraceno **181** e imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO.[163]

[163] N. Merino-Díez, J. Li, A. Garcia-Lekue, G. Vasseur, M. Vilas-Varela, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, J. E. Ortega, D. Peña, J. I. Pascual, D.G. de Oteyza, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2018**, *9*, 25.
[164] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.

Mediante aproximaciones *bottom-up* en la preparación de GNRs sobre superficie también es posible la construcción de manera precisa de derivados dopados con diferentes heteroátomos. Nuestro grupo de investigación, en colaboración con investigadores del nanoGUNE y del CFM, describió la síntesis de cintas con periferia *armchair* dopadas con átomos de boro en la zona interior de la cinta.[165] Para ello, se depositó sobre superficie de Au(111) una mezcla de los monómeros **141** y **183**, y tras tratamiento térmico, se obtuvieron las nanocintas **184**, las cuales presentan interesantes propiedades magnéticas (Esquema 50). Por otro lado, también se ha descrito la síntesis de las (3,1)-chGNR funcionalizadas con grupos amino en la periferia.[166]




***Esquema 50.*** Síntesis sobre superficie de las GNRs **184** funcionalizadas con átomos de boro.

Por tanto, la metodología de polimerización/ciclodeshidrogenación sobre superficie a partir de precursores previamente diseñados y sintetizados en disolución, proporciona nanocintas de grafeno atómicamente precisas. Mediante esta aproximación, se ha sintetizado un gran número de GNRs con diferentes periferias, tamaños y anchuras de cinta. En la figura 35 se muestran algunos ejemplos.[167]

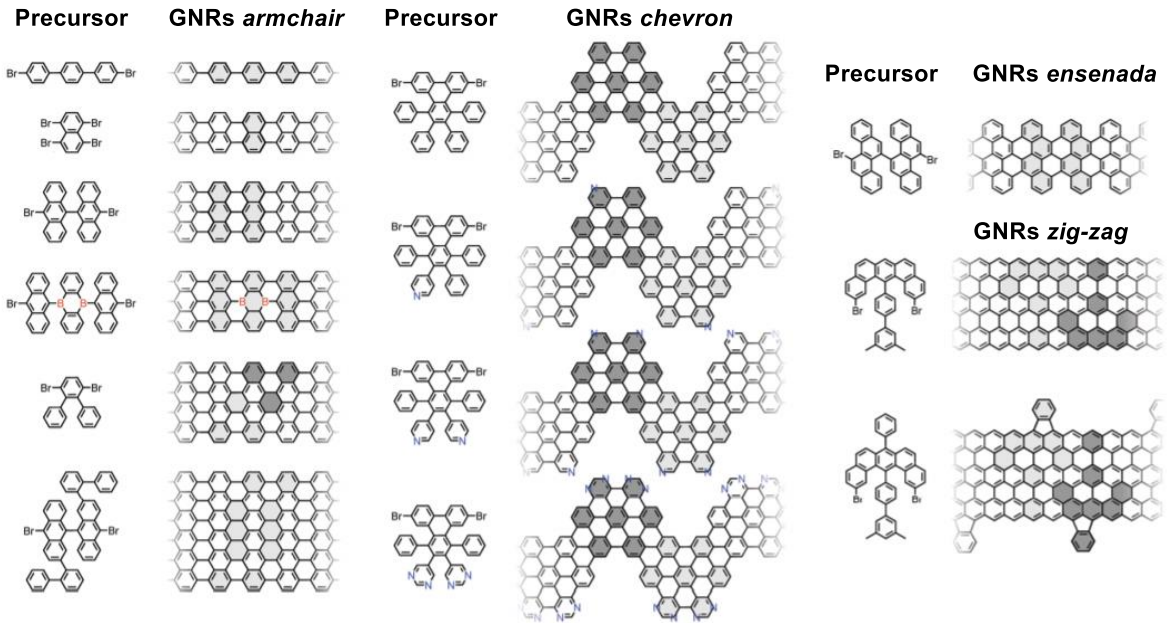



***Figura 35.*** Ejemplos de precursores y sus correspondientes nanocintas de grafeno.[166]

[165] N. Friedrich, P. Brandimarte, J. Li, S. Saito, S. Yamaguchi, I. Pozo, D. Peña, T. Frederiksen, A. Garcia-Lekue, D. Sánchez-Portal, J. I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *125*, 146801.
[166] J. Li, P. Brandimarte, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, C. Moreno, A. Mugarza, J. S. Mollejo, D. Sánchez-Portal, D. G. de Oteyza, M. Corso, A. Garcia-Lekue, D. Peña, J. I. Pascual, *ACS Nano*, **2020**, *14*, 1895.
[167] L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 6222.

### 1.3.3. Grafenos nanoporosos

Los grafenos nanoporosos (NPGs) han generado un gran interés debido a sus posibles aplicaciones tecnológicas, como son la fabricación de transistores de efecto campo (OFETs), o el desarrollo de filtros moleculares para la separación de gases o incluso la potabilización de agua (Figura 36).[168] Estos materiales contienen poros de tamaño nanométrico distribuidos a lo largo de su estructura bidimensional de carbono. Esta característica influye en sus propiedades electrónicas, abriendo un *gap* entre las bandas de valencia y conducción, es decir, convirtiendo al grafeno en un semiconductor orgánico.

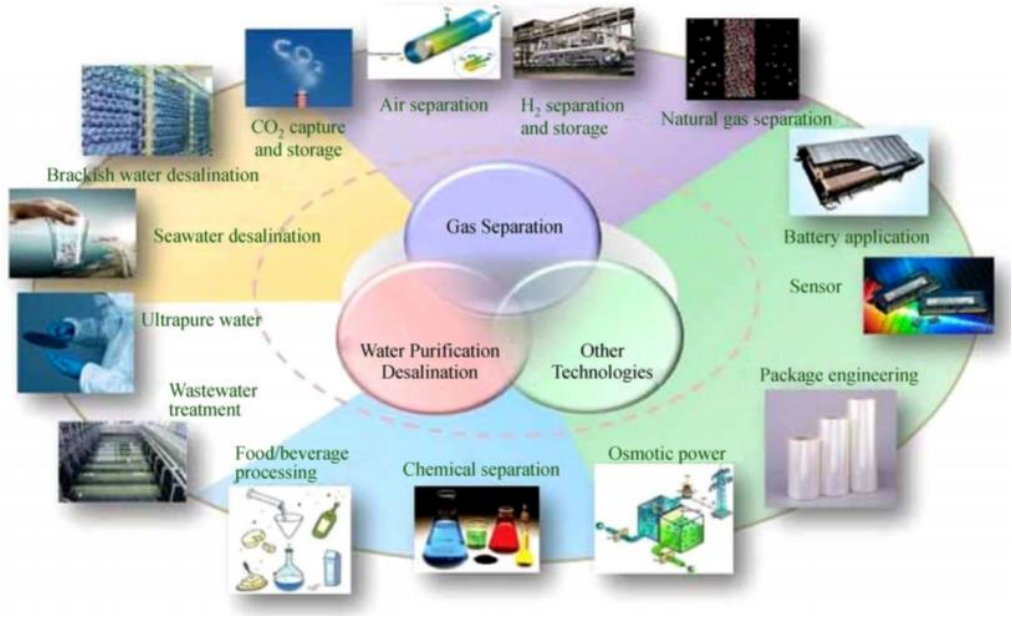



***Figura 36.*** Resumen visual de las principales aplicaciones potenciales de los grafenos nanoporosos.[167]

Al igual que en la síntesis de otros materiales grafénicos, existen dos tipos de aproximaciones para la obtención de grafenos nanoporosos. Las aproximaciones *top-down*, que consisten en la introducción de poros a partir del grafeno, son efectivas a la hora de incorporar un *band gap,* pero no pueden controlar la distribución regular de los poros, ni tampoco su tamaño.[169] Las técnicas más empleadas para la síntesis de NPGs mediante aproximaciones *top-down* incluyen la perforación del grafeno mediante haz de electrones, la deposición química de vapor y la litografía (Figura 37).[170]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[168] M. Coros, F. Pogacean, L. Magerusan, C. Socaci, S. Pruneanu, *Front. Mater. Sci.*, **2019**, *13*, 23.
[169] W. Yuan, J. Chen, G. Shi, *Mater. Today*, **2014**, *17*, 77.
[170] a) M. D. Fischbein, M. Drndic, *Appl. Phys. Lett.*, **2008**, *93*, 113107. b) J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Nature Nanotech.*, **2010**, *5*, 190. c) N. S. Safron, A. S. Brewer, M. S. Arnold, *Small*, **2011**, *7*, 492. d) N. S. Safron, M. Kim, P. Gopalan, M. S. Arnold, *Adv. Mater.*, **2012**, *24*, 1041.

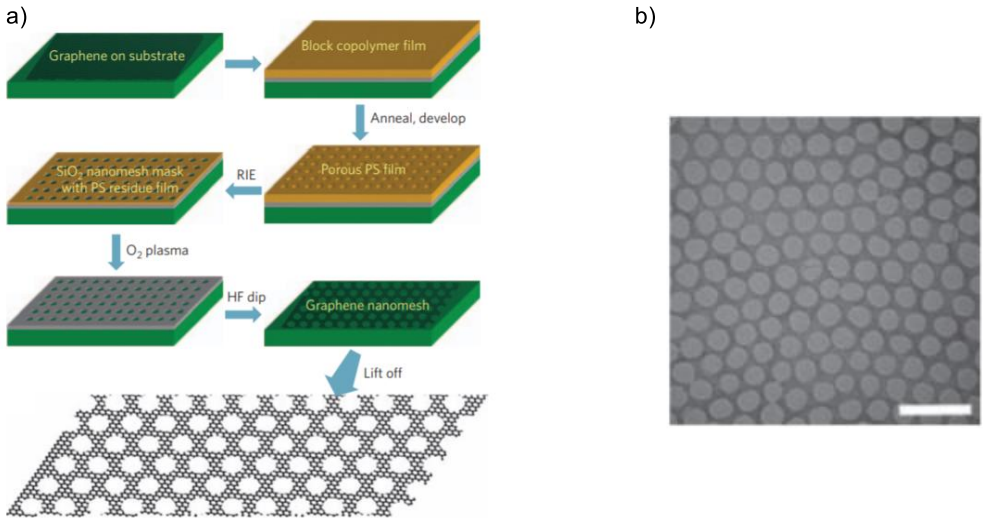
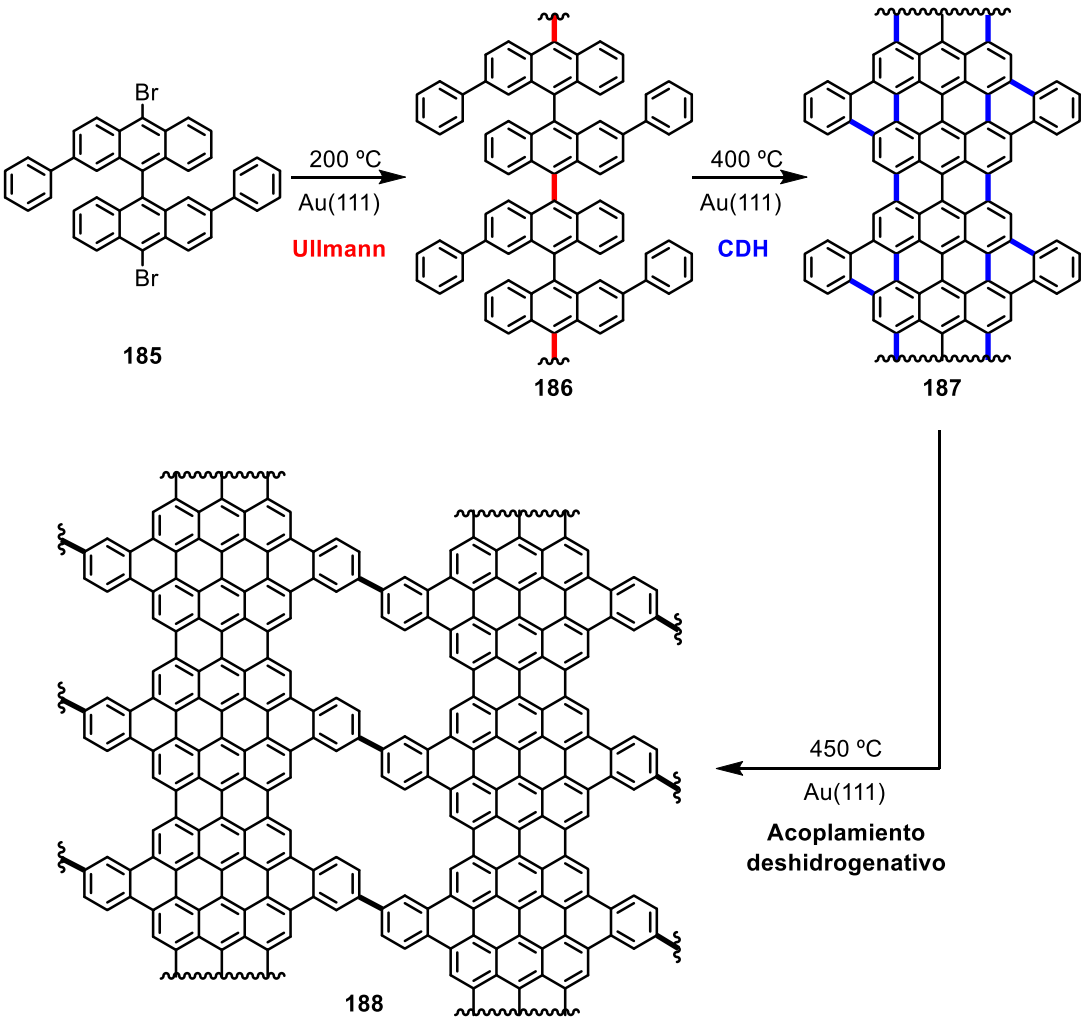



***Figura 37.*** a) Aproximación *top-down* para la síntesis de NPGs basada en técnicas de litografía. b) Imagen TEM del NPG obtenido.[169b]

Debido a los problemas en la síntesis de grafenos nanoporosos mediante aproximaciones *top-down*, se han desarrollado en los últimos años metodologías *bottom-up* que permiten controlar el tamaño y la distribución del poro. Por ejemplo, nuestro grupo de investigación, en colaboración con investigadores del ICN2 (Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología) y del DIPC, introdujo la primera aproximación *bottom-up* para la síntesis de un grafeno nanoporoso sobre superficie a partir de un precursor molecular.[171] Esta aproximación consistió en el diseño y síntesis del precursor **185** en disolución, para posteriormente depositarlo sobre una superficie de Au(111). Tras formar los polímeros **186** mediante acoplamientos de Ullmann a 200 ºC, se incrementó la temperatura a 400 ºC para formar las nanocintas de grafeno **187** mediante reacciones de ciclodeshidrogenación. Finalmente, el calentamiento a 450 ºC promovió la fusión lateral de las nanocintas **187** mediante acoplamientos deshidrogenativos, confirmándose la formación del grafeno nanoporoso **188** mediante STM (Esquema 51 y Figura 38).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

[169b] J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Nature Nanotech.*, **2010**, *5*, 190.
[171] 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.




***Esquema 51.*** Síntesis sobre superficie de Au(111) del NPG **188** a partir del precursor **185**.

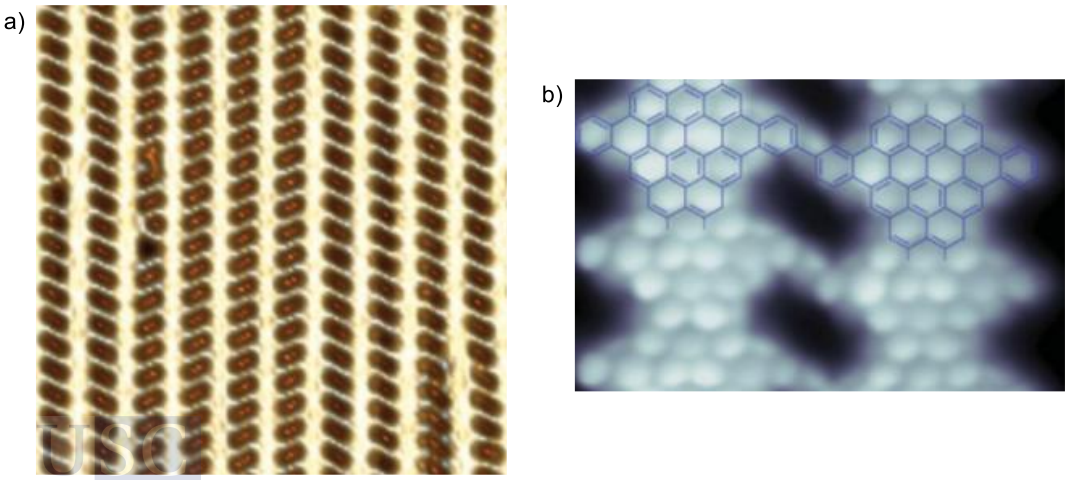



***Figura 38.*** a) Imagen de STM de **188**. b) Imagen de STM usando una punta de CO.[170]

[170] 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.

Fischer, Crommie y colaboradores también han contribuido a este campo mediante la síntesis de un grafeno nanoporoso tipo *chevron*. Sobre una superficie de Au(111), tras el calentamiento a 180 ºC del precursor **189**, se formaron nanocintas de grafeno con carácter radicalario en las unidades de fluoreno Posteriormente, éstas se fusionaron de forma lateral tras el calentamiento a 400 ºC, dando lugar al correspondiente grafeno nanoporoso **190** (Figura 39).[172]

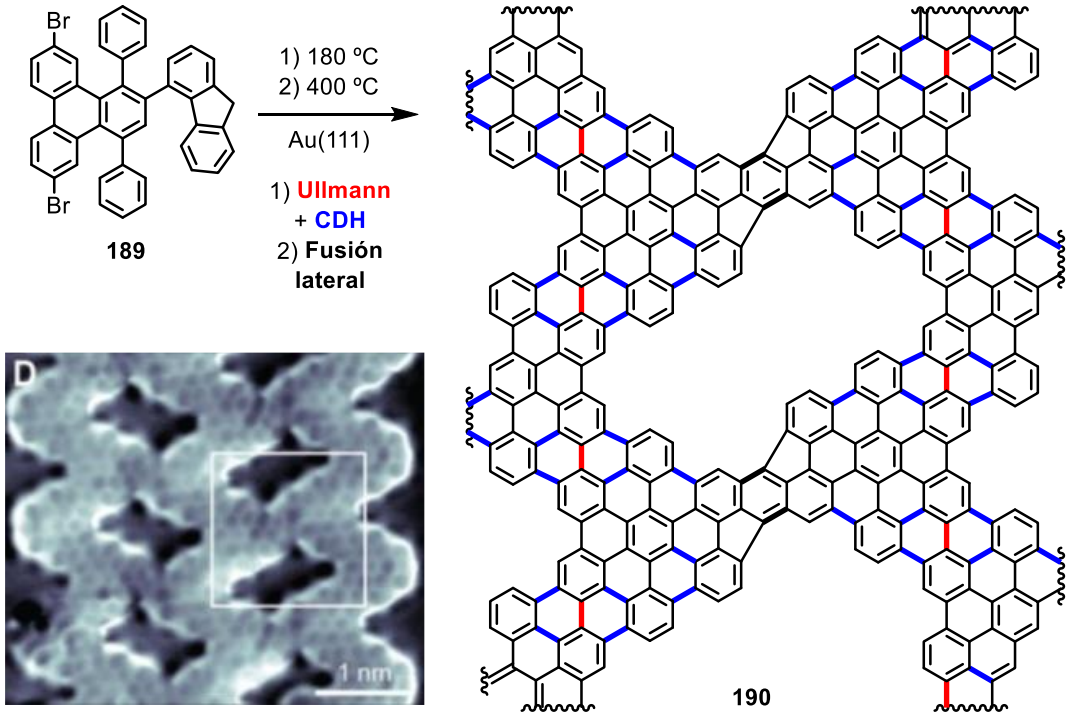



***Figura 39.*** Síntesis del grafeno nanoporoso tipo *chevron* **190** sobre Au(111) e imagen de STM.[171]

En resumen, las aproximaciones *bottom-up* para la preparación de derivados de grafeno a partir de moléculas permiten controlar el tamaño y la forma de estos materiales con precisión atómica, y con ello modular sus propiedades. En este sentido, la combinación de la química en disolución con la química sobre superficie, y la caracterización mediante AFM/STM, han propiciado el acceso a derivados de grafeno con estructuras fascinantes y propiedades mejoradas.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[172] P. H. Jacobse, R. D. McCurdy, J. Jiang, D. J. Rizzo, G. Veber, P. Butler, R. Zuzak, S. G. Louise, F. R. Fisher, M. F. Crommie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 13507.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 2. Objetivos

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se planteó como **objetivo principal** la preparación de diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) y nanografenos mediante química en disolución.

El objetivo del **primer capítulo** se centró en el diseño y síntesis de poliarenos con diferente complejidad estructural, incorporando unidades de pentaheliceno, mediante reacciones de cicloadición de arinos. Como *objetivos adicionales* de este capítulo se planteó el estudio de la estabilidad conformacional de estos derivados distorsionados, el análisis preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los compuestos más significativos y el estudio de alguno de estos compuestos sobre superficie.

El objetivo del **segundo capítulo** se centró en la preparación de derivados del grafeno mediante aproximaciones ascendentes (*bottom-up*), a partir de precursores aromáticos como los derivados de biantraceno. Como *objetivos específicos* de este capítulo se planteó el diseño y síntesis de nanografenos, nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos, mediante la combinación de la química en disolución con la síntesis sobre superficie.

Como *objetivo transversal* de esta tesis, se planteó el estudio de las moléculas y derivados de grafeno más significativos mediante microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), en colaboración con grupos especialistas en estas técnicas de caracterización de superficies.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 3. Resultados y discusión

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

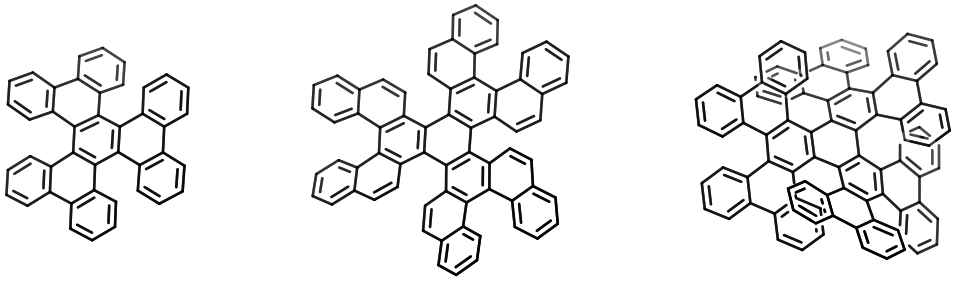
En esta tesis doctoral se han diseñado y sintetizado mediante química en disolución diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs). El primer apartado se centra en la preparación y estudio de HPAs distorsionados de la planaridad con unidades de heliceno. El segundo apartado incluye la preparación de monómeros para la síntesis sobre superficie de derivados del grafeno como nanografenos, nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos.

## 3.1. Nanografenos distorsionados con unidades de heliceno

El diseño de nanografenos distorsionados mediante la introducción de unidades de heliceno permite acceder a estructuras de grafeno solubles y manipulables, lo que facilita tanto su purificación como su estudio e integración en dispositivos.

Como se comentó en el apartado 1.1.1.6., nuestro grupo de investigación describió la síntesis del hexabenzotrifenileno (**102**) mediante una reacción de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizada por complejos de paladio.[77,78] El compuesto **102** presenta tres unidades de [5]heliceno en su estructura, y se obtuvo de la reacción como el confórmero cinético con simetría $C_2$, el cual, mediante tratamiento térmico evolucionó hacia la formación del confórmero termodinámico con simetría $D_3$.[78]

Teniendo en cuenta este antecedente, como primer objetivo de esta tesis doctoral, se decidió sintetizar el hexanaftotrifenileno **191**, el cual está formado por 16 anillos bencénicos *cata*-fusionados distribuidos en seis unidades de [5]heliceno. Además, en esta tesis doctoral también se ha explorado la síntesis del hexafenantrotrifenileno **192**, un compuesto formado por 22 anillos bencénicos *cata*-fusionados distribuidos en tres unidades de [7]heliceno y tres unidades de [5]heliceno (Figura 40). Cabe destacar que, en 1999, Pascal propuso como reto sintético la obtención del compuesto **192** recalcando la dificultad que conllevaría su síntesis.[79]



**102**
$C_{42}H_{24}$
hexabenzotrifenileno
3 x [5]helicenos

**191**
$C_{66}H_{36}$
hexanaftotrifenileno
6 x [5]helicenos

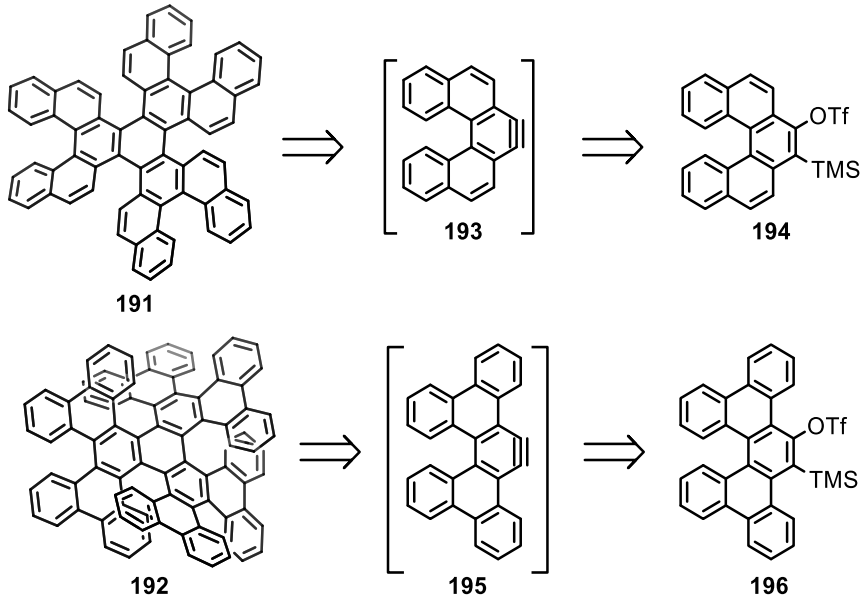
**192**
$C_{90}H_{48}$
hexafenantrotrifenileno
3 x [5]helicenos
3 x [7]helicenos

***Figura 40.*** Estructuras de derivados de trifenileno con diferentes unidades de heliceno.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[77] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **1999**, *1*, 1555.
[78] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1629.
[79] L. Barnett, D. M. Ho, K. K. Baldridge, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 727.

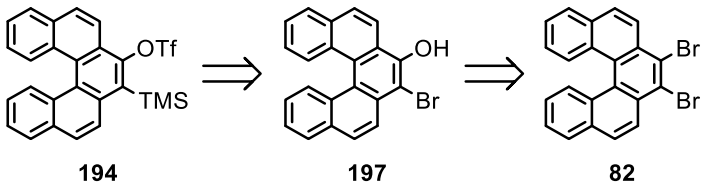
Teniendo en cuenta que las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por paladio permiten acceder a HPAs con simetría trigonal,[75] el análisis retrosintético de los trímeros **191** y **192**, resumido en el esquema 51, nos llevó a plantear su síntesis a partir de los arinos **193** y **195**, que a su vez se podrían generar por descomposición de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **194** y **196**, respectivamente (Esquema 52).




***Esquema 52.*** Análisis retrosintético de los HPAs distorsionados **191** y **192**.

## 3.1.1. Síntesis del triflato 194, precursor del arino 193

En 2002, nuestro grupo de investigación diseñó una metodología para la preparación de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo a partir de *o*-bromofenoles de manera sencilla en un proceso *one pot*.[76b] Por otro lado, en 2009, Gingras y colaboradores describieron la síntesis del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**),[94] por lo que se propuso la síntesis del *o*-bromohidroxiareno **197** a partir del heliceno **82**, para posteriormente preparar el triflato **194** utilizando la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación (Esquema 53).

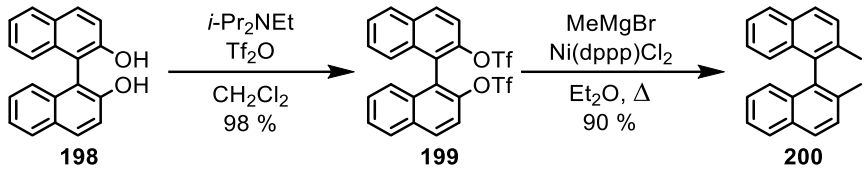



***Esquema 53.*** Análisis retrosintético del triflato **194**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

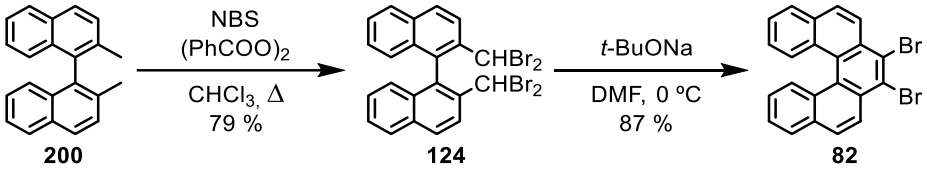
[75] a) D. Peña, S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2659. b) I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2472.
[76b] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis*, **2002**, *10*, 1454.
[94] S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J. M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3846.

En primer lugar, se siguió el procedimiento experimental descrito por Gingras y colaboradores para la generación del heliceno **82**.[94] El primer paso consistió en la síntesis del bistriflato **199**, que se obtuvo con un 98 % de rendimiento a partir del BINOL **198**, por reacción con *N,N*-diisopropiletilamina (*i*-$Pr_2NEt$) y anhídrido tríflico ($Tf_2O$). A continuación, el compuesto **199** se trató con bromuro de metilmagnesio (MeMgBr) y un catalizador de níquel, formándose el 2,2'-dimetil-1,1'-binaftaleno (**200**) con un 90 % de rendimiento (Esquema 54).



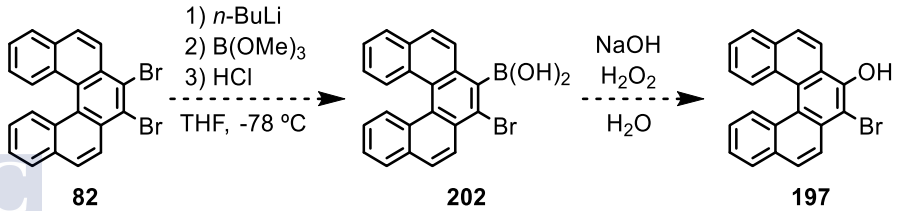

***Esquema 54.*** Síntesis del compuesto **200**.

El compuesto **200** reaccionó con *N*-bromosuccinimida (NBS) en presencia de peróxido de benzoilo durante 48 h a reflujo, dando lugar al 2,2'-bis(dibromometil)-1,1'-binaftaleno (**124**) con un 79 % de rendimiento. Este compuesto se identificó fácilmente mediante $^1H$ RMN, donde destaca un singlete (6.21 ppm) que se corresponde con los hidrógenos geminales a los átomos de bromo. Finalmente, mediante el tratamiento del compuesto tetrabromado **124** con *tert*-butóxido de sodio (*t*-BuONa), se obtuvo el pentaheliceno **82**, como un sólido amarillento, con un 87 % de rendimiento (Esquema 55).




***Esquema 55.*** Síntesis del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**).

Una vez sintetizado el 7,8-dibromopentaheliceno (**82**), se planteó como siguiente etapa la formación del *o*-bromohidroxiareno **197**. En primer lugar, se propuso la síntesis del ácido borónico **202** a partir del derivado dibromado **82** mediante tratamiento con *n*-BuLi, adición de $B(OMe)_3$ e hidrólisis ácida. El ácido borónico **202** podría ser finalmente oxidado para obtener el compuesto **197** (Esquema 56).

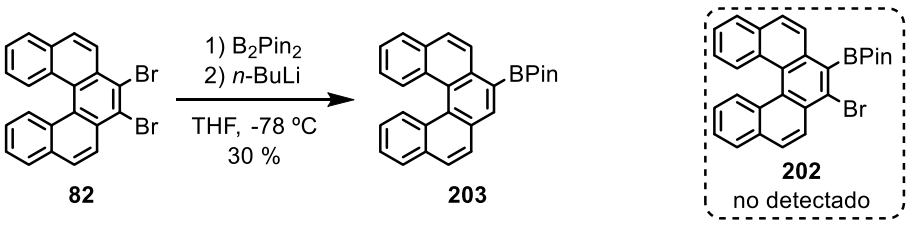



USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***Esquema 56.*** Ruta propuesta para la obtención del heliceno **197**.

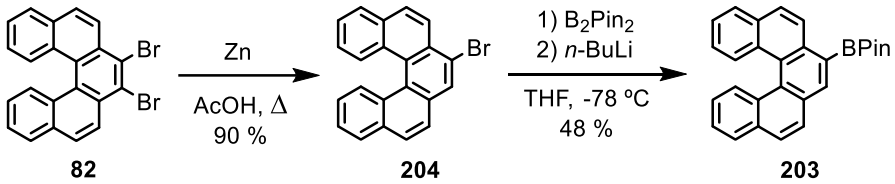
[94] S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J. M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3846.

Sin embargo, el tratamiento del derivado dibromado **82** con *n*-BuLi a -78 ºC y posterior adición de $B(OMe)_3$ dio lugar a una mezcla compleja, en donde únicamente se detectó la formación de dímeros del pentaheliceno. Este resultado sugería una alta reactividad del organolítico generado, por lo que se propuso cambiar la estrategia sintética y adicionar en primer lugar el bis(pinacolato)diboro ($B_2Pin_2$) seguido de *n*-BuLi, con el objetivo de atrapar el organolítico generado lo antes posible. Desafortunadamente, al utilizar esta metodología no se obtuvo el producto esperado, aunque se aisló el derivado de pinacol **203**, como un sólido amarillo, con un 30 % de rendimiento (Esquema 57).




***Esquema 57.*** Síntesis del heliceno **203**.

Teniendo en cuenta que el compuesto **203** podría dar lugar al *o*-bromohidroxiareno **197** mediante la oxidación del grupo boronato y posterior bromación en *orto*, se planteó la optimización de la preparación de **203**. Para ello, se propuso la síntesis del 7-bromopentaheliceno (**204**), el cual había sido descrito por Gingras y colaboradores.[94] Por lo tanto, el tratamiento del heliceno **82** con zinc y ácido acético dio lugar al derivado monobromado **204** con un 90 % de rendimiento (Esquema 58). A continuación, tras la reacción del compuesto **204** con $B_2Pin_2$ y *n*-BuLi, se obtuvo el derivado de pinacol **203** con un 48 % de rendimiento (Esquema 58).



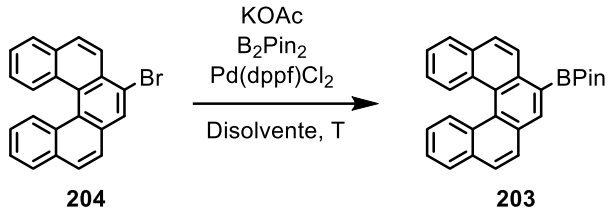

***Esquema 58.*** Síntesis de los helicenos **204** y **203**.

A pesar de obtener el heliceno **203** con un rendimiento aceptable, se propuso estudiar la formación de este compuesto mediante una borilación de Miyaura a partir del derivado monobromado **204** (Tabla 1). Esta transformación permite acceder a boronatos empleando haluros de arilo como sustancias de partida mediante reacciones de acoplamiento carbono-boro.[173] Siguiendo esta metodología, se optimizaron las condiciones de reacción, estudiando el efecto del disolvente y la temperatura, utilizando $Pd(dppf)Cl_2$ como catalizador y acetato potásico (KOAc) como base. En primer lugar, el empleo de DMF a 140 ºC dio lugar al compuesto **203** con un 25 % de rendimiento (Entrada 1, Tabla 1). En vista del bajo

[94] S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J. M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3846.
[173] T. Ishiyama, M. Murata, N. Miyaura, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 7508.

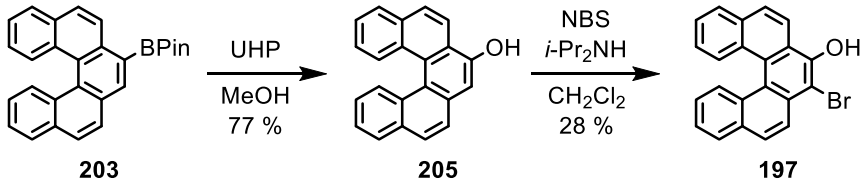
rendimiento obtenido se decidió bajar la temperatura hasta 80 ºC para usar unas condiciones más suaves de reacción, aumentándose el rendimiento hasta el 39 % (Entrada 2, Tabla 1). Posteriormente, se decidió estudiar otros disolventes polares apróticos, alcanzándose el mejor resultado al emplear dioxano, de forma que se aisló el derivado de pinacol **203** con un 72 % de rendimiento (Entrada 4, Tabla 1).

***Tabla 1.*** Optimización de la síntesis de **203**.




| Entrada | Disolvente | T (ºC) | Producto 203 (%) |
|---|---|---|---|
| 1 | DMF | 140 | 25 |
| 2 | DMF | 80 | 39 |
| 3 | DMSO | 100 | 25 |
| 4 | dioxano | 90 | 72 |

Tras optimizar la síntesis del boronato **203**, se continuó la ruta sintética para la obtención del *o*-bromohidroxiareno **197**. El siguiente paso requería la oxidación del boronato a alcohol, para lo que se decidió usar el complejo de peróxido de hidrógeno con urea (UHP).[174] La reacción se llevó a cabo en MeOH durante 6 h a 40 ºC, y permitió aislar el hidroxiareno **205** con un 77 % de rendimiento (Esquema 59). Posteriormente, el tratamiento del compuesto **205** con NBS y diisopropilamina (*i*-$Pr_2NH$), proporcionó el producto **197** con un 28 % de rendimiento. Sin embargo, la bromación del compuesto **205** resultó ser una reacción compleja y poco reproducible debido a la baja estabilidad del hidroxiareno en el medio de reacción. Además, también se observó la degradación del *o*-bromohidroxiareno formado durante la purificación, lo que dificultó la obtención de suficiente cantidad del compuesto **197**. Teniendo en cuenta estos problemas, se planteó un procedimiento alternativo para evitar las dificultades asociadas con esta bromación tanto en el medio de reacción como en el proceso de purificación.

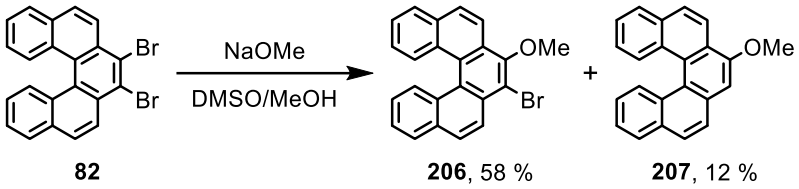



***Esquema 59.*** Síntesis del compuesto **197**.

Por lo tanto, se planteó la síntesis del 7-bromo-8-metoxipentaheliceno (**206**), a partir del derivado dibromado **82**, el cual daría lugar al bromohidroxiareno **197** mediante la

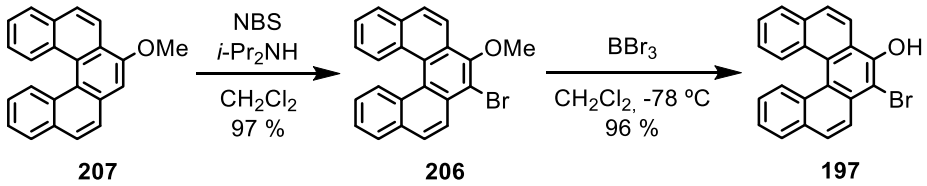
[174] S. Gupta, P. Chaudhary, V. Srivastava, J. Kandasamy, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, *57*, 2506.

desprotección del grupo metoxilo. De acuerdo con esta ruta, tras el tratamiento del heliceno **82** con metóxido sódico (NaOMe) durante 16 h a reflujo de DMSO/MeOH (15:1), se obtuvo una mezcla de los compuestos **206** y **207**, que se aislaron con un 58 y 12 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 60).



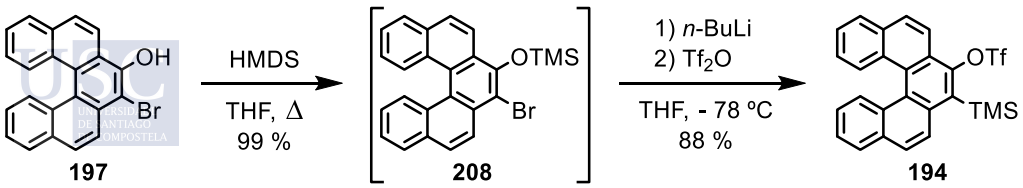

***Esquema 60.*** Síntesis de los helicenos **206** y **207**.

Como el heliceno **206** demostró ser estable en condiciones ambientales, se decidió obtener más cantidad del compuesto mediante la bromación del subproducto de reacción **207**. De esta manera, el tratamiento del 7-metoxipentaheliceno (**207**) con NBS y *i*-$Pr_2NH$ dio lugar al compuesto **206** con un 97 % de rendimiento (Esquema 61). A continuación, el tratamiento del bromometoxiheliceno **206** con tribromuro de boro ($BBr_3$) permitió obtener el heliceno **197** con un 96 % de rendimiento (Esquema 61).




***Esquema 61.*** Síntesis del compuesto **197**.

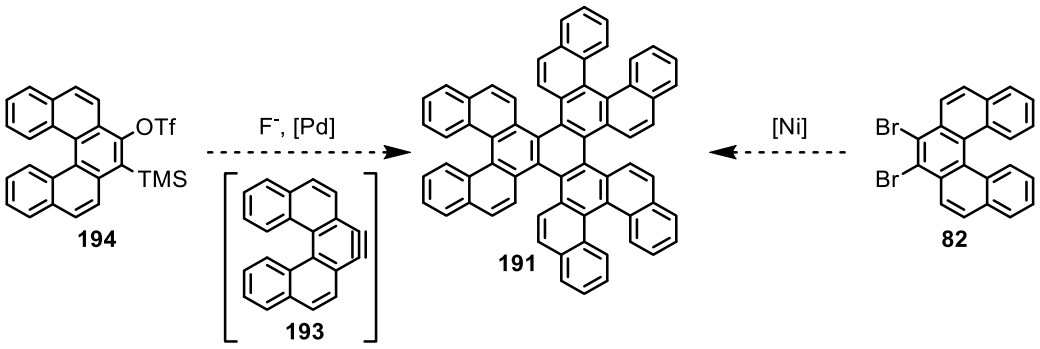
Como se comentó anteriormente, el bromohidroxiheliceno **197** es relativamente inestable, por lo que se trató, rápidamente, con hexametildisilazano (HMDS) durante 2 h a reflujo de THF para obtener el correspondiente sililéter **208** de forma cuantitativa. Este intermedio se identificó fácilmente en el espectro de $^1$H RMN debido a la aparición de un singlete (0.44 ppm) correspondiente al grupo TMS. Finalmente, el tratamiento del intermedio **208** con *n*-BuLi, seguido de la adición de $Tf_2O$ a -78 ºC, permitió aislar el triflato **194**, como un sólido amarillo pálido, con un 88 % de rendimiento (Esquema 62). La formación de este compuesto se confirmó mediante los espectros de $^1$H RMN (s, 0.69 ppm, grupo TMS) y $^{19}$F RMN (s, -72.77 ppm, grupo $CF_3$). Además, el espectro de masas APCI mostró un conjunto de picos (*m/z* = 499), que coincidieron con la relación isotópica esperada para un compuesto de fórmula $C_{26}H_{21}F_3O_3SSi$.




***Esquema 62.*** Síntesis del triflato **194**.

## 3.1.2. Síntesis del hexanaftotrifenileno 191

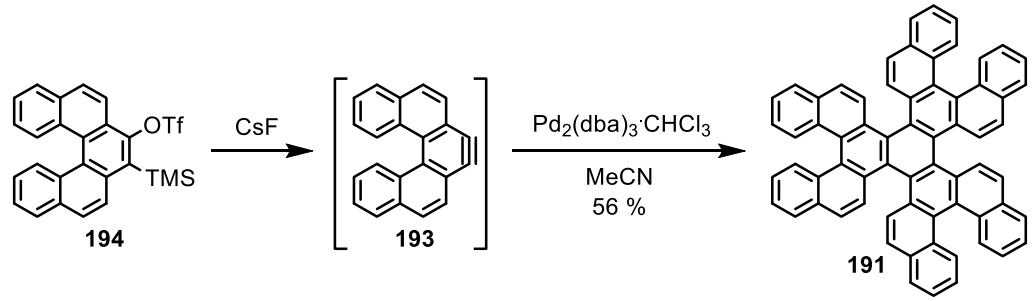
Como se comentó en el apartado 1.1.1.10., además de las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por paladio existen otras metodologías para sintetizar nanoestructuras de simetría trigonal, como los acoplamientos de Yamamoto promovidos por complejos de níquel.[97] De esta manera, en este apartado se exploró la obtención del hexanaftotrifenileno **191** tanto por ciclotrimerización del arino **193**, como por acoplamiento de Yamamoto a partir del 7,8-dibromoheliceno (**82**) (Esquema 63).




***Esquema 63.*** Rutas propuestas para la obtención del hexanaftotrifenileno **191**.

### 3.1.2.1. Cicloadición [2+2+2] del arino 193 catalizada por paladio

Siguiendo la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación, tras disolver el triflato **194** en presencia de $Pd_2(dba)_3$ (10 mol%) en MeCN (0.4 M), se trató con CsF generándose el arino **193**, el cual, dio lugar a la formación del hexanaftotrifenileno **191**, como un sólido naranja, con un 56 % de rendimiento (Esquema 64). Esta reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante 16 h, y tras la purificación del crudo de reacción, además de aislarse el trímero **191**, se detectó la formación del [5]heliceno (**2**) con un 5 % de rendimiento, además de cantidades traza de dímeros de pentaheliceno.



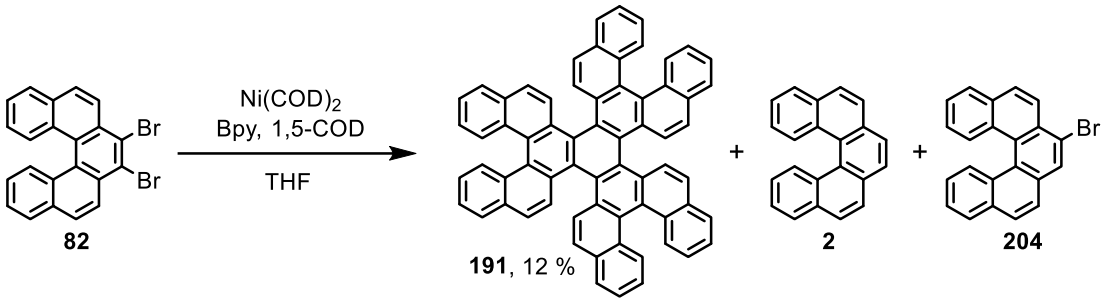

***Esquema 64.*** Síntesis del trímero **191** mediante cicloadición [2+2+2] del arino **193**.

### 3.1.2.2. Acoplamiento de Yamamoto del heliceno 82

Siguiendo la metodología empleada por Bunz y colaboradores,[97] se estudió la síntesis del hexanaftotrifenileno **191** mediante el acoplamiento de Yamamoto promovido por un

[97] E. C. Rüdiger, M. Porz, M. Schaffroth, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 12725.

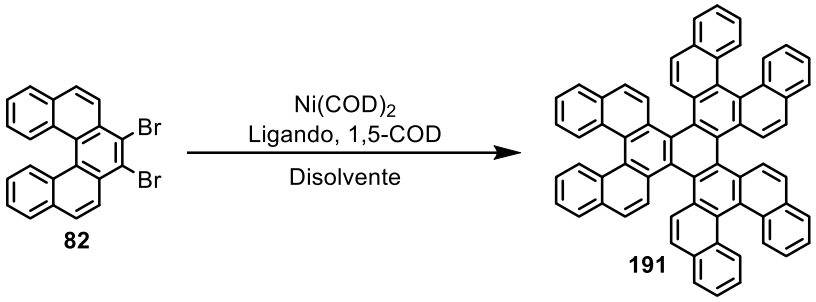
complejo de níquel. En primer lugar, se generó el complejo Ni(Bpy)(COD) mediante el tratamiento de $Ni(COD)_2$ con 2,2'-bipiridina (Bpy) y ciclooctadieno (COD) en THF durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, se añadió a la reacción el derivado dibromado **82** y se mantuvo a temperatura ambiente durante 16 h. Tras la purificación del crudo de reacción, se aisló el trímero **191** con un 12 % de rendimiento, formándose además los pentahelicenos **2** y **204** (Esquema 65).




***Esquema 65.*** Síntesis del trímero **191** mediante acoplamiento de Yamamoto.

Teniendo en cuenta el bajo rendimiento obtenido en la preparación del compuesto **191**, se propuso optimizar la reacción analizando diferentes ligandos y disolventes (Tabla 2). En primer lugar, se estudió el efecto del ligando en la reacción utilizando THF como disolvente. Al comparar el resultado obtenido empleando Bpy o trifenilfosfina ($PPh_3$), se observó que el ligando bidentado (Bpy) se comporta mejor en esta transformación (Entradas 1 y 2, Tabla 2). A continuación, se estudió la influencia de la fenantrolina (Phen), un ligando bidentado y plano, observando un aumento del rendimiento en más del doble con respecto a la Bpy, hasta un 25 % (Entrada 3, Tabla 2). Finalmente, se estudió el efecto del disolvente en la reacción, obteniéndose mejores resultados con DMF que con THF, aislándose el compuesto **191** con un 31 % de rendimiento (Entrada 5, Tabla 2).

***Tabla 2.*** Optimización de la síntesis de **191** mediante acoplamiento de Yamamoto.




| Entrada | Ligando | Disolvente | Producto 191 (%) |
|---|---|---|---|
| 1 | Bpy | THF | 12 |
| 2 | $PPh_3$ | THF | 1 |
| 3 | Phen | THF | 25 |
| 4 | Bpy | DMF | 16 |
| 5 | Phen | DMF | 31 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 3.1.2.3. Estudio conformacional del nanografeno 191

El hexanaftotrifenileno **191**, cuya síntesis fue descrita en los apartados anteriores, presenta en su estructura seis unidades de pentaheliceno. Teniendo en cuenta todas las combinaciones estereoquímicas, se podrían considerar para este compuesto hasta 10 posibles conformaciones diferentes con sus correspondientes enantiómeros. Con la ayuda del Prof. Agustín Cobas, se realizaron estudios computacionales DFT para optimizar la geometría de los diferentes confórmeros y estudiar su estabilidad. Estos cálculos fueron realizados usando la funcional B3LYP y la base 6-31G(d) empleando el paquete Gaussian con los recursos del CESGA (Centro de Supercomputación de Galicia). De esta forma, se localizaron 2 confórmeros con simetría $C_1$, 2 con simetría $D_3$ y 6 confórmeros con simetría $C_2$. En la figura 41 se indican las diferentes posibilidades, junto con su energía relativa.

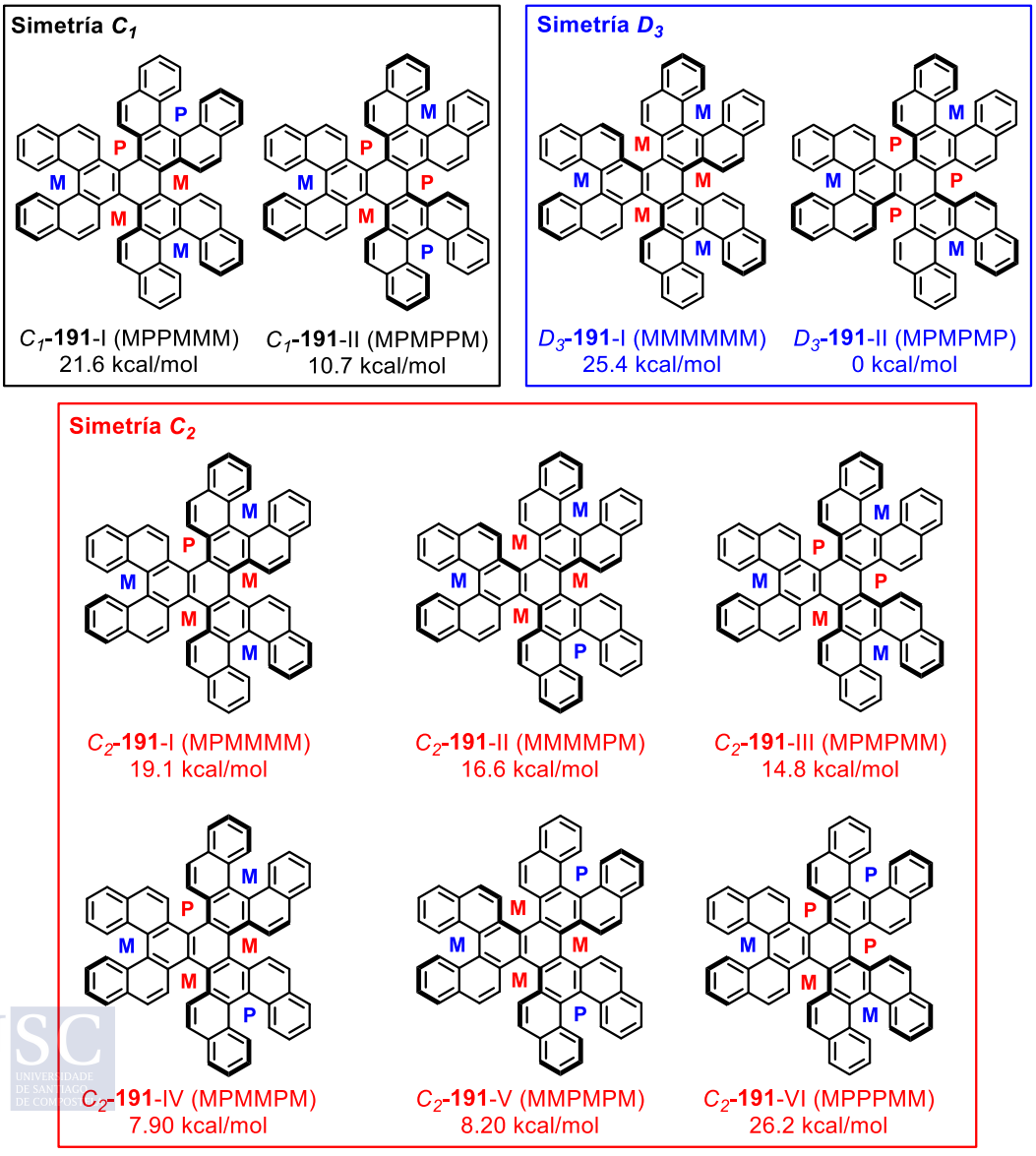



***Figura 41.*** Confórmeros de **191** con simetría $C_1$, $D_3$ y $C_2$.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Según estos cálculos computacionales, la conformación más estable sería la *$D_3$*-**191**-II, la cual presenta simetría trigonal. Por lo tanto, si este confórmero fuese el aislado en la reacción, cabría esperar 12 señales en el espectro de $^1$H RMN. Sin embargo, el compuesto **191**, mostró 18 señales en el espectro de $^1$H RMN, lo que concuerda con una conformación con simetría *$C_2$* (Figura 42).

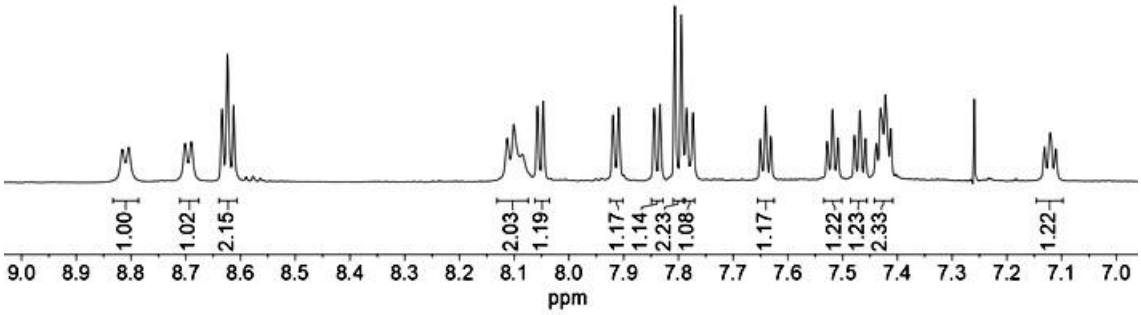



***Figura 42.*** $^1$H RMN del compuesto **191** aislado de la reacción de ciclotrimerización del arino **193**.

Con el fin de confirmar la estructura tridimensional de este compuesto, se iniciaron experimentos de cristalización para realizar un estudio de difracción de rayos X. Concretamente, mediante la difusión de hexano en disoluciones de **191** en $CHCl_3$, se obtuvieron cristales susceptibles de ser analizados mediante difracción de rayos X. Los resultados obtenidos confirmaron la conformación *$C_2$*-**191**-IV para este compuesto (Figura 43).

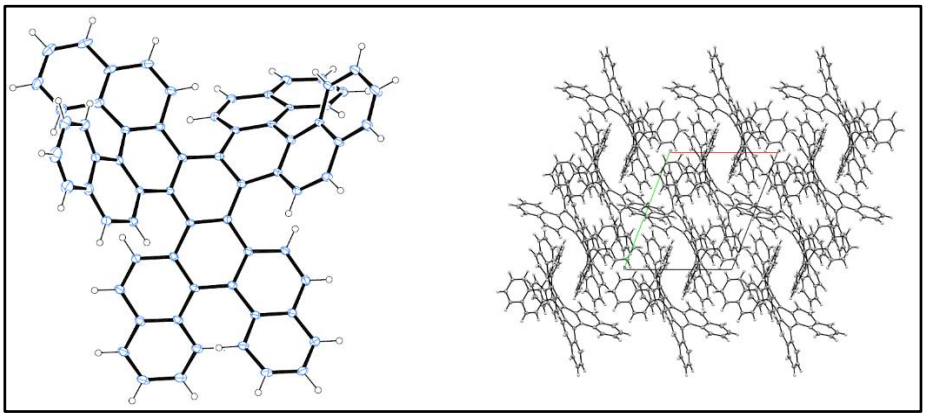


***Figura 43.*** Resultados de difracción de rayos X del compuesto *$C_2$*-**191**-IV.

### 3.1.2.4. Asignación de señales del espectro de $^1$H RMN del compuesto *$C_2$*-191-IV

Tras la confirmación de la estructura tridimensional del hexanaftotrifenileno **191** obtenida mediante difracción de rayos X, se realizó un estudio para asignar las diferentes señales observadas en el espectro de $^1$H RMN del nanografeno *$C_2$*-**191**-IV.

Se realizaron experimentos de RMN bidimensionales (COSY, TOCSY y NOESY) registrados en un espectrómetro de alta resolución (750 MHz). El experimento COSY

permite observar los acoplamientos entre los átomos de hidrógeno hasta un máximo de 3 enlaces. El experimento TOCSY es complementario al COSY y detecta acoplamientos entre átomos de hidrógeno a través de un mayor número de enlaces, pero dentro del mismo sistema de espín. Finalmente, el experimento NOESY muestra los hidrógenos que están próximos entre sí en el espacio, es decir, no depende del número de enlaces entre ellos.

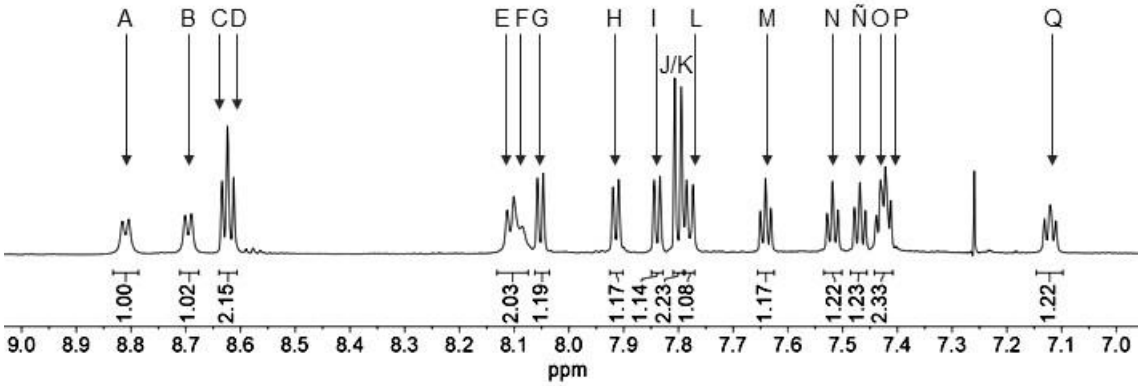
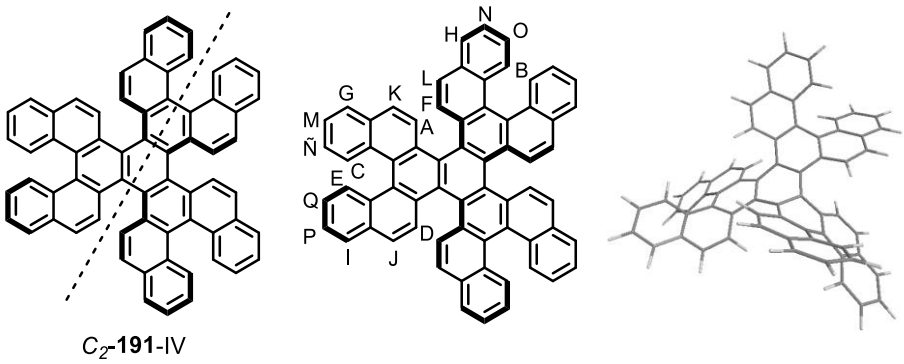



***Figura 44***. Identificación de señales en el espectro $^{1}$H RMN del compuesto *C*$_2$-**191**-IV.




*C*$_2$-**191**-IV

***Figura 45***. Asignación de las señales del compuesto *C*$_2$-**191**-IV.

En primer lugar, se identificaron las señales siguiendo un orden alfabético de mayor a menor desplazamiento químico (A, B, C, …) (Figura 44). A continuación, se compararon los experimentos COSY y TOCSY para determinar qué hidrógenos se encontraban en el mismo sistema de espín. Posteriormente, se utilizó el experimento NOESY para asignar los diferentes sistemas de espín en la molécula (Ver espectros en Anexos). Inicialmente, se encontró una discrepancia entre el experimento NOESY, realizado a temperatura ambiente, con las asignaciones realizadas mediante los experimentos COSY y TOCSY. Se concluyó que esto era debido al equilibrio existente entre diferentes conformaciones en disolución a temperatura ambiente, algo conocido en compuestos con unidades de [5]helicenos contiguas, y que provoca la presencia de hidrógenos equivalentes en la molécula. Para evitar estos equilibrios conformacionales, se realizó un experimento NOESY a baja temperatura (-17 ºC) para "fijar" la estructura tridimensional y poder asignar sus diferentes sistemas de espín. La asignación de señales se resume en la figura 45.

### 3.1.2.5. Cambio conformacional del trímero *C*$_2$-191-IV

Los cálculos realizados por el Prof. Agustín Cobas sugirieron que el confórmero *D*$_3$-**191**-II sería el más estable termodinámicamente. Sin embargo, tanto los experimentos de rayos X como los de RMN indicaron que el confórmero aislado de la reacción era el *C*$_2$-**191**-IV, que según los cálculos computacionales era 8 kcal/mol menos estable que el *D*$_3$-**191**-II. De hecho, se estimó una barrera energética de 28.5 kcal/mol, asociada al cambio conformacional entre el compuesto aislado en la reacción (*C*$_2$-**191**-IV) y el confórmero más estable (*D*$_3$-**191**-II). En la figura 46 se representa este cambio conformacional junto con las estructuras y los valores energéticos de los estados de transición e intermedios asociados.

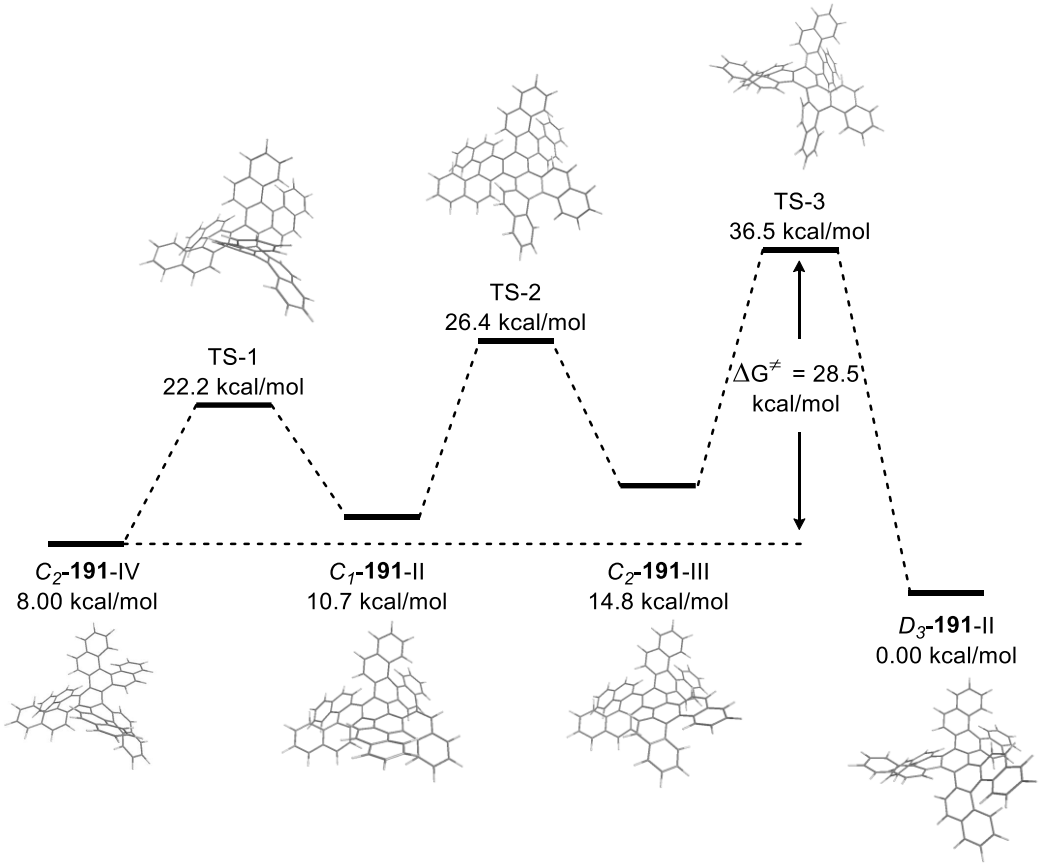



***Figura 46.*** Diagrama de energías para el cambio conformacional de *C*$_2$-**191**-IV a *D*$_3$-**191**-II.

Teniendo en cuenta el valor calculado de la barrera energética para la conversión del confórmero *C*$_2$ al confórmero *D*$_3$ (28.5 kcal/mol), debería ser posible realizar esta transformación experimentalmente. De hecho, al calentar el confórmero cinético *C*$_2$-**191**-IV en tetracloroetano a 120 ºC durante 3 horas, se observó una simplificación de las señales del espectro de $^1$H RMN que concordaba con las esperadas para un compuesto de simetría *D*$_3$ (Figura 47). Finalmente, la estructura del confórmero termodinámico *D*$_3$-**191**-II se confirmó mediante experimentos de RMN bidimensionales (COSY, TOCSY y NOESY) registrados en un espectrómetro de 500 MHz (Ver espectros en Anexos).

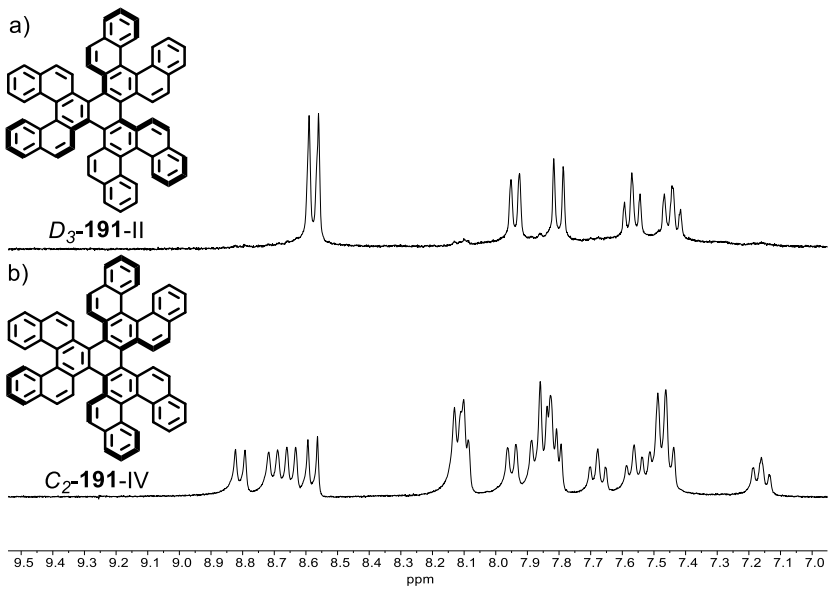



***Figura 47.*** Espectros de $^1$H RMN realizados en 1,1,2,2-tetracloroetano-$d_2$. a) Confórmero $D_3$-**191**-II. b) Confórmero $C_2$-**191**-IV.

Una vez caracterizado el nanografeno de simetría $D_3$, se decidió cuantificar experimentalmente la barrera energética de la conversión del confórmero $C_2$-**191**-IV al confórmero termodinámico $D_3$-**191**-II. Este estudio cinético se realizó mediante experimentos de $^1$H RMN (400 MHz) utilizando 1,1,2,2-tetracloroetano-$d_2$ como disolvente, mesitileno como patrón interno, y calentando las muestras del confórmero $C_2$-**191**-IV a diferentes temperaturas (70, 75, 80, 86 ºC) (Figura 48).

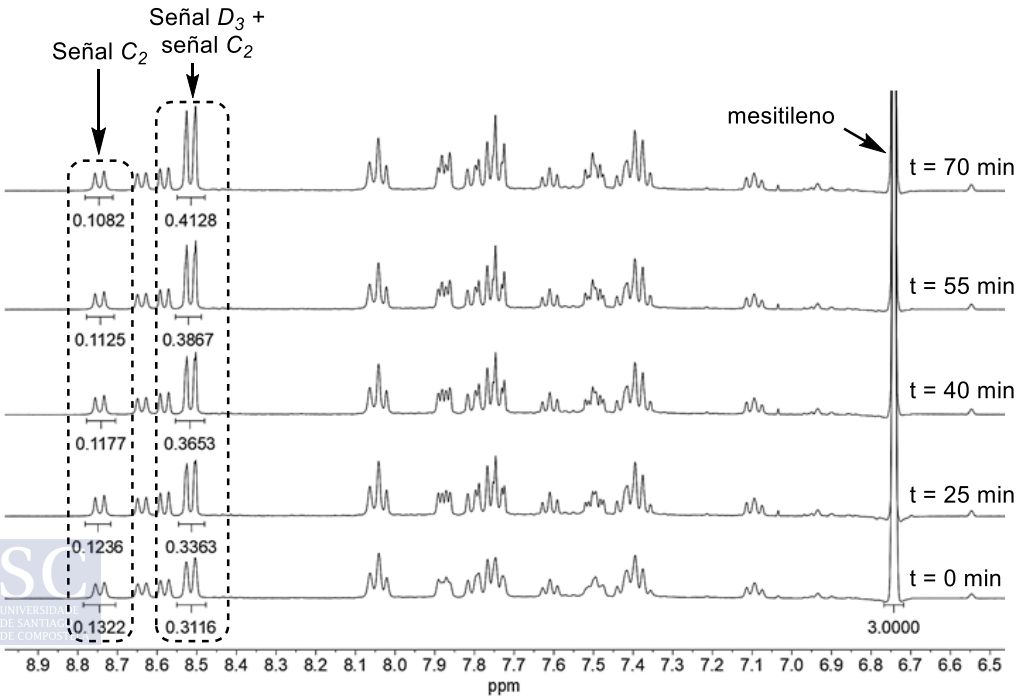



***Figura 48.*** Ejemplo del estudio cinético de la conversión de la conformación $C_2$-**191**-IV para formar $D_3$-**191**-II, realizado a 80 ºC.

Usando como referencia la señal del mesitileno (6.74 ppm) se calculó la relación de integrales entre una de las señales del confórmero $C_2$ (8.75 ppm, 2H) y otra combinada de los confórmeros $C_2$ y $D_3$ (8.52 ppm, 2H y 12H, respectivamente). Teniendo en cuenta una ecuación de velocidad de primer orden, se representó ln $[C_2]_0/[C_2]_t$ frente a el tiempo. De esta manera, se realizó un ajuste y se determinaron las constantes de velocidad para cada temperatura (Figura 49).[175]

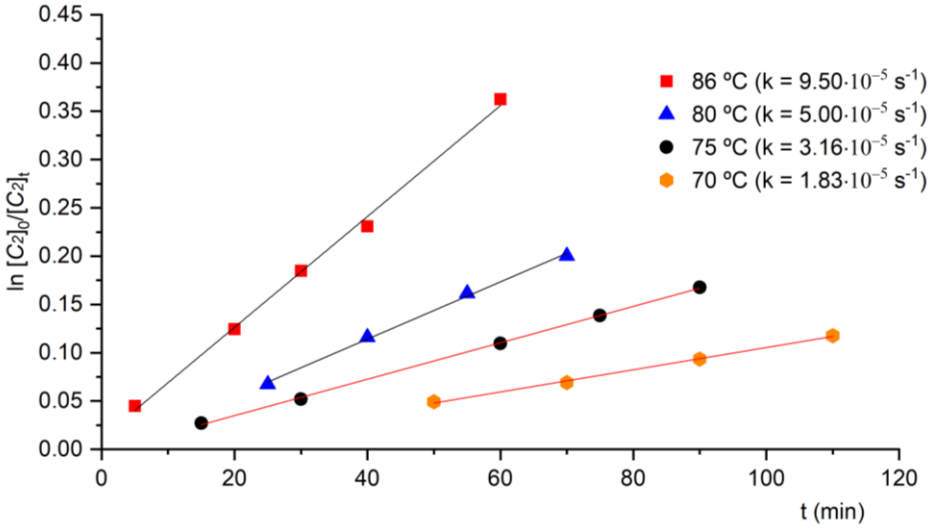



***Figura 49.*** Representación de la ecuación de velocidad de primer orden para la conversión de la conformación $C_2$-**191**-IV en $D_3$-**191**-II.

Tras la obtención del valor de la constante de velocidad para cada temperatura, se representó en una gráfica la ecuación de Arrhenius (Figura 50),[176] obteniendo la energía de activación de esta transformación ($E_a$ = 24.9 kcal/mol). Además, también se representó la ecuación de Eyring (Figura 51),[177] obteniendo los parámetros de activación ($\Delta H^{\neq}$ = 24.2 kcal/mol, $\Delta S^{\neq}$ = -9.88 cal/molK y $\Delta G^{\neq}$ = 27.6 kcal/mol).

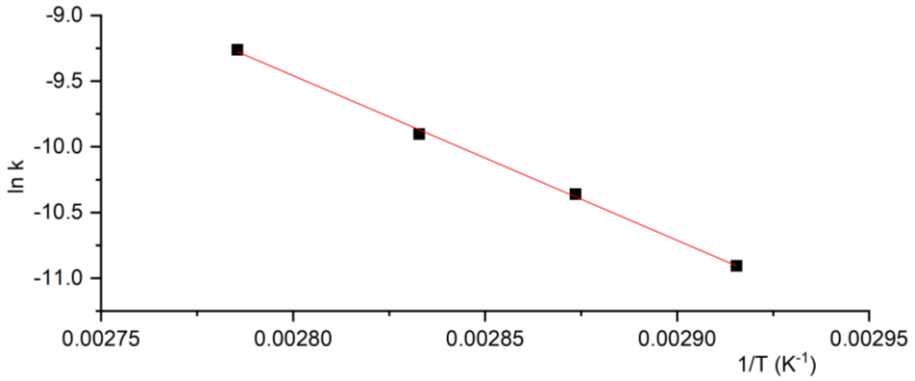



***Figura 50.*** Representación de la ecuación Arrhenius para la conversión de la conformación $C_2$-**191**-IV en $D_3$-**191**-II.

[175] ln $[C_2]_0/[C_2]_t = k \cdot t$

[176] ln $k = \ln A - E_a/RT$

[177] ln $(k/T) = \ln (K_b/h) + (\Delta S^{\neq}/R) - (\Delta H^{\neq}/RT)$

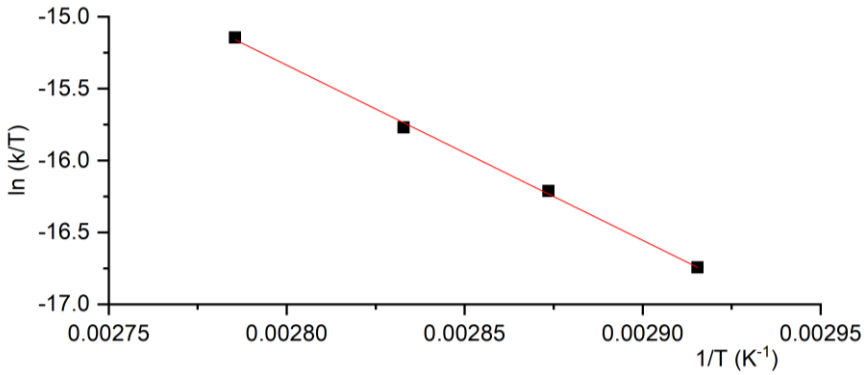



***Figura 51.*** Representación de la ecuación de Eyring para la conversión de la conformación *C*$_2$-**191**-IV en *D*$_3$-**191**-II.

Esta barrera energética, moderadamente alta, se aproxima a los valores obtenidos mediante los cálculos teóricos realizados por el Prof. Agustín Cobas, confirmando de este modo la estabilidad a temperatura ambiente del confórmero cinético *C*$_2$-**191**-IV. Cabe destacar que la barrera energética experimental obtenida para el hexanaftotrifenileno *C*$_2$-**191**-IV ($\Delta G^{\neq}$ = 27.6 kcal/mol), que contiene 6 unidades de [5]heliceno en su estructura, es ligeramente superior a la barrera experimentalmente determinada para el hexabenzotrifenileno (*C*$_2$-**102**, $\Delta G^{\neq}$ = 26.2 kcal/mol), el cual contiene solo 3 unidades de [5]heliceno en su estructura.[78]

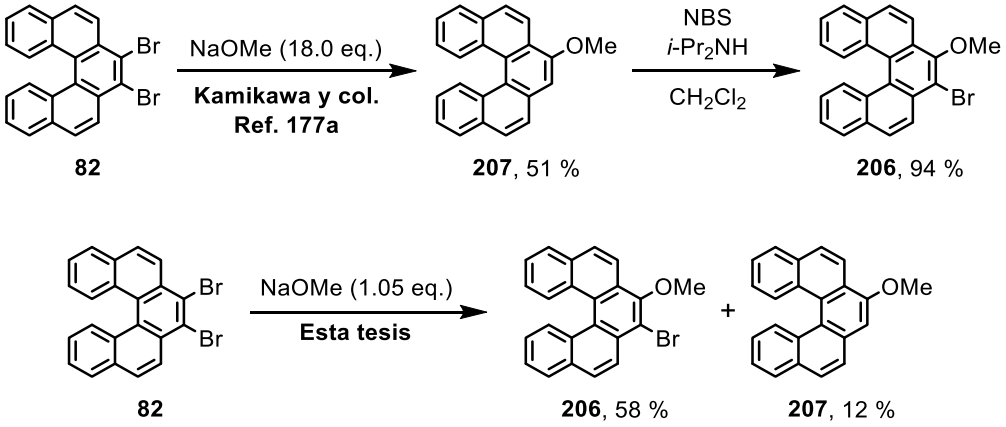
### 3.1.2.6. Síntesis de 191 descritas por otros grupos de investigación

En el año 2017, mientras se estaba realizando la investigación resumida en los apartados anteriores, dos grupos de investigación, de forma independiente, describieron la síntesis y el estudio conformacional del compuesto **191**.[178]

El grupo de Kamikawa, describió la síntesis de **191** mediante la reacción de cicloadición [2+2+2] del arino **193**.[177a] Sin embargo, la ruta sintética para obtener el triflato **194**, tiene algunas variaciones con respecto a la ruta desarrollada por nuestro grupo. Por ejemplo, Kamikawa y colaboradores obtuvieron el compuesto **207** con un 51 % de rendimiento a partir del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) utilizando 18 eq. de NaOMe. Posteriormente, el tratamiento de **207** con NBS y *i*-Pr$_2$NH formó el derivado bromado **206** con un 94 % de rendimiento, siendo el rendimiento global de estas dos etapas del 48 %. En cambio, mediante nuestro procedimiento se obtiene el 7-bromo-8-metoxipentaheliceno (**206**) a partir del heliceno **82** en un único paso de reacción con un 58 % de rendimiento, empleando únicamente 1.05 eq. de NaOMe (Esquena 66). El exceso de NaOMe, empleado por Kamikawa y colaboradores, evita la formación de la mezcla de los productos **206** y **207**, facilitando la purificación de **207**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[78] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Org. Lett.*, **2000**, *2*, 1629.
[178] a) T. Hosokawa, Y. Takahashi, T. Matsushima, S. Watanabe, S. Kikkawa, I. Azumaya, A. Tsurusaki, K. Kamikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18512. b) V. Berezhnaia, M. Roy, N. Vanthuyne, M. Villa, J. V. Naubron, J. Rodriguez, Y. Coquerel, M. Gingras, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18508.




***Esquema 66.*** Comparación de las rutas sintéticas para obtener el compuesto **206**.

El grupo de Kamikawa también estudió el cambio conformacional del confórmero *C*$_2$-**191**-IV al *D*$_3$-**191**-II. Adicionalmente, estos autores separaron los enantiómeros del confórmero termodinámico y estudiaron su barrera de racemización ($\Delta G^{\neq}$ = 35.4 kcal/mol).

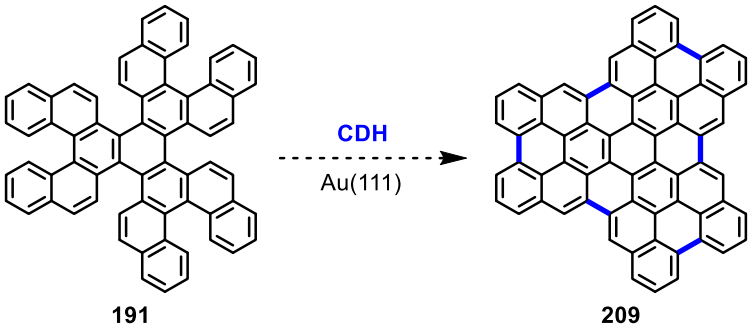
El grupo de investigación de Gingras describió también la síntesis del compuesto **191**.[177b] En este caso, se obtuvo el confórmero termodinámico *D*$_3$-**191**-II mediante la reacción de acoplamiento de Yamamoto del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**) asistida por radiación microondas. Estos autores también describieron la separación de los enantiómeros del compuesto termodinámico *D*$_3$-**191**-II y estudiaron sus propiedades quirópticas.

### 3.1.2.7. Síntesis del nanografeno 209 sobre superficie

Una de las mayores limitaciones en la preparación de nanografenos planos en disolución es la poca o nula solubilidad que presentan, lo que dificulta su purificación y caracterización. Teniendo en cuenta que el hexanaftotrifenileno **191** es perfectamente soluble en disolventes orgánicos, nos planteamos utilizar este compuesto como precursor del nanografeno **209**, el cual se podría obtener a partir de **191** mediante ciclodeshidrogenaciones sobre superficie de Au(111) (Esquema 67). Con este objetivo, se estableció una colaboración con investigadores especialistas en STM del centro de investigación NANOSAM (Jagiellonian University) en Cracovia, junto con investigadores del CFM y del DIPC en San Sebastián, que dieron soporte teórico.[179]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[177b] V. Berezhnaia, M. Roy, N. Vanthuyne, M. Villa, J. V. Naubron, J. Rodriguez, Y. Coquerel, M. Gingras, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 18508.
[179] R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piatkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski, D. Peña, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10256.




***Esquema 67.*** Reacción propuesta para la obtención del nanografeno **209** sobre superficie de Au(111).

El compuesto $D_3$-**191**-II se depositó sobre una superficie de Au(111) mediante sublimación. Tras la deposición se observó, mediante STM a 5 K en condiciones de UHV, que las moléculas se autoensamblan generando nanoestructuras quirales circulares (Figura 52).

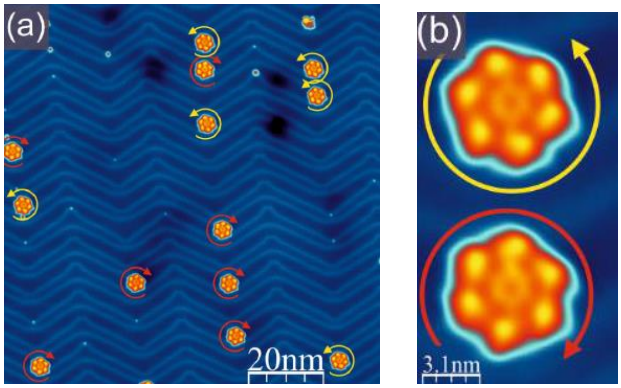



***Figura 52.*** Imágenes de STM de las nanoestructuras quirales formadas con la misma quiralidad.[178]

Con la intención de identificar estas nanoestructuras quirales (Figura 53a), nuestros colaboradores visualizaron moléculas individuales debido a la funcionalización accidental de la punta de STM con una molécula de **191** (Figura 53b). A continuación, simularon la imagen de una las moléculas individuales (Figura 53c) y compararon las nanoestructuras circulares formadas (Figura 53d) con la simulación conjunta de seis moléculas individuales (Figura 53e). Posteriormente, la superposición de la simulación con un modelo molecular de seis moléculas de **191** (Figura 53f y 53g), sugirió que cada nanoestructura quiral estaba formada por seis moléculas de **191** con la misma quiralidad.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[178] R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piatkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski, D. Peña, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10256.

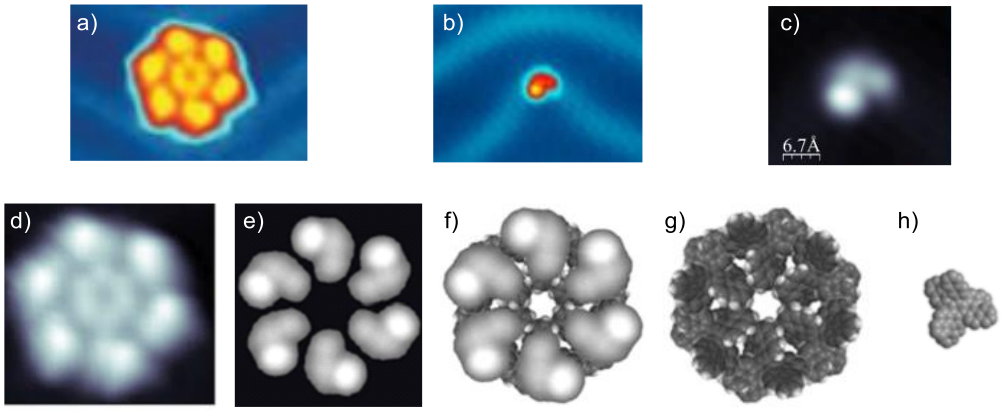



***Figura 53.*** a) Imagen de STM de una nanoestructura quiral autoensamblada a partir de **191** sobre Au(111). b) Imagen de STM de la molécula **191** accidentalmente funcionalizada en la punta. c) Simulación de una molécula individual **191**. d) Imagen editada de STM de una nanoestructura quiral. e) Simulación de seis moléculas individuales. f) Superposición de la simulación con un modelo molecular de seis moléculas **191**. g) Modelo molecular de seis moléculas **191**. h) Modelo molecular de una molécula **191**.[178]

Al calentar la muestra a 380 ºC se observó por STM la disgregación de los hexámeros y la formación de estructuras planas (Figura 54a). Para identificar estas nuevas estructuras con resolución submolecular, se utilizó nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO (Figura 54b). Las imágenes de AFM confirmaron la formación cuantitativa de los nanografenos **209**, los cuales están formados por 22 anillos bencénicos fusionados tras la formación de seis nuevos enlaces carbono-carbono (en azul).

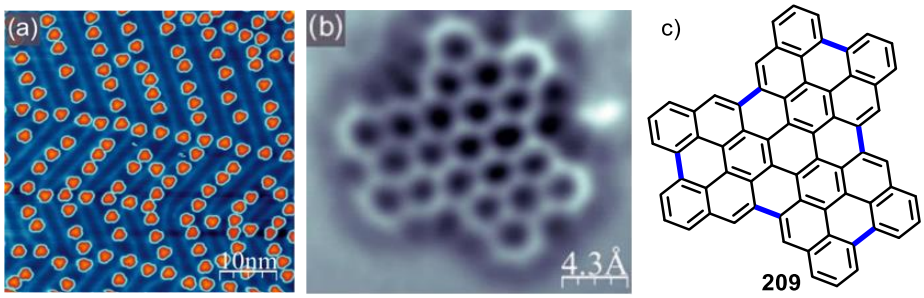



***Figura 54.*** a) Imagen de STM de la superficie tras el calentamiento a 380 ºC. b) Imagen de nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO. c) Estructura del nanografeno **209**.[178]

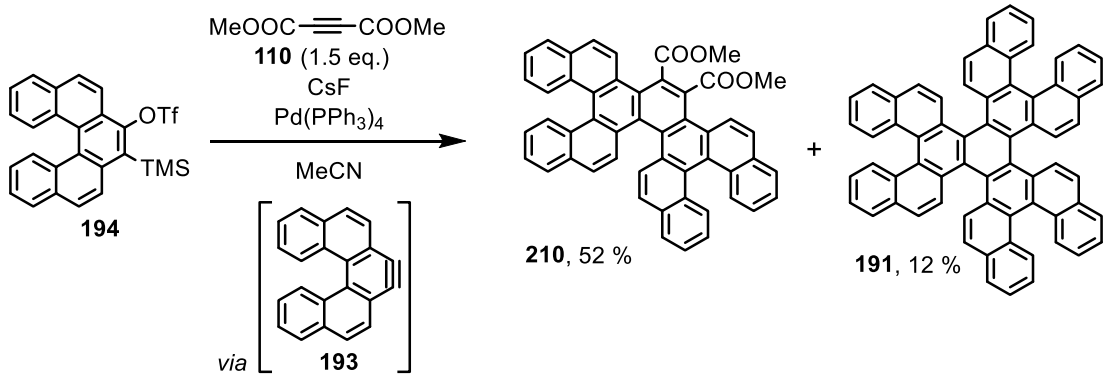
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[178] R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piatkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski, D. Peña, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10256.

### 3.1.3. Reacciones de cicloadición [2+2+2] del arino 193 con DMAD

Como se comentó en el apartado 1.1.1.6., nuestro grupo de investigación introdujo las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos deficientes en electrones.[75b,83] Tras la síntesis y el estudio conformacional del trímero **191**, se decidió ampliar el potencial sintético del arino **193** para obtener diferentes HPAs distorsionados con unidades de [5]heliceno. Con este fin, se estudiaron las reacciones de cicloadición [2+2+2] entre el arino **193** y el acetilendicarboxilato de dimetilo (**110**, DMAD).

En primer lugar, se estudió la reacción del triflato **194** con DMAD (1.5 eq.) en presencia de CsF y cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_4$ (10 mol%), obteniéndose el compuesto **210**, como un sólido amarillo-anaranjado, con un 52 % de rendimiento (Esquema 68). La obtención de este producto resulta de la reacción entre dos arinos y un alquino, y se identificó fácilmente mediante el espectro de $^1$H RMN debido a la aparición de un singlete (4.11 ppm) que se corresponde con los hidrógenos de los ésteres metílicos. Además, en esta reacción también se aisló el trímero **191** con un 12 % de rendimiento.

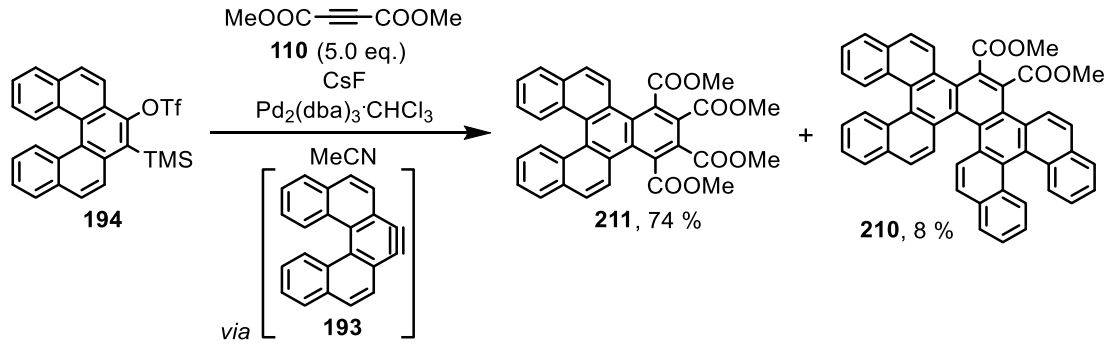



***Esquema 68.*** Síntesis del triple [5]heliceno **210**.

En las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos y alquinos, la elección del ligando del catalizador de paladio es crucial para definir la quimioselectividad de la transformación.[83] De hecho, al estudiar la reacción de cicloadición [2+2+2] del arino **193** con DMAD (5.0 eq.) en presencia de $Pd_2(dba)_3$ (10 mol%), se obtuvo el heliceno **211** como un sólido amarillo, con un 74 % de rendimiento (Esquema 69). Este compuesto se reconoció en el espectro de $^1$H RMN debido a la aparición de dos singletes (4.00 y 3.96 ppm), los cuales se corresponden con los hidrógenos de los ésteres metílicos. Además, también se aisló el compuesto **210** con un 8 % de rendimiento.

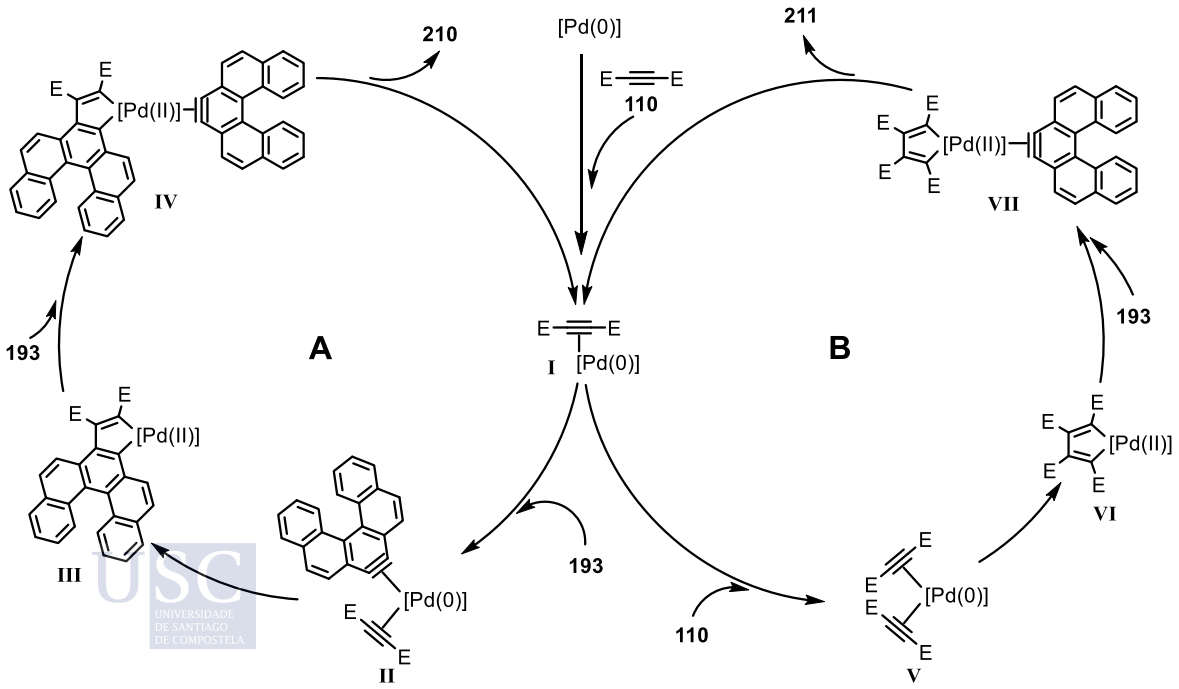
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[75b] I. Pozo, E. Guitián, D. Pérez, D. Peña, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2472.
[83] D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 5827.




***Esquema 69.*** Síntesis del [5]heliceno **211**.

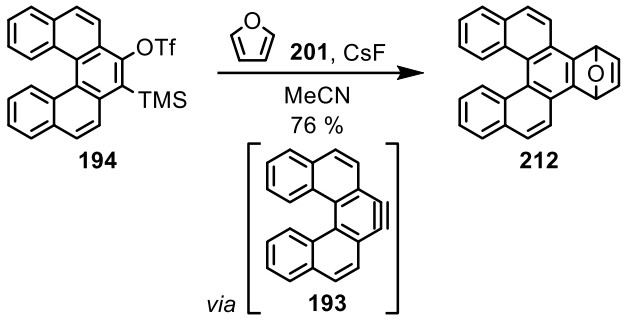
El control de la quimioselectividad en las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos puede explicarse a través de los ciclos catalíticos que se muestran en el esquema 70. Así, cuando se la reacción se lleva a cabo en presencia de cantidades catalíticas de $Pd(PPh_3)_4$, se detecta la formación del intermedio **I** $(DMAD)PdL_2$ (L= $PPh_3$), la cual puede experimentar la sustitución de un ligando fosfina por parte del arino **193**. El acoplamiento oxidante conduciría al intermedio metalacíclico **III**, cuya reacción con una segunda molécula de arino daría lugar al producto **210** (ruta A). En cambio, es conocida la rápida formación de complejos de tipo **VI** por reacción de DMAD con complejos de Pd(0) coordinados a ligandos lábiles como la dibencilidenacetona (dba). La reacción de esta especie con una molécula de arino conduciría a la formación de **211** (ruta B). Todos los antecedentes del grupo sugieren que las reacciones catalizadas por $Pd(PPh_3)_4$ transcurren preferentemente a través del ciclo catalítico A, mientras que el uso de $Pd_2(dba)_3$ ó $Pd(dba)_2$ favorece la ruta B.




***Esquema 70.*** Mecanismos de las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos.

## 3.1.4. Reacciones de cicloadición [4+2] del arino 193

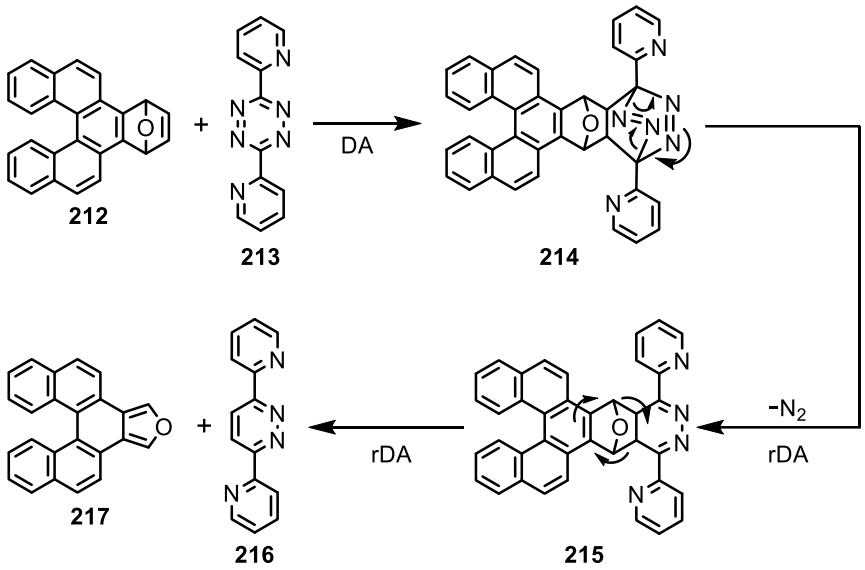
Por otro lado, se exploró la reactividad del arino **193**, generado a partir del triflato **194**, en reacciones de cicloadición [4+2] con dienos como furano, ciclopentadienonas y perileno. En primer lugar, se estudió la reacción del triflato **194** con furano (**201**) en presencia de CsF, obteniéndose el compuesto **212** con un 76 % de rendimiento (Esquema 71). Este compuesto se reconoció fácilmente mediante el espectro de $^1$H RMN en base a las señales apantalladas de los hidrógenos cabeza de puente (doblete a 6.44 ppm).




***Esquema 71.*** Síntesis del endóxido **212**.

El endóxido **212** es muy interesante desde el punto de vista sintético, ya que a partir de este compuesto se puede generar el isobenzofurano **217** mediante tratamiento de **212** con la tetrazina **213** a 35 ºC. El compuesto **217** es un dieno adecuado para reaccionar con diferentes arinos mediante cicloadiciones [4+2] y obtener HPAs distorsionados de mayor complejidad estructural. El mecanismo de generación de **217** supone una reacción de Diels-Alder (DA), seguida de dos retro-Diels-Alder (rDA) que tienen lugar en *one pot* (Esquema 72). La primera etapa de esta transformación consiste en una cicloadición [4+2] en donde el alqueno del endóxido **212** se comporta como dienófilo y reacciona con **213**, generándose el aducto **214**. La siguiente etapa consiste en una retro-Diels-Alder en el aducto **214**, en la que se extrusiona $N_2$ y se genera el intermedio **215**. Finalmente, tras una segunda retro-Diels-Alder intramolecular en el intermedio **215**, se forma el isobenzofurano **217** junto con la diazina **216** como subproducto.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




***Esquema 72.*** Mecanismo para la generación del isobenzofurano **217**.

A pesar de que en la bibliografía se describe la inestabilidad de este tipo de isobenzofuranos,[180] en este caso se pudo aislar el dieno **217**, que resultó ser estable en disolución a temperatura ambiente durante aproximadamente una hora. En el espectro de $^1$H RMN del compuesto **217** destaca la presencia de un singlete muy desapantallado (8.32 ppm, figura 55) que se corresponde con los hidrógenos de la unidad de furano.

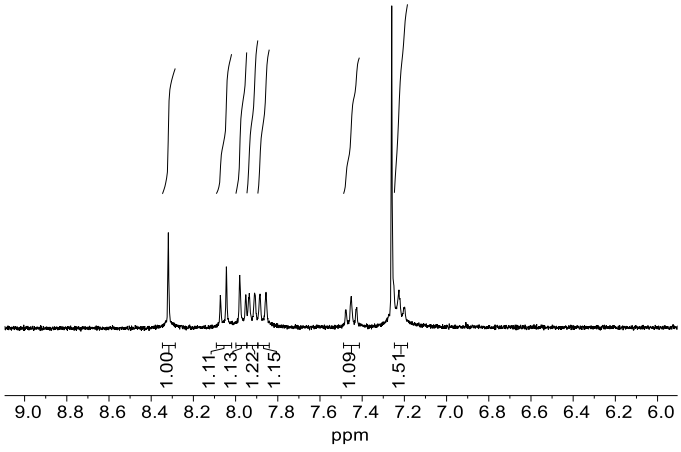
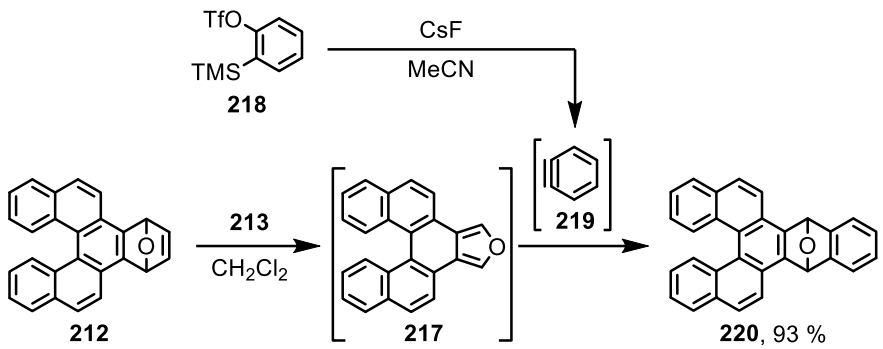



***Figura 55.*** $^1$H RMN del isobenzofurano **217**.

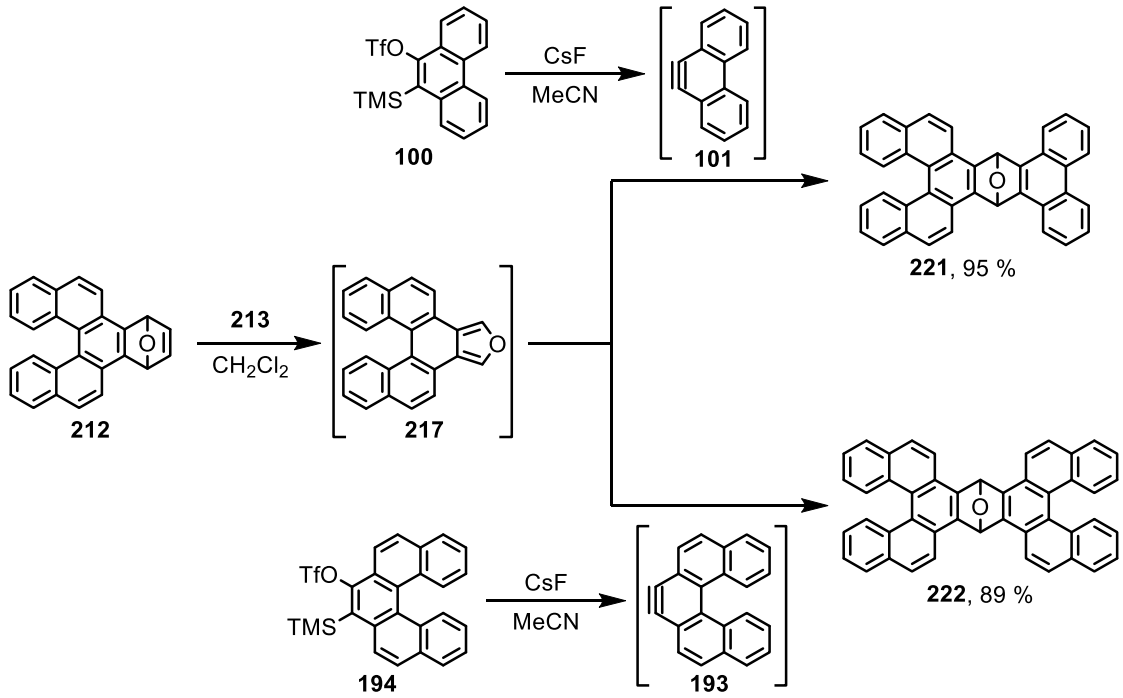
A continuación, se estudió la reactividad de **217** con diferentes arinos en cicloadiciones [4+2]. Debido a la inestabilidad de este dieno, se generó *in situ* mediante reacción del endóxido **212** con la tetrazina **213** a 35 ºC empleando $CH_2Cl_2$ como disolvente. Tras comprobar por capa fina la formación del compuesto **217**, se añadió a la reacción el triflato **218**, junto con CsF y MeCN como codisolvente. De esta manera, se generó el bencino **219**, el cual reaccionó con **217** para formar el endóxido **220**, que se aisló con un 93 % de rendimiento (Esquema 73).

[180] A. Sygula, R. Sygula, P.W. Rabideau, *Org. Lett.*, **2006**, *8*, 5909.




***Esquema 73.*** Síntesis del endóxido **220**.

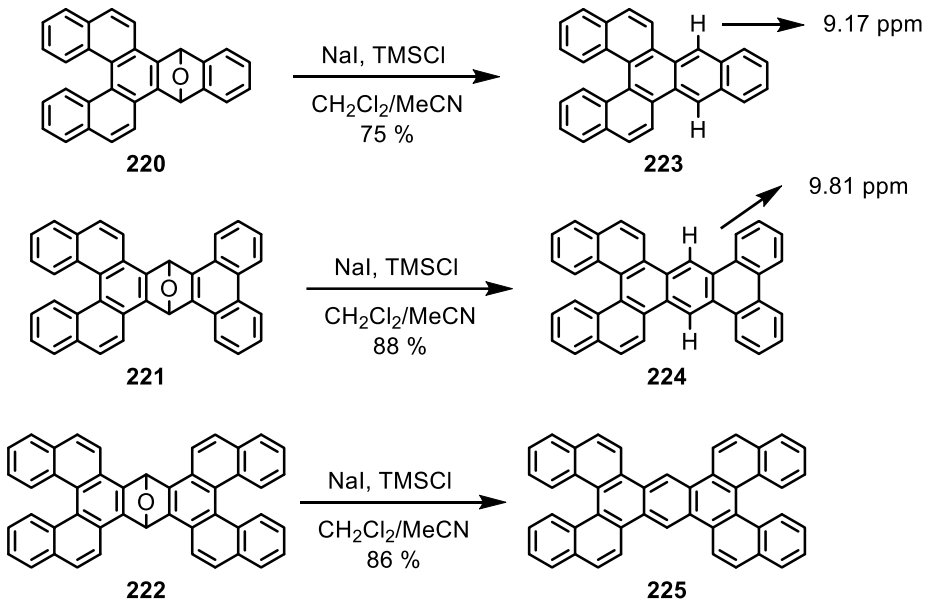
Siguiendo esta metodología, el compuesto **217**, se hizo reaccionar independientemente con los arinos **101** y **193**, generados a partir de los triflatos **100** y **194**, respectivamente. De este modo, se obtuvieron los endóxidos **221** y **222** con 95 y 89 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 74).




***Esquema 74.*** Síntesis de los endóxidos **221** y **222**.

A continuación, se decidió estudiar la desoxigenación de los endóxidos **220**, **221** y **222** para obtener los HPAs distorsionados **223**, **224** y **225**, respectivamente. Concretamente, se siguió un procedimiento experimental introducido por Koreeda en 1989, en donde describe la desoxigenación de endóxidos mediante la generación de TMSI *in situ* a partir de TMSCl y NaI.[181] De esta forma, se obtuvieron los compuestos **223**, **224** y **225** con un rendimiento del 75, 88 y 86 %, respectivamente (Esquema 75).

[181] K. Y. Jung, M. Koreeda, *J. Org. Chem.*, **1989**, *54*, 5667.




***Esquema 75.*** Síntesis de los HPAs distorsionados **223**, **224** y **225**.

Los helicenos **223** y **224** resultaron ser son poco solubles en disolventes orgánicos comunes, pero relativamente solubles en 1,1,2,2-tetracloroetano caliente, lo que permitió su caracterización mediante $^1$H RMN (500 MHz, 90 ºC). Por ejemplo, el heliceno **223** muestra un singlete desapantallado a 9.17 ppm que se corresponde con los hidrógenos situados en la zona *bahía* señalados en el esquema 75. El heliceno **224** muestra un singlete aún más desapantallado, a 9.81 ppm, debido a la influencia de una segunda zona *bahía* (Esquema 75). Sin embargo, debido a la alta insolubilidad, no fue posible la caracterización por RMN del compuesto **225**, aunque el espectro de masas del sólido aislado mostró un conjunto de picos (*m/z* = 578), que coincidieron con la relación isotópica esperada para un compuesto de fórmula $C_{46}H_{26}$ (Figura 56).

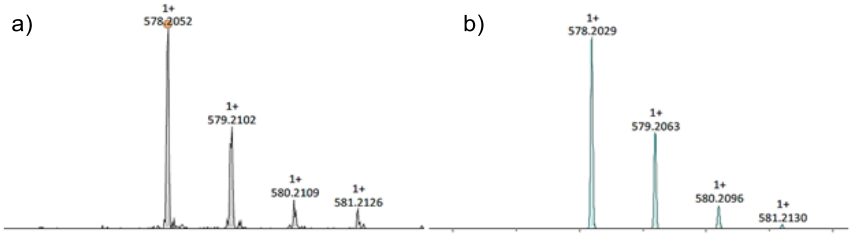



***Figura 56.*** Espectro de masas (APCI) del compuesto **225** ($C_{46}H_{26}$). a) Experimental. b) Simulación.

Además, a partir de disoluciones de los helicenos **223** y **224** en 1,1,2,2-tetracloroetano, se obtuvieron cristales susceptibles de análisis mediante difracción de rayos X, lo que permitió confirmar su estructura (Figura 57).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

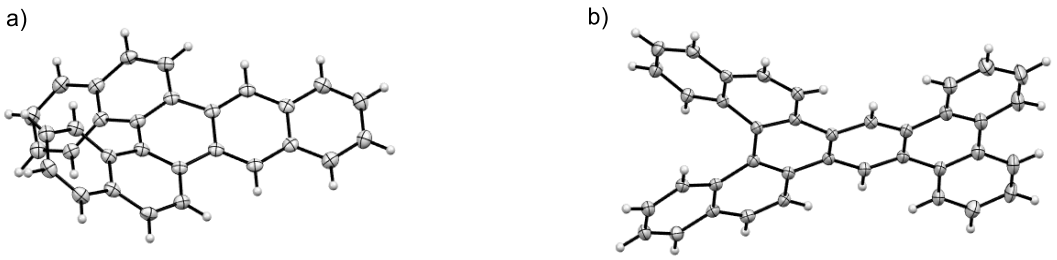
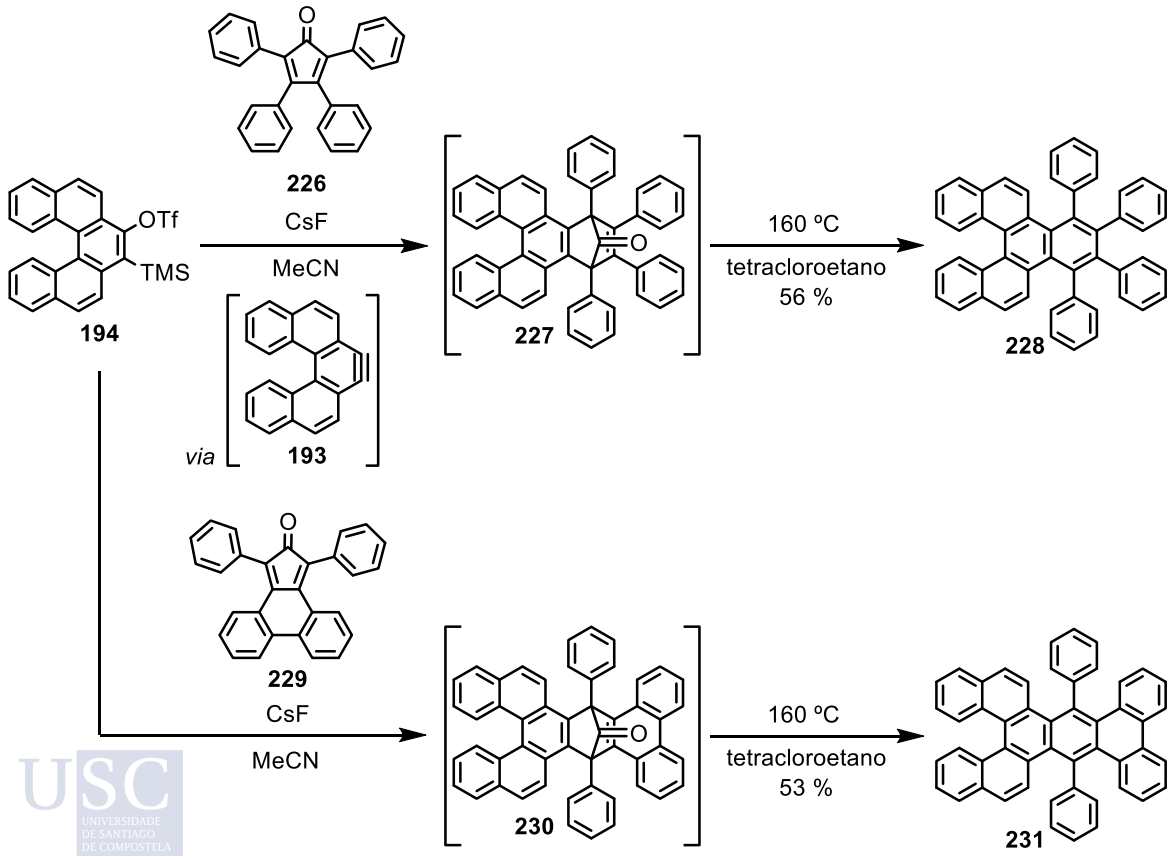



***Figura 57.*** Estructuras obtenidas mediante difracción de rayos X. a) Heliceno **223**. b) Heliceno **224**.

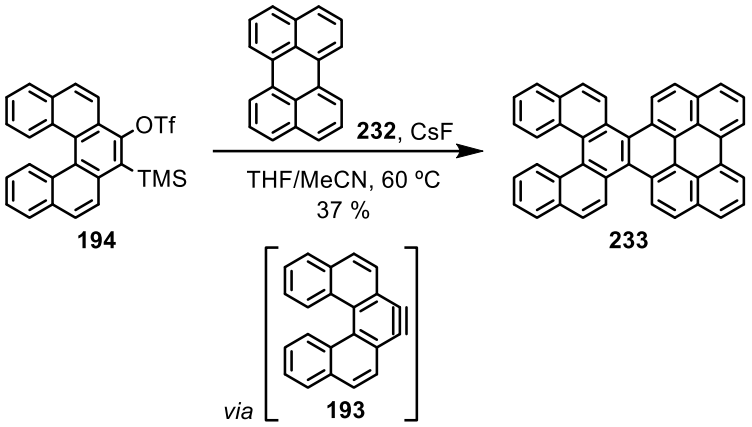
Tras aprovechar la reactividad del isobenzofurano **217** para obtener distintos nanografenos distorsionados, se continuó estudiando la reactividad del triflato **194**, precursor del arino **193**, con dos ciclopentadienonas diferentes. Para ello, se hizo reaccionar el triflato **194** con la ciclopentadienona **226** en presencia de CsF, obteniéndose el aducto **227**, el cual evolucionó mediante la extrusión térmica de CO, para formar el heliceno **228** con un 56 % de rendimiento (Esquema 76). Siguiendo la misma metodología, se sintetizó el nanografeno distorsionado **231**. Para ello, se hizo reaccionar el triflato **194** con la ciclopentadienona **229** y CsF, obteniéndose el compuesto **231**, como un sólido amarillo, con un 53 % de rendimiento (Esquema 76).




***Esquema 76.*** Síntesis de los nanografenos distorsionados **228** y **231**.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Finalmente, se decidió estudiar la cicloadición [4+2] entre el arino **193** y la región bahía del perileno (**232**), una reacción que había sido descrita antes con otros arinos.[112,141,182] Para ello, se hizo reaccionar el triflato **194** con perileno (**232**) y CsF en una mezcla de THF/MeCN (1:1) a 60 ºC, para dar lugar al compuesto **233**. Debido a su insolubilidad, este compuesto precipitó en el medio de reacción y se purificó mediante sucesivos lavados con $H_2O$, MeOH y $Et_2O$, aislándose con un 37 % de rendimiento (Esquema 77).



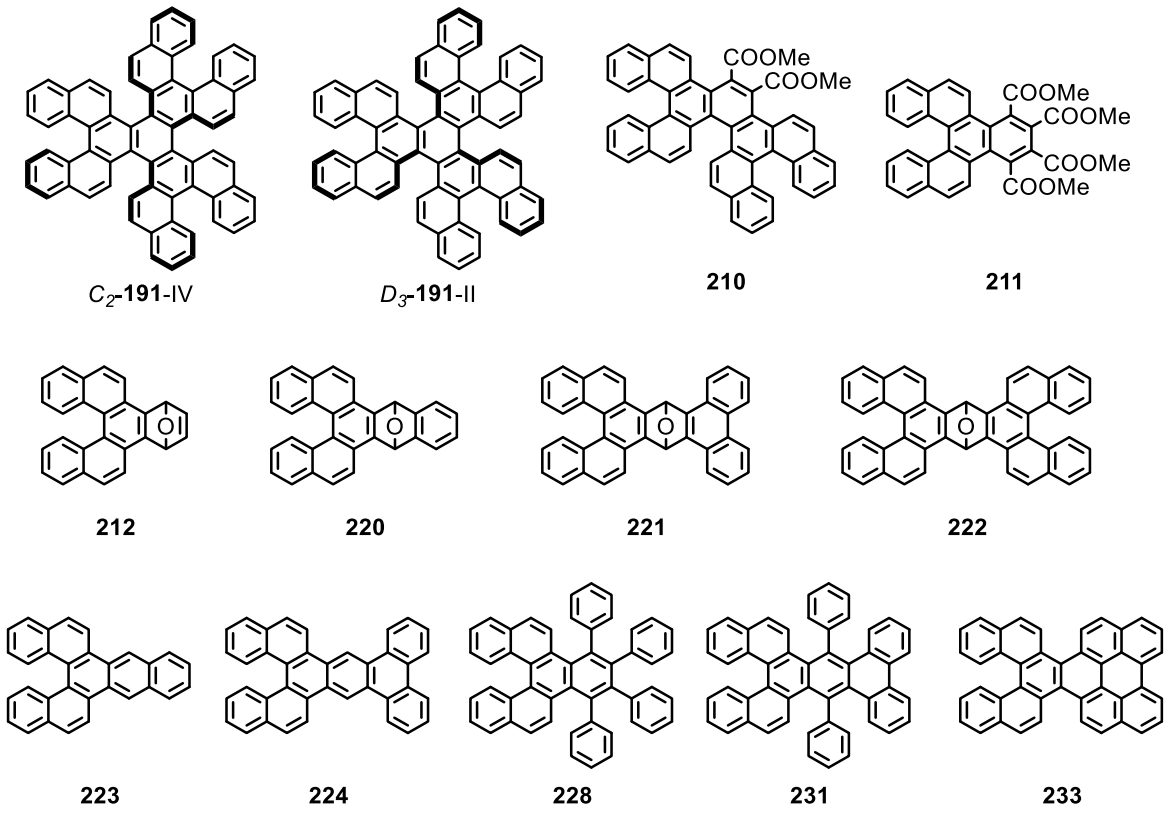

***Esquema 77.*** Síntesis del heliceno **233**.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[112] N. Pavliček, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, 623.
[141] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9004.
[182] E. H. Fort, L. T. Scott, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 2051.

## 3.1.5. Estudio de las propiedades optoelectrónicas

Como se comentó anteriormente, el interés por los HPAs distorsionados con unidades de heliceno ha crecido durante los últimos años, debido principalmente a sus interesantes propiedades optoelectrónicas y su posible aplicación en ciencia de materiales como semiconductores orgánicos. En este contexto, con el fin de estudiar las propiedades de las moléculas sintetizadas en los apartados anteriores, se realizó una evaluación preliminar de los compuestos mostrados en la figura 58 mediante espectroscopia UV-Vis y fluorescencia. El valor del *gap* óptico ($E_{gap\ opt}$) se determinó a partir del *onset* de la banda de absorción de menor energía ($\lambda_{onset}$), la cual se relaciona con la excitación monoelectrónica HOMO-LUMO.[183]




*$C_2$*-**191**-IV | *$D_3$*-**191**-II | **210** | **211** | **212** | **220** | **221** | **222** | **223** | **224** | **228** | **231** | **233**

***Figura 58.*** Compuestos estudiados mediante espectroscopía UV-Vis y fluorescencia.

En primer lugar, se estudiaron las propiedades de los compuestos *$C_2$*-**191**-IV, *$D_3$*-**191**-II, **210** y **211**, obtenidos por reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos y alquinos mediante el registro de los espectros de UV-Vis y fluorescencia (Figura 59). Los espectros de absorción y emisión de los dos confórmeros de **191** son muy similares, observándose únicamente un desplazamiento batocrómico de 3 nm en el máximo de emisión del confórmero *$C_2$* con respecto al *$D_3$*. Al comparar los compuestos **210** y **211**, se observó que la banda de absorción del triple [5]heliceno **210** está desplazada hacia el rojo respecto al heliceno **211**,

[183] $E_{gap\ opt}$ en eV = h·c / λ, en donde h= $4.136 \cdot 10^{-15}$ eV·s, c = $3.0 \cdot 10^{8}$ m/s y $\lambda = \lambda_{onset}$, en m.

observándose un desplazamiento de la $\lambda_{onset}$ de 9 nm. Sin embargo, el máximo de la banda de emisión de **210** está desplazado hacia azul 25 nm con respecto a **211**.

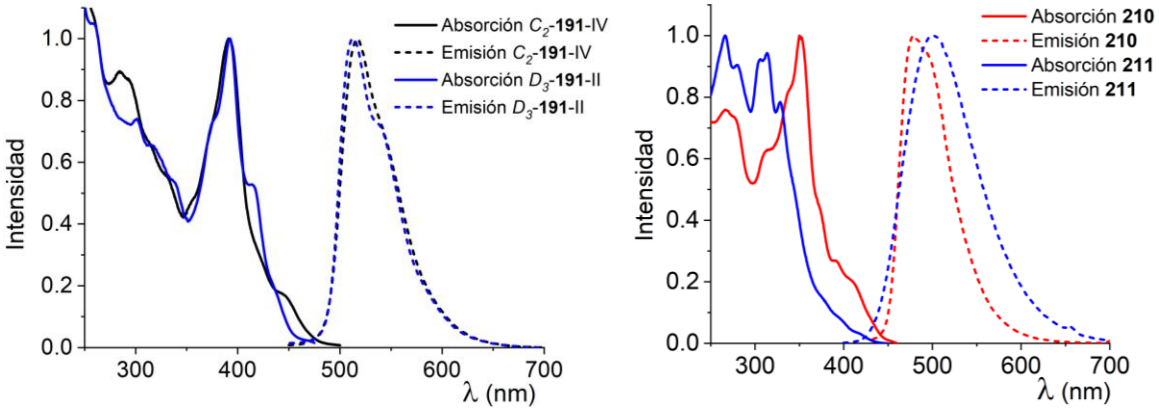



***Figura 59.*** Espectros de absorción y emisión de los compuestos **191**, **210** y **211**.

A continuación, se estudiaron las propiedades de los endóxidos obtenidos por reacciones de cicloadición [4+2], mediante el registro de los espectros de UV-Vis y fluorescencia (Figura 60). Los compuestos **212**, **220**, **221** y **222** mostraron un máximo de absorción de la banda de mayor energía con valores similares de 241, 246, 247 y 252 nm, respectivamente. Por otro lado, los espectros de fluorescencia de los compuestos **212**, **220**, **221** y **222** mostraron máximos de las bandas de emisión con valores similares (430, 423, 428 y 432 nm, respectivamente).

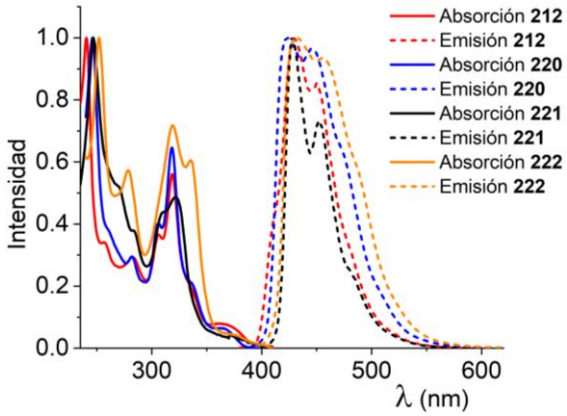



***Figura 60.*** Espectros de absorción y emisión de los compuestos **212**, **220**, **221** y **222**.

Finalmente, se estudió la absorción y emisión de los HPAs distorsionados **223**, **224**, **228**, **231** y **233**, obtenidos mediante reacciones de cicloadición [4+2] (Figura 61). Cabe indicar que no fue posible registrar los espectros del compuesto **225** por problemas de solubilidad en los disolventes orgánicos comunes. Al comparar los compuestos **223** y **224** se observó un desplazamiento batocrómico en el heliceno **224** del orden de 9 nm en el máximo de la banda de absorción de menor energía con respecto a **223**. En cambio, el máximo de la banda de emisión del heliceno **224** está desplazada hacia el azul, mostrando un efecto hipsocrómico de 11 nm con respecto al heliceno **223**. Por otro lado, la comparación de los espectros de absorción y emisión de los compuestos **228**, **231** y **233** mostraron un claro

desplazamiento batocrómico en el orden **233**>**231**>**228**, es decir, el compuesto **233** tiene las bandas de absorción y emisión más desplazadas al rojo, seguido por el compuesto **231** y finalmente el compuesto **228**.

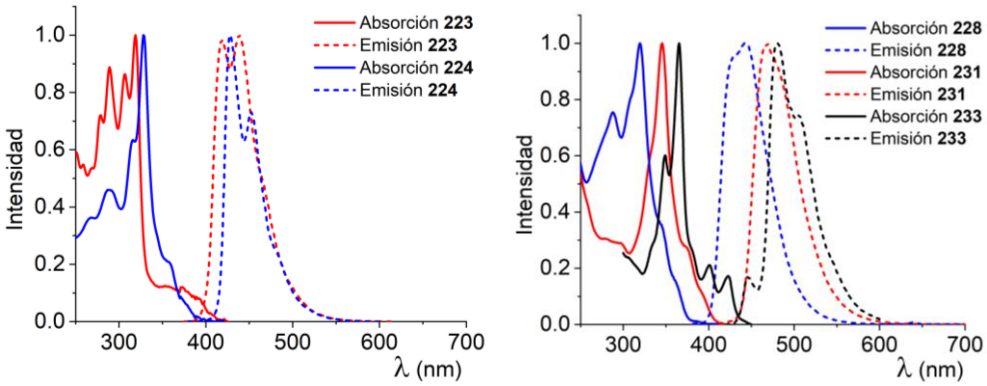



***Figura 61.*** Espectros de absorción y emisión de los compuestos **223**, **224**, **228**, **231** y **233**.

En la tabla 3 se recogen los datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de absorción y emisión en $CH_2Cl_2$ de los derivados de heliceno sintetizados en este capítulo. De los compuestos estudiados, los trímeros *C*$_2$-**191**-IV y *D*$_3$-**191**-II son las moléculas con menor *band gap* óptico y presentan valores muy parecidos, como cabría esperar debido a su similitud estructural (2.54 eV y 2.65 eV, respectivamente). En cambio, los compuestos que presentan un mayor *band gap* óptico en esta serie son los compuestos **212** y **220** (3.15 eV y 3.22 eV, respectivamente), posiblemente debido a la presencia del grupo endóxido que rompe la conjugación de estos núcleos aromáticos. Los valores de los coeficientes de extinción molar se muestran en la parte experimental.

***Tabla 3.*** Datos espectroscópicos de los compuestos sintetizados.

| Compuesto | $\lambda_{máx}$ abs (nm)[(a)] | $\lambda_{máx}$ em (nm)[(b)] | $\lambda_{onset}$ abs (nm)[(c)] | $E_{gap\ opt}$ (eV)[(d)] |
|---|---|---|---|---|
| *C*$_2$-**191**-IV | 391 | 516 | 488 | 2.54 |
| *D*$_3$-**191**-II | 392 | 513 | 468 | 2.65 |
| **210** | 350 | 479 | 446 | 2.78 |
| **211** | 266 | 504 | 437 | 2.84 |
| **212** | 241 | 430 | 394 | 3.15 |
| **220** | 246 | 423 | 385 | 3.22 |
| **221** | 247 | 428 | 408 | 3.04 |
| **222** | 252 | 432 | 410 | 3.03 |
| **223** | 319 | 439 | 424 | 2.93 |
| **224** | 328 | 428 | 416 | 2.98 |
| **228** | 319 | 442 | 400 | 3.10 |
| **231** | 345 | 469 | 420 | 2.95 |
| **233** | 365 | 482 | 450 | 2.76 |

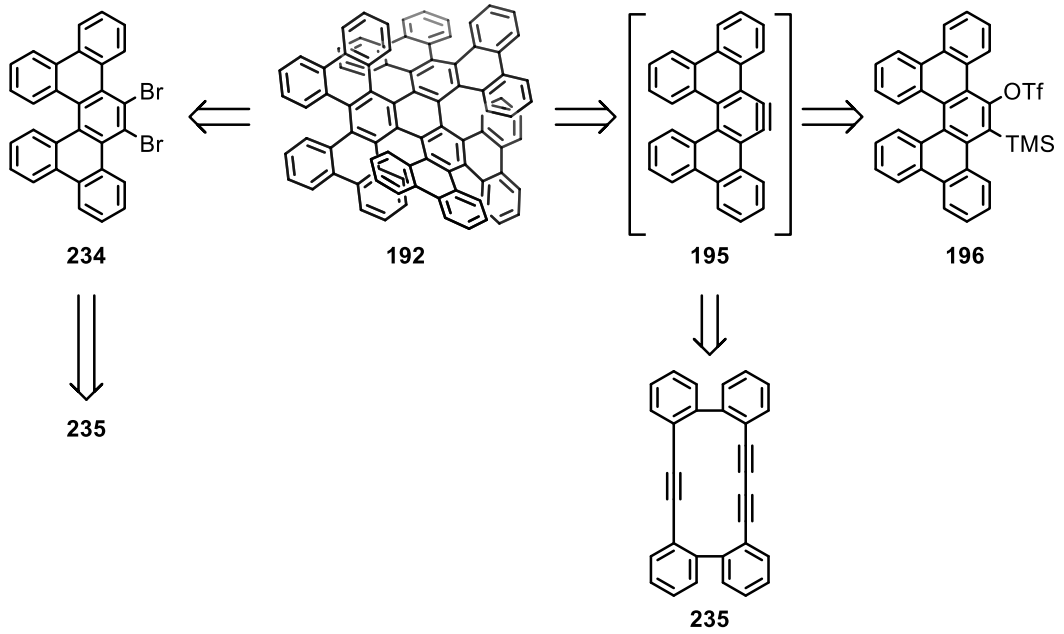
(a) Máximo de absorción. (b) Máximo de emisión irradiando en el máximo de absorción. (c) $\lambda_{onset}$ de la banda de absorción de menor energía. (d) *Band gap* óptico calculado a partir de $\lambda_{onset}$.[182]

UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[182] $E_{gap\ opt}$ en eV = h·c / λ, en donde h= 4.136·10$^{-15}$ eV·s, c = 3.0·10$^{8}$ m/s y λ = $\lambda_{onset}$, en m.

## 3.1.6. Hacia la síntesis del hexafenantrotrifenileno 192

En 1999, tras la síntesis del hexabenzotrifenileno (**102**), Pascal propuso el reto de sintetizar el hexafenantrotrifenileno **192**.[79] Con el objetivo de abordar este desafío sintético, nos planteamos dos aproximaciones diferentes, las cuales están resumidas en el esquema 78. En primer lugar, se planteó abordar la síntesis del trímero **192** mediante el acoplamiento de Yamamoto del derivado dibromado **234**, el cual podría obtenerse a partir del triino **235**. Por otro lado, se propuso la ciclotrimerización del arino **195**, el cual podría generarse tanto por descomposición del triflato **196**, como por tratamiento térmico del triino **235**.

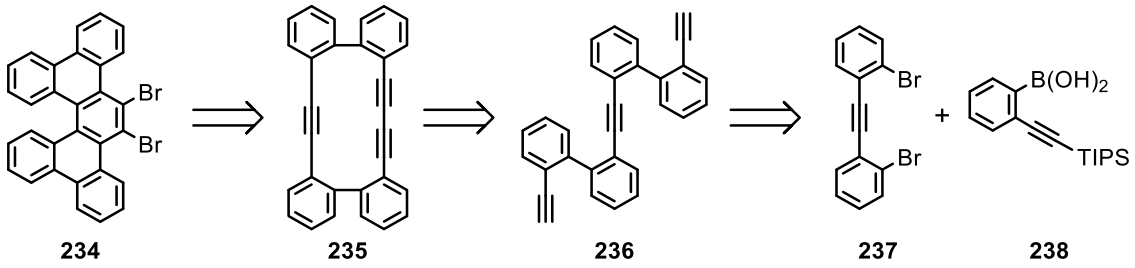



***Esquema 78.*** Diferentes aproximaciones para la síntesis del trímero **192**.

Para la síntesis del derivado dibromado **234**, se siguió una estrategia desarrollada por Tobe y colaboradores,[184] según el análisis retrosintético mostrado en el esquema 79. La síntesis del heliceno **234** se llevó a cabo mediante una ciclación transannular promovida por bromo molecular a partir del compuesto **235**, el cual se preparó a través de un acoplamiento de Glaser intramolecular del compuesto **236**. Este triino se obtuvo mediante un doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre los compuestos **237** y **238**.

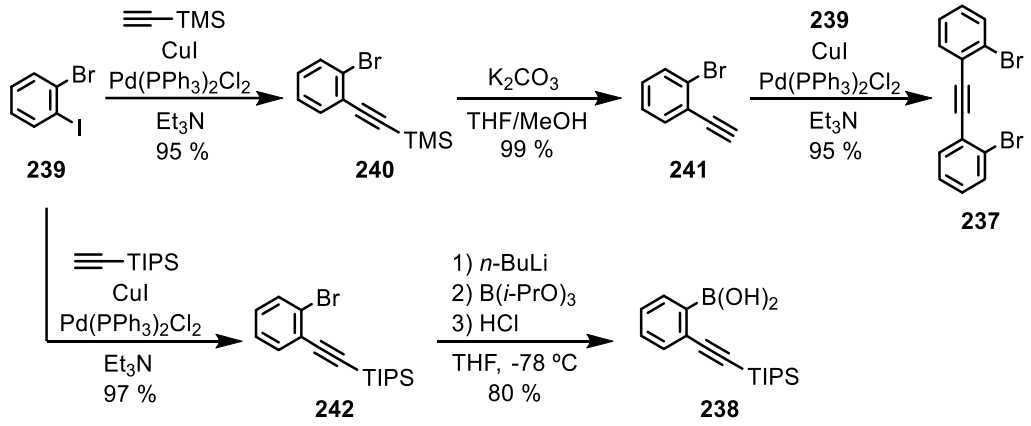
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[79] L. Barnett, D. M. Ho, K. K. Baldridge, R. A. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 727.
[184] S. Nobusue, H. Yamane, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1940.




***Esquema 79.*** Ruta retrosintética para la preparación del derivado dibromado **234**.

En primer lugar, se siguió un procedimiento experimental descrito por Starý y colaboradores para sintetizar los compuestos **237** y **238** (Esquema 80).[73a] Para ello, a partir del *o*-bromoiodobenceno (**239**) se prepararon los alquinos **240** y **242** mediante acoplamientos de Sonogashira selectivos, con (trimetilsilil)acetileno y (triisopropilsilil)acetileno, respectivamente. A continuación, el grupo TMS del alquino **240** se desprotegió en medio básico, para realizar un nuevo acoplamiento de Sonogashira entre el alquino terminal **241** y el *o*-bromoiodobenceno (**239**), obteniéndose el alquino **237** con un 95 % de rendimiento. Posteriormente, el tratamiento secuencial del alquino **242** con *n*-BuLi, B(*i*-PrO)$_3$ y HCl acuoso, dio lugar al ácido borónico **238** con un 80 % de rendimiento.

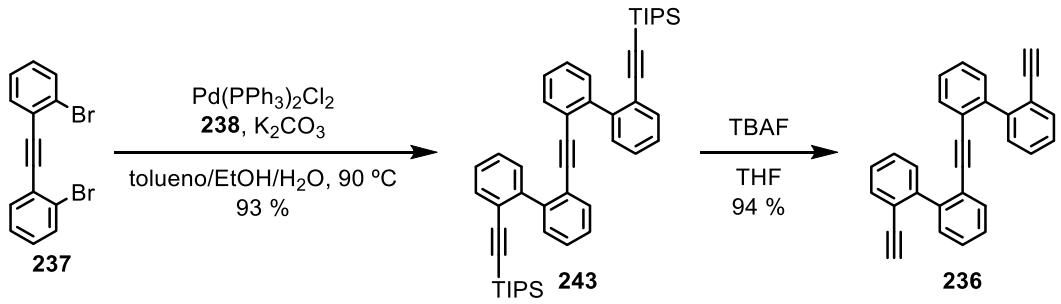



***Esquema 80.*** Síntesis de los compuestos **237** y **238**.

La siguiente etapa en esta ruta sintética fue la reacción entre el alquino **237** y el ácido borónico **238** mediante un doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura, obteniéndose el triino protegido **243** con un 93 % de rendimiento. A continuación, se llevó a cabo la desprotección de los grupos TIPS del compuesto **243** mediante su tratamiento con una disolución de fluoruro de tetra-*n*-butilamonio (TBAF), dando lugar al triino **236** con un 94 % de rendimiento (Esquema 81).[73a]

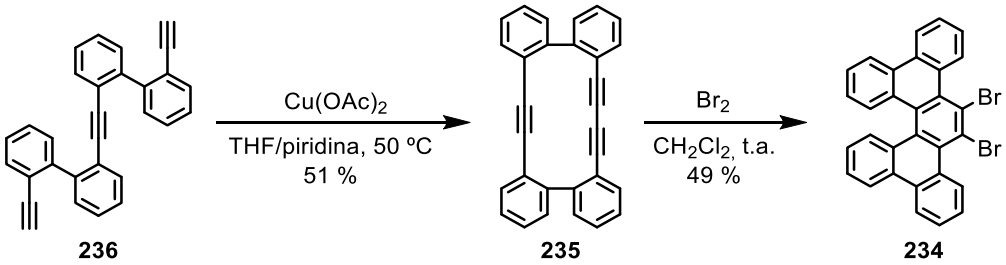
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[73a] A. Jančařík, J. Rybáček, K. Cocq, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl, L. Bednárová, P. Fiedler, I. Císařová, I. G. Stará, I. Starý, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9970.




***Esquema 81.*** Síntesis de los triinos **243** y **236**.

En el procedimiento descrito por Tobe y colaboradores,[183] la siguiente etapa sería el acoplamiento de Glaser intramolecular del compuesto **236**. Esta reacción se describió empleando una disolución diluida (0.06 M) de la sustancia de partida en piridina. Con el objetivo de evitar el uso de grandes cantidades de piridina, se modificó el procedimiento descrito empleando una mezcla THF/piridina en una proporción 80:1. De este modo, el acoplamiento de Glaser intramolecular del compuesto **236** promovido por cobre, dio lugar al macrociclo **235** con un 51 % de rendimiento. Finalmente, el compuesto **235** se hizo reaccionar con $Br_2$, obteniéndose el dibromodibenzopiceno **234** con un 49 % de rendimiento (Esquema 82).



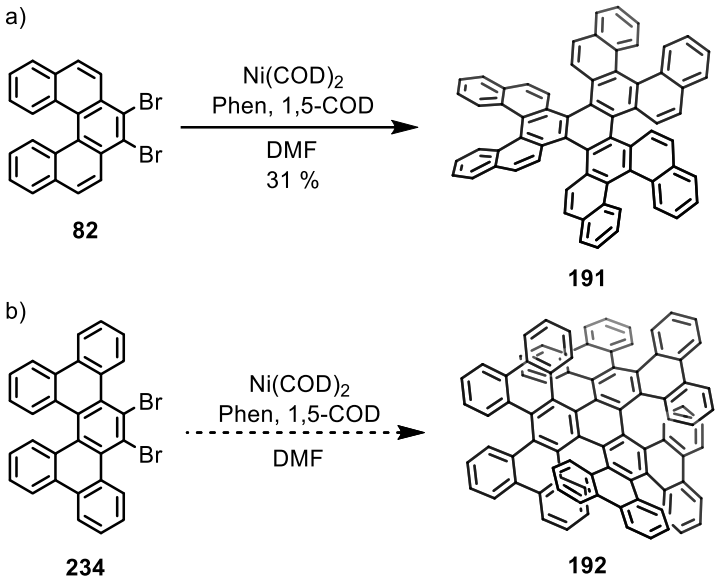

***Esquema 82.*** Síntesis del pentaheliceno **234**.

### 3.1.6.1. Estudios de acoplamiento de Yamamoto del heliceno 234

Como se comentó en el apartado 3.1.2.2., el acoplamiento de Yamamoto del 7,8-dibromopentaheliceno (**82**), promovido por níquel, permitió aislar el hexanaftotrifenileno **191** con un 31 % de rendimiento (Esquema 83a). Con este precedente, se decidió explorar la reactividad del derivado dibromado **234** mediante esta metodología (Esquema 83b).

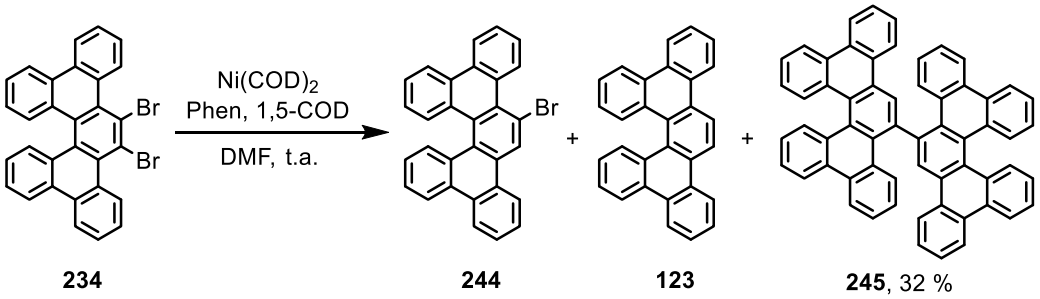
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[183] S. Nobusue, H. Yamane, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1940.




***Esquema 83.*** a) Síntesis del trímero **191** mediante acoplamiento de Yamamoto. b) Reacción propuesta para la obtención del trímero **192**.

Por lo tanto, con el objetivo de obtener el trímero **192**, se estudió la reacción de acoplamiento de Yamamoto del heliceno **234** utilizando fenantrolina como ligando y DMF como disolvente. Sin embargo, estas condiciones de reacción no condujeron a la formación del hexafenantrotrifenileno **192**. De hecho, se obtuvo una mezcla compleja formada por la sustancia de partida **234**, el derivado monobromado **244**, el dibenzopiceno **123** y el dímero **245**, el cual se aisló con un 32 % de rendimiento (Esquema 84).



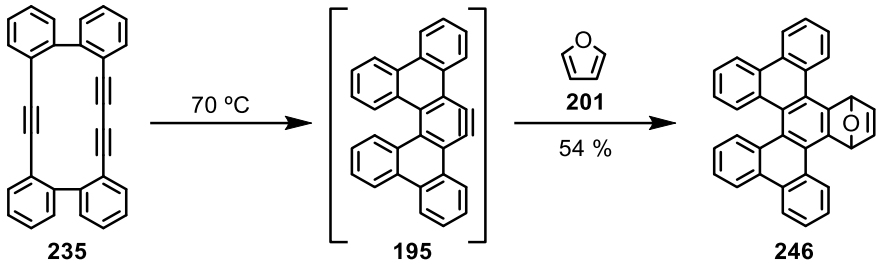

***Esquema 84.*** Productos de reacción obtenidos a partir de **234**.

Al comprobar que tras 16 h de reacción todavía no se había consumido la sustancia de partida **234**, se repitió la reacción calentando a 80 ºC, obteniéndose el compuesto **123** y el dímero **245** con un 30 y un 32 % de rendimiento, respectivamente. Este resultado sugiere la dificultad de obtener el trímero **192** a través de la metodología de acoplamiento de Yamamoto, posiblemente debido al impedimento estérico en este tipo de estructuras.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 3.1.6.2. Estudios de ciclotrimerización del arino 195

Como se comentó en el apartado 3.1.6., Tobe y colaboradores introdujeron la síntesis del derivado dibromado **234**.[183] Pero en este trabajo, también se describió la generación del arino **195** mediante tratamiento térmico del triino **235**. La generación de este arino se confirmó mediante su atrapado con furano (**201**), mediante una cicloadición [4+2], dando lugar al aducto **246** con un 54 % de rendimiento (Esquema 85).



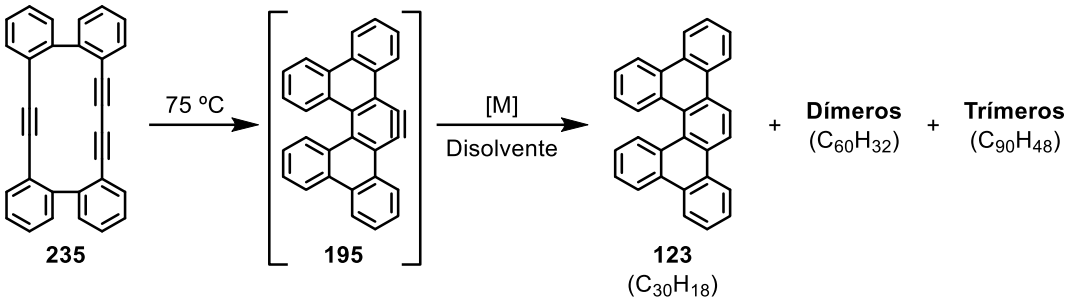

***Esquema 85.*** Generación del arino **195** a partir de **235**, y atrapado con furano para formar el aducto **246**.

La generación del arino **195** a partir del triino **235** se puede explicar mediante una reacción hexadeshidro Diels-Alder (HDDA) intramolecular.[185] Esta transformación consiste en una cicloadición [4+2] entre un diino conjugado y un alquino, generando un arino en el medio de reacción. En los últimos años, mediante esta transformación se ha obtenido una gran variedad de estructuras policíclicas.[186]

Teniendo en cuenta que el compuesto **235** es un precursor del arino **195**, se decidió estudiar la cicloadición [2+2+2] del arino generado en estas condiciones en presencia de paladio, con el objetivo de obtener el hexafenantrotrifenileno **192**. En primer lugar, se estudió la reacción sin catalizador, utilizando THF como disolvente y calentando a 75 ºC durante 16 h, obteniéndose **123** con un 83 % de rendimiento (Entrada 1, Tabla 4). A continuación, se estudió el efecto de añadir cantidades catalíticas de $Pd_2(dba)_3$ (10 mol%) en el medio de reacción, aislándose el compuesto **123** con un 35 % de rendimiento, junto con mezclas de dímeros (<5 %) y trímeros (<25%) (Entrada 2, Tabla 4). Después, se estudió el efecto del MeCN como disolvente, obteniendo el compuesto **123** con un 45 % de rendimiento, junto con mezclas de dímeros y trímeros (Entrada 3, Tabla 4). Finalmente, se obtuvo la mayor cantidad de trímero empleando $Pd_2(dba)_3$ como catalizador y MeCN como disolvente, aislándose **123** con un 13 % de rendimiento y las mezclas de dímeros y trímeros con un 4 y un 30 % de rendimiento, respectivamente (Entrada 4, Tabla 4).

[183] S. Nobusue, H. Yamane, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1940.
[185] a) A. Z. Bradley, R. P. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 9917. b) K. Miyawaki, R. Suzuki, T. Kawano, I. Ueda, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 3943.
[186] a) T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Wood, *Nature*, **2012**, *490*, 208. b) C. Holden, M. F. Greaney, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5746. c) L. L. Fluegel, T. R. Hoye, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 2413.

***Tabla 4.*** Estudios de reactividad del arino **195**.




| Entrada | [M] | Disolvente | 123 | Dímeros | Trímeros |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | - | THF | 83 % | - | - |
| 2 | $Pd_2(dba)_3$ | THF | 35 % | <5 % | <25 % |
| 3 | - | MeCN | 45 % | 6 % | 11 % |
| 4 | $Pd_2(dba)_3$ | MeCN | 13 % | <5 % | 30 % |

Debido a la complejidad del espectro de $^1$H RMN de la mezcla de trímeros, se propuso su separación utilizando un cromatógrafo con columnas de exclusión por tamaño (GPC, *Gel Permeation Chromatography*). De este modo, se separaron tres fracciones detectándose, mediante espectrometría de masas (MALDI-TOF), la masa correspondiente a una estructura trimérica ($C_{90}H_{48}$, *m/z* = 1128) para la fracción mayoritaria. El análisis mediante $^1$H RMN de esta fracción mayoritaria (Figura 62), mostró 48 señales de protón, coincidiendo con el número de hidrógenos del trímero **192**. Sin embargo, el espectro de $^1$H RMN sugería una molécula sin simetría trigonal donde destaca un singlete a 8.35 ppm, lo cual no concuerda con la estructura del ciclotrímero esperado **192**.

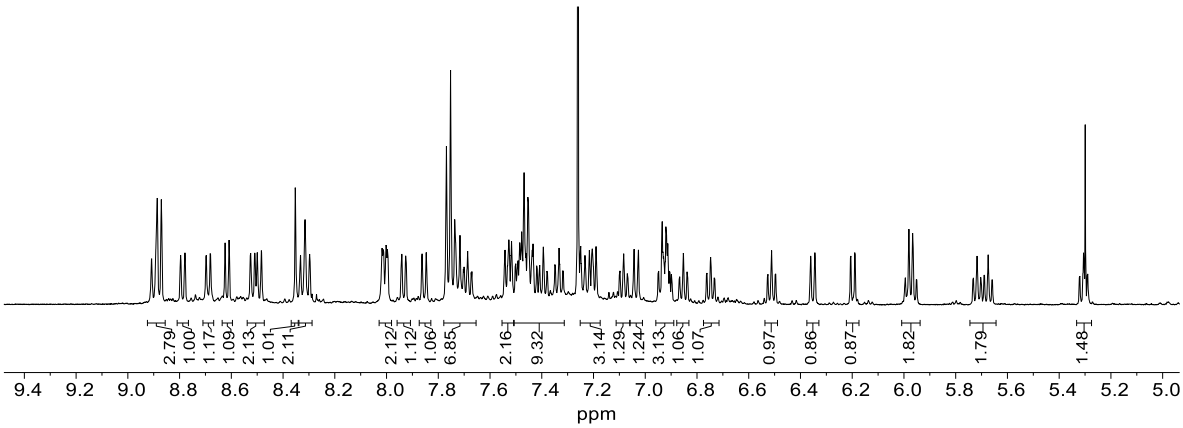



***Figura 62.*** Espectro de $^1$H RMN de la fracción mayoritaria del trímero obtenido a partir de **235**, tras la purificación mediante GPC.

Posteriormente, tras dejar la muestra disuelta en el tubo de RMN durante 24 h a temperatura ambiente, se observó la aparición de un precipitado, y se detectó la aparición de nuevas señales en el espectro de $^1$H RMN (Figura 63b). Se decidió dejar la muestra al aire y en presencia de luz solar durante otras 24 h, observándose la conversión absoluta en un nuevo producto (Figura 63c). El espectro de masas (MALDI-TOF) de la muestra resultante mostró la aparición de un conjunto de picos en torno a (*m/z* = 1162), es decir, 34 unidades de masa

adicionales con respecto al trímero, lo que sugiere la obtención de derivados oxidados, posiblemente a partir de la formación de endoperóxidos (Figura 64).

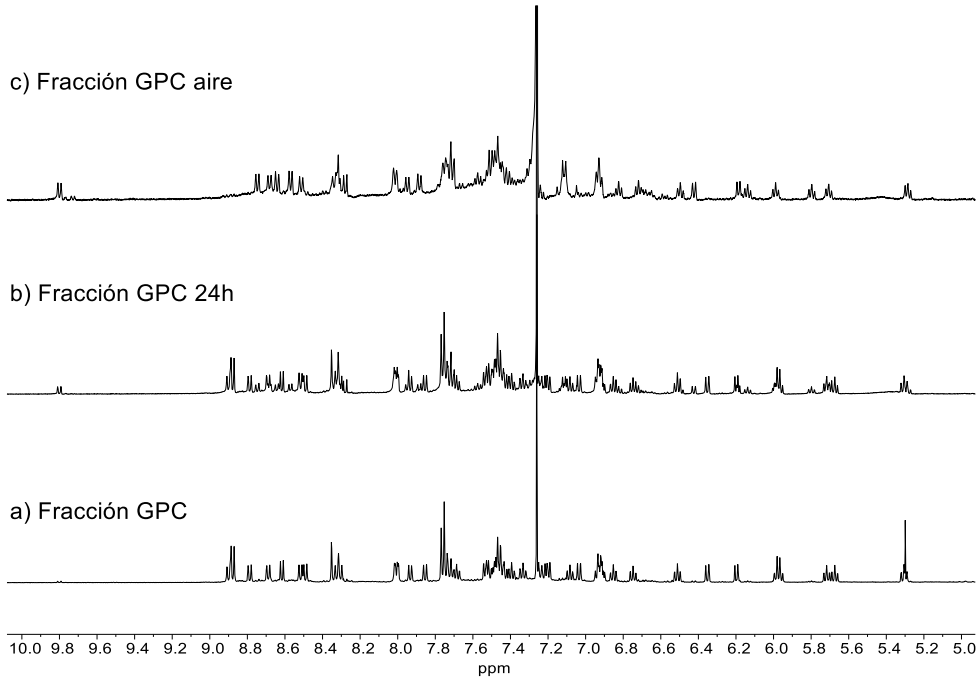



***Figura 63.*** Espectros de $^{1}H$ RMN (500 MHz) en $CDCl_3$ de: a) La fracción mayoritaria de trímeros tras la purificación mediante GPC. b) Misma muestra tras 24 h en el tubo de RMN. c) Misma muestra tras 24 h adicionales, expuesta al aire y la luz solar.

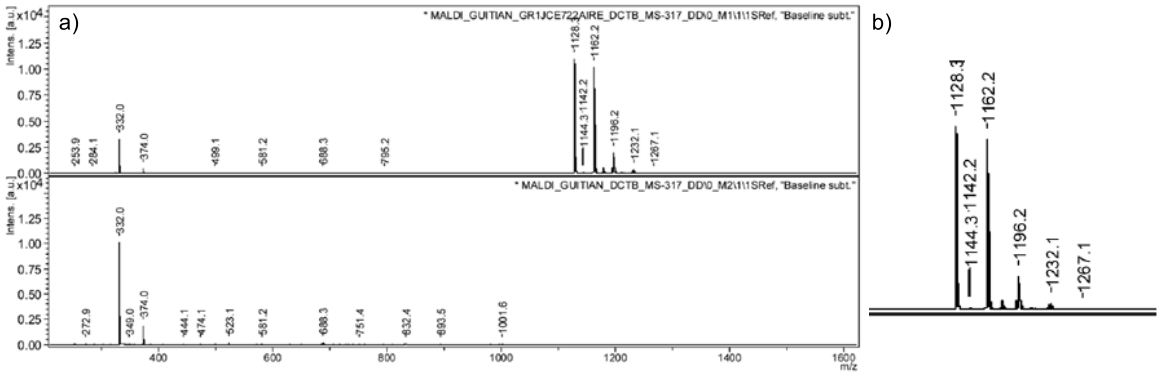



***Figura 64.*** a) Espectro de MALDI de la fracción de trímeros purificada mediante GPC tras exposición al aire y la luz solar. b) Ampliación del espectro de MALDI.

Teniendo en cuenta la complejidad del espectro de $^{1}H$ RMN obtenido, decidimos calentar la mezcla de trímeros para confirmar si correspondía a un confórmero termodinámicamente estable. Tras calentar la muestra en tetracloroetano a 140 ºC durante 48 h y en difeniléter a 270 ºC durante 24 h adicionales, no se observaron cambios significativos en el espectro de $^{1}H$ RMN, lo cual sugiere la estabilidad conformacional del compuesto aislado.

Finalmente, se iniciaron experimentos de cristalización con la finalidad de realizar estudios de difracción de rayos X. Concretamente, mediante la evaporación lenta de disoluciones de

la mezcla de trímeros en $CHCl_3$, se obtuvieron cristales susceptibles de difracción de rayos X, que confirmaron la estructura del trímero **247** (Figura 65).

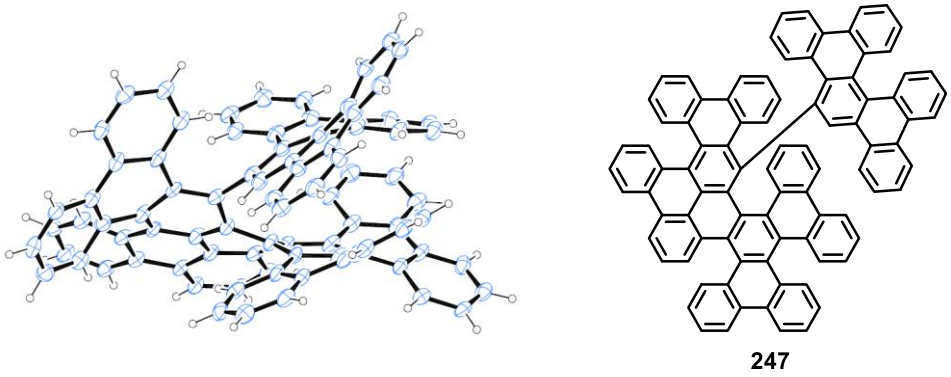
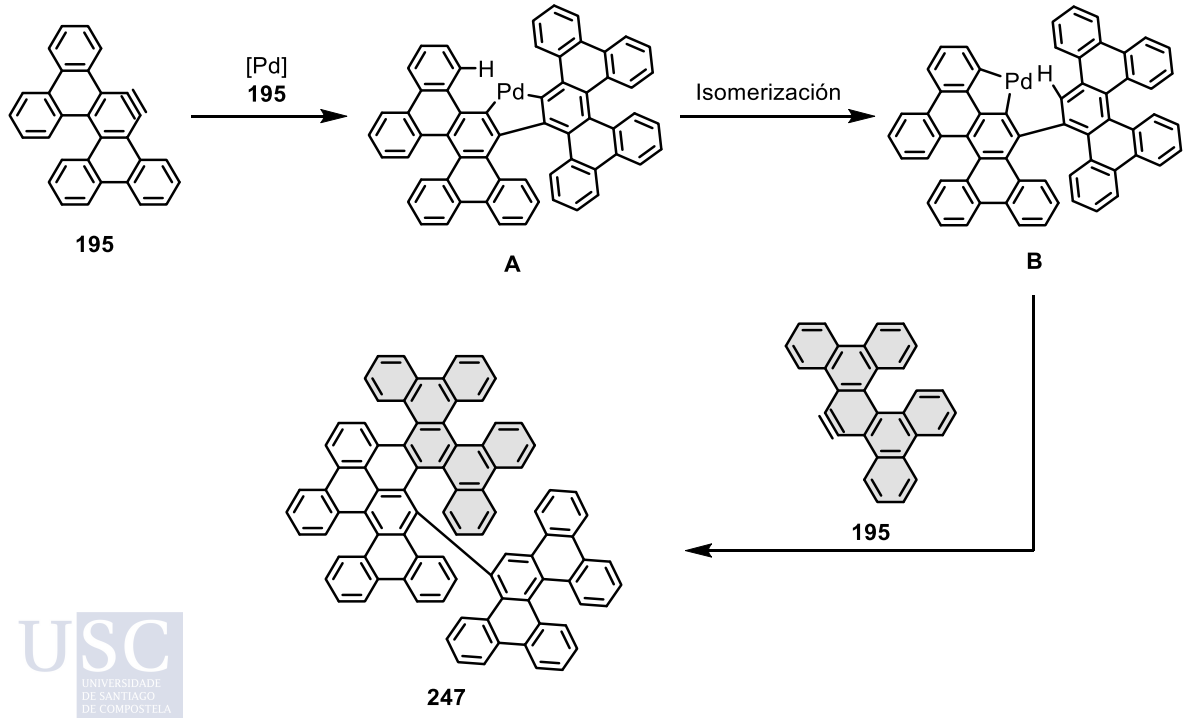



***Figura 65.*** Resultados de la difracción de rayos X del trímero **247**.

En el esquema 86 se muestra la propuesta mecanística que podría explicar la formación del trímero **247**. Probablemente, dos unidades del arino **195** se coordinan al complejo de paladio, teniendo lugar un acoplamiento oxidativo para generar el paladaciclo **A**. A continuación, debido a la congestión estérica del metalaciclo **A**, podría tener lugar una activación C-H en una zona *bahía* fusionada al paladaciclo, que iniciaría una isomerización para generar paladaciclo **B**. Este metalaciclo podría reaccionar con una tercera unidad de arino, mediante la inserción en un enlace C-Pd, seguido de una eliminación reductora para dar lugar al trímero **247**.

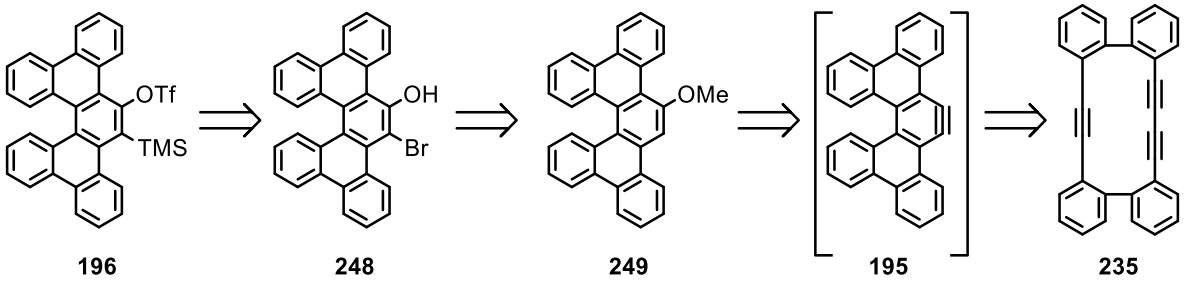



USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***Esquema 86.*** Propuesta mecanística para la formación del trímero **247**.

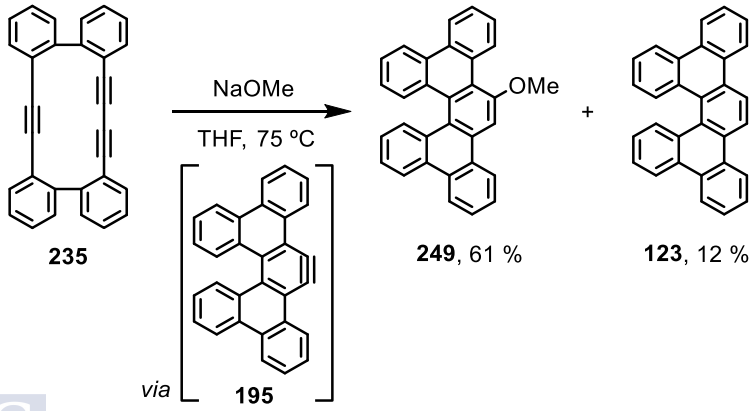
### 3.1.6.3. Hacía la síntesis del triflato 196, precursor del arino 195

Al estudiar la reacción de ciclotrimerización del arino **195**, generado mediante tratamiento térmico del triino **235**, se obtuvieron mezclas complejas de trímeros y en ningún caso se detectó la formación del compuesto **192**. Teniendo en cuenta que la ciclación de **235** para formar el arino **195** requiere temperaturas de 75 ºC, se podría alterar el mecanismo de ciclotrimerización. Por lo tanto, nos propusimos la síntesis del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo **196**, posible precursor del arino **195** en condiciones suaves de reacción. En el esquema 87 se indica la ruta retrosintética planteada para la síntesis del triflato **196**, en la cual, a partir del metoxiheliceno **249**, se prepararía el bromohidroxiheliceno **248** y posteriormente se obtendría el triflato **196**. Por otro lado, la preparación del compuesto **249** tendría lugar a partir del macrociclo **235**, mediante un ataque nucleófilo del anión metóxido al arino **195**.




***Esquema 87.*** Ruta retrosintética para la preparación del triflato **196**.

En el apartado anterior, se estudió la ciclación del compuesto **235** mediante tratamiento térmico utilizando THF como disolvente, obteniéndose el hidrocarburo **123** con un 83 % de rendimiento (Entrada 1, Tabla 4). En base a este resultado, se propuso la generación del arino **195** y su atrapado con metóxido sódico. Efectivamente, el tratamiento del triino **235** con NaOMe a 75 ºC dio lugar a una mezcla del compuesto **249** y el dibenzopiceno **123** con un 61 y un 12 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 88).

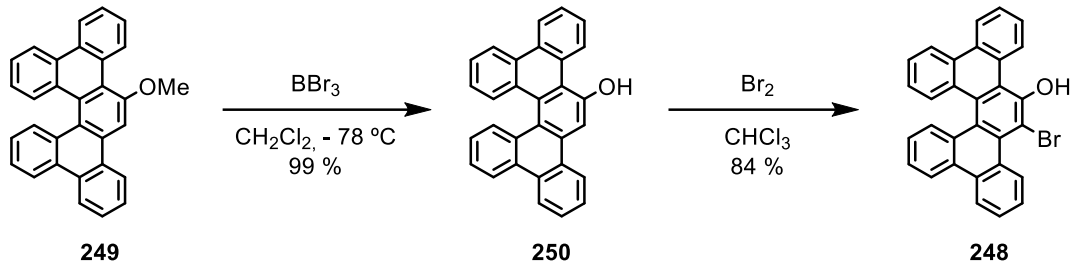



USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***Esquema 88.*** Síntesis del metoxiheliceno **249**.

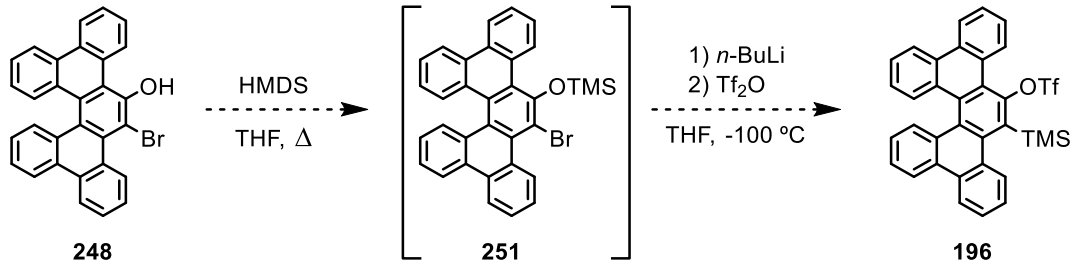
A continuación, el tratamiento del compuesto **249** con $BBr_3$ dio lugar a la formación del hidroxiheliceno **250** con un 99 % de rendimiento. Finalmente, tras el tratamiento del heliceno

**250** con $Br_2$ se obtuvo el bromohidroxiheliceno **248**, como un sólido naranja, con un 84 % de rendimiento (Esquema 89).




***Esquema 89.*** Síntesis del bromohidroxiheliceno **248**.

Tras la síntesis del compuesto **248**, y con el objetivo de preparar el triflato **196**, se propuso seguir la metodología desarrollada por nuestro grupo para la preparación de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo a partir de *o*-bromohidroxiarenos (Esquema 90).[76b] Sin embargo, tras el tratamiento del heliceno **248** con HMDS a reflujo de THF, no se obtuvieron resultados concluyentes de la formación de **251**, posiblemente debido a la pequeña escala empleada en esta transformación. Actualmente, se está preparando una mayor cantidad del bromohidroxiheliceno **248** para poder estudiar con mayor detalle la preparación del triflato **196**.




***Esquema 90.*** Ruta propuesta para la obtención del triflato **196**.

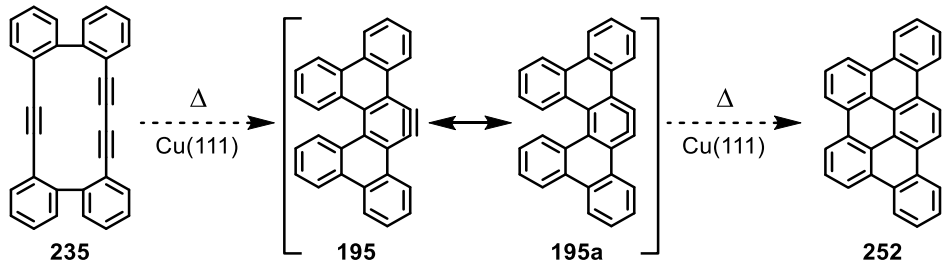
### 3.1.6.4. Estudios del compuesto 235 sobre superficie

Como se comentó en el apartado 3.1.6.2., la generación del arino **195** se produce mediante una reacción hexadeshidro Diels-Alder (HDDA) inducida por tratamiento térmico del triino **235**. Esta cicloadición [4+2] ha generado un gran interés en la química orgánica debido a la gran variedad de estructuras policíclicas que se pueden obtener mediante esta aproximación.[185] Además, en el apartado 1.2.3., se comentó cómo el desarrollo de las técnicas de STM y AFM ha permitido estudiar y caracterizar intermedios de reacción con resolución subatómica. Teniendo en cuenta que la reacción de Diels-Alder ha sido

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[76b] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis*, **2002**, *10*, 1454.
[185] a) T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Wood, *Nature*, **2012**, *490*, 208. b) C. Holden, M. F. Greaney, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 5746. c) L. L. Fluegel, T. R. Hoye, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*, 2413.

escasamente descrita sobre superficie,[187] decidimos estudiar la reacción HDDA del compuesto **235** sobre superficie, en colaboración con investigadores de IBM Zúrich.[188] Con esta propuesta, esperábamos observar el arino **195** sobre superficie de Cu(111), el cual podría evolucionar para formar el HPA plano **252** (Esquema 91).




***Esquema 91.*** Hipótesis para la formación del HPA **252** mediante una HDDA sobre superficie.

Teniendo en cuenta que el compuesto **235** es un compuesto torsionado quiral, sería posible observar cuatro conformaciones diferentes (con sus correspondientes enantiómeros) sobre la superficie. Esto dependería de cómo se adsorba la molécula sobre la superficie, es decir, la molécula puede interaccionar con la superficie a través de la unidad de alquino o mediante la unidad de diino. Además, también podrían darse adsorciones químicas o físicas entre la molécula y la superficie. Sin embargo, de las cuatro geometrías posibles tras la sublimación del compuesto **235** sobre superficie de Cu(111), se observaron tres geometrías diferentes, las cuales se muestran en la figura 66. Concretamente, no se detectó la geometría resultada de la fisisorción de la unidad de diino.

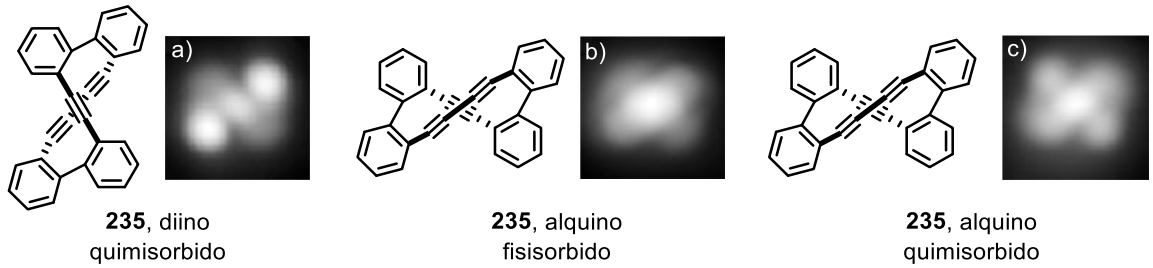



***Figura 66.*** Diferentes geometrías observadas del compuesto **235** sobre superficie de Cu(111) e imágenes de STM.[187]

A continuación, tras el calentamiento de la muestra a 190 ºC se observó la formación del del compuesto **253**, el cual se caracterizó mediante AFM usando una punta funcionalizada con CO. Este intermedio, que contiene en su estructura un radical π, podría evolucionar para formar el compuesto **252** mediante un calentamiento a mayor temperatura o mediante

[187] a) O. Stetsovych, M. Švec, J. Vacek, J. V. Chocholoušová, A. Jančařík, J. Rybáček, K. Kosmider, I. G. Stará, P. Jelínek, I. Starý, *Nature Chem.*, **2017**, *9*, 213. b) M. Di Giovannantonio, A. Keerthi, J. I. Urgel, M. Baumgarten, X. Feng, P. Ruffieux, A. Narita, R. Fasel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 1721.

[188] J. Castro-Esteban, F. Albrecht, S. Fatayer, D. Pérez, L. Gross, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 26346.

manipulación atómica, aplicando un pulso de voltaje para disociar el H sobre el C$sp^3$. Efectivamente, tras calentar la muestra a 285 ºC se observó la formación del HPA plano **252**, el cual se caracterizó mediante AFM con punta de CO (Figura 67). El hecho de observar el intermedio **253** en esta transformación, sugiere que se ha inducido térmicamente la reacción de Diels-Alder sobre superficie.

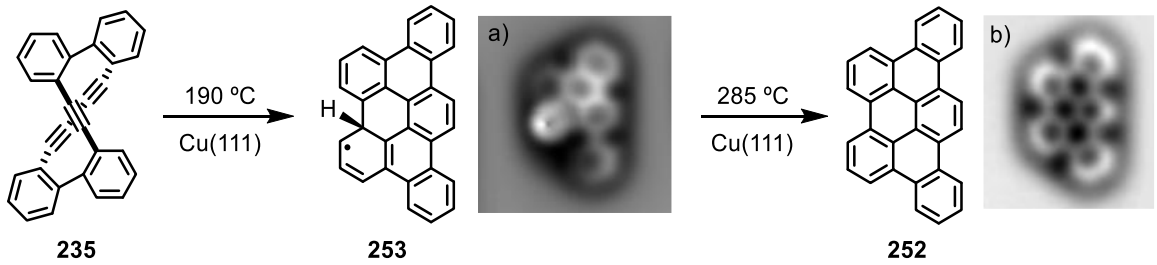



***Figura 67.*** Esquema de la formación del nanografeno **252** mediante una HDDA sobre superficie de Cu(111). a) y b) Imágenes de AFM del intermedio de la reacción **253** y del nanografeno **252** usando una punta funcionalizada con CO.[187]

Con la intención de comprender mejor el mecanismo de esta transformación, se decidió calentar la muestra a temperaturas inferiores de 190 ºC. De esta manera, tras calentar el compuesto **235** a 140 ºC, se observó la formación de diferentes intermedios de reacción no planos, los cuales presentaban una gran distorsión, lo que dificulta su identificación mediante STM y AFM. Sin embargo, mediante cálculos DFT de las geometrías de adsorción y simulaciones de AFM, fue posible una asignación tentativa de algunos de los intermedios de reacción (Figura 68). La estructura que se muestra en la figura 68b se identificó como el arino **195a**, resultado de la reacción HDDA. La imagen 68d correspondería a la estructura **195b**, resultado de la hidrogenación parcial del arino. Finalmente, la imagen 68f pudo asignarse a la estructura **195c**, resultado de la pérdida de dos átomos de hidrógeno en una de las unidades de fenantreno de **195a**.

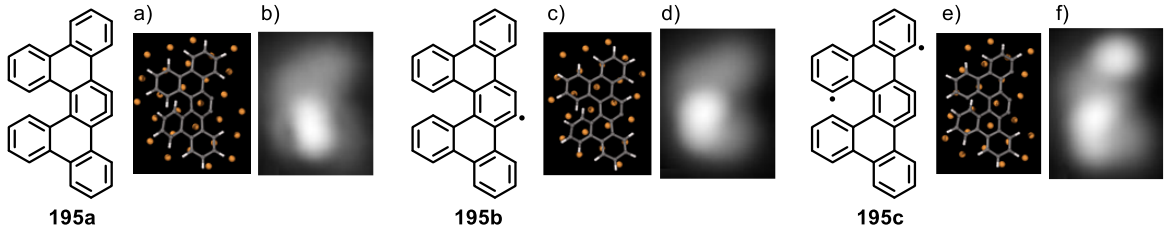



***Figura 68.*** Esquema de los intermedios generados tras calentar el compuesto **235** a 140 ºC. a), c) y e) Modelos moleculares simulados a partir de cálculos DFT con una parte de los átomos de cobre de la superficie. b), d) y f) Imágenes de STM.[187]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[187] J. Castro-Esteban, F. Albrecht, S. Fatayer, D. Pérez, L. Gross, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 26346.

En resumen, el compuesto **235** ha permitido describir el primer ejemplo de una reacción de hexadeshidro Diels-Alder (HDDA) sobre superficie. Teniendo en cuenta las restricciones espaciales de la reacción de Diels-Alder, que dificultan la posibilidad de realizar esta reacción sobre superficie, la selección de este precursor ha sido clave en este proyecto. Cabe destacar que se ha introducido el concepto de la economía atómica en la síntesis sobre superficie, ya que el triino **235** contiene el mismo número de átomos que el HPA **252**.

Globalmente, en este capítulo de tesis doctoral, se ha explorado la síntesis de poliarenos distorsionados de la planaridad con unidades de heliceno mediante reacciones de cicloadición [4+2] y cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por paladio de un arino derivado del pentaheliceno. Además, se han estudiado sobre superficie diferentes compuestos distorsionados observando la formación eficiente de nanografenos a partir del hexanaftotrifenileno **191** y la generación y reactividad de un arino derivado del dibeno[*f,j*]piceno, permitiendo describir la primera reacción de tipo Diels-Alder sobre superficie.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 3.2. Nanoestructuras de grafeno

En este capítulo de tesis doctoral se describen los resultados en el diseño y síntesis de diferentes estructuras grafénicas empleando tanto química en disolución, como combinando ésta con la química sobre superficie. Se ha dividido este capítulo en función de la dimensión del material de grafeno: nanografenos (0D), nanocintas de grafeno (1D) y grafenos nanoporosos (2D). Para alcanzar los objetivos de este capítulo, los estudios sobre superficie se realizaron en colaboración con los siguientes grupos de investigación:

*Nanografenos (NGs):* Dr. Leo Gross (IBM Research, Zúrich)

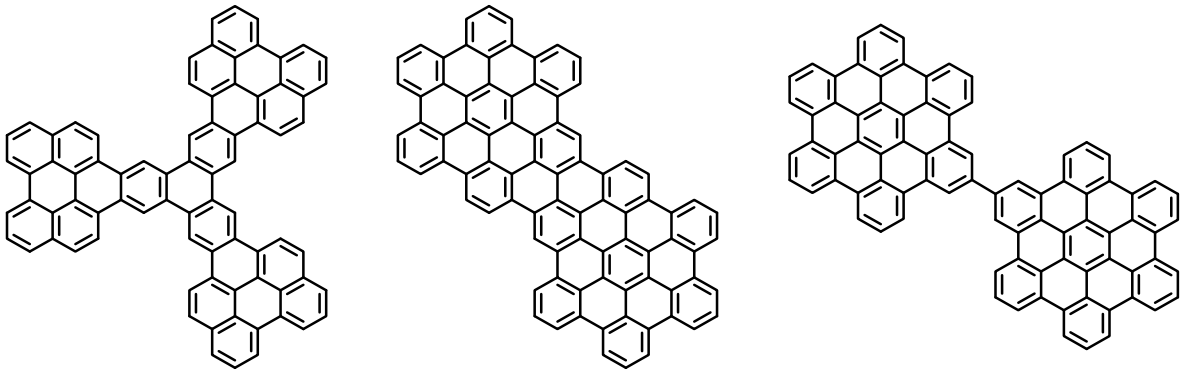
*Nanocintas de grafeno (GNRs):* Dr. Ignacio Pascual (nanoGUNE, San Sebastián), Dr. Dimas G. de Oteyza [Centro de Física de Materiales (CFM) y Donostia International Physics Center (DIPC), San Sebastián] y el Dr. Szymon Godlewski (NANOSAM, Jagiellonian University, Cracovia)

*Grafenos nanoporosos (NPGs):* Dr. Aitor Mugarza [Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2), Barcelona]

### 3.2.1. Nanografenos

Como se comentó en el apartado 1.2.2., Gross y colaboradores obtuvieron las primeras imágenes de AFM de una molécula de pentaceno con resolución submolecular tras funcionalizar la punta del microscopio con una molécula de CO.[110] Esta técnica supone un gran avance para la caracterización de nanografenos planos e insolubles, y además permite registrar diferencias mínimas en la densidad de carga o en los órdenes de enlace de moléculas individuales.[111] Existen varios ejemplos de nanografenos insolubles (preparados en disolución) que no se han podido caracterizar por métodos convencionales, y que, en cambio, si se han caracterizado sobre superficie mediante nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO.[141,142] Por ejemplo, el nanografeno **155** es el compuesto con mayor peso molecular sintetizado en disolución, y posteriormente sublimado y caracterizado sobre superficie.[141] En base a este precedente, nos planteamos estudiar los límites de esta aproximación, por lo que decidimos sintetizar en disolución dos dímeros del hexabenzocoroneno, los nanografenos **254** y **255**, con mayor peso molecular que el nanografeno **155**, para posteriormente, en colaboración con investigadores de IBM Zúrich, intentar su caracterización sobre superficie (Figura 69).

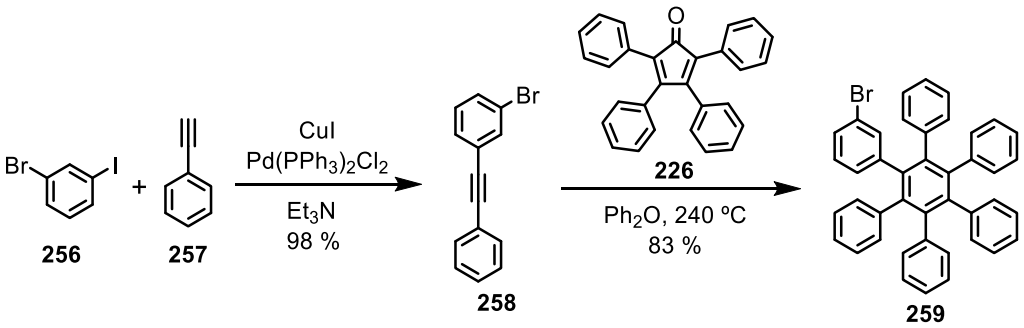
[110] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science*, **2009**, *325*, 1110.
[111] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, G. Meyer, *Science*, **2012**, *337*, 1326.
[141] B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9004.
[142] M. Vilas-Varela, S. Fatayer, Z. Majzik, D. Pérez, E. Guitián, L. Gross, D. Peña, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 17697.



**155** $C_{78}H_{36}$ **254** $C_{84}H_{30}$ **255** $C_{84}H_{34}$

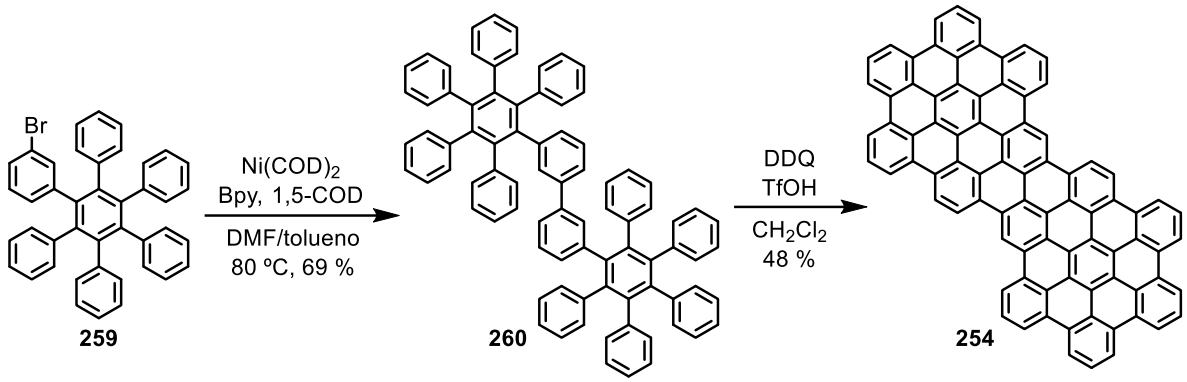
***Figura 69.*** Estructura de tres nanografenos, dos de ellos (**254** y **255**) sintetizados en este apartado.

Los nanografenos **254** y **255** se prepararon partiendo de moléculas con un único anillo bencénico. Para la síntesis del compuesto **254**, en primer lugar, se realizó un acoplamiento de Sonogashira entre el *m*-bromoiodobenceno (**256**) y el fenilacetileno (**257**), obteniéndose el alquino **258** con un 98 % de rendimiento (Esquema 92). A continuación, la cicloadición [4+2] entre el alquino **258** y la ciclopentadienona **226**, llevada a cabo a 240 ºC empleando difeniléter como disolvente, proporcionó un precipitado verdoso tras 24 h de reacción. Este sólido se aisló mediante filtración y se purificó realizando lavados con hexano, obteniéndose el polifenileno **259** con un 83 % de rendimiento (Esquema 92). Este compuesto se caracterizó mediante $^1$H RMN, donde destaca un singlete (7.01 ppm) que se corresponde con uno de los hidrógenos vecinales al átomo de bromo.




***Esquema 92.*** Síntesis del polifenileno **259**.

A continuación, se propuso la obtención del compuesto **260** mediante el acoplamiento de Yamamoto a partir del compuesto **259**. En primer lugar, se generó en el medio de reacción el complejo Ni(Bpy)(COD) mediante el tratamiento de $Ni(COD)_2$ con Bpy y COD en DMF a 60 ºC durante 30 min. Posteriormente, la adición de una disolución del polifenileno **259** en tolueno proporcionó el dímero **260** con un 69 % de rendimiento (Esquema 93). Finalmente, se realizó la policiclodeshidrogenación del compuesto **260** mediante el empleo de DDQ y TfOH, obteniéndose el nanografeno **254**, como un sólido negro, con un 48 % de rendimiento (Esquema 93).




***Esquema 93.*** Síntesis del dímero del hexabenzocoroneno **254**.

Debido a la alta insolubilidad del nanografeno **254**, este compuesto se aisló por filtración y se purificó mediante sucesivos lavados con MeOH y $CHCl_3$ calientes. En la figura 70 se muestra el espectro de MALDI-TOF, en el cual se observa un conjunto de picos en torno a *m/z* = 1038, que coinciden con la relación isotópica esperada para un compuesto de fórmula molecular $C_{84}H_{30}$. Tras confirmar la masa del compuesto, se envió una muestra a los laboratorios de IBM en Zúrich para su caracterización sobre superficie.

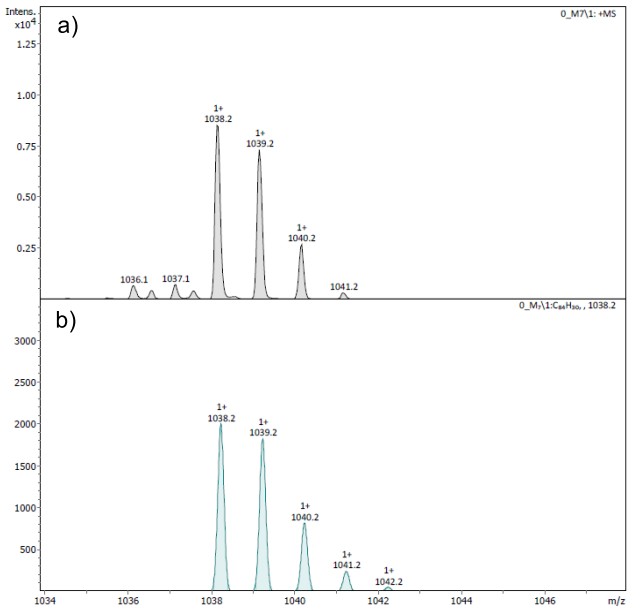



***Figura 70.*** Espectro de MALDI de **254**. a) Ampliación en torno al ion molecular. b) Simulación isotópica para $C_{84}H_{30}$.

El nanografeno **254** se depositó por sublimación sobre una superficie de Cu(111) con bicapas de NaCl, y se caracterizó mediante STM y nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO (Figura 71), confirmando la estructura esperada.

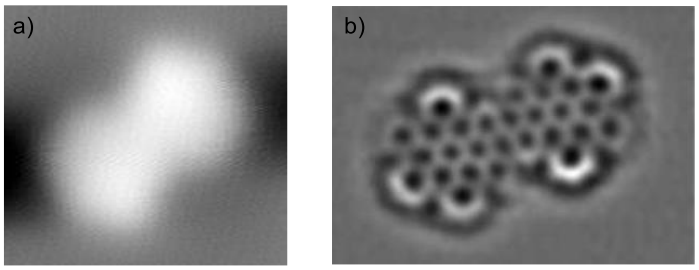
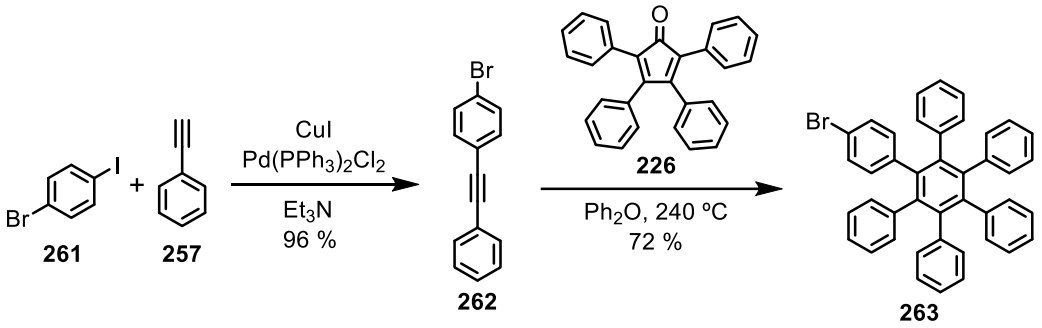



***Figura 71.*** Imágenes del dímero **254** sobre superficie. a) STM. b) nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO.

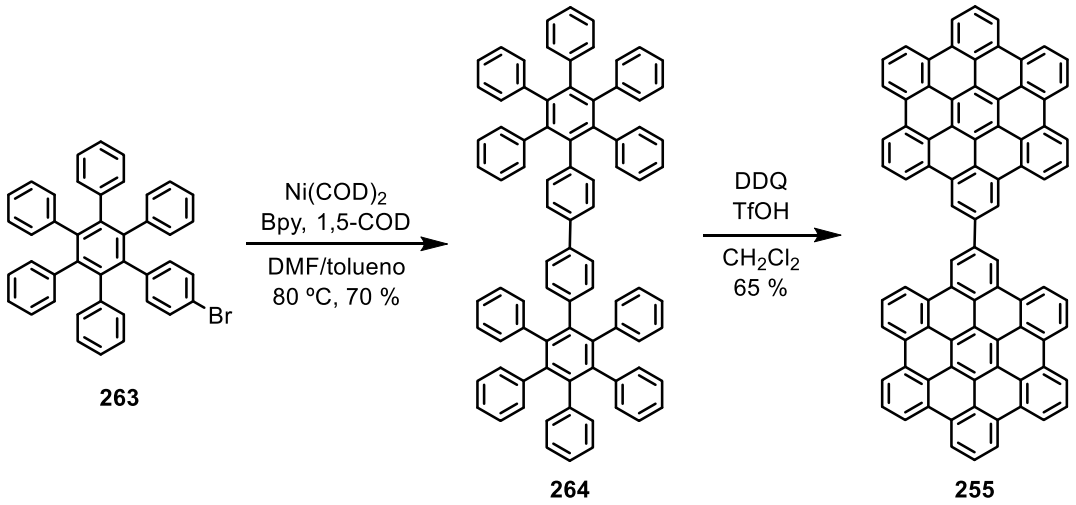
Análogamente, se preparó otro dímero del hexabenzocoroneno, el nanografeno **255**. Para ello, se partió del *p*-bromoiodobenceno (**261**) y el fenilacetileno (**257**), y mediante un acoplamiento de Sonogashira se obtuvo el alquino **262** con un 96 % de rendimiento (Esquema 94). A continuación, el tratamiento térmico del compuesto **262** en presencia de la ciclopentadienona **226** dio lugar al polifenileno **263** con un 72 % de rendimiento, el cual se aisló mediante filtración y se purificó realizando sucesivos lavados con hexano (Esquema 94). Este compuesto se identificó en el espectro de $^{1}$H RMN debido a la simetría de la molécula y a la aparición de dos dobletes (6.98 y 6.70 ppm), los cuales se corresponden con los hidrógenos del fenilo que contiene un átomo de bromo.




***Esquema 94.*** Síntesis del polifenileno **263**.

A continuación, se siguió la metodología de acoplamiento/ciclodeshidrogenación para obtener el nanografeno **255**. Concretamente, el acoplamiento de Yamamoto del compuesto **263** promovido por níquel proporcionó un precipitado blanquecino, el cual se aisló mediante filtración seguida por sucesivos lavados con HCl (20 % en metanol), $H_2O$, NaOH (0.5 M en metanol), $H_2O$ y hexano, obteniéndose el polifenileno **264** con un 70 % de rendimiento (Esquema 95). Finalmente, el tratamiento del compuesto **264** con DDQ y TfOH a temperatura ambiente durante 30 min, proporcionó el compuesto **255** mediante la formación de 12 nuevos enlaces C-C (Esquema 95).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




***Esquema 95.*** Síntesis del dímero del hexabenzocoroneno **255**.

Igual que en el caso del compuesto **254**, el nanografeno **255** es marcadamente insoluble por lo que se aisló por filtración y se purificó mediante sucesivos lavados con MeOH y $CHCl_3$ calientes, obteniéndose el compuesto **255**, como un sólido marrón, con un 65 % de rendimiento. La masa del compuesto se confirmó por MALDI donde destaca un conjunto de picos (*m/z* = 1042), que coinciden con la relación isotópica esperada para un compuesto de fórmula molecular $C_{84}H_{34}$ (Figura 72). Tras confirmar la masa, el compuesto **255** se envió a los laboratorios de IBM en Zúrich, para su caracterización sobre superficie.

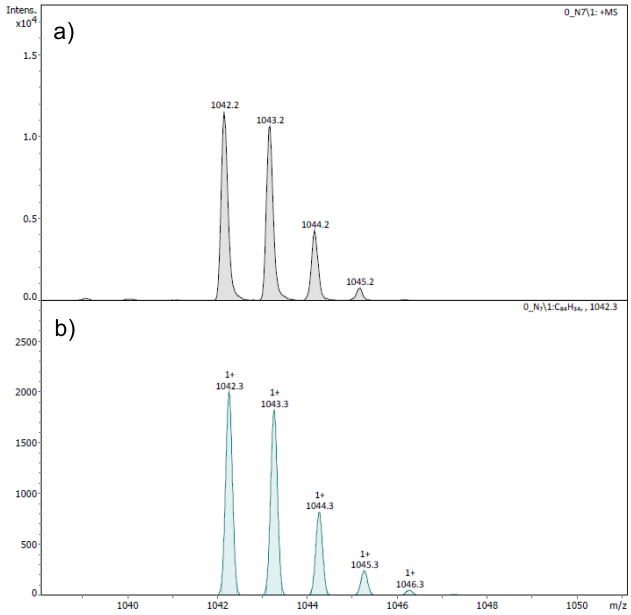



***Figura 72.*** Espectro MALDI de **255**. a) Ampliación en torno al ion molecular. b) Simulación isotópica para $C_{84}H_{34}$.

Finalmente, el nanografeno **255** se depositó sobre una superficie de Cu(111) con bicapas de NaCl, y se caracterizó mediante STM y nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO (Figura 73), confirmando la estructura esperada.

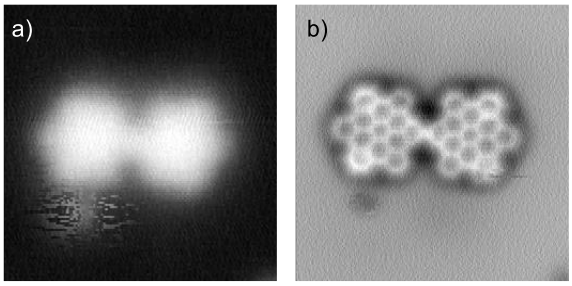



***Figura 73.*** Imágenes del dímero **255** sobre superficie. a) STM. b) nc-AFM usando una punta funcionalizada con CO.

Con estos resultados se concluyó que es posible la sublimación y deposición sobre superficie de nanografenos insolubles de gran tamaño, con pesos moleculares en torno a 1040 uma, permitiendo su caracterización mediante STM y AFM con resolución submolecular.

## 3.2.2. Nanocintas de grafeno

Como se comentó en el apartado 1.3.2., las nanocintas de grafeno (GNRs) han generado gran atención en el campo de la ciencia de materiales debido a sus propiedades semiconductoras modulables en función del tipo de periferia, de su longitud y de su anchura. Esto ha promovido el desarrollo de métodos eficientes de síntesis de GNRs de forma controlada, especialmente siguiendo la aproximación *bottom-up* sobre superficie introducida por Müllen y Fasel en 2010.[123] Tras este precedente, los compuestos con núcleos de biantraceno han demostrado ser excelentes precursores a la hora de preparar GNRs sobre superficie.[8c]

En este apartado de la tesis doctoral, se diseñaron y sintetizaron diferentes precursores de GNRs basados en el núcleo de biantraceno, con el objetivo de acceder a nanocintas de grafeno con diferentes longitudes (**181** y **265**), periferias (**268** y **269**), anchuras (**267**) y funcionalización (**266** y **267**) (Figura 74). Para lograr este objetivo, se han establecido colaboraciones con grupos de investigación del nanoGUNE, del CFM, del DIPC y del NANOSAM.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[123] 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.
[8c] A. Narita, Z. Chen, Q. Chen, K. Müllen, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 964.

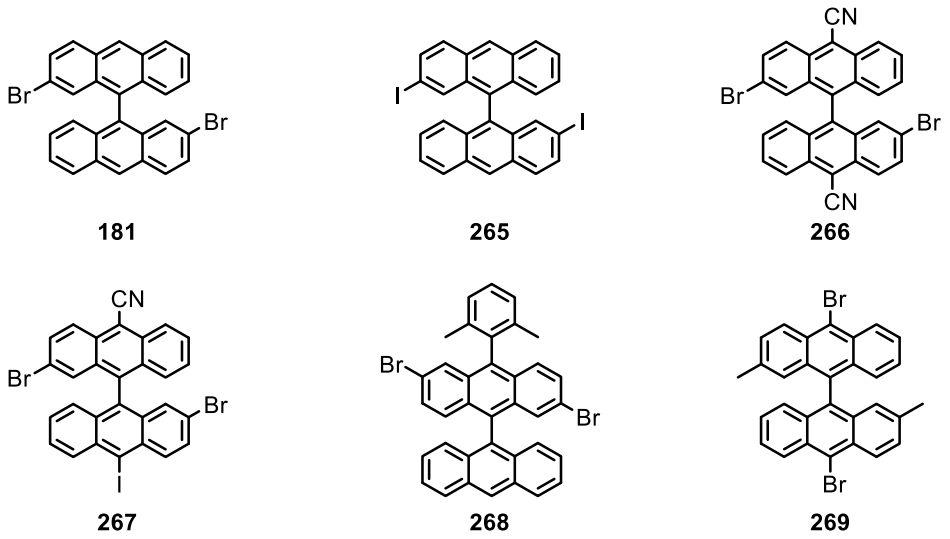
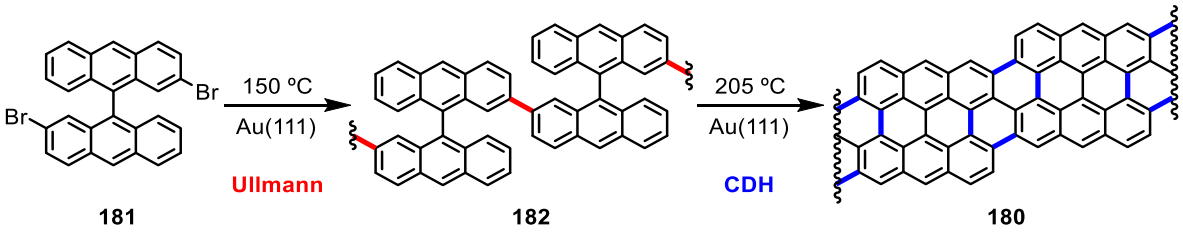



***Figura 74.*** Precursores de GNRs sintetizados en este apartado.

### 3.2.2.1. Nanocintas quirales de grafeno

Como se comentó en el apartado 1.3.2.2., las nanocintas quirales de grafeno (3,1)-chGNRs (**180**) han generado gran atención en el campo de la electrónica molecular debido al reducido *band gap* que presentan (0.67 eV). Además, es posible sintetizar estas nanocintas de grafeno con tamaños superiores a 100 nm, lo que es especialmente relevante para la fabricación de dispositivos. La GNR **180** se ha preparado a partir del precursor 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**) mediante un calentamiento secuencial a 150 y 205 ºC sobre una superficie de Au(111) (Esquema 96).[163]

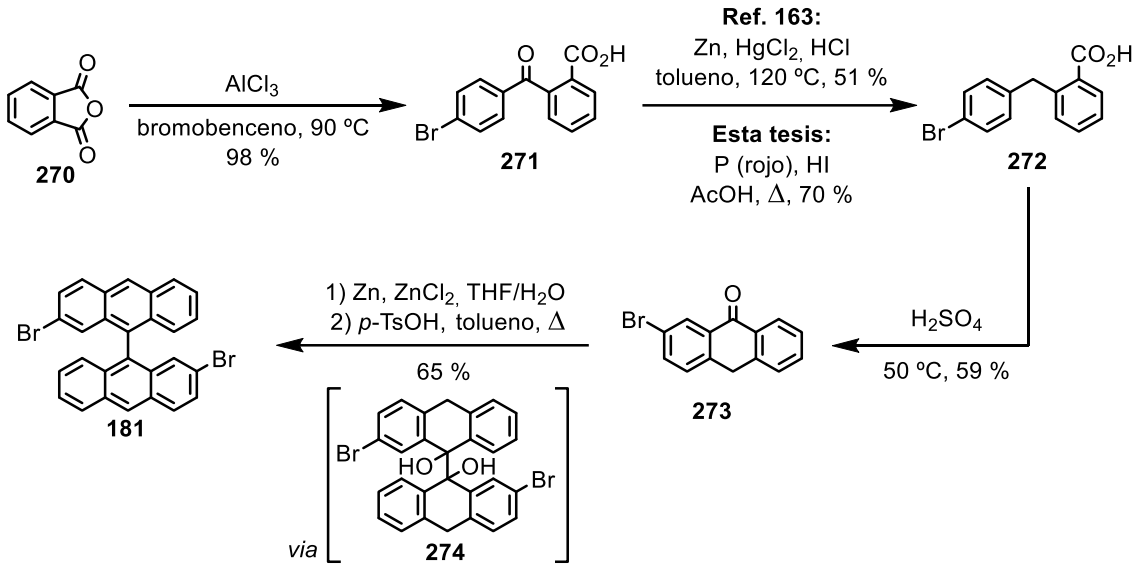



***Esquema 96.*** Síntesis sobre superficie de las (3,1)-chGNRs (**180**) a partir del biantraceno **181**.

El 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**), precursor de las (3,1)-chGNRs, es una molécula clave en el diseño de los diferentes monómeros obtenidos en esta tesis doctoral. La síntesis del compuesto **181** fue inicialmente realizada en nuestro grupo por el Dr. Manuel Vilas en el año 2016, siguiendo la ruta descrita en el esquema 97.[163] En primer lugar, la reacción entre el anhídrido ftálico (**270**) y el bromobenceno en presencia de $AlCl_3$ dio lugar al ácido benzoico **271** con un 98 % de rendimiento. En esta tesis doctoral, se modificó la siguiente etapa de la ruta sintética, sustituyendo la reducción de la cetona **271** donde se empleaba

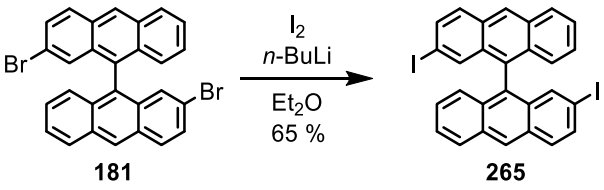
[163] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.

una amalgama de Zn/Hg en medio ácido, por el tratamiento con fósforo rojo y HI, obteniéndose la cetona **272** con un 70 % de rendimiento y evitando la formación de residuos de Hg. A continuación, la ciclación de **272**, inducida por ácido, dio lugar al compuesto **273** con un 59 % de rendimiento. Finalmente, mediante un acoplamiento reductivo de la antrona **273** promovido por zinc, se generó el intermedio **274**, el cual, por calentamiento en presencia de una cantidad catalítica de *p*-TsOH, dio lugar al biantraceno **181** con un 65 % de rendimiento.




***Esquema 97.*** Síntesis del biantraceno **181**.

Con el objetivo de obtener las (3,1)-chGNRs (**180**) con una mayor longitud, se propuso la síntesis del 2,2'-diiodo-9,9'-biantraceno (**265**). Esta propuesta se basa en las diferentes energías de ruptura homolítica de los enlaces C-Br y C-I, necesitando menores temperaturas para inducir las reacciones de acoplamiento de Ullmann para los derivados iodados.[189] De esta manera se podrían obtener polímeros más largos sobre superficie antes de inducir las reacciones de ciclodeshidrogenación. Con este objetivo en mente, el tratamiento del compuesto **181** con *n*-BuLi y posterior adición de una disolución de $I_2$ en $Et_2O$, dio lugar al 1,1'-diiodo-9,9'-biantraceno (**265**), que se aisló como un sólido amarillo, con un 65 % de rendimiento (Esquema 98). Este compuesto se envió a los laboratorios de nuestros colaboradores en San Sebastián, concretamente al nanoGUNE y al CFM, para su estudio sobre superficie.



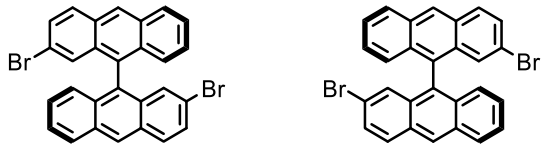

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***Esquema 98.*** Síntesis del 2,2'-diiodo-9,9'-biantraceno (**265**).

[189] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, 215.

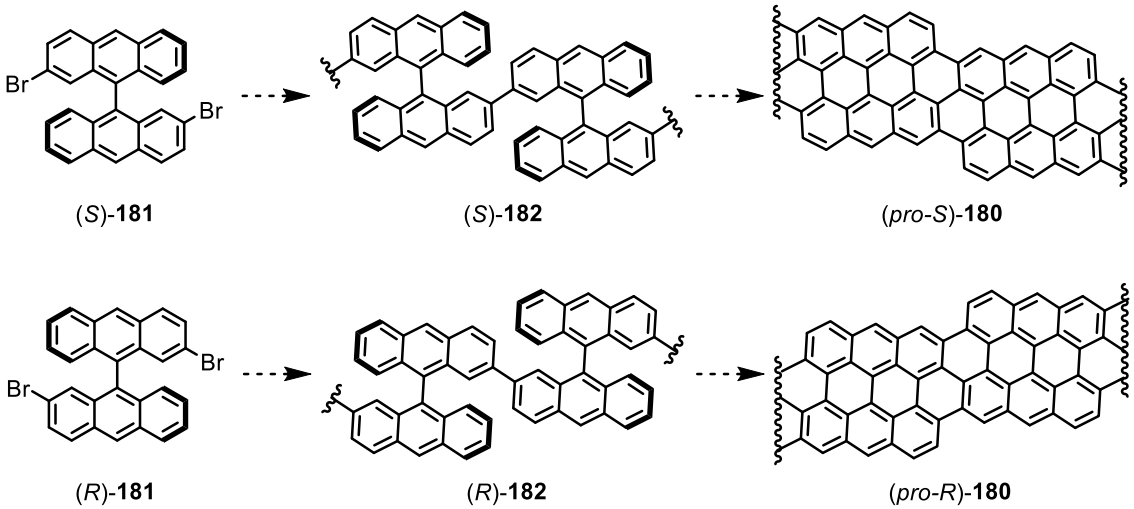
### 3.2.2.1.1. Transferencia de la quiralidad

Como se comentó anteriormente, el 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**) es un excelente precursor para la síntesis de las nanocintas quirales de grafeno **180**. Estrictamente hablando, estas GNRs son compuestos proquirales, mientras que los adsorbatos son quirales. Teniendo en cuenta que el precursor **181** presenta quiralidad axial (Figura 75), nos planteamos el empleo de cada uno de los enantiómeros de forma separada y, de este modo, estudiar la posibilidad de transferir la quiralidad de los enantiómeros a los adsorbatos formados sobre superficie (Esquema 99).




(*S*)-**181** (*R*)-**181**

***Figura 75.*** Enantiómeros del biantraceno **181**.




(*S*)-**181** (*S*)-**182** (*pro*-*S*)-**180**

(*R*)-**181** (*R*)-**182** (*pro*-*R*)-**180**

***Esquema 99.*** Posible transferencia de la quiralidad sobre superficie.

Con esta idea en mente, primero se decidió separar los enantiómeros del biantraceno **181** mediante HPLC utilizando una columna quiral (Figura 76), concretamente una columna semipreparativa CHIRALPAK IA, empleando una mezcla hexano/isopropanol (99:1) como eluyente. A partir de una disolución de la mezcla racémica del compuesto **181** en $CH_2Cl_2$ (1.95 mM) y empleando un flujo de eluyente de 1.8 mL/min, se obtuvieron dos fracciones de unos 3 mg cada una, enriquecidas en cada uno de los dos enantiómeros (Ver cromatogramas en Anexos). La fracción enriquecida con el enantiómero con menor tiempo de retención (18.43 min) se denominó **F181a** (98:2 relación enantiomérica) y la fracción enriquecida en el enantiómero con mayor tiempo de retención (19.54 min) como **F181b** (98:2 re).

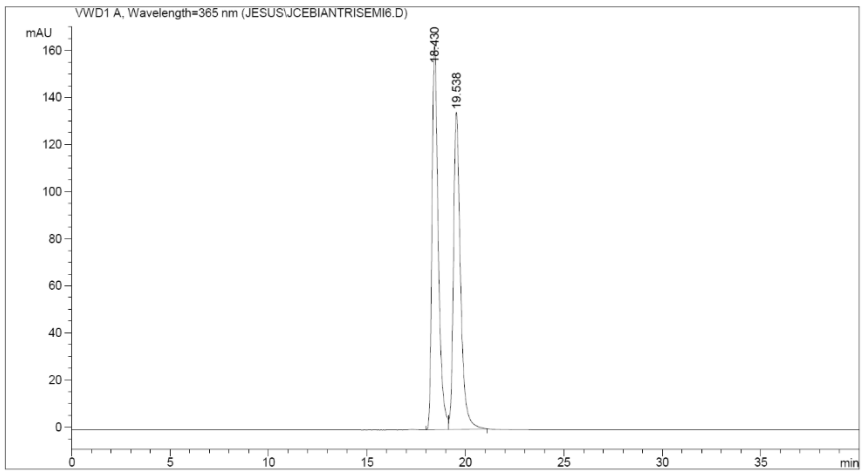



***Figura 76.*** Cromatograma de la mezcla racémica de **181** empleando una columna quiral CHIRALPAK IA.

A continuación, se midió la actividad óptica de cada una de estas dos fracciones, obteniendo un valor levógiro (-) para **F181a** ($[\alpha]_D$ = −47.258, c = 0.002936 g/mL en $CH_2Cl_2$) y dextrógiro (+) para **F181b** ($[\alpha]_D$ = 46.077, c = 0.002256 g/mL en $CH_2Cl_2$).[190] Posteriormente, se estudió la estabilidad configuracional de los dos enantiómeros. En primer lugar, se calentaron muestras sólidas de ambas fracciones a 240 ºC durante 5 min observando que no se producían cambios en el exceso enantiomérico. Por otro lado, calentando a 220 ºC disoluciones del enantiómero (-)-**181** en difeniléter, se observó una ligera racemización tras 18 h (de 97 % ee hasta 93 % ee). Teniendo en cuenta que en estas condiciones el BINOL racemiza de forma considerable, pasando de un 94 % ee hasta un 24.5 % ee a 220 ºC durante 2 h,[191] se puede estimar que el compuesto **181** presenta una estabilidad configuracional alta ($\Delta G^{\neq}$ = 43.3 kcal/mol, calculada a partir de la constante de velocidad y la ecuación de Eyring a partir de los datos obtenidos).

A continuación, se llevaron a cabo los experimentos sobre superficie en los laboratorios de nuestros colaboradores. Tras depositar por sublimación y de forma independiente los enantiómeros sobre una superficie de Au(111), se determinó mediante STM de alta resolución la configuración absoluta de cada enantiómero, siendo *R* para la fracción levógira **F181a** [(*R*)-(-)-**181**] y *S* para la fracción dextrógira **F181b** [(*S*)-(+)-**181**]. Tras el calentamiento de la superficie a 140 ºC, en condiciones de UHV, se comprobó la formación de los polímeros (*R*)-**182** y (*S*)-**182** mediante acoplamientos de Ullmann, sin racemización apreciable en las unidades de biantraceno. De hecho, partiendo del enantiómero (*S*)-(+)-**181** (98 % re) se obtuvieron los polímeros (*S*)-**182** con un 95.7 % re (Figura 77). Finalmente, el calentamiento a 250 ºC de este polímero, dio lugar a las nanocintas de grafeno (*pro*-*S*)-

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[190] $[\alpha]_D = \alpha/c \cdot l$, en donde $[\alpha]_D$ es la rotación óptica específica, D es la medida de la longitud de onda de radiación de la lampara de sodio (589 nm), α es la rotación óptica observada, c es la concentración de la muestra en g/mL y l es el paso óptico de la celda (1 dm).
[191] L. Meca, D. Reha, Z. Havlas, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 5677.

**180** con un 93.4 % re (Figura 77), las cuales se caracterizaron mediante STM usando una punta funcionalizada con CO (Figura 78).[192]

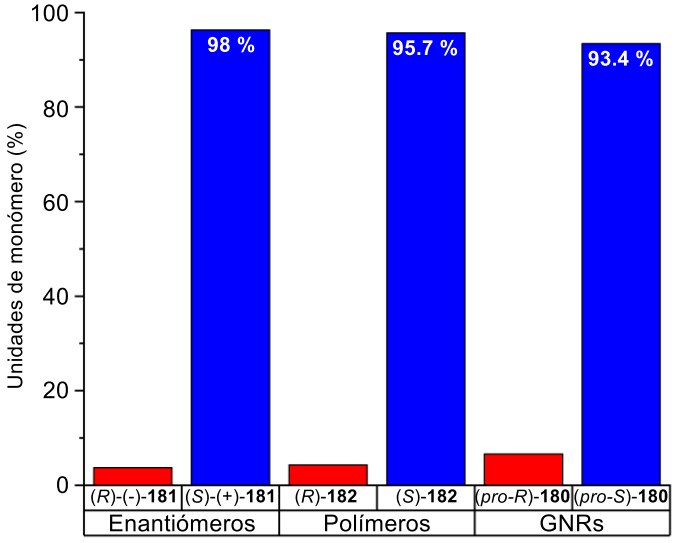



***Figura 77.*** Representación de la relación enantiomérica en el proceso de síntesis sobre superficie del monómero (*S*)-(+)-**181**, del polímero (*S*)-**182** y de la nanocinta (*pro-S*)-**180**.

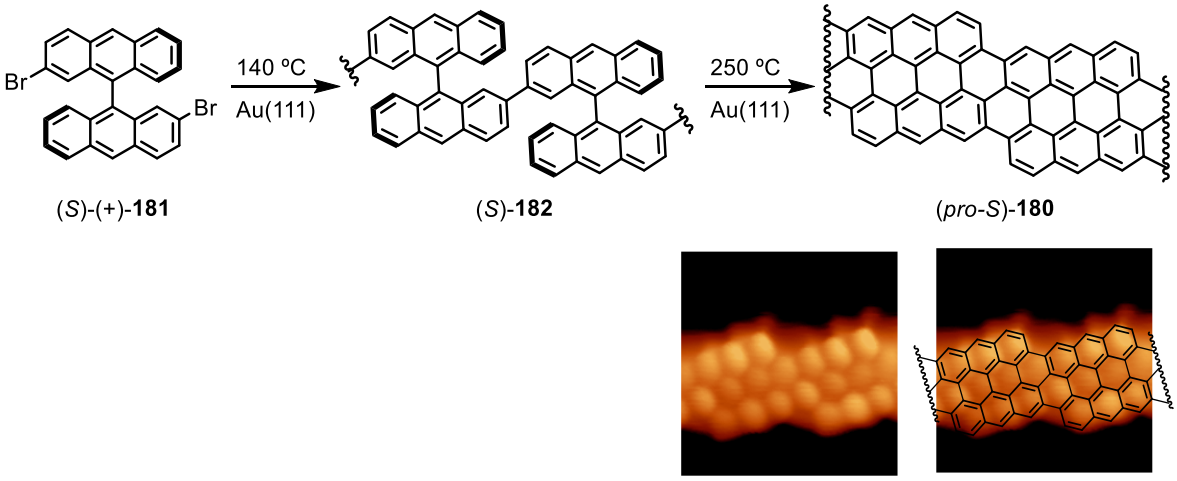



***Figura 78.*** Formación de la nanocinta de grafeno (*pro-S*)-**180** e imágenes de STM usando una punta funcionalizada con CO.[191]

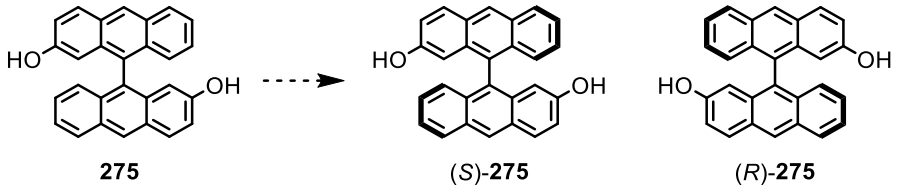
Por lo tanto, se observó la formación de las nanocintas de grafeno con quiralidades opuestas en función del enantiómero de partida, confirmando la transferencia de la quiralidad en el proceso de síntesis sobre superficie, desde la molécula inicial **181** hasta el adsorbato, durante el proceso térmico de polimerización y ciclodeshidrogenación.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[192] N. Merino-Díez, M. S. G. Mohammed, J. Castro-Esteban, L. Colazzo, A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, J. I. Pascual, D. G. de Oteyza, D. Peña, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 5441.

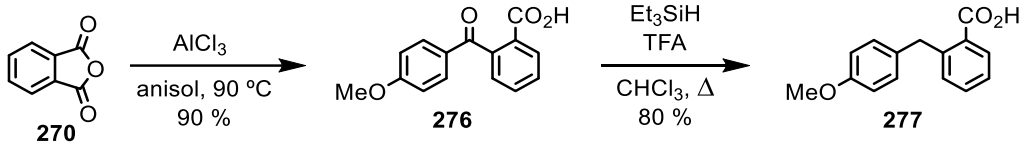
### 3.2.2.1.2. Biantracenos como ligandos quirales

El 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**) ha demostrado ser un compuesto quiral con una alta estabilidad configuracional, por lo que nos planteamos la posibilidad de preparar una nueva familia de ligandos quirales a partir del núcleo de biantraceno. Para ello, se propuso la preparación de un análogo del BINOL, el biantraceno-2,2'-diol (**275**) (Esquema 100).




***Esquema 100.*** Compuesto **275** y sus correspondientes enantiómeros (*S*)-**275** y (*R*)-**275**.

Para la síntesis de este compuesto, en primer lugar, se preparó el ácido benzoico **277** siguiendo un procedimiento experimental previamente descrito.[193] Concretamente, la reacción entre el anhidrido ftálico (**270**) y el anisol, en presencia de $AlCl_3$, proporcionó el ácido benzoico **276** con un 90 % de rendimiento. A continuación, tras la reducción de la cetona **276** con trietilsilano ($Et_3SiH$) y TFA a reflujo de $CHCl_3$, se obtuvo el ácido benzoico **277** con un 80 % de rendimiento (Esquema 101).

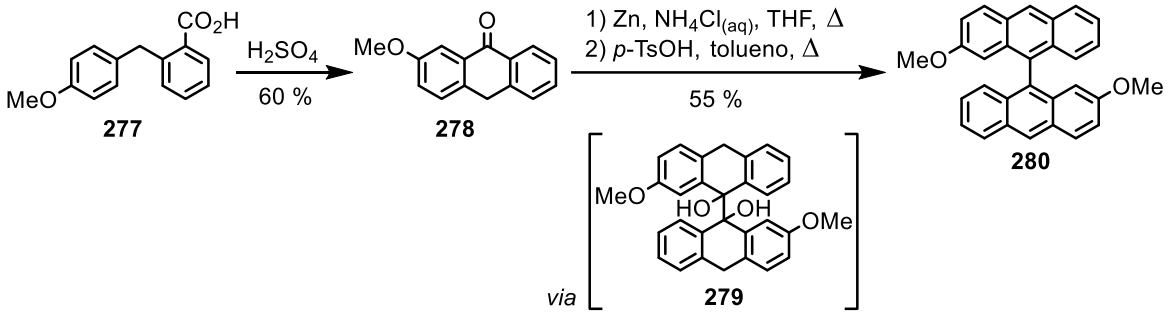



***Esquema 101.*** Síntesis del ácido benzoico **277**.

Posteriormente, la ciclación de **277**, inducida por ácido a temperatura ambiente, permitió aislar la antrona **278** con un 60 % de rendimiento. Al realizar esta ciclación a 50 ºC se observó la formación subproductos que dificultaron la etapa de purificación. A continuación, el acoplamiento reductivo del compuesto **278**, promovido por Zn y $NH_4Cl$, generó el intermedio **279**, el cual, por calentamiento en presencia de una cantidad catalítica de *p*-TsOH, proporcionó el 2,2'-dimetoxi-9,9'-biantraceno (**280**) con un 55 % de rendimiento (Esquema 102). Cabe destacar la importancia de realizar el acoplamiento reductivo en condiciones de reflujo, ya que, al realizar la reacción a t.a. se obtuvo el producto únicamente con un 10 % de rendimiento tras 48 h de reacción.

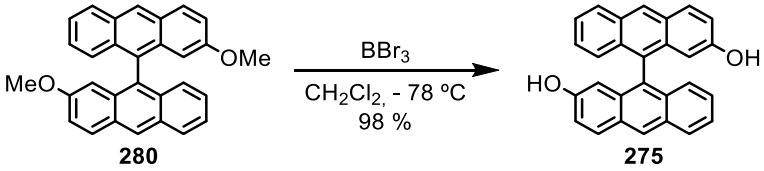
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[193] A. K. Turek, D. J. Hardee, A. M. Ullman, D. G. Nocera, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 539.




***Esquema 102.*** Síntesis del dimetoxibiantraceno **280**.

Finalmente, la desprotección de los grupos metoxilo se llevó a cabo mediante el tratamiento del compuesto **280** con $BBr_3$ a baja temperatura (-78 ºC) en $CH_2Cl_2$, proporcionando el biantraceno-2,2'-diol (**275**), como un sólido naranja, con un 98 % de rendimiento (Esquema 103). Este compuesto se reconoció fácilmente en el espectro de $^1H$ RMN debido a la desaparición de las señales de los grupos metoxilo y la aparición de un singlete a 3.57 ppm, el cual se corresponde a los hidrógenos de los grupos hidroxilo.




***Esquema 103.*** Síntesis biantraceno-2,2'-diol (**275**).

Tras la purificación del biantraceno **275**, y mediante la evaporación lenta de disoluciones del compuesto en MeOH, se obtuvieron cristales susceptibles de ser analizados mediante difracción de rayos X. Los resultados obtenidos confirmaron la estructura del biantraceno-2,2'-diol (**275**), en donde destaca un ángulo de 74.3º entre las dos unidades de antraceno de la molécula (Figura 79).

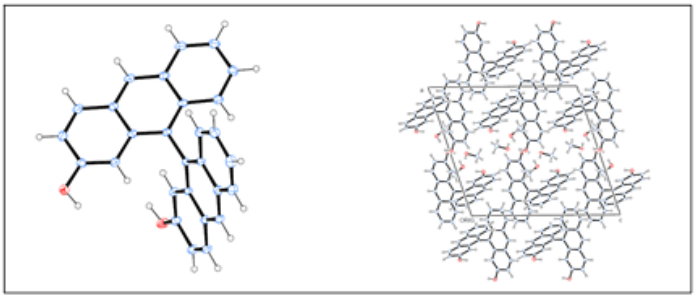


***Figura 79.*** Resultados de difracción de rayos X del biantraceno-2,2'-diol (**275**).

Con la idea de estudiar el biantraceno **275** como ligando en catálisis asimétrica, nos planteamos la posibilidad de separar los enantiómeros. Para ello, se utilizó un HPLC empleando una columna quiral, concretamente una columna analítica (CHIRALPAK IA), y una disolución de **275** en $Et_2O$ (2.6 mM). Se obtuvieron las mejores condiciones de separación mediante el empleo de hexano/isopropanol (90:10) como eluyente con un flujo de 1.0 mL/min. En la figura 80 se muestra el cromatograma obtenido tras optimizar las

condiciones de separación de los dos enantiómeros de **275**, los cuales presentan una diferencia en los tiempos de retención de aproximadamente 10 min.

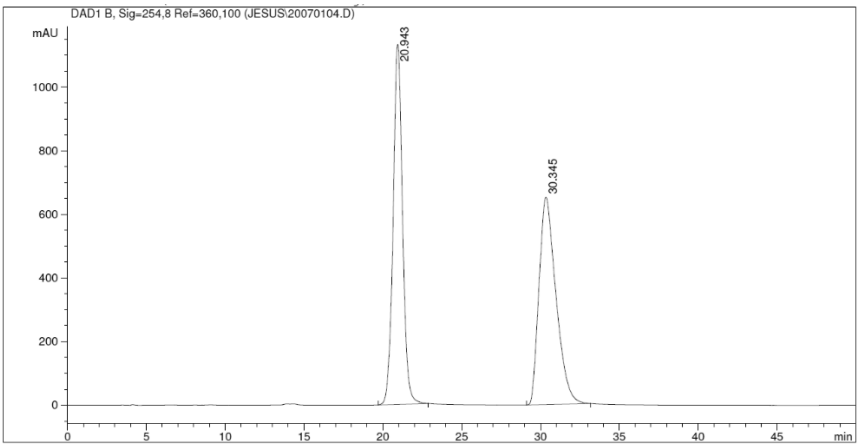



***Figura 80.*** Cromatograma de la mezcla racémica de **275** empleando una columna quiral CHIRALPAK IA.

Actualmente, se está llevando a cabo la separación de los enantiómeros a mayor escala, con el objetivo de obtener suficiente cantidad para su estudio como ligandos en catálisis asimétrica, en colaboración con el Prof. Fañanás-Mastral.

### 3.2.2.1.3. Estabilidad de las nanocintas de grafeno

Uno de los factores más importantes en la síntesis de nanocintas de grafeno de gran longitud es la elección de un monómero adecuado, como fue el caso del precursor **181** para la síntesis de las (3,1)-chGNRs (**180**).[163] Estas nanocintas se sintetizaron en condiciones de UHV de manera eficiente, observándose longitudes superiores a los 100 nm.

Además, otro de los requisitos clave para la integración de las GNRs en dispositivos, es el desarrollo de protocolos que permitan su correcta transferencia. Sin embargo, nuestros colaboradores en San Sebastián observaron que al exponer las nanocintas de grafeno **180** al aire, éstas perdían sus propiedades electrónicas debido a su degradación. De hecho, tras analizar las nanocintas **180** expuestas al aire mediante STM, se observaron nanoestructuras desordenadas con periferias irregulares (Figura 81).[194]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

[163] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.
[194] A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, S. Edalatmanesh, J. Castro-Esteban, Tao Wang, M. S. G. Mohammed, L. Colazzo, D. Peña, P. Jelinek, D. G. de Oteyza, *ACS Nano*, **2021**, *15*, 5610.

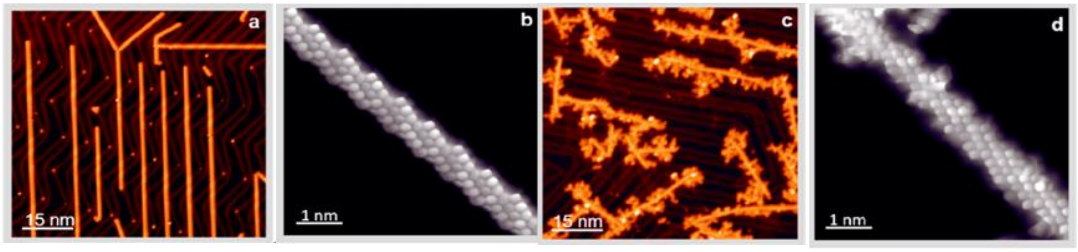
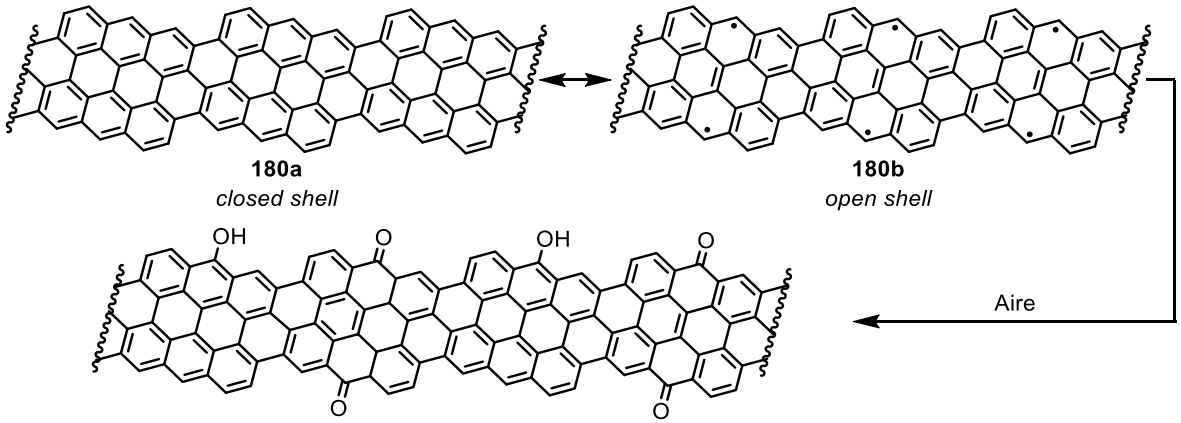



***Figura 81.*** a)-b) Imágenes de STM de las (3,1)-chGNRs antes de la exposición al aire: a) STM convencional, b) STM usando una punta funcionalizada con CO. c)-d) Imágenes de STM tras la exposición al aire y calentamiento a 300 ºC: c) STM convencional, d) STM con punta de CO.[193]

La degradación observada en las nanocintas **180**, tras la exposición al aire, sugiere una alta reactividad consecuencia del carácter radicalario asociado a su forma resonante de capa abierta. De hecho, las (3,1)-chGNRs (**180**) presentan dos formas resonantes extremas, una forma de capa cerrada (*closed shell)* y otra de capa abierta (*open shell*). La forma resonante de capa abierta **180b** presenta carácter radicalario π en los anillos centrales de las regiones *zig-zag*, aumentando la reactividad en esas posiciones, por lo que es probable que se oxide fácilmente en condiciones ambientales (Esquema 104).




***Esquema 104.*** Formas resonantes de la nanocinta de grafeno **180** y derivados oxidados más probables.

Con la idea de confirmar el tipo de los defectos incorporados en las nanocintas de grafeno **180** tras su exposición al aire, se realizaron simulaciones computacionales de las imágenes de AFM con el modelo de sonda de partículas (PPM, *Particle Probe Model*). En la figura 82 se muestran diferentes posibilidades de derivados degradados. La comparación de estas simulaciones con las imágenes de AFM experimentales permitió confirmar que la degradación de las GNRs es producto de la introducción de grupos hidroxilo y cetonas en los anillos centrales de las regiones *zig-zag*.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[193] A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, S. Edalatmanesh, J. Castro-Esteban, Tao Wang, M. S. G. Mohammed, L. Colazzo, D. Peña, P. Jelinek, D. G. de Oteyza, *ACS Nano*, **2021**, *15*, 5610.

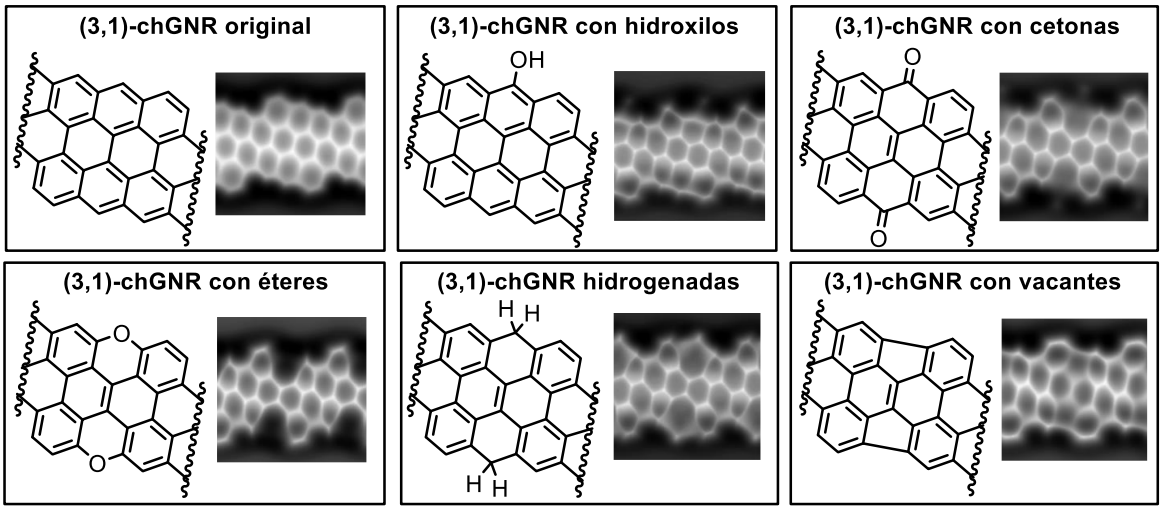



***Figura 82.*** Estructura química de las (3,1)-chGNRs y sus derivados degradados junto con la simulación PPM de las imágenes de AFM.[193]

Nuestros colaboradores en San Sebastián desarrollaron un protocolo para mantener la estabilidad de las nanocintas **180** al exponerlas al aire. Esta estrategia consistió en la hidrogenación de las posiciones más reactivas de las GNRs mediante tratamiento con hidrógeno atómico. De esta manera, se obtuvieron las cintas "protegidas" **281**, lo que evita su oxidación al exponerlas a condiciones ambientales. Además, este proceso es reversible, y tras el calentamiento a 300 ºC de las nanocintas **281**, se obtuvieron nuevamente las (3,1)-chGNRs (**180**) (Figura 83).

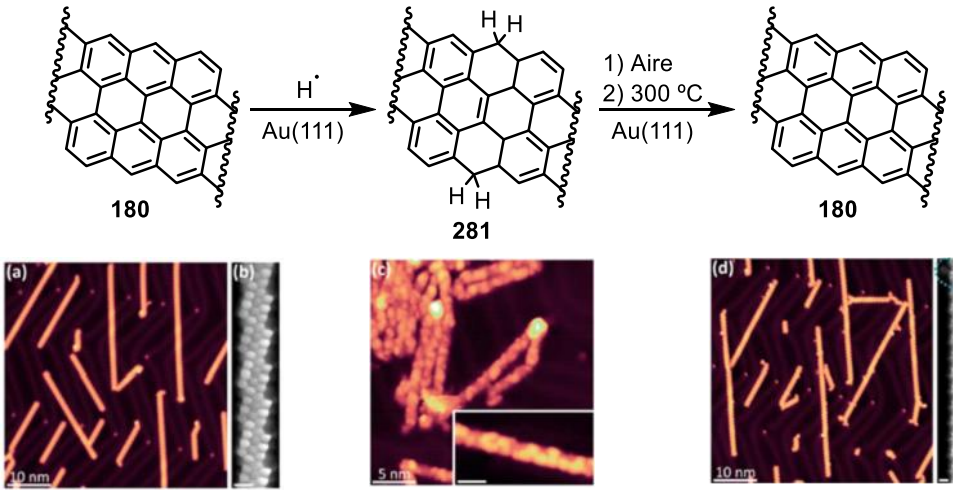
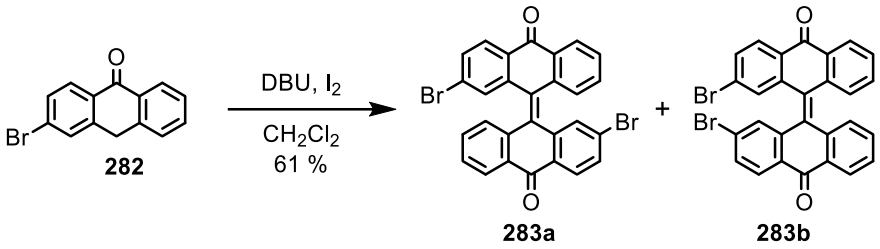



***Figura 83.*** Hidrogenación reversible de las (3,1)-chGNRs (**180**). a), c) y d) Imágenes de STM convencional. b) y e) Imágenes de STM usando una punta funcionalizada con CO.[193]

Con el fin de confirmar las estructuras de los derivados mayoritarios resultado de la oxidación de las (3,1)-chGNRs (**180**), se diseñó y preparó un monómero con grupos carbonilo en las posiciones 10,10' (posiciones centrales de la periferia *zig-zag*). Estos

[193] A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, S. Edalatmanesh, J. Castro-Esteban, Tao Wang, M. S. G. Mohammed, L. Colazzo, D. Peña, P. Jelinek, D. G. de Oteyza, *ACS Nano*, **2021**, *15*, 5610.

grupos carbonilo podrían emplearse como grupos protectores de las (3,1)-chGNRs. De este modo, se propuso la síntesis del compuesto **283** a partir de la antrona **282**, previamente sintetizada siguiendo un procedimiento experimental descrito.[195] Por lo tanto, el tratamiento de la antrona **282** con DBU y $I_2$ proporcionó la mezcla de isómeros **283a-b**, en una proporción 1:1, con un 61 % de rendimiento (Esquema 105).




***Esquema 105.*** Síntesis de las diantronas **283a-b**.

La mezcla de isómeros **283a-b** se depositó sobre la superficie de Au(111), y tras calentamiento a 430 ºC, se obtuvieron las nanocintas **284** mediante acoplamientos de Ullmann seguido de reacciones de ciclodeshidrogenación (Figura 84). Como era previsible, tras la exposición al aire de las GNRs **284** no se observó ningún defecto adicional en la estructura. Finalmente, el tratamiento de las nanocintas **284** con hidrógeno atómico, y posterior calentamiento a 330 ºC, permitió recuperar las (3,1)-chGNRs (**180**) sin defectos en la periferia, lo que confirma el papel de los grupos carbonilo como grupos protectores en las nanocintas de grafeno.

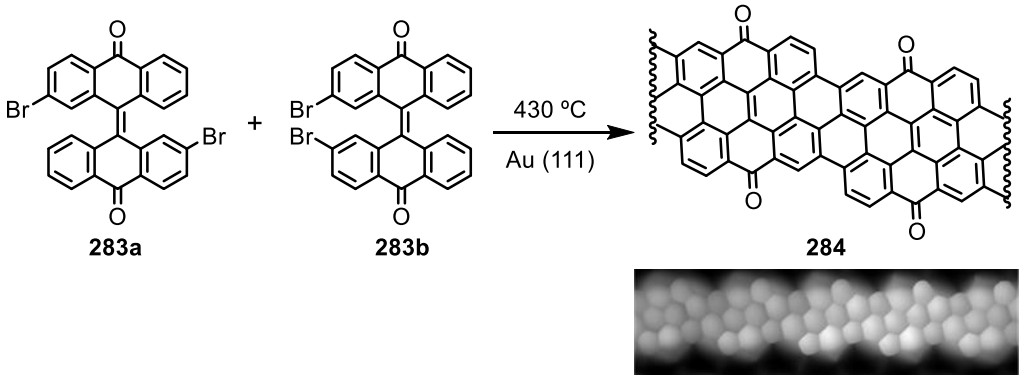



***Figura 84.*** Síntesis de la nanocinta de grafeno **284** sobre Au(111) e imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO.

En resumen, se han desarrollado dos nuevas estrategias para la protección de las nanocintas de grafeno inestables en condiciones ambientales. Una aproximación supone el tratamiento previo de las GNRs con hidrógeno atómico, mientras que la otra supone la preparación de GNRs oxidadas de forma controlada. En ambos casos las nanocintas se pueden recuperar por tratamiento sobre superficie. Estas estrategias serán posiblemente útiles para la integración de nanocintas de grafeno en dispositivos electrónicos, evitando su degradación en condiciones ambientales.

[195] T. Itoh, M. Matsuno, S. Ozaki, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7078.

### 3.2.2.1.4. Funcionalización de las nanocintas quirales de grafeno

La síntesis de nanocintas de grafeno con periferias funcionalizadas es una aproximación especialmente interesante para modular las propiedades electrónicas de las nanoestructuras formadas. Por ejemplo, nuestro grupo de investigación, en colaboración con investigadores del nanoGUNE y del CFM, diseñó y sintetizó el biantraceno **285**, el cual, tras un calentamiento secuencial a 200 y 350 ºC sobre una superficie de Au(111), proporcionó las nanocintas de grafeno CN-7-AGNRs (**286**) con grupos nitrilo en la periferia (Figura 85).[196] Teniendo en cuenta que las 7-AGNRs (**143**) presentan un *band gap* electrónico de 2.5 eV, la influencia de grupos aceptores (CN) en la periferia modificó sus propiedades electrónicas, disminuyendo su *band gap* aproximadamente 0.15 eV, debido, posiblemente, al aumento de la conjugación por la presencia de los grupos nitrilo. Además, también se observó que la funcionalización de las nanocintas con grupos CN produce un desplazamiento uniforme de las bandas de conducción y valencia hacia valores más bajos (aprox. 0.3 - 0.4 eV). Este comportamiento se ha observado anteriormente en GNRs funcionalizados con nitrógeno,[197] indicando que los grupos nitrilo actúan como grupos dopantes de tipo n.

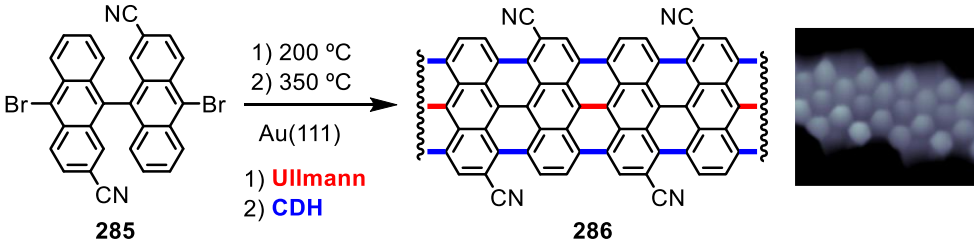
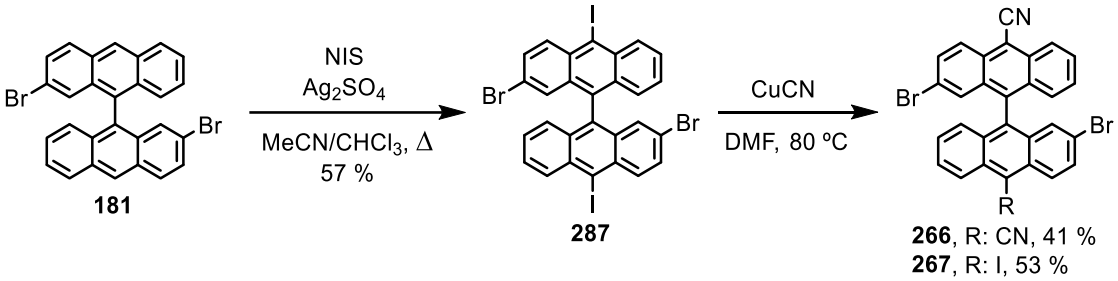



***Figura 85.*** Síntesis de la nanocinta de grafeno **286** sobre Au(111) e imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO.[195]

Teniendo en cuenta este precedente de funcionalización de las 7-AGNRs, nos planteamos la preparación y estudio de las propiedades electrónicas de las (3,1)-chGNRs funcionalizadas con grupos nitrilo en la periferia. Con esta idea en mente, se propuso la síntesis del compuesto **266** con sustituyentes CN en las posiciones 10,10' de la unidad de biantraceno. Para ello, en primer lugar, se trató el biantraceno **181** con *N*-Iodosuccinimida (NIS) y $Ag_2SO_4$, aislándose el derivado diiodado **287** con un 57 % de rendimiento. Posteriormente, la reacción del compuesto **287** con cianuro de cobre (CuCN) dio lugar a una mezcla del dicianobiantraceno **266** y el cianobiantraceno **267** con un 41 y 53 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 106).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[196] E. Carbonell-Sanromà, J. Hieulle, M. Vilas-Varela, P. Brandimarte, M. Iraola, A. Barragán, J. Li, M. Abadia, M. Corso, D. Sánchez-Portal, D. Peña, J. I. Pascual, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 7355.
[197] a) J. Cai, C. A. Pignedoli, L. Talirz, P. Ruffieux, H. Söde, L. Liang, V. Meunier, R. Berger, R. Li, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature Nanotech.*, **2014**, *9*, 896. b) Y. Zhang, Y. Zhang, G. Li, J. Lu, X. Lin, S. Du, R. Berger, X. Feng, K. Müllen, H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **2014**, *105*, 023101.




***Esquema 106.*** Síntesis de los compuestos **266** y **267**.

Tras aislar y caracterizar ambos compuestos, se enviaron a los laboratorios de nuestros colaboradores en el nanoGUNE y el CFM para su estudio sobre superficie. El monómero **266** fue depositado sobre una superficie de Au(111) mediante sublimación, y tras un calentamiento secuencial a 200 y 275 ºC, se obtuvieron las CN-(3,1)-chGNRs (**288**) sustituidas con grupos CN (Figura 86).

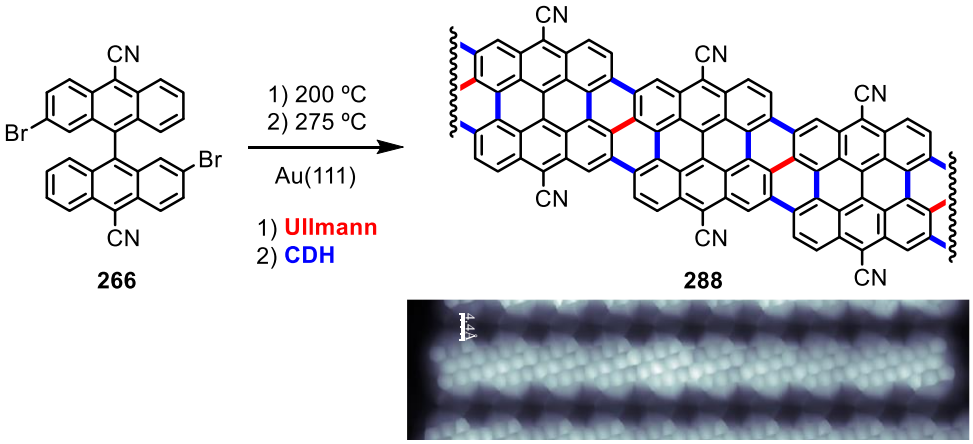


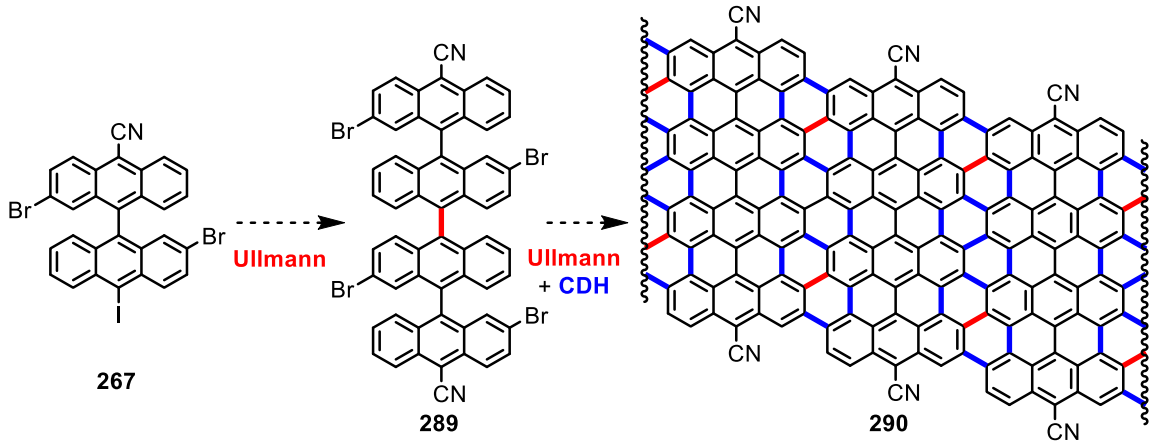

***Figura 86.*** Síntesis de la nanocinta **288** sustituida con grupos CN sobre Au(111) e imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO.

El análisis de STM de las CN-(3,1)-chGNRs (**288**), usando una punta funcionalizada con CO, mostró que la mayoría de los grupos nitrilo se mantienen en la periferia de las nanoestructuras tras el calentamiento a 275 ºC. Posteriormente, se estudiaron las propiedades electrónicas mediante espectroscopía de efecto túnel (STS), determinándose un *band gap* de 1.05 eV para las CN-(3,1)-chGNRs (**288**), un valor significativamente mayor al *gap* de las (3,1)-chGNRs originales (0.67 eV). Además, también se observó un desplazamiento de las bandas de conducción y valencia hacía valores más bajos en energía (CB = 0.30 eV y VB = −0.75 eV) en comparación con las (3,1)-chGNRs (**180**, CB = 0.45 eV y VB = −0.22 eV), sugiriendo que los grupos nitrilo se comportan como grupos dopantes de tipo n.

La funcionalización de las nanocintas de grafeno con grupos nitrilo en la periferia permite la coordinación de metales a estas nanoestructuras. De esta manera, se podrían modular aún más sus propiedades electrónicas y obtener materiales híbridos. Con este objetivo, se co-depositó sobre la superficie una mezcla del monómero **266** con $FeBr_2$ y tras obtener las

nanocintas de grafeno se observó la coordinación de átomos de Fe a ambos lados de las GNRs, con una reducción muy importante en el valor del *band gap* (0.45 eV). Además, en comparación con las nanocintas CN-(3,1)-chGNRs (**288**), se observó un claro desplazamiento de la banda de conducción hacía un valor más bajo en energía, mientras que la banda de valencia se desplazó ligeramente a un valor más alto.

Adicionalmente, se están realizando estudios sobre superficie con el precursor **267** con el objetivo de obtener GNRs funcionalizados con CN con una mayor anchura, a través de un crecimiento jerárquico. Este crecimiento jerárquico se basa en la posibilidad de dimerizar el monómero **267**, aprovechando las distintas energías de disociación de los enlaces C-Br y C-I.[188] De esta manera, la ruptura del enlace C-I necesitaría una menor temperatura sobre superficie, por lo que sería posible dimerizar los monómeros mediante acoplamientos de Ullmann, para posteriormente realizar un calentamiento a mayor temperatura que promoviese la disociación de los enlaces C-Br y la consiguiente polimerización. Finalmente, un aumento de la temperatura induciría las reacciones de ciclodeshidrogenación para obtener las nanocintas de grafeno **290** (Esquema 107).




***Esquema 107.*** Propuesta de síntesis de la nanocinta de grafeno **290**.

En resumen, la introducción de grupos nitrilo en la periferia de las nanocintas de grafeno supone una posibilidad adicional para el control de las propiedades electrónicas de estas nanoestructuras, permitiendo además sintetizar materiales híbridos mediante la coordinación de las nanocintas con átomos de Fe.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[188] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, 215.

### 3.2.2.2. Nanocintas magnéticas de grafeno

El trianguleno (**291**) es el HPA más pequeño conocido que presenta una estructura de capa abierta con dos electrones desapareados y estado fundamental triplete (Figura 87). Debido a la presencia de estos dos radicales π en su estructura, este compuesto es extremadamente reactivo en condiciones ambientales, por lo que ha sido necesaria su preparación mediante química sobre superficie en condiciones de UHV.[198] Teniendo en cuenta que el grafeno y sus derivados son materiales diamagnéticos con estructuras de capa cerrada, la generación de estructuras que contengan electrones desapareados tipo trianguleno aportarían propiedades magnéticas a las moléculas grafénicas. De hecho, en los últimos años se han sintetizado y caracterizado sobre superficie otros derivados de esta molécula, como el [4]trianguleno (**292**),[199] el [5]trianguleno (**293**)[200], el [7]trianguleno (**294**)[201] y el anillo del [7]trianguleno **295**,[202] formado por 3 triangulenos fusionados (Figura 87). Nuestro grupo también ha contribuido en este campo y, en colaboración con nanoGUNE y CFM, ha descrito recientemente la síntesis del hexámero cíclico del trianguleno **296**, una estructura con forma de estrella que presenta 12 electrones desapareados (Figura 87).[203]

[198] N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross, *Nature Nanotechnol.*, **2017**, *12*, 308.
[199] 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.
[200] J. Su, M. Telychko, P. Hu, G. Macam, P. Mutombo, H. Zhang, Y. Bao, F. Cheng, Z.-Q. Huang, Z. Qiu, S. J. R. Tan, H. Lin, P. Jelínek, F.-C. Chuang, J. Wu, J. Lu, *Sci. Adv.*, **2019**, *5*, eaav7717.
[201] S. Mishra, K. Xu, K. Eimre, H. Komber, J. Ma, C. A. Pignedoli, R. Fasel, X. Feng, P. Ruffieux, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 1624.
[202] J. Su, W. Fan, P. Mutombo, X. Peng, S. Song, M. Ondráček, P. Golub, J. Brabec, L. Veis, M. Telychko, P. Jelínek, J. Wu, J. Lu, *Nano Lett.*, **2021**, *21*, 861.
[203] J. Hieulle, S. Castro, N. Friedrich, A. Vegliante, F. Romero Lara, S. Sanz, D. Rey, M. Corso, T. Frederiksen, J. I. Pascual, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 25224.

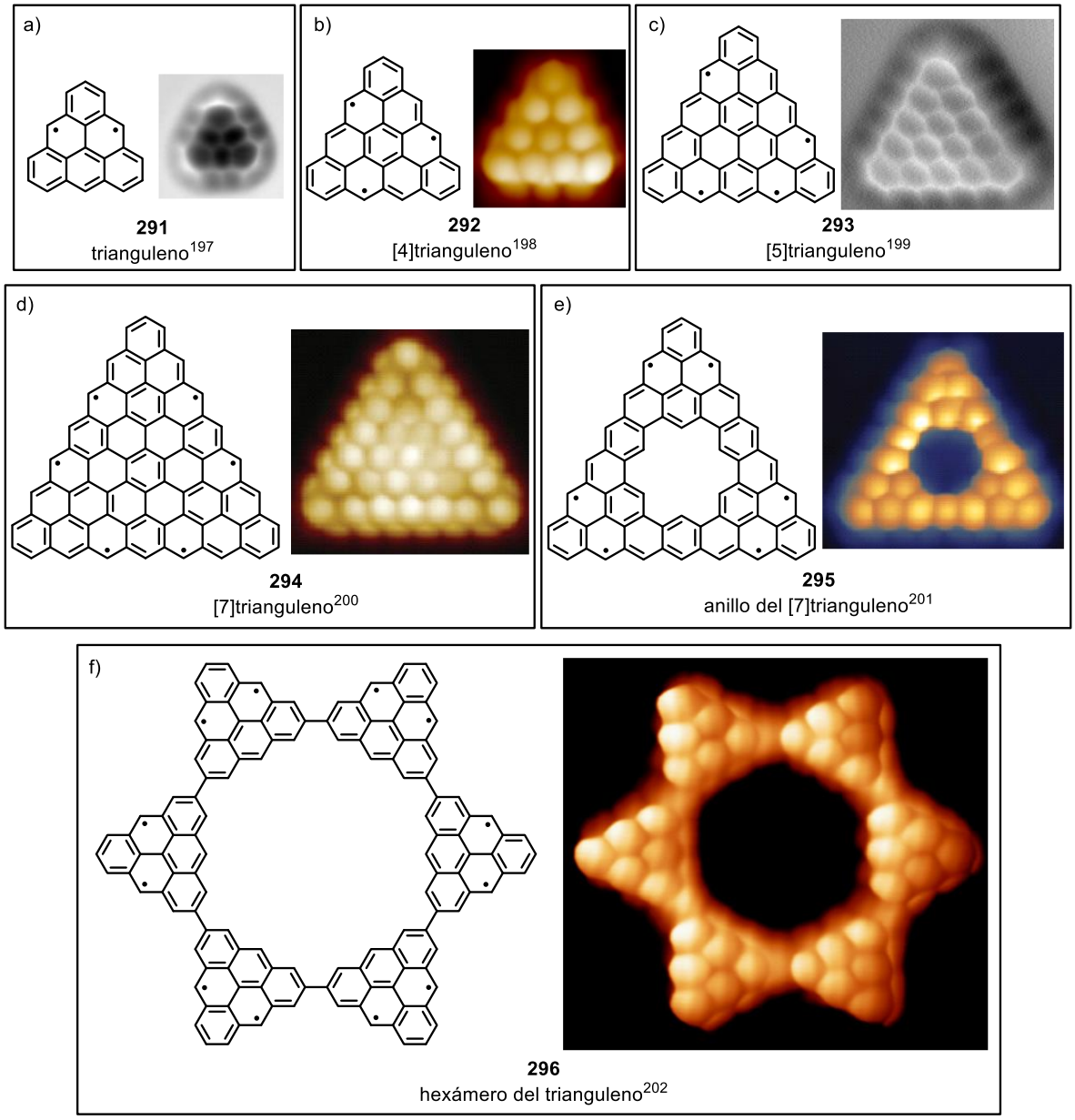
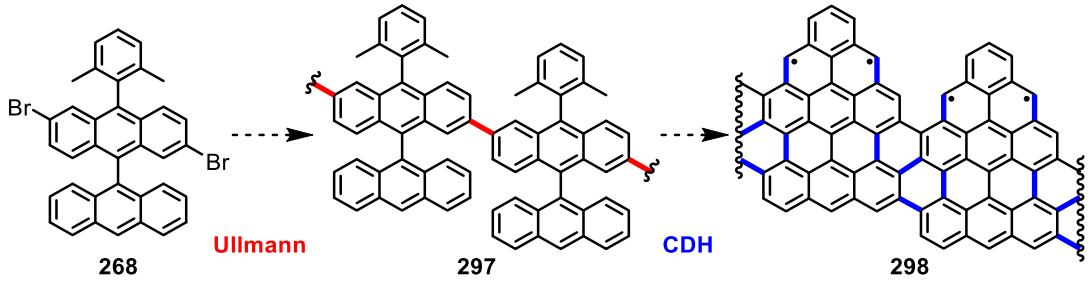



***Figura 87.*** a) Estructura del trianguleno (**291**) e imagen de AFM sobre NaCL/Cu(111). b) Estructura del [4]trianguleno (**292**) e imagen de STM sobre Au(111). c) Estructura del [5]trianguleno (**293**) e imagen de AFM sobre Au(111). d) Estructura del [7]trianguleno (**294**) e imagen de STM sobre Cu(111). e) Estructura del anillo del [7]trianguleno **295** e imagen de STM sobre Au(111). f) Estructura del hexámero del trianguleno **296** e imagen de STM sobre Au(111). Para todas las imágenes de STM y AFM se empleó una punta funcionalizada con CO.[197-202]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

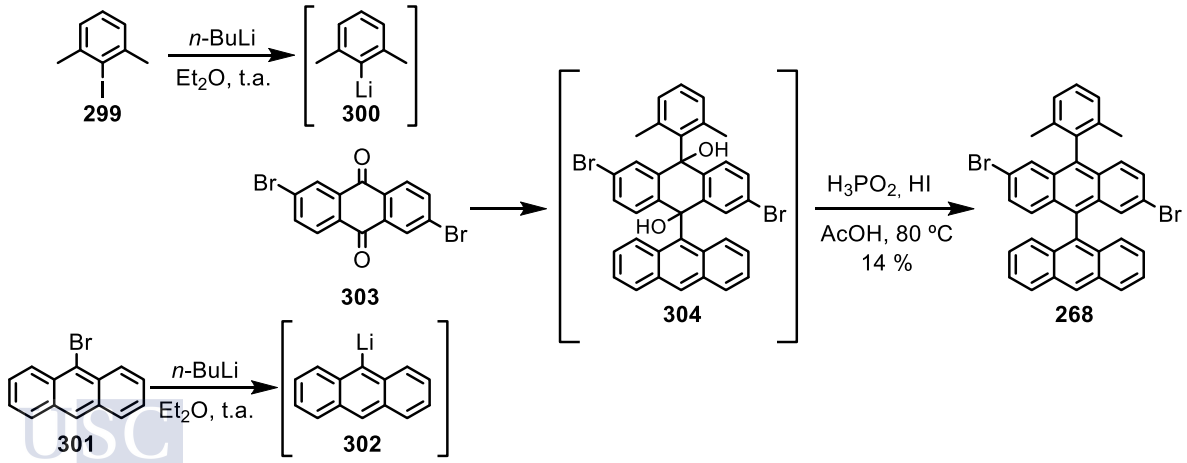
### 3.2.2.2.1. Nanocintas de grafeno con periferias de tipo trianguleno

Teniendo en cuenta los precedentes comentados anteriormente, se propuso la obtención de nanocintas de grafeno con periferias de tipo trianguleno. De esta manera, se podrían obtener GNRs con electrones desapareados en la periferia para posteriormente estudiar sus propiedades magnéticas. Concretamente, se diseñó el precursor **268**, el cual, mediante reacciones de Ullmann seguidas por ciclodeshidrogenaciones, podría dar lugar a la nanocintas de grafeno **298** (Esquema 108).




***Esquema 108.*** Ruta propuesta para la obtención de las nanocintas **298**.

Para la síntesis del precursor **268** se diseñó una ruta sintética a partir de la antraquinona **303**, la cual se sintetizó siguiendo un procedimiento descrito previamente.[204] A continuación, el tratamiento de los compuestos **299** y **301** con *n*-BuLi a temperatura ambiente, en el mismo matraz de reacción, generó los organolíticos **300** y **302**, respectivamente. Posteriormente, la adición simultánea de ambos organolíticos sobre la antraquinona **303** dio lugar, entre otros derivados, al intermedio **304**, el cual, mediante tratamiento con $H_3PO_2$ y HI, proporcionó el compuesto **268** con un 14 % de rendimiento (Esquema 109). Cabe destacar que la purificación del monómero **360** se vio dificultada por la presencia de compuestos con factores de retención similares en las condiciones de cromatografía empleadas, como son los productos de adición de dos organolíticos iguales.




***Esquema 109.*** Síntesis del compuesto **268**.

[204] Y. Z. Lin, C. H. Huang, Y. J. Chang, C. W. Yeh, T. M. Chin, K. M. Chi, P. T. Chou, M. Watanabe, T. J. Chow, *Tetrahedron*, **2014**, *70*, 262.

Tras aislar y caracterizar el precursor **268**, se envió al laboratorio de nuestros colaboradores en el nanoGUNE para su estudio sobre superficie. El monómero **268** se depositó sobre una superficie de Au(111) calentada a 330 ºC, detectándose la pérdida de los átomos de bromo. Además, también se observaron las esperadas reacciones de ciclodeshidrogenación, lo que supuso la formación mayoritaria del trianguleno extendido **305** (Figura 88).[205] Curiosamente, en este proceso se formaron escasas nanoestructuras resultado del acoplamiento de Ullmann, posiblemente debido a la pasivación con hidrógeno de los radicales formados en las posiciones halogenadas. Análogamente, con la idea de obtener nanocintas de grafeno con doble periferia de tipo trianguleno, el Dr. Manuel Vilas-Varela sintetizó el precursor **306**, el cual tras ser depositado sobre una superficie de Au(111), calentada a 330 ºC, formó mayoritariamente los monómeros **307**, con dos unidades de trianguleno en su estructura (Figura 89).

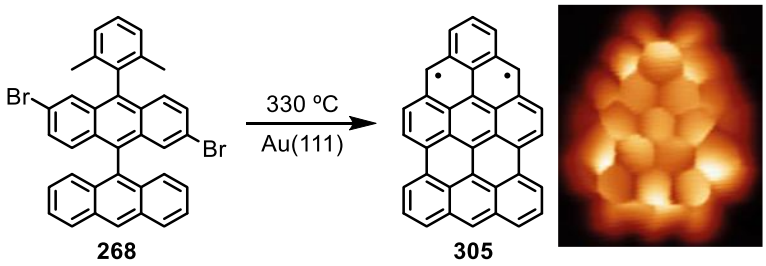



***Figura 88.*** Generación, sobre superficie de Au(111), del trianguleno extendido **305** e imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO.[204]

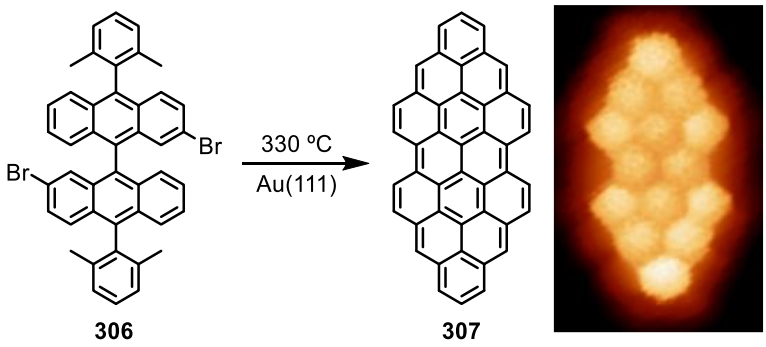



***Figura 89.*** Generación, sobre superficie de Au(111), del compuesto **307** e imagen de STM con punta de CO.[204]

Según el teorema de Lieb,[206] el número cuántico de spin (*S*) está asociado a la distribución de los carbonos alternos en la estructura grafénica, es decir, depende del desequilibrio entre dos subredes involucradas ($N_A$ y $N_B$) y se puede calcular mediante la fórmula $S = |N_A - N_B|/2$. Por ejemplo, en el caso del trianguleno extendido **305**, el cual contiene 19 átomos de carbono en una subred (azul) y 17 átomos de carbono en la otra subred (rojo),

[205] J. Li, S. Sanz, J. Castro-Esteban, M. Vilas-Varela, N. Friedrich, T. Frederiksen, D. Peña, J. I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *124*, 177201.
[206] a) E. H. Lieb, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, *62*, 1201. b) M. Sharifian, S. S. Hoseini, E. Faizabadi, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2019**, *477*, 427.

el número cuántico de spin tendría un valor de $S$ = 1, presentando un estado fundamental triplete (Figura 90). Esto se comprobó mediante experimentos sobre superficie, como se comentará más adelante. En cambio, el compuesto **307** contiene 22 átomos de carbono en una subred y 22 átomo de carbono en la otra, y por tanto, tendría un valor de $S$ = 0, presentando un estado fundamental singlete (Figura 90). Esta característica también se comprobó sobre superficie, en donde se caracterizó el compuesto **307** con su forma resonante *closed shell*.[204]

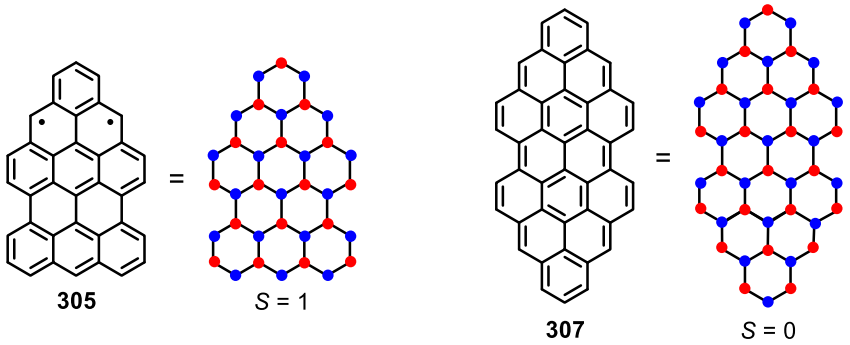



***Figura 90.*** Representación del teorema de Lieb para los compuestos **305** y **307**.

La presencia de radicales π en moléculas depositadas sobre superficie se puede confirmar mediante experimentos de espectroscopía de efecto túnel (STS) y concretamente mediante la detección de la resonancia tipo Kondo. Esta resonancia es un fenómeno que resulta de la interacción entre un spin localizado y los electrones de conducción de la punta del STM.[207] Este efecto se observa en espectros de conductancia diferencial, en los cuales se obtienen picos pronunciados y estrechos en el nivel de Fermi en presencia de electrones desapareados.[208] Por ejemplo, en la figura 91a se muestra el espectro de conductancia diferencial del trianguleno extendido **305**, en el cual se observa la resonancia tipo Kondo en esa parte de la molécula (cruz azul), confirmando la presencia de un electrón desapareado. Además, la resonancia de tipo Kondo depende tanto de la temperatura como del campo magnético aplicado.[206c] Para confirmar este comportamiento, se determinaron espectros de la conductancia diferencial en función de la temperatura (Figura 91b) y otros de la conductancia diferencial en función del campo magnético (Figura 91c). De esta manera, se observó cómo el pico de la resonancia Kondo se ensanchó con el aumento de la temperatura y cómo se dividió al aplicar diferentes campos magnéticos. Estos resultaron permitieron confirmar que el compuesto **305** presenta propiedades magnéticas debido a la presencia de electrones desapareados en su estructura.[204]

---

[204] J. Li, S. Sanz, J. Castro-Esteban, M. Vilas-Varela, N. Friedrich, T. Frederiksen, D. Peña, J. I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *124*, 177201.

[207] a) W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature*, **2002**, *417*, 725. b) M. Ternes, A. J. Heinrich, W. D. Schneider, *J. Phys. Condens. Matter*, **2009**, *21*, 053001. c) Y. Zhang, S. Kahle, T. Herden, C. Stroh, M. Mayor, U. Schlickum, M. Terner, P. Wahl, K. Kern, *Nature Commun.*, **2013**, *4*, 2110.

[208] a) A. F. Otte, M. Ternes, K. Von Bergmann, S. Loth, H. Brune, C. P. Lutz, C. F. Hirjibehedin, A. J. Heinrich, *Nature Phys.*, **2008**, *4*, 847. b) M. Ternes, *New J. Phys.*, **2015**, *17*, 063016. c) D. P. Daroca, P. Roura-Bas, A. A. Aligia, *Phys. Rev. B*, **2018**, *98*, 245406.

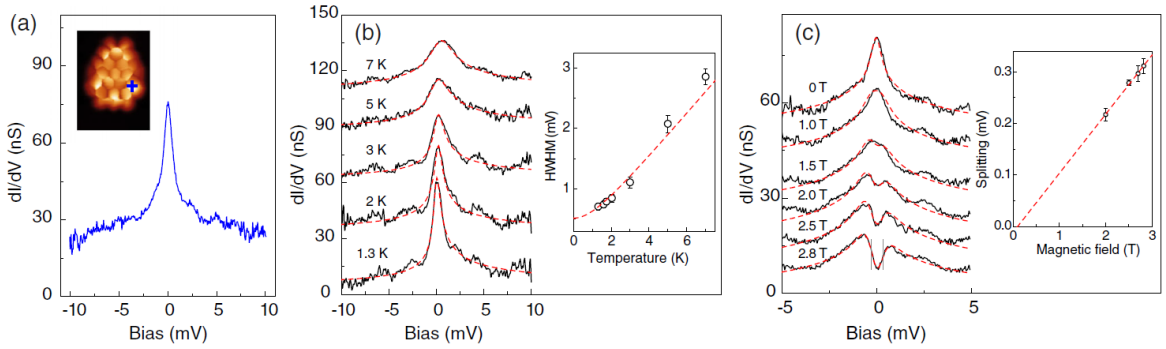
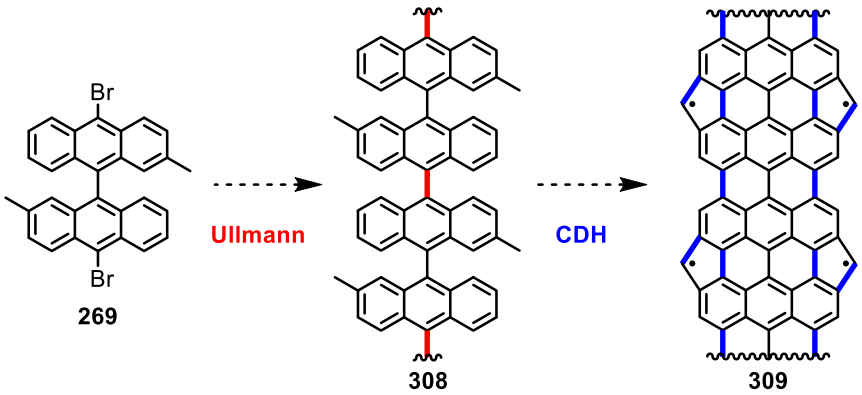



***Figura 91.*** Resonancia tipo Kondo observada en el trianguleno extendido **305**.[204]

### 3.2.2.2.2. Nanocintas de grafeno con periferias de tipo ciclopentadieno

Teniendo en cuenta las dificultades encontradas en los intentos de obtención de las nanocintas quirales de grafeno funcionalizadas con periferias de tipo trianguleno, nos propusimos la síntesis de nanocintas de grafeno 7-*armchair* con radicales en la periferia, y así estudiar las propiedades magnéticas de estas nanoestructuras. Por lo tanto, nuestro grupo, en colaboración con investigadores del centro de investigación NANOSAM (Jagiellonian University) en Cracovia, se planteó el diseño y síntesis de las GNRs **309** a partir del precursor **269** (Esquema 110). La presencia de metilos en las zonas *bahía* de las 7-AGNRs podría dar lugar a anillos de cinco miembros en la periferia durante el proceso de ciclodeshidrogenación, lo que estaría asociado a la presencia de electrones desapareados en estas posiciones.

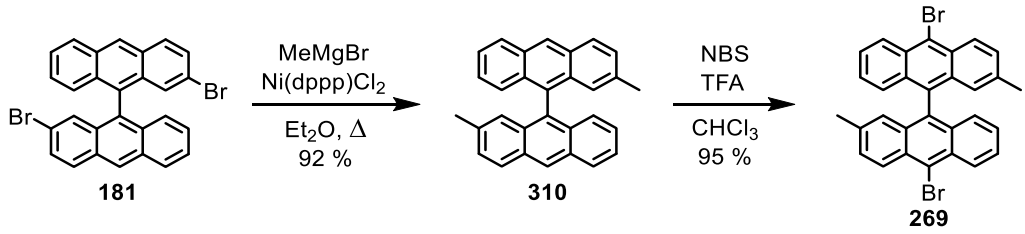



***Esquema 110.*** Ruta propuesta para la obtención de la nanocinta de grafeno **309**.

Para la síntesis del biantraceno **269** se propuso una ruta sintética a partir del 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**). En primer lugar, mediante un doble acoplamiento de Kumada catalizado por níquel entre el biantraceno **181** y MeMgBr, se obtuvo el 2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (**310**) con un 92 % de rendimiento. Este compuesto se identificó fácilmente mediante el espectro de $^{1}$H RMN debido a la aparición de un singlete (2.17 ppm) que se corresponde con los hidrógenos de los metilos. Posteriormente, la bromación en las

[204] J. Li, S. Sanz, J. Castro-Esteban, M. Vilas-Varela, N. Friedrich, T. Frederiksen, D. Peña, J. I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *124*, 177201.

posiciones 10,10' del biantraceno **310** por tratamiento con NBS y ácido trifluoroacético (TFA) dio lugar al compuesto **269**, que se aisló como un sólido amarillo, con un 95 % de rendimiento (Esquema 111).




***Esquema 111.*** Síntesis del compuesto **269**.

Tras su síntesis y purificación, el compuesto **269** se envió a los laboratorios de nuestros colaboradores en Cracovia para su estudio sobre superficie, con la intención de obtener nanocintas magnéticas de grafeno. Los resultados iniciales sobre superficie sugieren que se obtienen las correspondientes GNRs, pero de forma significativamente desordenada y con numerosos defectos.

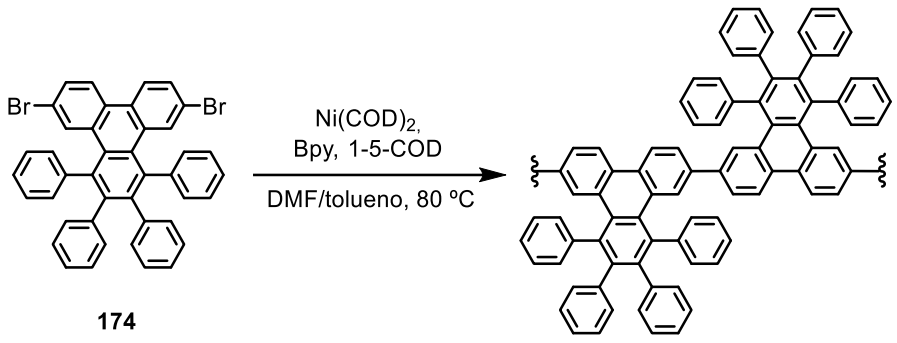
### 3.2.2.3. Síntesis de nanocintas de grafeno en disolución

Como se comentó en el apartado 1.3.2.1., Sinitskii y colaboradores sintetizaron las GNRs tipo *chevron* **176** a partir del compuesto **174** mediante acoplamientos de Yamamoto y posterior policiclodeshidrogenación promovida por $FeCl_3$.[156] El uso de esta aproximación *bottom-up* para la síntesis de nanocintas de grafeno permite controlar su anchura y periferia, pero conduce a mezclas de polímeros de distintas longitudes, inseparables por columna cromatográfica debido a su baja solubilidad en disolventes orgánicos convencionales.

Teniendo en cuenta que las propiedades electrónicas de las nanocintas de grafeno dependen de su estructura, nos planteamos la obtención de las nanocintas **176** de distinta longitud. Como estas nanoestructuras son extremadamente insolubles, no sería posible su separación en disolución, por lo que nos propusimos la separación de los correspondientes polímeros precursores **175** de distintas longitudes, obtenidos mediante acoplamientos de Yamamoto del derivado de trifenileno **174** (Esquema 112). Por lo tanto, se llevó a cabo la polimerización del compuesto **174** mediante tratamiento con $Ni(COD)_2$, Bpy y 1,5-COD, y tras 48 h de reacción, se observó la formación de un precipitado. Este residuo se purificó por filtración y tras sucesivos lavados con MeOH, HCl (20 % en MeOH), $H_2O$, NaOH (0.50 M en MeOH), $H_2O$, MeOH y hexano, se obtuvo un sólido de color amarillo, el cual se analizó por espectrometría de masas (MALDI-TOF). En la figura 92, se muestran los espectros obtenidos de la mezcla de polímeros, detectando polímeros formados hasta por 37 unidades.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[156] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 3189.




**174** **175**

***Esquema 112.*** Síntesis en disolución de los polímeros **175**.

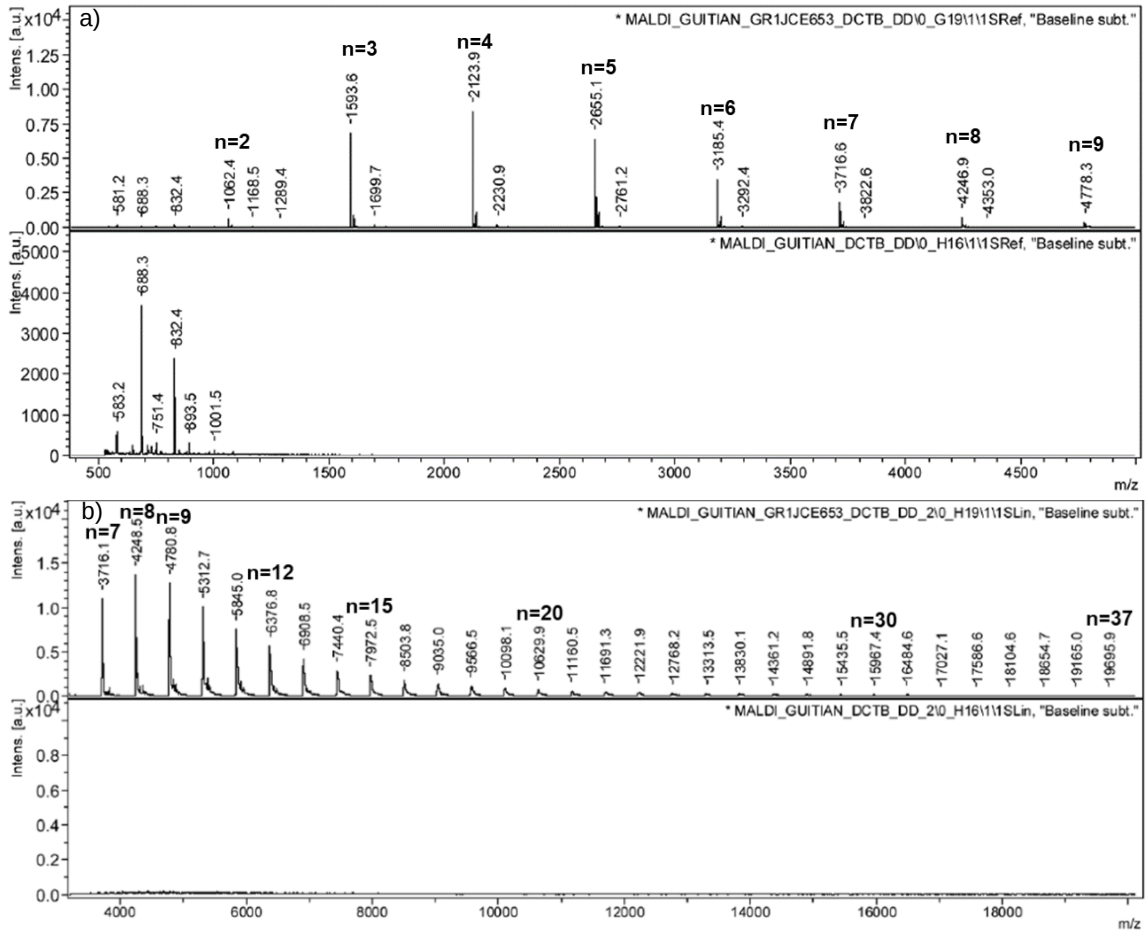



***Figura 92.*** Espectros de MALDI de la mezcla de los polímeros **175**. a) Modo reflector. b) Modo lineal.

Para la separación de la mezcla de polímeros, se usó la técnica GPC con columnas de exclusión por tamaño, empleando $CHCl_3$ como fase móvil. Se separaron únicamente los polímeros más pequeños, desde 2 hasta 6 unidades (Figura 93, espectros de MALDI en Anexos). Actualmente, se está optimizando la síntesis de los polímeros **175** con la idea de

obtener compuestos con un menor número de unidades, para así, poder separarlos eficientemente mediante GPC y realizar la posterior policiclodeshidrogenación.

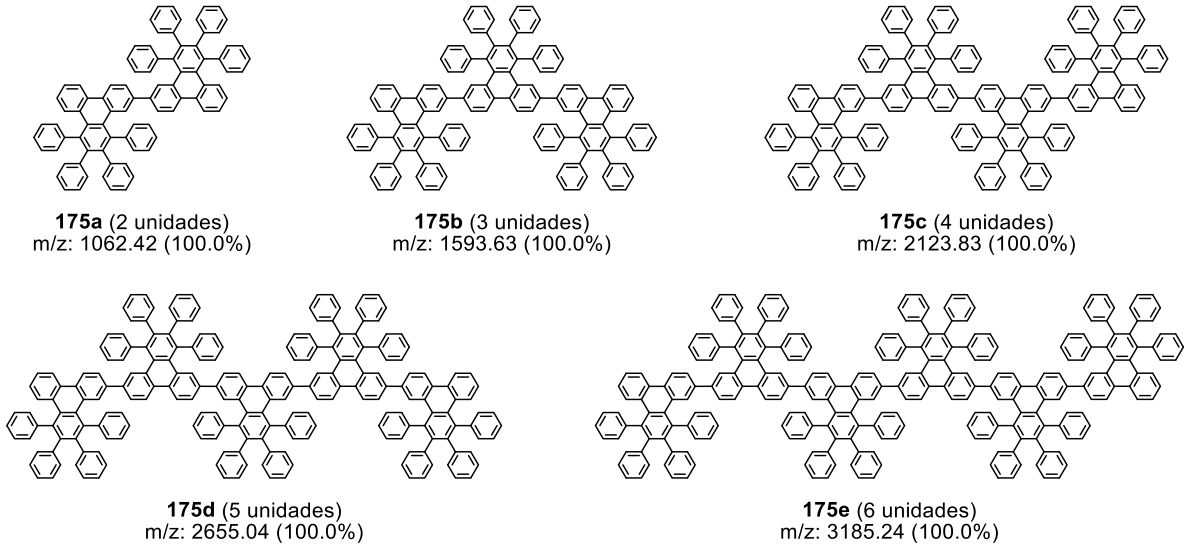
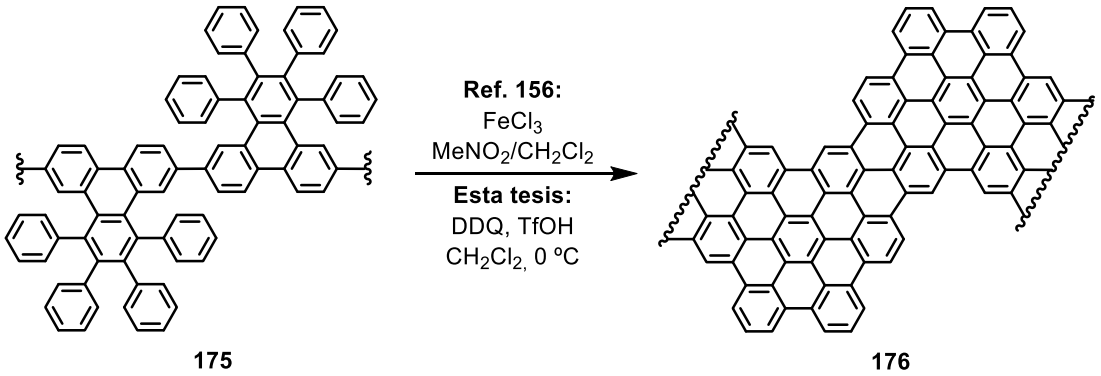



***Figura 93.*** Polímeros separados mediante la técnica GPC.

En relación con esta línea de trabajo, se estableció una colaboración con el grupo de la Prof. Casero de la UAM (Universidad Autónoma de Madrid), para estudiar el uso de las nanocintas **176** para modificar electrodos de sensores electroquímicos.[209] Para la síntesis de estas nanoestructuras se modificó el procedimiento original de Sinitskii y colaboradores,[156] sustituyéndose el $FeCl_3$ empleado en la etapa de ciclodeshidrogenación, por el tratamiento de los polímeros **175** con DDQ y TfOH. De esta manera, se obtuvieron las GNRs tipo *chevron* **176** como un sólido de color negro (Esquema 113).




***Esquema 113.*** Síntesis en disolución de las GNRs **176**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

[209] R. Sainz, M. del Pozo, M. Vilas-Varela, J. Castro-Esteban, M. Pérez Corral, L. Vázquez, E. Blanco, D. Peña, J. A. Martín-Gago, G. J. Ellis, M. D. Petit-Domínguez, C. Quintana, E. Casero, *Sci. Rep.*, **2020**, *10*, 14614.

[156] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 3189.

La obtención de estas nanocintas se confirmó mediante espectroscopía Raman, que coincidió con el descrito por Sinitskii y colaboradores,[156] observándose las líneas más intensas a 1300 y 1600 $cm^{-1}$, denominadas bandas D y G, respectivamente. Tras confirmarse la obtención de las nanocintas, se enviaron al laboratorio de la Prof. Casero para su estudio en la modificación de sensores electroquímicos, observándose que el recubrimiento de electrodos con las GNRs **176** mejora la determinación de epinefrina.[208]

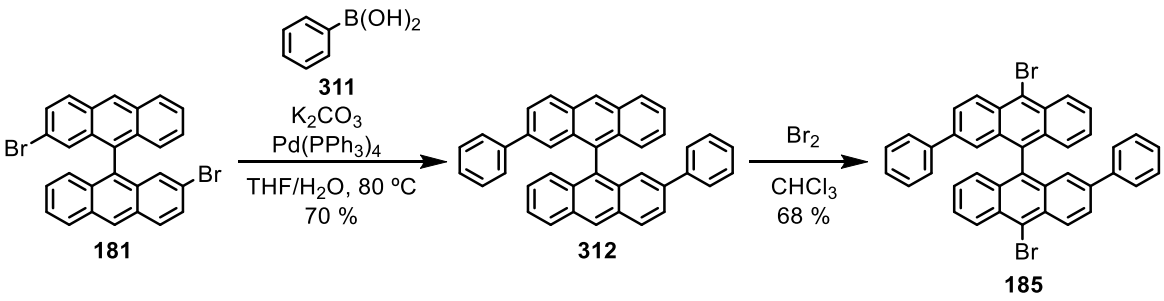
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

[156] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 3189.
[208] R. Sainz, M. del Pozo, M. Vilas-Varela, J. Castro-Esteban, M. Pérez Corral, L. Vázquez, E. Blanco, D. Peña, J. A. Martín-Gago, G. J. Ellis, M. D. Petit-Domínguez, C. Quintana, E. Casero, *Sci. Rep.*, **2020**, *10*, 14614.

## 3.2.3. Grafenos nanoporosos

La introducción de defectos en el grafeno, en forma de poros distribuidos regularmente sobre su estructura, convierte a los grafenos nanoporosos en materiales semiconductores y permeables selectivos. Estos materiales 2D son muy interesantes debido a sus posibles aplicaciones en ciencia de materiales, para la fabricación de dispositivos electrónicos o en el desarrollo de filtros moleculares para la separación de gases o la potabilización de agua.

Como se comentó en el apartado 1.3.3., nuestro grupo de investigación, en una colaboración con investigadores del ICN2, introdujo la primera aproximación *bottom-up* para la síntesis de un grafeno nanoporoso combinando química en disolución y síntesis sobre superficie.[170] En esta aproximación, el Dr. Manuel Vilas sintetizó el precursor **185** siguiendo la ruta descrita en el esquema 114. Concretamente, el doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre el biantraceno **181** y el ácido borónico **311** dio lugar al compuesto **312**. A continuación, el tratamiento de **312** con $Br_2$ proporcionó el monómero **185** con un 68 % de rendimiento. Finalmente, nuestros colaboradores en el ICN2 depositaron el monómero **185** sobre una superficie de Au(111) y tras calentamientos secuenciales a 200, 400 y 450 ºC para inducir los acoplamientos de Ullmann, ciclodeshidrogenaciones y acoplamientos deshidrogenativos, respectivamente, obtuvieron el grafeno nanoporoso **188** (Figura 94).[170]




***Esquema 114.*** Síntesis del compuesto **185**, precursor del NPG **188**.

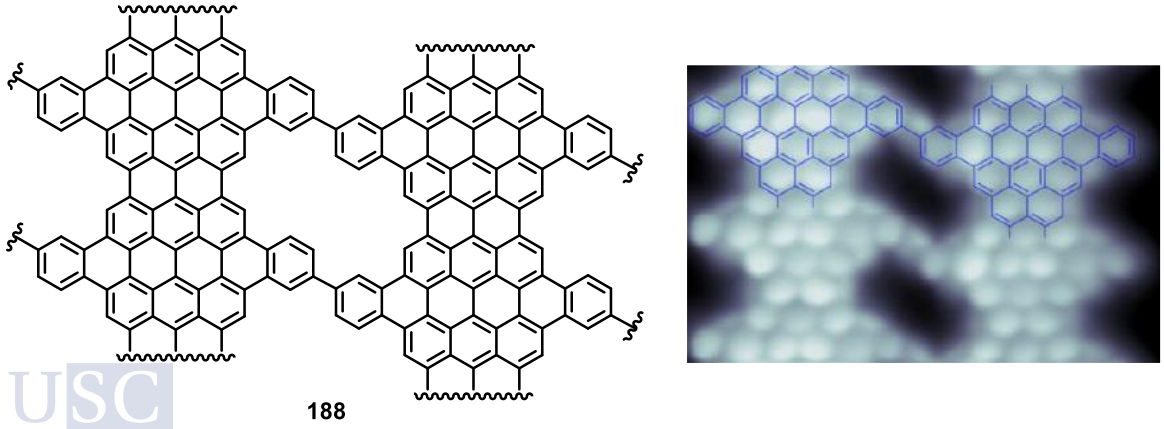



***Figura 94.*** NPG **188** sintetizado sobre superficie de Au(111) e imagen de STM con punta de CO.[170]

[170] 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.

Teniendo en cuenta este antecedente, en esta tesis doctoral se han diseñado y sintetizado diferentes precursores potenciales de grafenos nanoporosos, con la idea de controlar la orientación (**313**, **316** y **317**) y el tamaño de poro (**314** y **315**) (Figura 95). Además, también se diseñaron y sintetizaron monómeros funcionalizados (**318**, **319** y **320**), con el fin de introducir diferentes sustituyentes en los poros de los NPGs, lo que podría favorecer las aplicaciones como sensores o incluso el anclaje de biomoléculas.

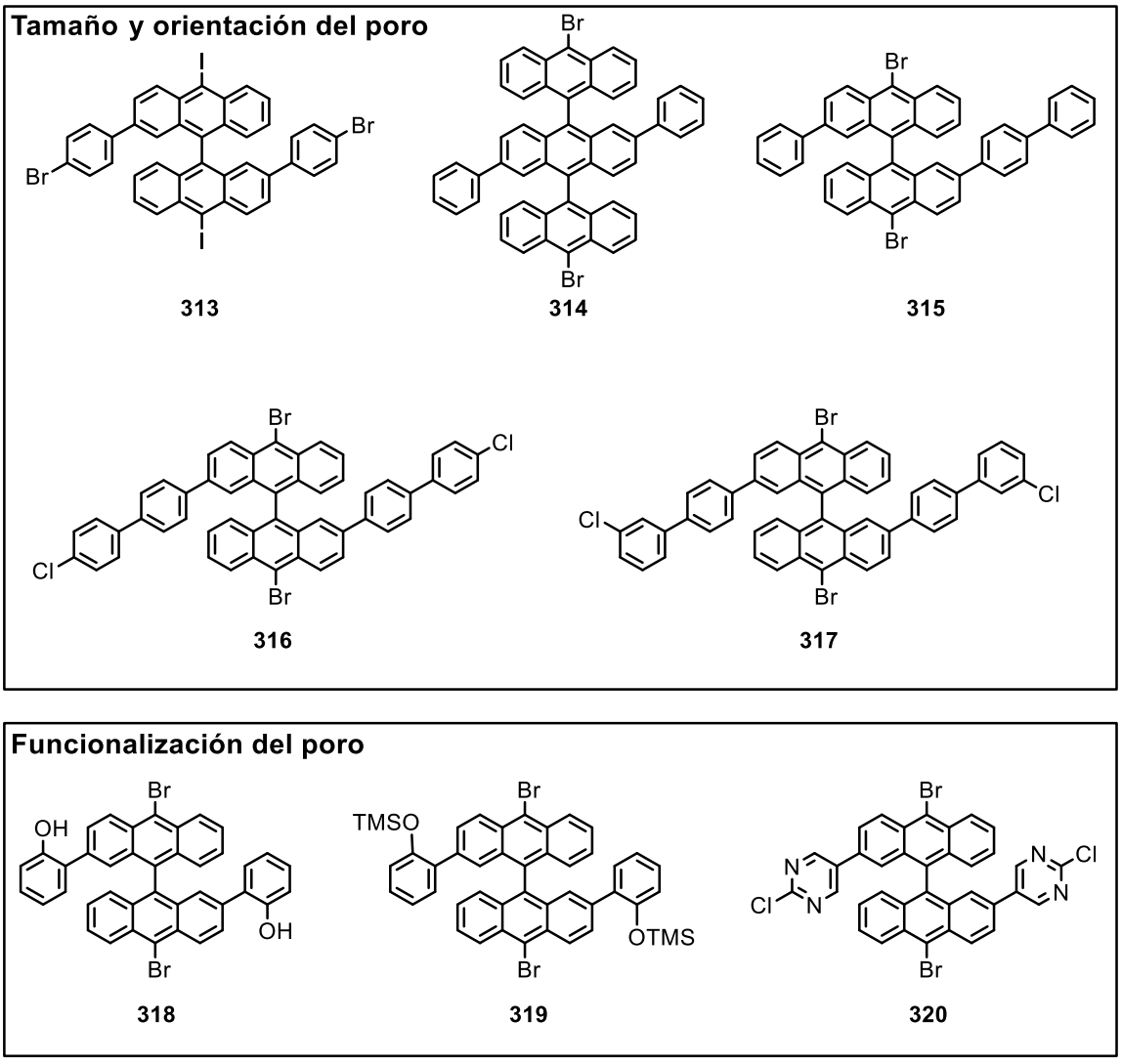


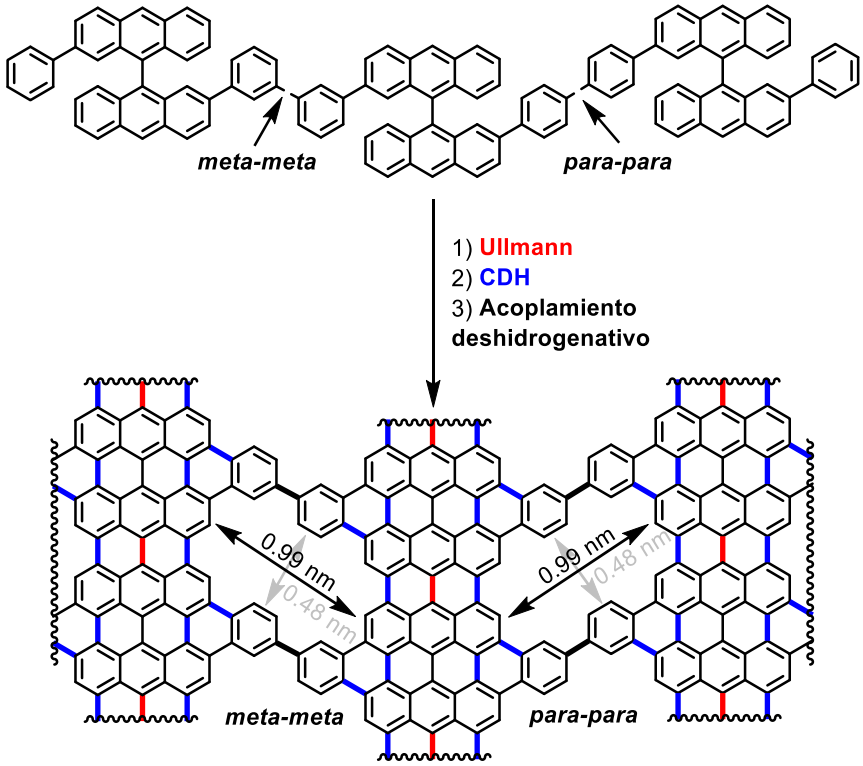

***Figura 95.*** Precursores de grafenos nanoporosos sintetizados en este apartado.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 3.2.3.1. Modificación del tipo de poro

#### 3.2.3.1.1. Poro de primera generación

El grafeno nanoporoso **188** presenta el mismo tamaño de poro distribuido regularmente por toda la superficie 2D, con un tamaño de 0.99 nm de largo y 0.48 nm de ancho. Sin embargo, las orientaciones de los poros son diferentes debido a la fusión lateral de las nanocintas de grafeno. Esta fusión tiene lugar mediante acoplamientos deshidrogenativos de los anillos bencénicos laterales de las nanocintas, y se pueden dar entre las posiciones *meta-meta* o *para-para* según se indica en el esquema 115.[210]

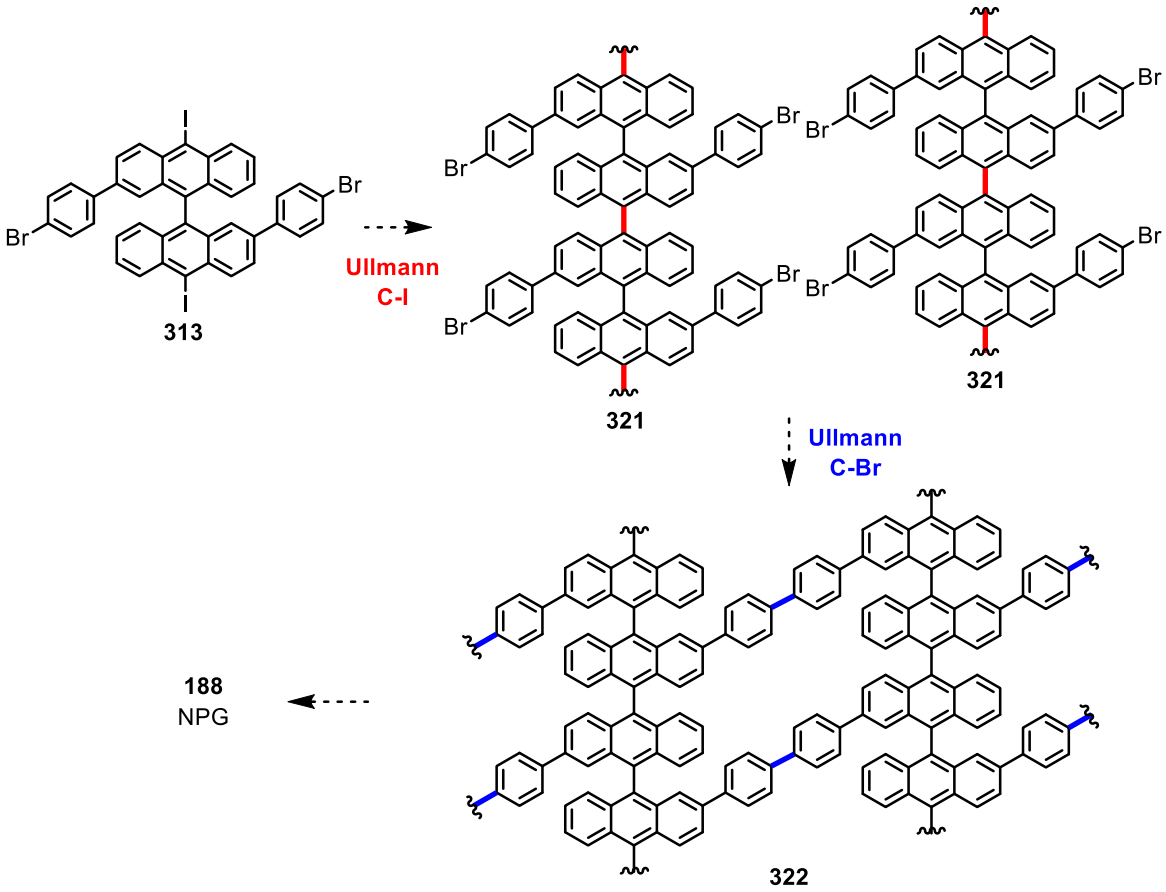



***Esquema 115.*** Orientaciones de poro en el NPG **188**, en función de los acoplamientos deshidrogenativos entre las GNRs.

Con la idea de controlar la orientación de los poros del NPG **188**, se propuso la síntesis del compuesto **313**. Con este precursor de NPG se podría inducir un crecimiento jerárquico sobre la superficie, teniendo en cuenta las distintas energías de ruptura homolítica de los enlaces C-Br y C-I.[188] Concretamente, se calentaría la muestra para formar los polímeros **321** mediante acoplamientos de Ullmann entre las posiciones iodadas. A continuación, mediante el aumento de la temperatura, se inducirían los acoplamientos de Ullmann entre las posiciones de los enlaces C-Br para obtener la red porosa **322**. Finalmente, con un

[210] G. Calogero, I. Alcón, N. Papior, A.-P. Jauho, M. Brandbyge, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*, 13081.
[188] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nature Chem.*, **2012**, *4*, 215.

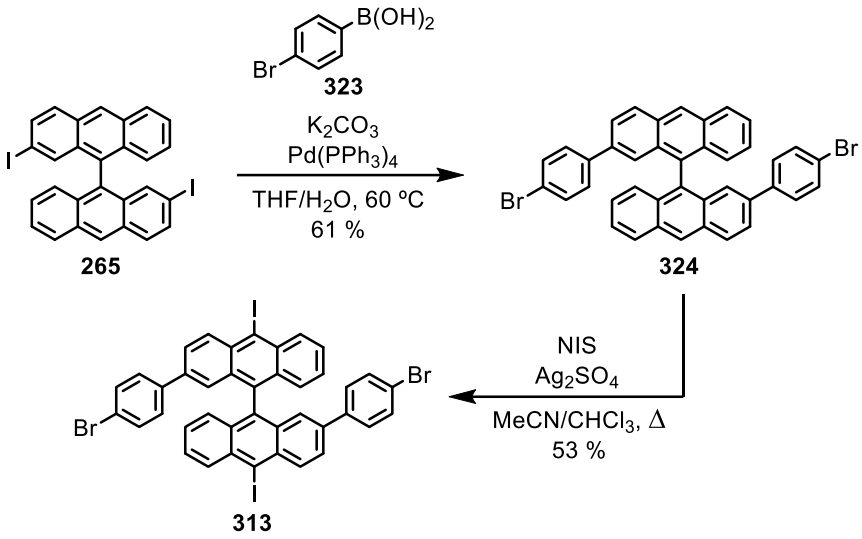
tercer aumento de la temperatura se inducirían las reacciones de ciclodeshidrogenación para obtener el grafeno nanoporoso **188** con los poros orientados en la misma dirección (Esquema 116).




***Esquema 116.*** Propuesta de síntesis del NPG **188** mediante crecimiento jerárquico.

Para la síntesis del compuesto **313**, se utilizó como sustancia de partida el 2,2'-diiodo-9,9'-biantraceno (**265**), preparado previamente. De esta manera, el compuesto **324** se obtuvo por medio de una doble reacción de Suzuki-Miyaura entre el compuesto **265** y el ácido borónico **323**. A continuación, el tratamiento del compuesto **324** con NIS y $Ag_2SO_4$, durante 6 h a reflujo de una mezcla MeCN/$CHCl_3$ en una proporción 1:1, dio lugar al compuesto **313**, como un sólido naranja, con un 53 % de rendimiento (Esquema 117).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




***Esquema 117.*** Síntesis del biantraceno **313**.

Tras aislar y purificar el monómero **313**, se envió a los laboratorios del ICN2 donde se estudió sobre superficie de Au(111). Tras la deposición del compuesto por sublimación, se observaron pérdidas parciales de átomos de iodo. A continuación, con la idea de obtener el grafeno nanoporoso **188**, se incrementó la temperatura hasta 300 ºC, observándose la formación redes desordenadas de nanocintas de grafeno (Figura 96). Por lo tanto, se concluyó que no es posible el crecimiento jerárquico propuesto en el esquema 116, basado únicamente en la combinación de diferentes halógenos sore el precursor del NPG.

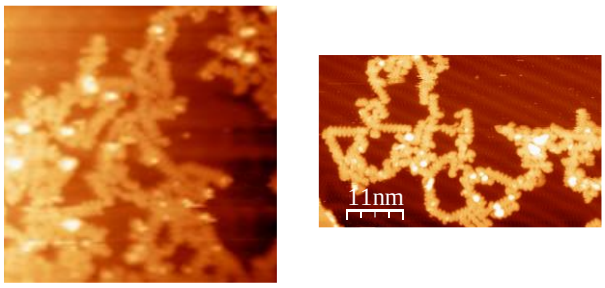
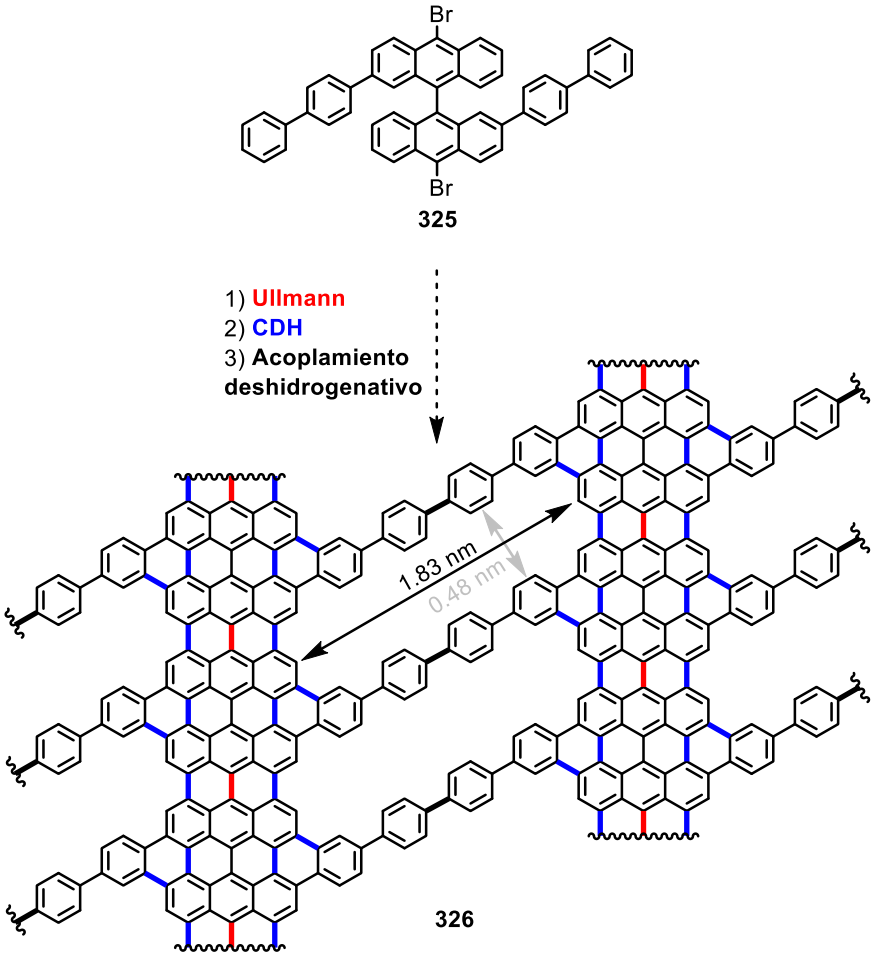



***Figura 96.*** Imágenes de STM tras el calentamiento a 300 ºC del monómero **313** sobre Au(111).

### 3.2.3.1.2. Poro de segunda generación

Como se comentó anteriormente, una de las aplicaciones potenciales de los grafenos nanoporosos sería su empleo como filtro molecular para la separación de gases o potabilización del agua. Teniendo en cuenta que el NPG **188** contiene poros con un tamaño de 0.99 nm x 0.48 nm, sería interesante sintetizar un nuevo grafeno nanoporoso con tamaños de poro más grandes. Por este motivo, se diseñó el compuesto **325**, que podría formar el grafeno nanoporoso **326** sobre superficie, el cual contendría poros con un tamaño de 1.83 nm x 0.48 nm (Esquema 118).

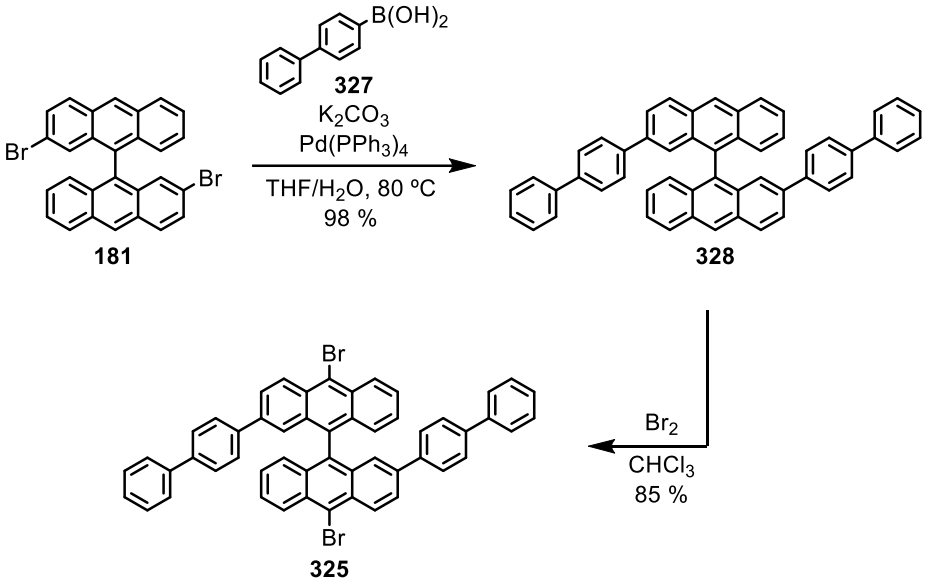



***Esquema 118.*** Propuesta de síntesis del grafeno nanoporoso **326**.

Para la síntesis del compuesto **325**, el Dr. Manuel Vilas diseñó una ruta sintética a partir del biantraceno **181**, el cual reaccionó con el ácido borónico **327**, mediante un doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura, formando el compuesto **328** con un 98 % de rendimiento. Posteriormente, la bromación de las posiciones 10,10' del biantraceno **328** se llevó a cabo mediante su tratamiento con $Br_2$, obteniéndose el compuesto **325** con un 85 % de rendimiento (Esquema 119).[211]

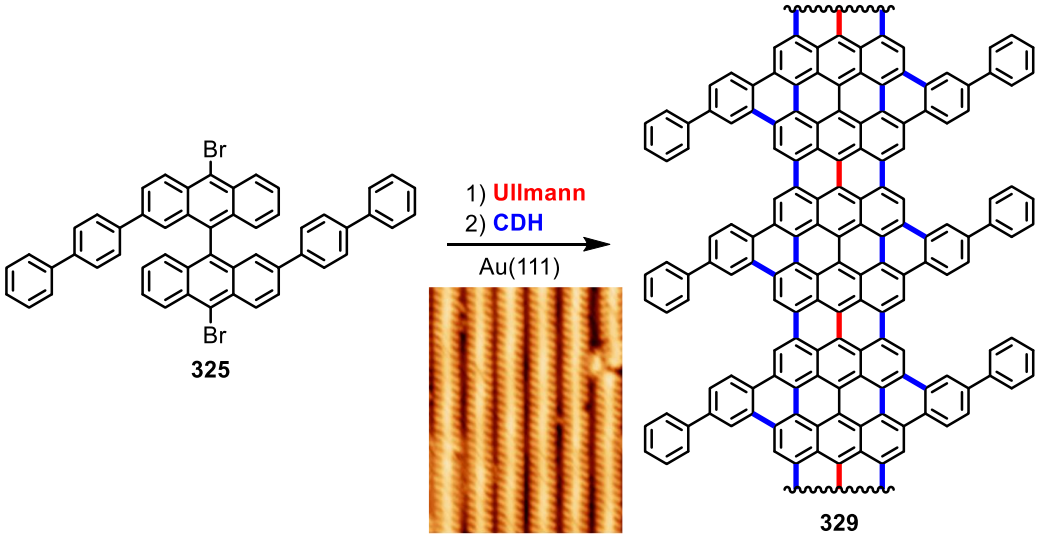
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[211] M. Vilas-Varela, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2018**.




***Esquema 119.*** Síntesis del biantraceno **325**.

El precursor **325** se envió a los laboratorios del ICN2, donde se depositó por sublimación sobre una superficie de Au(111). A continuación, tras el tratamiento térmico para inducir los acoplamientos de Ullmann y las reacciones de ciclodeshidrogenación, se comprobó por STM la formación de las nanocintas de grafeno **329**, las cuales se encontraron distribuidas de forma paralela sobre la superficie. (Esquema 120).




***Esquema 120.*** Síntesis de las nanocintas **329** sobre Au(111) e imagen de STM.

Posteriormente, se aumentó la temperatura para inducir la fusión lateral de las nanocintas de grafeno **329** mediante acoplamientos deshidrogenativos. Las estructuras obtenidas se analizaron mediante imágenes de STM, confirmándose la obtención del grafeno nanoporoso **326**. Sin embargo, se observó la formación de tres tipos de poros diferentes debido a los acoplamientos deshidrogenativos entre las posiciones *meta-meta* (**326mm**),

*para-para* (**326pp**) y *para-meta* (**326pm**) de los fenilos exteriores de la cinta **329** (Figura 97).

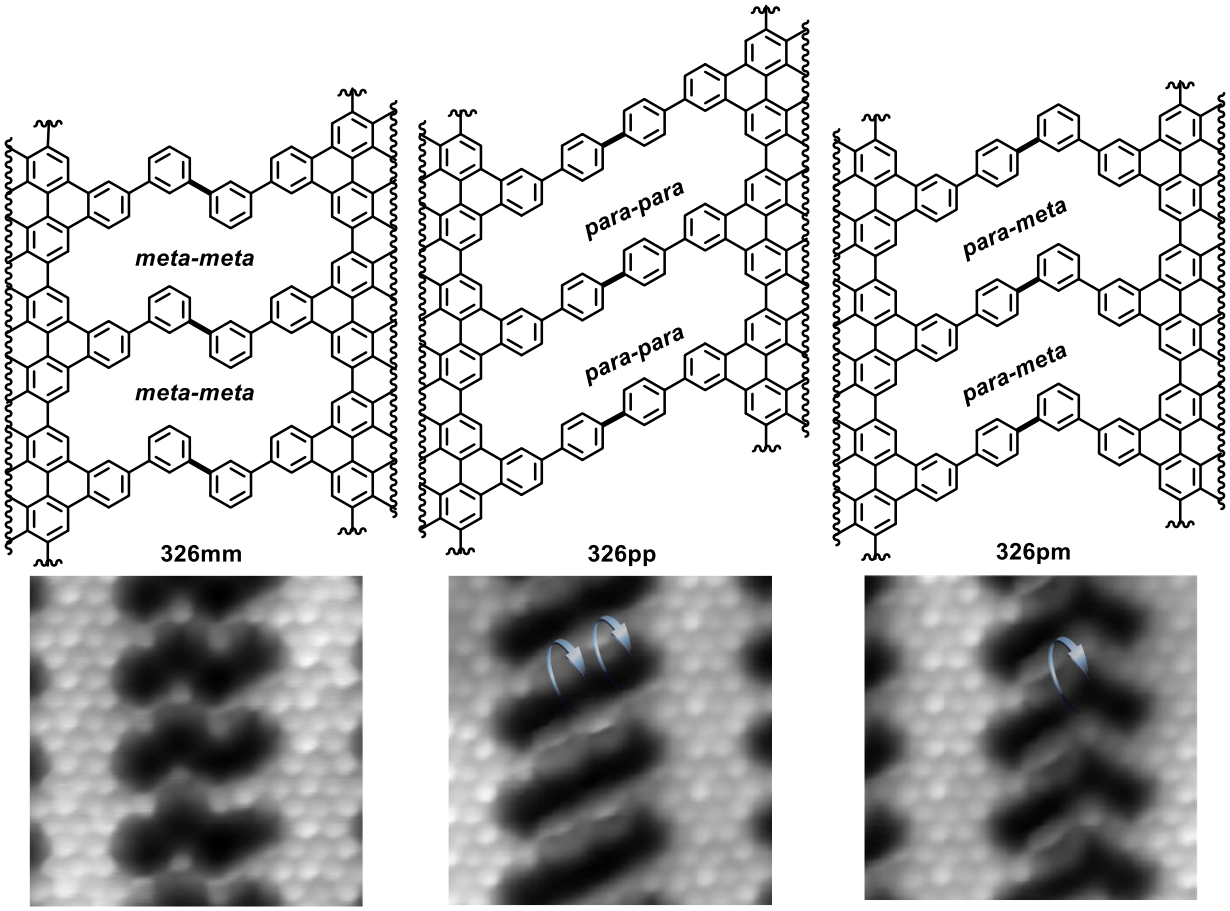



***Figura 97.*** Orientaciones de poro en función del tipo de acoplamiento deshidrogenativo de las GNRs **329** e imágenes de STM de los poros usando una punta funcionalizada con CO.

En vista de los resultados obtenidos, se propuso la síntesis de los compuestos **316** y **317** para intentar controlar la orientación de los poros (*para-para* y *meta-meta*, respectivamente) (Figura 98). De nuevo, esta estrategia supondría un crecimiento jerárquico por el cual se formarían en primer lugar los polímeros mediante acoplamientos de Ullmann sobre las posiciones C-Br. A continuación, se obtendría la red covalente porosa guiada por los acoplamientos de Ullmann sobre las posiciones C-Cl y por último se formaría el correspondiente grafeno nanoporoso debido a las reacciones de ciclodeshidrogenación.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

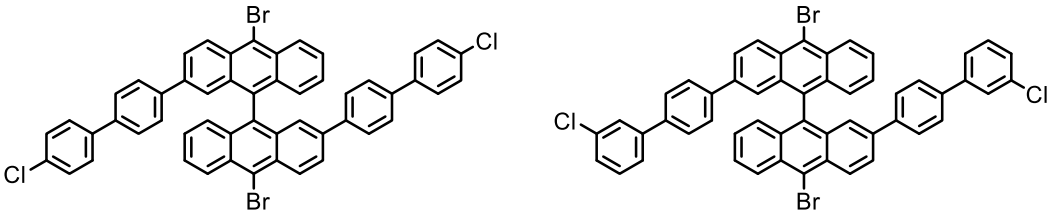
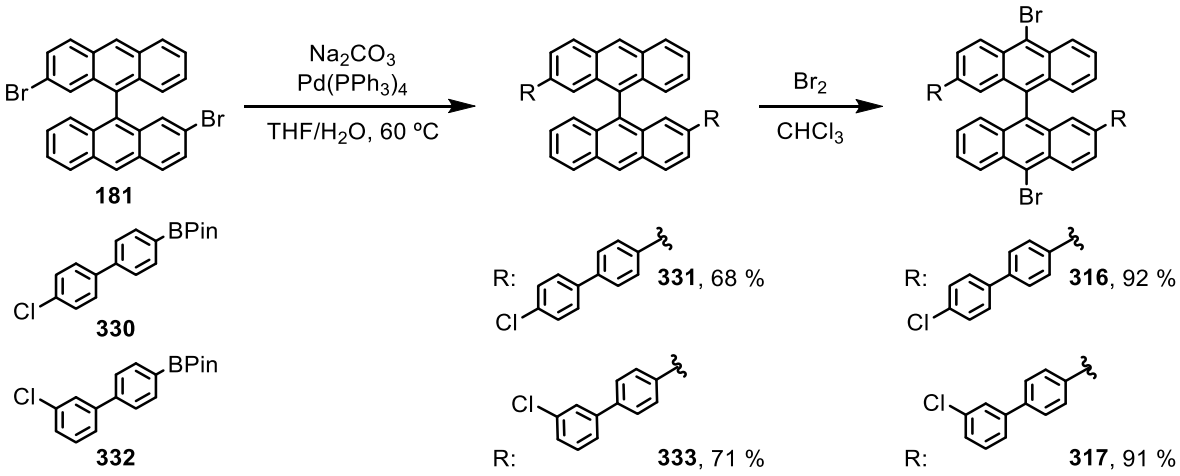



***Figura 98.*** Monómeros propuestos para controlar la forma del poro.

Para la síntesis de **316** y **317** se utilizó el dibromobiantraceno **181** como sustancia de partida. El doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre el biantraceno **181** y los boronatos comerciales **330** y **332** dio lugar a los monómeros **331** y **333** con un 68 y 71 % de rendimiento, respectivamente. Posteriormente, la bromación de las posiciones 10,10' de los biantracenos **331** y **333** se realizó mediante tratamiento de estos compuestos con $Br_2$, obteniéndose los precursores **316** y **317** con un 92 y 91 % de rendimiento, respectivamente (Esquema 121).




***Esquema 121.*** Síntesis de los compuestos **316** y **317**.

Los biantracenos **316** y **317** se enviaron a los laboratorios de nuestros colaboradores en el ICN2, donde se estudiaron sobre una superficie de Au(111). En primer lugar, se depositó sobre superficie el biantraceno **316**, con los átomos de cloro en la posición *para* de los grupos bifenilo. Tras el calentamiento a 150 ºC, se observó, mediante STM, que la etapa de polimerización mediante acoplamientos de Ullmann no había funcionado correctamente y en su lugar se observó la formación de dímeros y trímeros irregulares distribuidos por la superficie (Figura 97).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

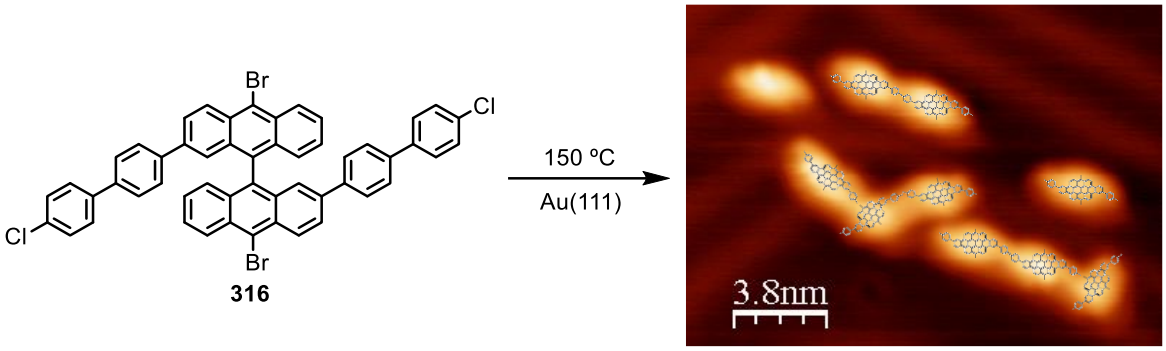



***Figura 99.*** Dímeros y trímeros obtenidos tras el calentamiento a 150 ºC de **316** sobre Au(111).

La formación de estos dímeros y trímeros irregulares sugiere que las reacciones de acoplamiento de Ullmann no muestran quimioselectividad con respecto al halógeno (Br o Cl). Además, algunos de estos oligómeros se encuentran planarizados debido a que también se han inducido reacciones de ciclodeshidrogenación.

En contraste con este último resultado, el estudio del biantraceno **317**, con los cloros en las posiciones *meta* de los grupos bifenilo, mostró la formación del grafeno nanoporoso, aunque de manera poco eficiente. Tras sublimar el compuesto **317** sobre una superficie de Au(111) y el calentamiento a 350 ºC, se obtuvo el grafeno nanoporoso **326mm** (Figura 100a). Este resultado pone de manifiesto la formación del NPG mediante acoplamientos de tipo Ullmann en vez de por acoplamientos deshidrogenativos. Imágenes de STM usando una punta funcionalizada con CO mostraron la formación de los poros deseados de manera regular (Figura 100b).

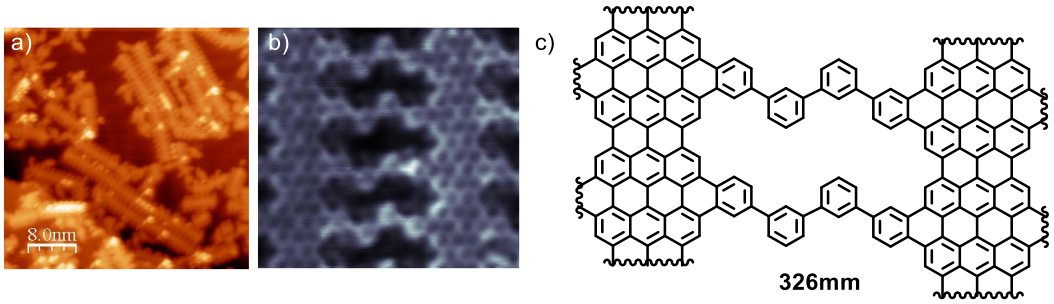
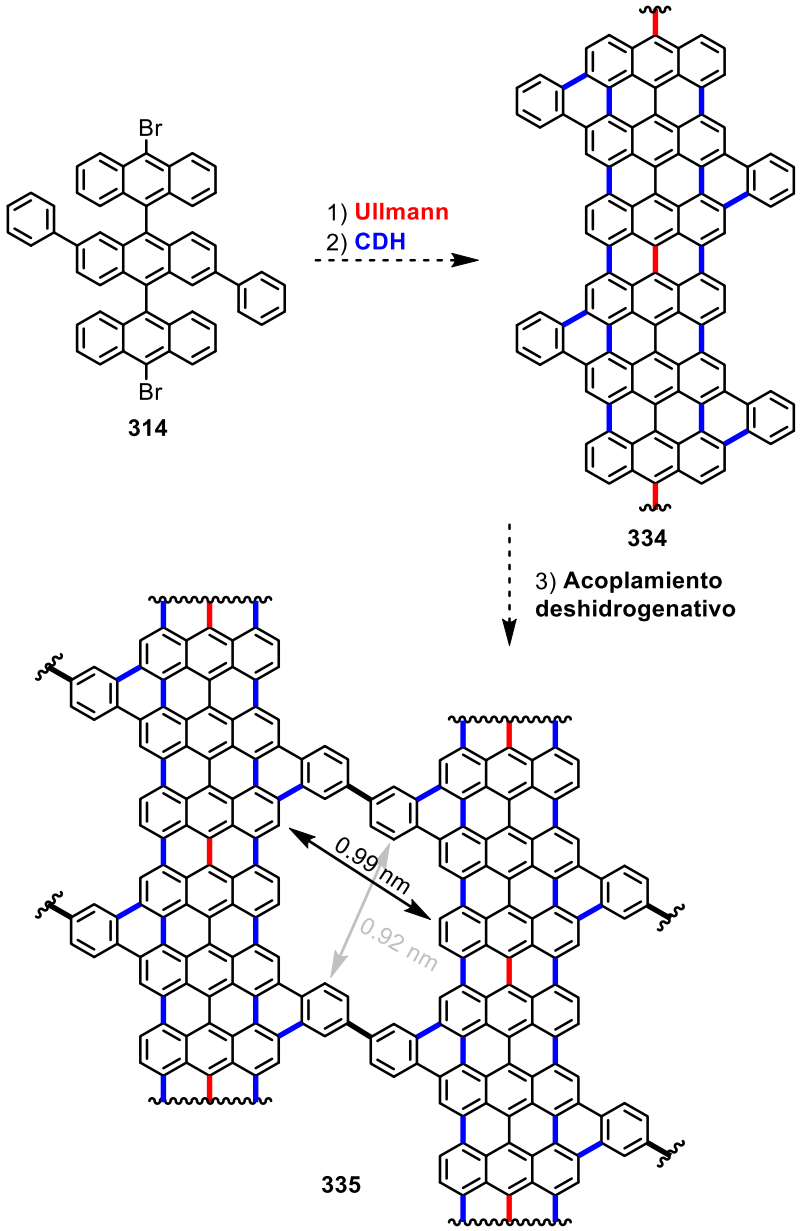



***Figura 100.*** a) Imagen de STM del NPG **326mm**. b) Imagen de STM con punta de CO. c) Estructura del NPG **326mm**.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

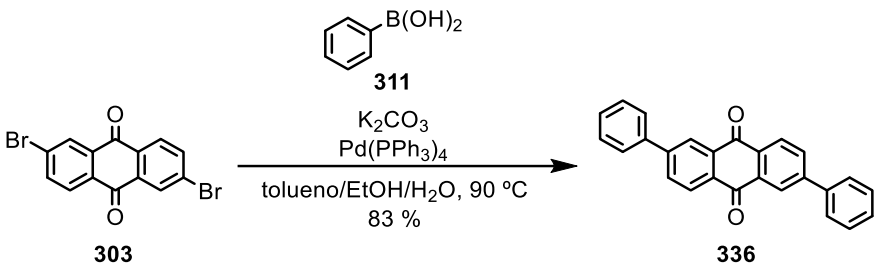
### 3.2.3.1.3. Poro de tercera generación

Con el objetivo de sintetizar grafenos nanoporosos con tamaños de poro superiores a los generados en el NPG **188** (0.99 nm x 0.48 nm) se propuso la síntesis del terantraceno **314**, el cual podría formar el grafeno nanoporoso **335** sobre superficie, con un tamaño de poro de (0.99 nm x 0.92 nm) (Esquema 122).



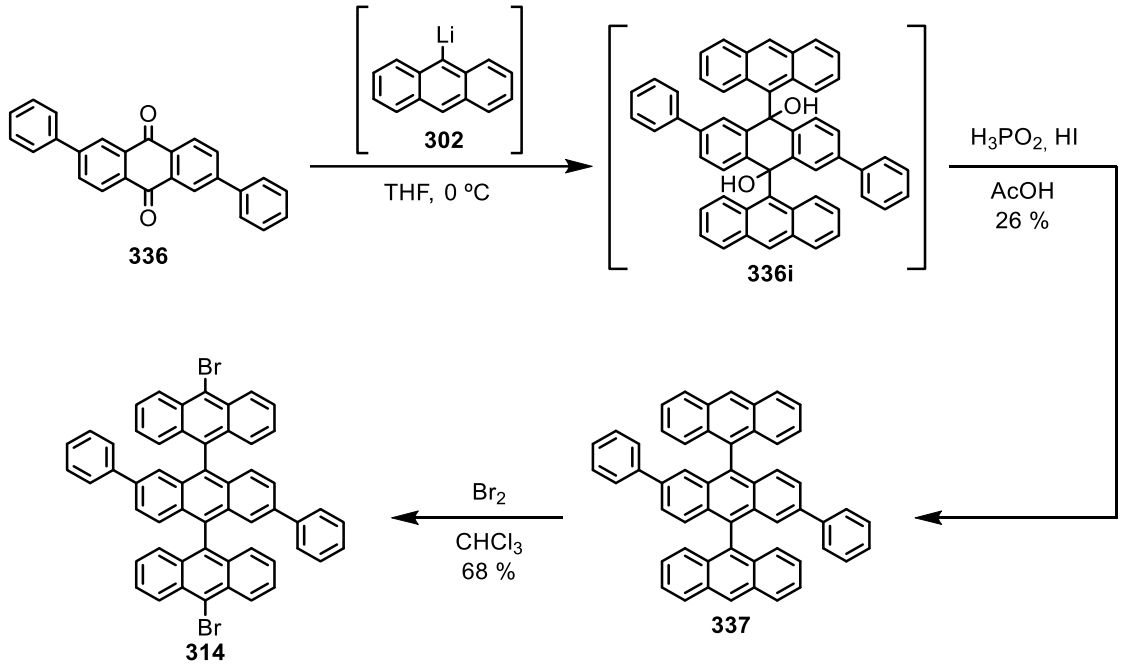

***Esquema 122.*** Propuesta de síntesis del grafeno nanoporoso **335**.

Con el objetivo de sintetizar el precursor **314** se utilizó como sustancia de partida la antraquinona **303**, la cual reaccionó con el ácido borónico **311** mediante un doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura, dando lugar a la difenilantroquinona **336** con un 83 % de rendimiento (Esquema 123).



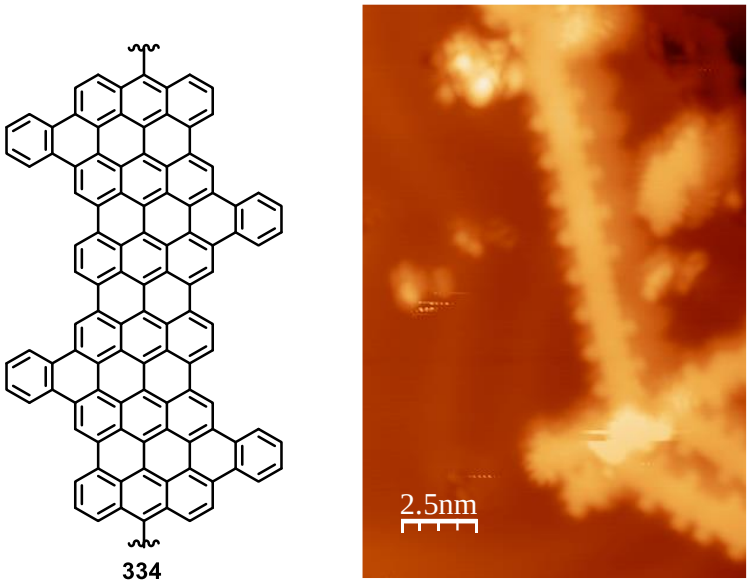

***Esquema 123.*** Síntesis del compuesto **336**.

A continuación, el tratamiento del 9-bromoantraceno con *n*-BuLi a 0 ºC, generó el organolítico **302**, el cual se adicionó sobre la antraquinona **336**, formando el intermedio **336i**. Posteriormente, la reducción de **336i** en condiciones ácidas, mediante tratamiento con $H_3PO_2$ y HI, permitió aislar el terantraceno **337** con un 26 % de rendimiento (Esquema 122). Finalmente, la bromación de las posiciones 10,10' del terantraceno **337** mediante su tratamiento con $Br_2$, proporcionó el terantraceno dibromado **314**, como un sólido amarillo, con un 68 % de rendimiento (Esquema 124).




***Esquema 124.*** Síntesis del compuesto **314**.

Tras aislar y caracterizar el terantraceno **314**, se envió a los laboratorios de nuestros colaboradores en el ICN2 para su estudio sobre superficie. Tras la sublimación y deposición del compuesto **314** sobre una superficie de Au(111), se calentó a 400 ºC y se obtuvieron las nanocintas de grafeno **334** (Figura 101). Sin embargo, se comprobó que las nanocintas obtenidas no tenían la longitud adecuada y no se encontraban distribuidas paralelamente unas con respecto a otras, dificultando la etapa de acoplamiento deshidrogenativo entre las nanocintas, necesaria para la formación del grafeno nanoporoso **335**.

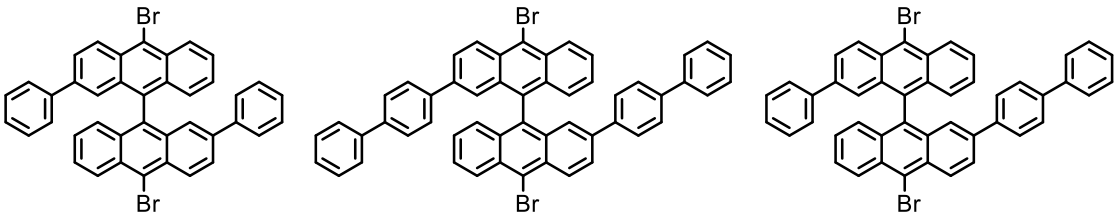



334

***Figura 101.*** Imagen de STM de las nanocintas de grafeno **334**.

### 3.2.3.1.4. Poro de cuarta generación

Como se comentó anteriormente, los monómeros **185** y **325** habían demostrado ser precursores adecuados para la síntesis eficiente de grafenos nanoporosos, a pesar de no conseguir controlar la orientación del poro. Con el fin de estudiar los límites de esta metodología, nos planteamos la síntesis del monómero híbrido **315**, combinación de los dos anteriores, el cual contiene un grupo fenilo y un grupo bifenilo como sustituyentes del núcleo de biantraceno (Figura 102). Adicionalmente, este monómero permitiría estudiar la regioselectividad de los acoplamientos deshidrogenativos en la formación del grafeno nanoporoso.

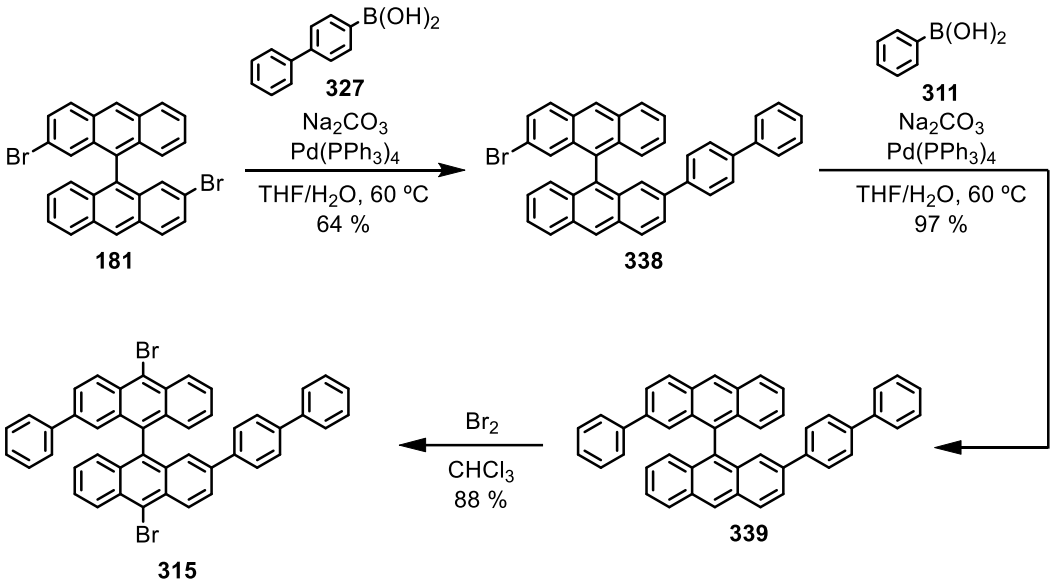



185 325 315

***Figura 102.*** Representación de precursores de grafeno nanoporoso.

Teniendo en cuenta que para la preparación del compuesto **325**, realizada por el Dr. Manuel Vilas, se emplearon 5 eq. del ácido borónico **327** y temperaturas de 80 ºC, se decidió modificar el procedimiento experimental para controlar la quimioselectividad del acoplamiento de Suzuki-Miyaura (Esquema 125). De esta manera, la síntesis de biantraceno **315** se llevó a cabo a partir del 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (**181**), el cual se hizo reaccionar con 1.2 eq. del ácido borónico **327** a una temperatura de 60 ºC,

obteniéndose el producto monoacoplado **338** con un 64 % de rendimiento. A continuación, mediante un nuevo acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre el compuesto **338** y el ácido borónico **311**, se obtuvo el monómero asimétrico **339** con un 97 % de rendimiento. Finalmente, el tratamiento del biantraceno **339** con $Br_2$ a 0 ºC, proporcionó el compuesto **315**, como un sólido amarillo, con un 88 % de rendimiento.




***Esquema 125.*** Síntesis del compuesto **315**.

Tras aislar y purificar el biantraceno **315**, se envió a los laboratorios de nuestros colaboradores en el ICN2 para su estudio sobre superficie. Actualmente, se están llevando a cabo estudios de este monómero híbrido para la posible formación de grafenos nanoporosos con poros variados. Por ejemplo, se podrían producir acoplamientos deshidrogenativos entre los grupos fenilo, acoplamientos entre los grupos bifenilo o acoplamiento deshidrogenativos entre los grupos fenilo y bifenilo. Esta última posibilidad es muy interesante, ya que podría formar nuevos tamaños y orientaciones de poros mediante acoplamientos *para-para* o *meta-meta* (Figura 103).

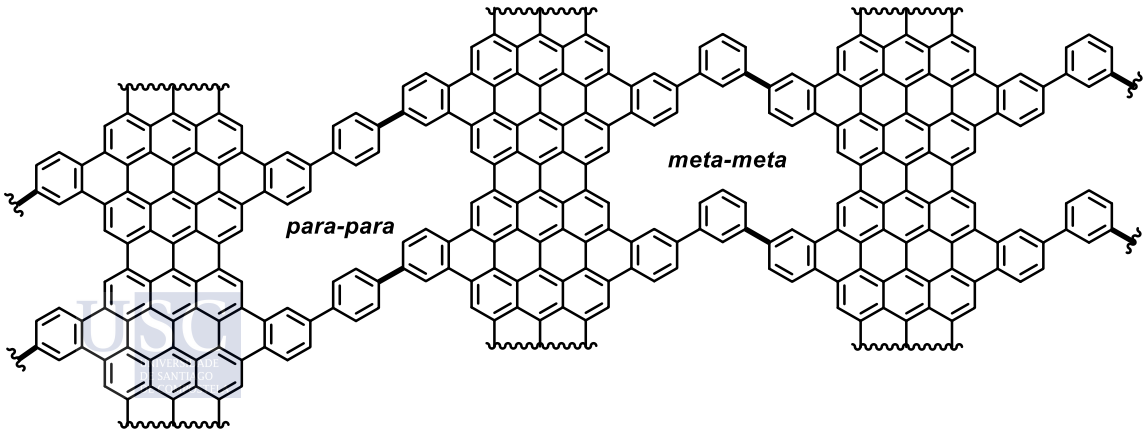


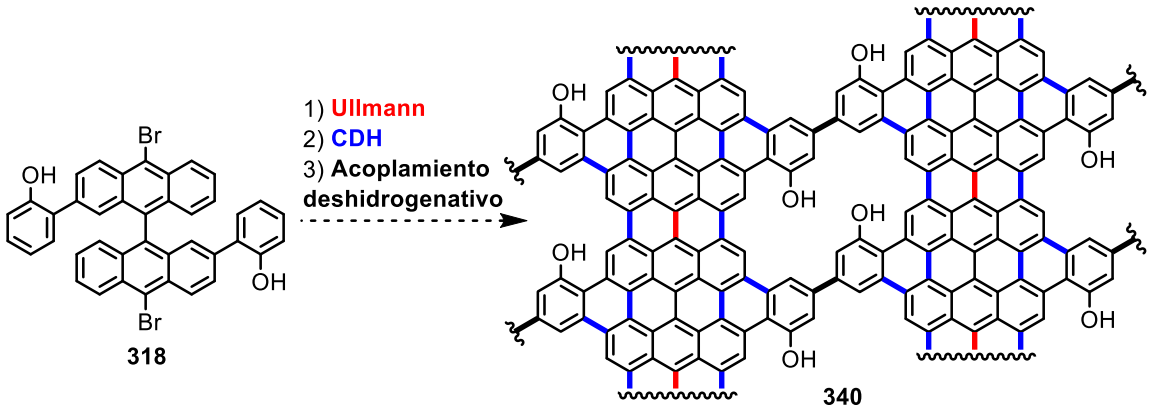

***Figura 103.*** Posibles poros formados en el NPG en función del tipo de acoplamiento deshidrogenativo.

### 3.2.3.2. Poros funcionalizados

#### 3.2.3.2.1. Funcionalización con átomos de oxígeno

Como se comentó anteriormente, otro de los objetivos propuestos en esta tesis doctoral fue la preparación de NPGs funcionalizados mediante la introducción de heteroátomos en los poros. De esta manera, cabría la posibilidad de anclar diferentes moléculas a la estructura nanoporosa y aumentaríamos la capacidad de separación y reconocimiento de analitos.

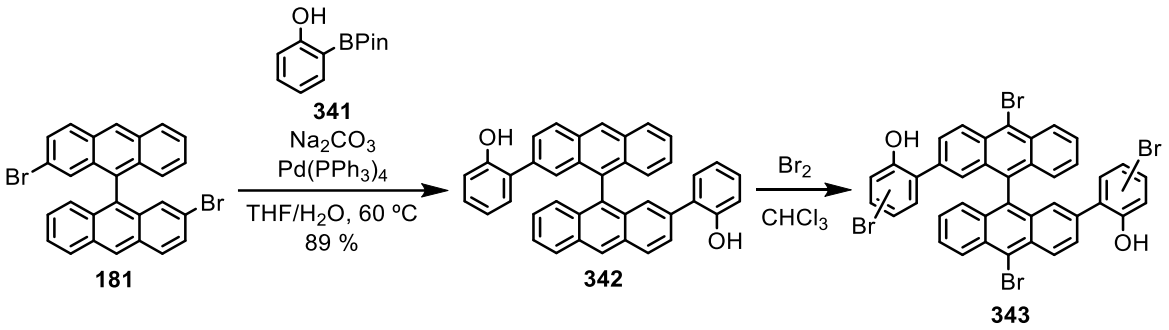
En vista de los resultados obtenidos previamente, se propuso la síntesis del compuesto **318**, el cual contiene sustituyentes hidroxilo en los grupos fenilos de la molécula. Suponiendo que la etapa de acoplamiento deshidrogenativo funcionase como en el precursor original, se podría obtener el grafeno nanoporoso funcionalizado **340**, el cual contendría dos sustituyentes hidroxilos en cada poro (Esquema 126). Globalmente, esta propuesta supondría el calentamiento secuencial sobre oro del monómero **318** para inducir las reacciones de acoplamiento de Ullmann, seguido de las reacciones de ciclodeshidrogenación, para finalmente inducir los acoplamientos deshidrogenativos entre las correspondientes nanocintas de grafeno.




***Esquema 126.*** Propuesta de formación del NPG **340**, funcionalizado con grupos hidroxilo.

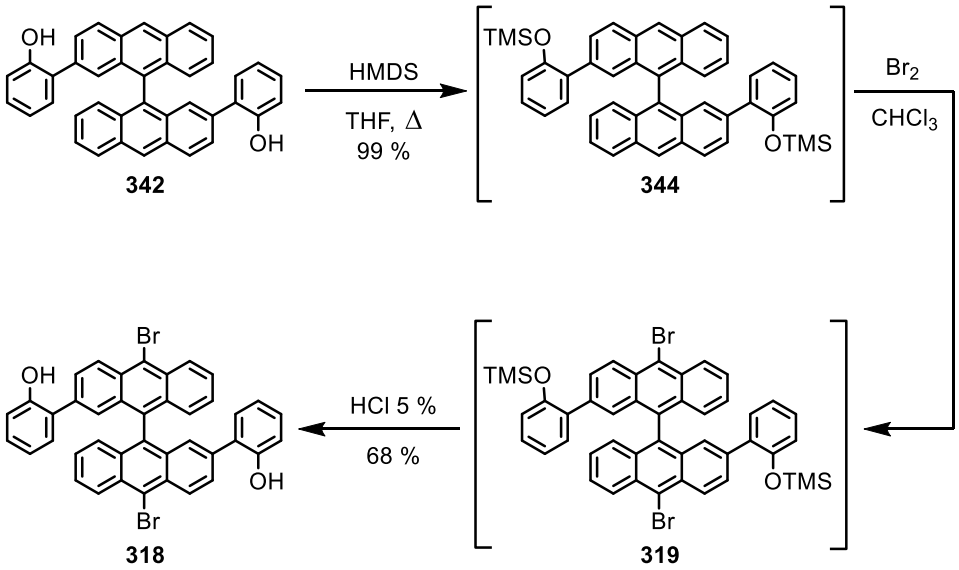
Por lo tanto, se diseñó una ruta sintética para la síntesis del precursor **318** a partir del biantraceno **181**. Este compuesto se hizo reaccionar con el boronato **341**, mediante una doble reacción de Suzuki-Miyaura, obteniéndose el compuesto **342** con un 89 % de rendimiento. A continuación, la bromación se llevó a cabo mediante tratamiento del biantraceno **342** con $Br_2$, dando lugar a mezclas complejas de compuestos polibromados del tipo **343** (Esquema 127), posiblemente debido a la activación de los grupos fenilo inducida por los hidroxilos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




***Esquema 127.*** Síntesis del compuesto **342** y los compuestos polibromados **343**.

Con el objetivo de evitar la polibromación de los grupos fenilo, se decidió proteger los grupos hidroxilo mediante el tratamiento con HMDS, obteniéndose el bis(sililenoléter) **344** de manera cuantitativa. Posteriormente, el tratamiento del intermedio **344** con $Br_2$ dio lugar al intermedio dibromado **319**, el cual mediante una hidrólisis ácida proporcionó el compuesto **318** con un 68 % de rendimiento (Esquema 128).




***Esquema 128.*** Síntesis del monómero **318**.

Tras la purificación y caracterización del precursor **318**, nuestros colaboradores en el ICN2 estudiaron su comportamiento sobre una superficie de Au(111). Al depositar la molécula por sublimación, a 255 ºC durante 10 min, se observó la formación de una red amorfa de nanografenos. Este resultado sugiere una polimerización irregular del precursor debida a reacciones entre los grupos hidroxilo y las posiciones C-Br, posiblemente durante la etapa de sublimación (Figura 104).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

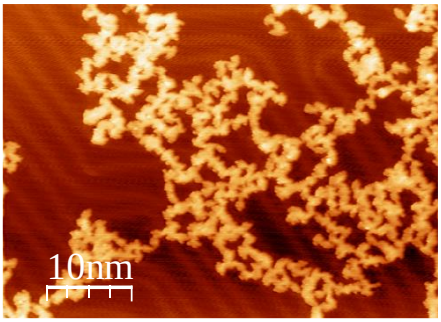
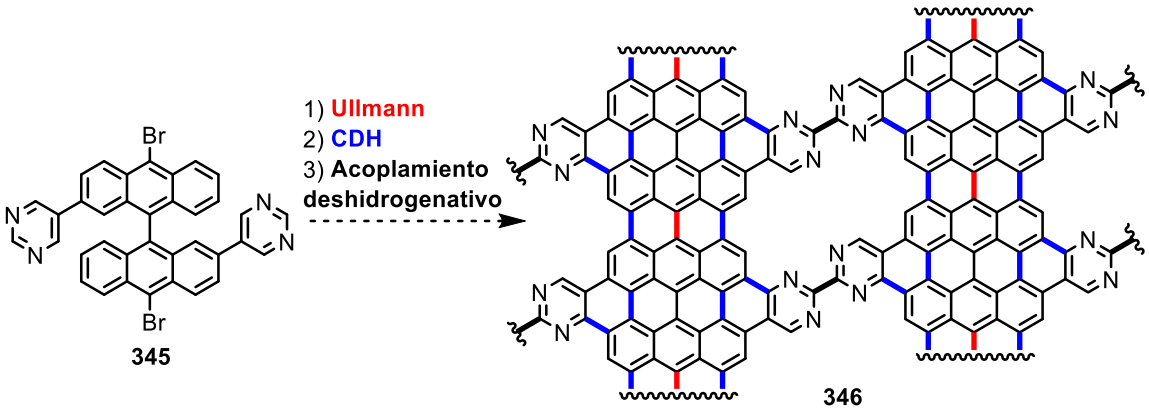



***Figura 104.*** Imagen de STM de las nanoestructuras formadas tras la sublimación de la molécula **318** sobre Au(111).

Con el objetivo de evitar la reactividad del monómero **318** durante la sublimación, se propuso el estudio del compuesto **319**, el cual tiene los grupos hidroxilo protegidos con grupos trimetilsililo. Actualmente, este compuesto está siendo estudiado por nuestros colaboradores en los laboratorios del ICN2.

### 3.2.3.2.2. Funcionalización con átomos de nitrógeno

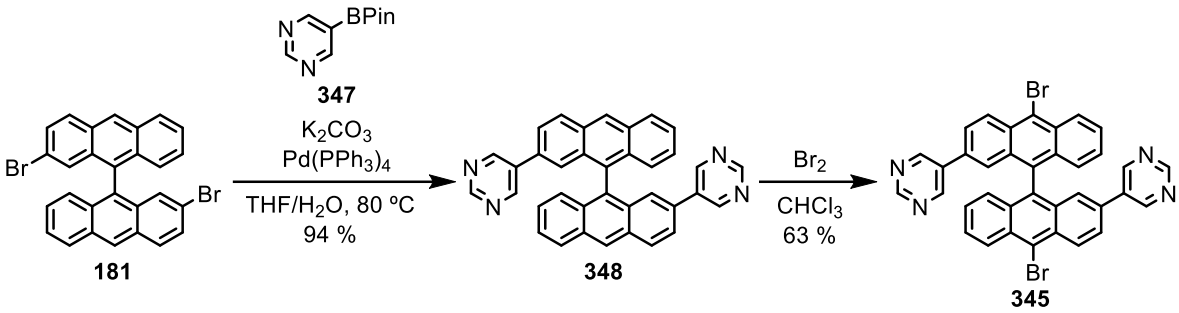
Otra propuesta para la funcionalización de los grafenos nanoporosos se basa en la introducción de átomos de nitrógeno en los poros. Con esta idea, se propuso la síntesis del biantraceno **345**, el cual contiene grupos pirimidina unidos al núcleo de biantraceno, a partir del cual se podría obtener el grafeno nanoporoso **346** mediante acoplamientos deshidrogenativos de las posiciones *para-para* de los anillos de pirimidina (Esquema 129).




***Esquema 129.*** Ruta propuesta para la preparación del NPG **346**.

El Dr. Manuel Vilas realizó la síntesis del monómero **345** mediante un doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura entre el compuesto **181** y el boronato **347**, obteniéndose el compuesto **348** con un 94 % de rendimiento.[210] Posteriormente, el tratamiento del biantraceno **348** con $Br_2$, proporcionó el compuesto **345** con un 63 % de rendimiento (Esquema 130).[210]

[210] M. Vilas-Varela, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2018**.




***Esquema 130.*** Síntesis del monómero **345**.

Tras purificar el precursor **345** se envió a los laboratorios del Dr. Aitor Mugarza en el ICN2, donde fue depositado sobre una superficie de Au(111). Tras un primer calentamiento de la muestra a 350 ºC se obtuvieron las nanocintas de grafeno **350**. Posteriormente, tras aumentar la temperatura a 400 ºC, con la intención de inducir los acoplamientos deshidrogenativos, se observó la fragmentación de algunos de los grupos pirimidina de las nanocintas (e.g. **349**), lo que dificultó la formación del grafeno nanoporoso **346** (Figura 105).

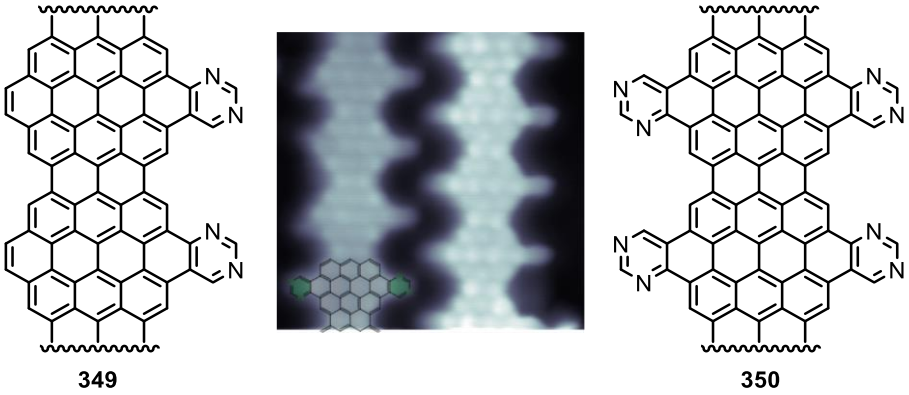
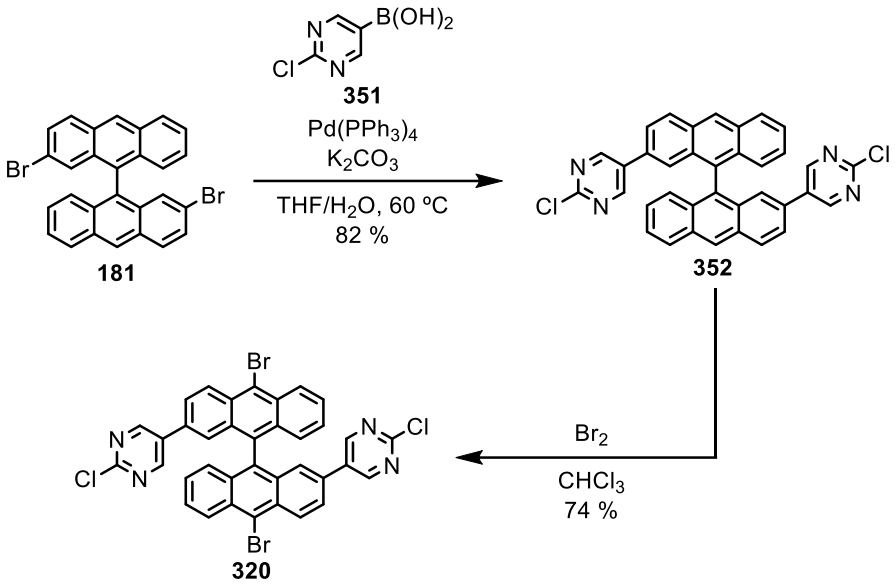



***Figura 105.*** Imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO de las nanocintas de grafeno **349** y **350**.

Teniendo en cuenta la fragmentación inducida térmicamente de estas nanoestructuras, se propuso la síntesis del precursor **320**. Este compuesto contiene átomos de cloro en la posición *para* del anillo de pirimidina, con el fin de fusionar las GNRs a temperaturas inferiores por medio de acoplamientos de Ullmann, en lugar de acoplamientos deshidrogenativos.

Para la síntesis del precursor **320**, se siguió la metodología habitual de doble acoplamiento de Suzuki-Miyaura, seguido de la bromación de las posiciones 10,10' del núcleo de biantraceno. Según esto, el tratamiento del 2,2'dibromo-9,9'-biantraceno (**181**) con el ácido borónico **351**, en presencia de $Pd(PPh_3)_4$ y calentando a 60 ºC, proporcionó el biantraceno **352** con un 82 % de rendimiento (Esquema 131). Posteriormente, se llevó a cabo la bromación del compuesto **352** mediante tratamiento con $Br_2$ a 0 ºC, obteniéndose el compuesto **320**, como un sólido de color amarillo, con un 74 % de rendimiento (Esquema 131).




***Esquema 131.*** Síntesis del monómero **320**.

Tras aislar y purificar el compuesto **320**, se envió a los laboratorios del ICN2, en donde se depositó sobre una superficie de Au(111). Posteriormente, tras un calentamiento secuencial a 100 y 300 ºC, se obtuvo el grafeno nanoporoso funcionalizado **346**, cuya estructura fue confirmada mediante STM de alta resolución usando puntas de CO (Figura 106). Cabe destacar que el empleo del monómero **320** permitió reducir en 100 ºC la temperatura para la obtención del NPG **346**, sustituyendo las reacciones de acoplamiento deshidrogenativo por acoplamientos de Ullmann, evitando de esta manera la fragmentación de grupos pirimidina sobre la superficie.

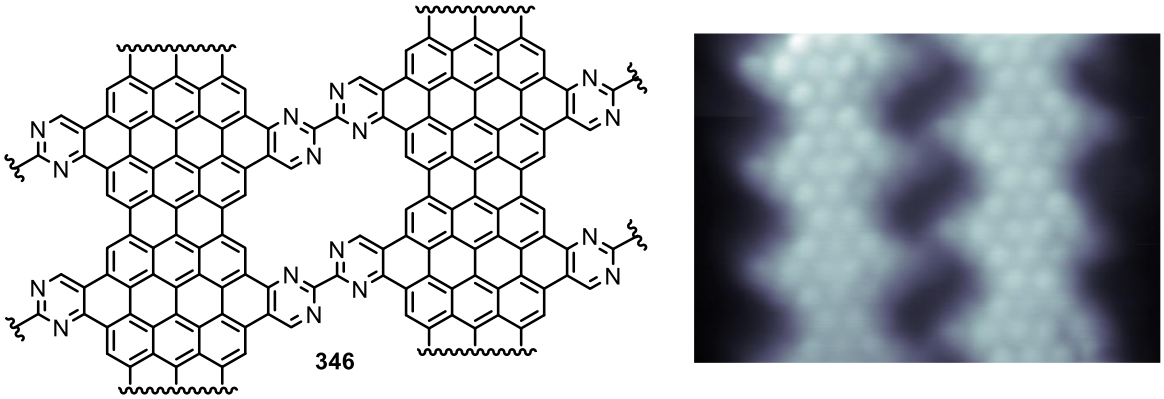
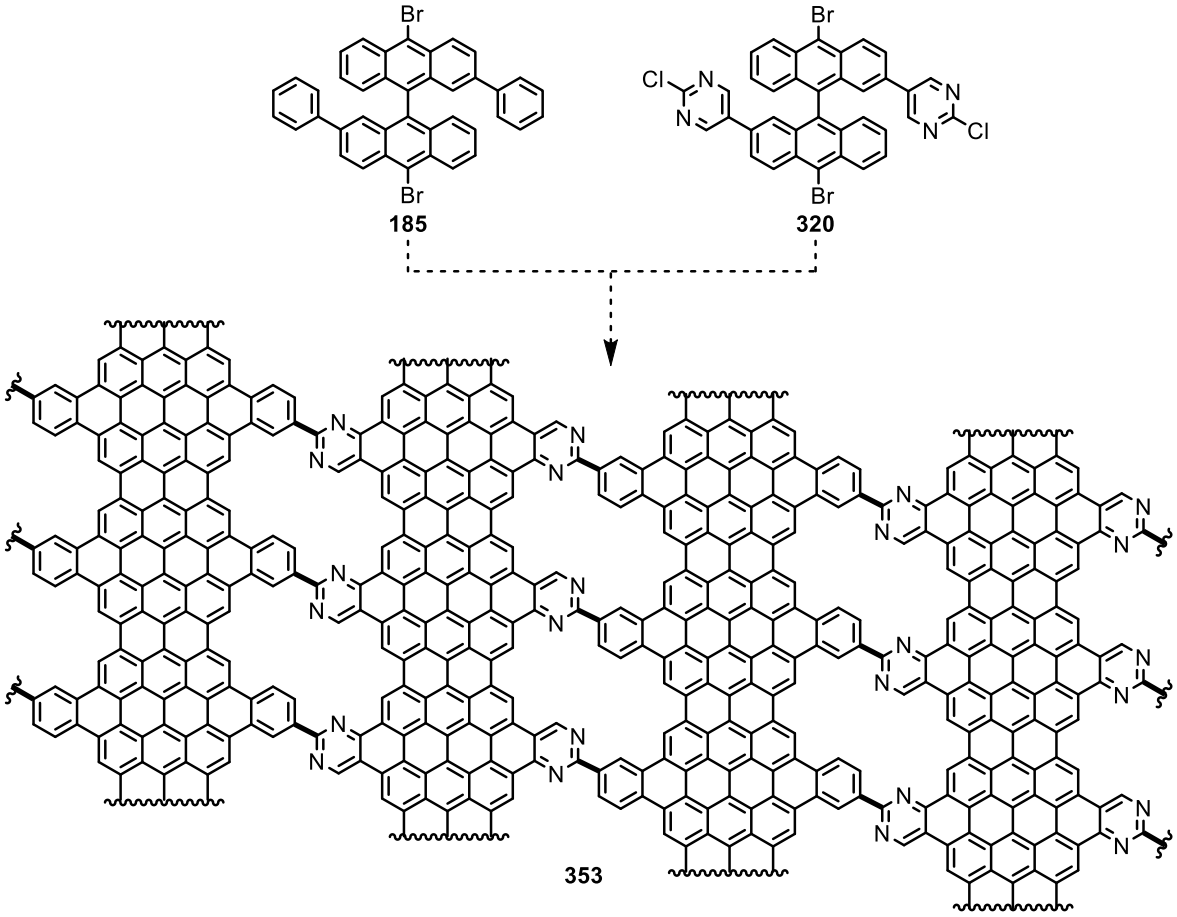



***Figura 106.*** Estructura del NPG funcionalizado **346** e imagen de STM usando una punta de CO.

En los apartados anteriores se ha descrito la síntesis de grafenos nanoporosos sobre superficie mediante aproximaciones *bottom-up* a partir de precursores sintetizados en disolución. Esta metodología se basa en la deposición de un monómero sobre superficie, el cual, tras calentamientos sucesivos a diferentes temperaturas, forma las nanocintas de grafeno y posteriormente el grafeno nanoporoso. A continuación, nos planteamos la

posibilidad de mezclar varios monómeros de forma secuencial, con el fin de obtener nanoestructuras híbridas de grafeno poroso, concretamente el NPG híbrido **353** a partir de los precursores **185** y **320** (Esquema 132).




***Esquema 132.*** Propuesta de síntesis del grafeno nanoporoso híbrido **353**.

En primer lugar, nuestros colaboradores en el ICN2 optimizaron la metodología para obtener las nanocintas de grafeno **187** con una mayor longitud y dispuestas paralelamente entre ellas.[212] Este método consistió en la reconstrucción de la superficie de Au(111) mediante calentamiento de esta, y tras este proceso algunos átomos de Au sobresalían de la superficie, actuando como punto de nucleación para el crecimiento de las GNRs. De esta manera, tras depositar moléculas de **185** sobre la superficie, los monómeros se distribuyeron uniformemente a lo largo de la superficie y tras inducir las reacciones de acoplamiento de Ullmann seguido de las reacciones de ciclodeshidrogenación, se obtuvieron las nanocintas de grafeno **187** con una mayor longitud y distribuidas paralelamente (Figura 107).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[212] C. Moreno, M. Paradinas, M. Vilas-Varela, M. Panighel, G. Ceballos, D. Peña, A. Mugarza, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 9402.

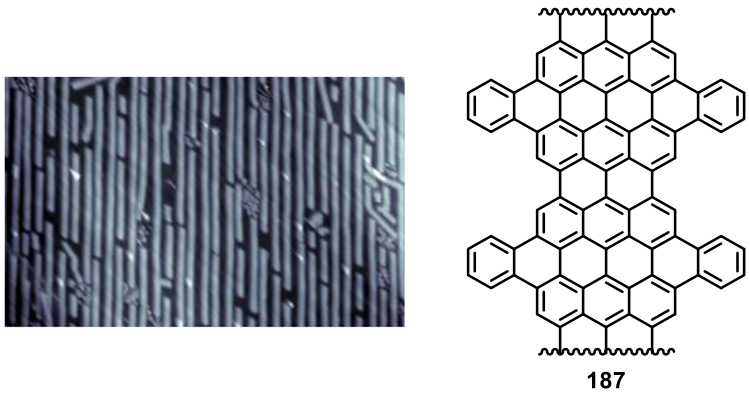



***Figura 107.*** Imagen de STM de las nanocintas de grafeno **187** distribuidas de forma paralela.[211]

Posteriormente, se utilizó la superficie de Au(111) que contenía las nanocintas de grafeno **187**, como plantilla para depositar el precursor **320**. De esta manera, tras la sublimación del compuesto **320** sobre la superficie, las moléculas quedaron distribuidas uniformemente a ambos lados de las nanocintas de grafeno **187** (Figura 108).

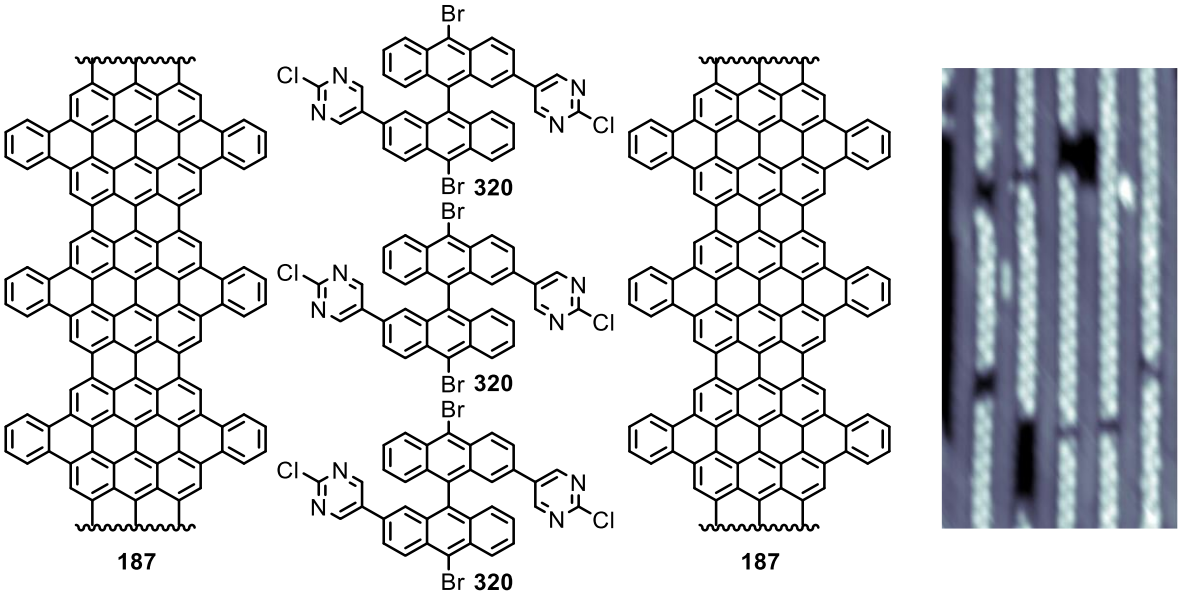



***Figura 108.*** Imagen de STM tras la sublimación del compuesto **320** sobre la superficie de Au(111) que contiene las GNRs **187**.

Finalmente, se calentó la superficie de Au(111) a 300 ºC, induciendo la formación de las GNRs derivadas del monómero **320**, intercaladas con las GNRs **187**. Ambos tipos de GNRs se fusionaron lateralmente para obtener el grafeno nanoporoso híbrido **353**, como se pudo confirmar mediante STM (Figura 109). Cabe destacar que el uso del compuesto **320**, funcionalizado con átomos de Cl, permitió disminuir la temperatura en la etapa de fusión

[211] C. Moreno, M. Paradinas, M. Vilas-Varela, M. Panighel, G. Ceballos, D. Peña, A. Mugarza, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 9402.

lateral de las nanocintas, evitando la fragmentación de las pirimidinas. Este resultado es el primer ejemplo de la síntesis de un grafeno nanoporoso híbrido.

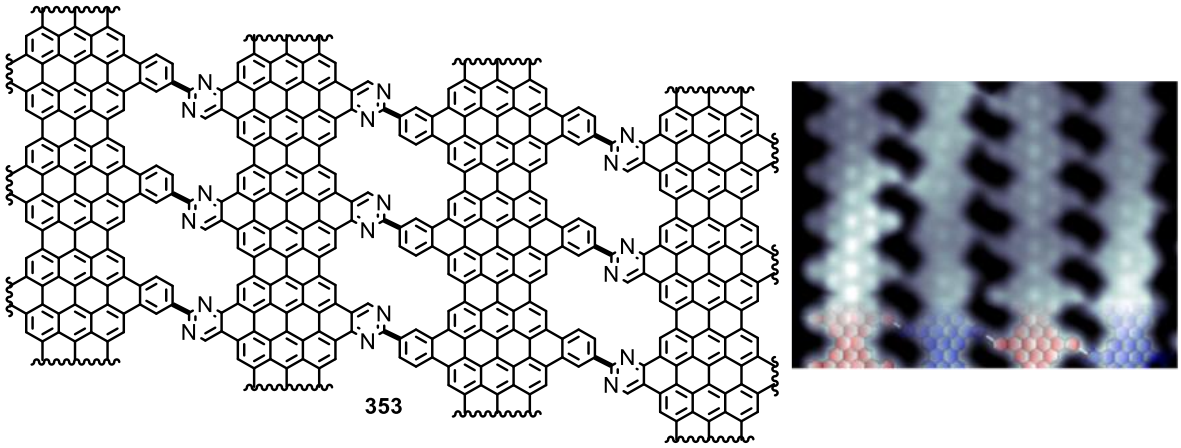



***Figura 109.*** Estructura del grafeno nanoporoso híbrido **353** e imagen de STM usando una punta funcionalizada con CO.

En resumen, se ha demostrado la síntesis eficiente de grafenos nanoporosos sobre superficie, en donde destaca la importancia del diseño de precursores adecuados. Además, estos resultados también han demostrado el potencial del crecimiento jerárquico para la formación de grafenos nanoporosos en condiciones más suaves, evitando fragmentaciones asociadas a las elevadas temperaturas.

Globalmente, en este capítulo de tesis doctoral, se ha explorado el potencial sintético de la combinación de la química en disolución con la química sobre superficie para la preparación de derivados del grafeno. De esta manera, es posible diseñar y preparar diferentes monómeros en disolución, para posteriormente sintetizar y caracterizar sobre superficie diversas nanoestructuras de carbono, como los nanografenos, las nanocintas de grafeno y los grafenos nanoporosos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 4. Conclusiones

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Esta tesis doctoral describe el diseño y la síntesis de diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos y nanografenos mediante química en disolución.

En el **capítulo 1** se preparó un precursor de arino derivado del pentaheliceno, el cual permitió acceder a diferentes nanografenos quirales distorsionados mediante reacciones de cicloadición [4+2] y cicloadiciones [2+2+2] catalizadas por paladio. En este capítulo se sintetizó un nanografeno con seis unidades de pentaheliceno en su estructura y se realizó un análisis conformacional. Adicionalmente, se hizo un estudio preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los compuestos obtenidos más significativos. También se incluyen en este capítulo estudios relacionados con la generación y la reactividad de un arino derivado del dibenzo[*f,j*]piceno, que permitieron describir la primera reacción de tipo Diels-Alder de moléculas individuales sobre superficie.

En el **capítulo 2** se diseñaron y sintetizaron diferentes derivados del biantraceno, que se emplearon como precursores de nanografenos, nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos. Estos derivados del grafeno se prepararon mediante aproximaciones ascendentes (*bottom-up*), combinando química en disolución con síntesis sobre superficie, lo que permitió controlar el tamaño y la forma de estos materiales con precisión atómica. Destaca en este capítulo la preparación y estudio de las nanocintas quirales de grafeno, los derivados de grafeno magnético de capa abierta, y los grafenos nanoporosos funcionalizados.

Cabe destacar que durante la realización de esta tesis doctoral se desarrollaron diferentes colaboraciones con grupos especialistas en microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), lo que permitió estudiar con detalle las propiedades de los materiales y visualizar con resolución atómica algunas de las moléculas preparadas.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

This doctoral thesis describes the design and synthesis of different polycyclic aromatic hydrocarbons and nanographenes by solution chemistry.

In the first chapter the preparation of a pentahelicene-based aryne is described. This aryne was used for the synthesis of distorted chiral nanographenes by means of [4+2] and palladium-catalyzed [2+2+2] cycloadditions. In this chapter, a nanographene with six pentahelicene moieties was prepared, and a conformational analysis of this compound was performed. In addition, a preliminary study on the optoelectronic properties of the most relevant compounds was done. Also, studies related with the generation and reactivity of a dibenzo[*f,j*]picene-based aryne were included in this chapter. This work allowed for the development of the first on-surface Diels-Alder reaction on single molecules.

In the second chapter the design and synthesis of bianthracene derivatives is described. These derivatives were used as precursors for nanographenes, graphene nanoribbons and nanoporous graphenes. The graphene derivatives were obtained by bottom-up approaches, combining in-solution chemistry with on-surface synthesis, which allowed for the control of the size and shape of these materials with atomic precision. In this chapter, chiral graphene nanoribbons, magnetic open-shell graphene derivatives and functionalized nanoporous graphenes were obtained.

It should be mentioned that several collaborations with research groups specialized in scanning tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM) were developed within this thesis. These collaborations allowed us to study the properties of the materials and the visualization of some of the synthesized compounds with atomic resolution.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 5. Parte experimental

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 5.1. Parte experimental

## 5.1.1. Procedimientos generales

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

Los disolventes anhidros utilizados (THF, $Et_2O$, $CH_2Cl_2$, $CH_3CN$ y tolueno) se purificaron mediante un sistema de purificación de disolventes SPS 800 manual de MBRAUN. El $Tf_2O$, el TMSCl y las aminas utilizadas (*i*-$Pr_2NH$, *i*-$Pr_2NEt$, $Et_3N$) se purificaron siguiendo los procedimientos descritos por Armarego y Chai.[213] Los reactivos comerciales utilizados se adquirieron de ABCR, Merck (Sigma-Aldrich), Fluka o TCI y se emplearon sin purificación adicional excepto el CsF, que antes de su uso se deshidrató mediante calentamiento a vacío a 100 ºC. Se utilizó *n*-BuLi comercial en disolución de hexano (2.0 – 2.5 M, tras valoración con ácido difenilacético). Para las reacciones que requirieron -100 ºC se emplearon baños de $Et_2O/N_{2(liq)}$, para reacciones a -78 ºC se utilizaron baños de acetona/$CO_2$ y para reacciones a 0 ºC se usaron baños de agua/hielo.

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

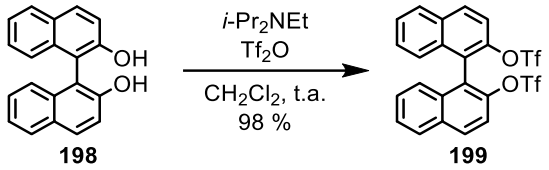
Los espectros de $^1$H RMN y $^{13}$C RMN se registraron a 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300) o a 500 y 125 MHz (espectrómetro Bruker AVIII-500), respectivamente. Los experimentos bidimensionales COSY, TOCSY y NOESY se registraron en el espectrómetro Bruker NEO-500 y en el Bruker NEO-750. Para cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS) se utilizó un equipo HP 5973 INERT, Agilent HP-5MS. Los espectros de masas de alta resolución de APCI se realizaron en el equipo Bruker Microtof. Los espectros de masas de impacto electrónico (IE) de baja resolución se realizaron en el equipo HP-5988A y los espectros de IE de alta resolución en un espectrómetro Micromass Autospec. Los espectros MALDI-TOF se determinaron en el equipo Bruker Autoflex en modo reflector o modo lineal empleando como matriz DCTB (*trans*-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo). Los puntos de fusión se midieron empleando un equipo Büchi B-540. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-630. Los espectros de fluorescencia se registraron en un espectrofotómetro Fluoromax-2. El estudio de difracción de Rayos X de monocristal se realizó en un difractómetro Bruker Kappa-APEX II. La separación de enantiómeros se realizó en un HPLC Agilent 1200 con una columna semipreparativa (lux i-amilosa-1 inmovilizada). Para la separación de polímeros se utilizó un GPC LaboAce-LC-5060.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[213] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, en Purification of Laboratory Chemicals, 5ª Ed. Butterworth-Heinemann (Elservier): Oxford, **2003**.

## 5.1.2. Nanografenos distorsionados con unidades de heliceno

### 5.1.2.1. Síntesis del bistriflato 199

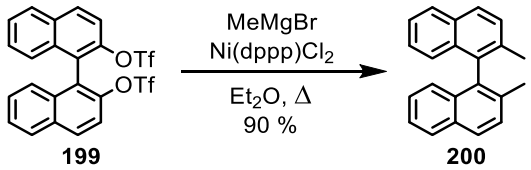



**198** **199**

Sobre una disolución del compuesto **198** (5.00 g, 17.5 mmol) en $CH_2Cl_2$ (75 mL) se añadió *i*-$Pr_2NEt$ (7.30 mL, 41.9 mmol) y la mezcla se enfrió a 0 ºC. A continuación, se añadió $Tf_2O$ anhidro (11.8 mL, 69.8 mmol) y la mezcla se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 4 h a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionó cuidadosamente una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (50 mL) y se separaron las fases. La fase acusa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 30 mL), y el conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 4:6), obteniéndose el producto **199** (9.43 g, 98 %) como un sólido blanco.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.15 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.61 – 7.54 (m, 2H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.32 – 7.20 (m, 2H) ppm.[214]

### 5.1.2.2. Síntesis del 2,2'-dimetil-1,1'-binaftaleno (200)




**199** **200**

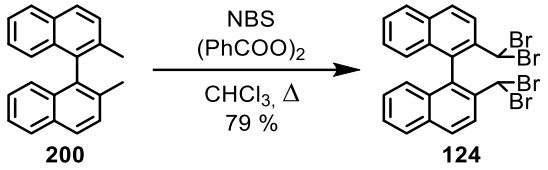
En un matraz de fondo redondo provisto con un refrigerante se disolvió **199** (7.00 g, 12.7 mmol) junto con $Ni(dppp)Cl_2$ (689 mg, 1.27 mmol) en $Et_2O$ (50 mL). Posteriormente, se adicionó gota a gota una disolución de MeMgBr (17 mL, 50.8 mmol, 3.00 M en $Et_2O$) y terminada la adicción se calentó la mezcla a reflujo bajo atmósfera de argón. Después de 16 horas, la mezcla se vertió sobre una disolución acuosa de HCl (10 %, 50 mL), previamente enfriada a 0 ºC. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $Et_2O$ (2 x 25 mL). El conjunto de fases orgánicas se lavó con $H_2O$ (2 x 50 mL) y disolución acuosa saturada de NaCl (2 x 50 mL). Finalmente, la fase orgánica se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **200** (3.24 g, 90 %) como un aceite incoloro.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[214] P. Kasák, M. Putala, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 5279.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.93 – 7.89 (m, 4H), 7.53 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.41 (ddd, *J* = 8.1, 6.8, 1.2 Hz, 2H), 7.23 (ddd, *J* = 8.2, 6.8, 1.3 Hz, 2H), 7.11 – 7.04 (m, 2H), 2.06 (s, 6H) ppm.[215]

### 5.1.2.3. Síntesis del 2,2'-bis(dibromometil)-1,1'-binaftaleno (124)

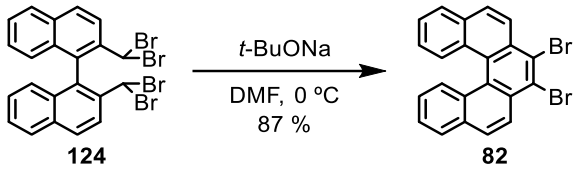



**200** **124**

En un matraz de fondo redondo provisto con un refrigerante se disolvió **200** (3.24 g, 11.4 mmol) junto con NBS (22.4 g, 126 mmol) y $(PhCOO)_2$ (139 mg, 0.574 mmol) en $CHCl_3$ (45 mL) y la mezcla se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón. Transcurridas 48 h, la mezcla resultante se diluyó con $H_2O$ (50 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 30 mL). Finalmente, el conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **124** (5.43 g, 79 %) como un sólido blanco.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.53 (ddd, *J* = 8.1, 7.0, 1.1 Hz, 2H), 7.37 – 7.25 (m, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.21 (s, 2H) ppm.[94]

### 5.1.2.4. Síntesis del 7,8-dibromopentaheliceno (82)




**124** **82**

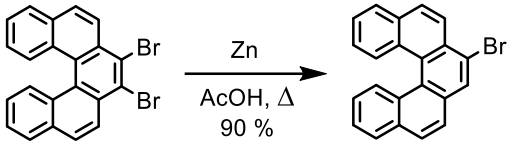
En un matraz de fondo redondo se disolvió **124** (5.43 g, 9.08 mmol) en DMF (100 mL), la disolución se enfrió a 0 ºC y se añadió *t*-BuONa (13.1 g, 136 mmol) y se dejó en agitación durante 15 min bajo atmósfera de argón. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se acidificó hasta pH 1 mediante la adición de HCl (37 %). Finalmente, el precipitado formado se filtró a vacío, se lavó con MeOH (25 mL) y se recristalizó en tolueno, obteniéndose el compuesto **82** (3.46 g, 87 %) como un sólido amarillento.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.47 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.01 – 7.94 (m, 4H), 7.54 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.2 Hz, 2H), 7.26 – 7.18 (m, 2H) ppm.[94]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[215] T. Ooi, M. Kameda, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5139.
[94] S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J. M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3846.

### 5.1.2.5. Síntesis del 7-bromopentaheliceno (204)

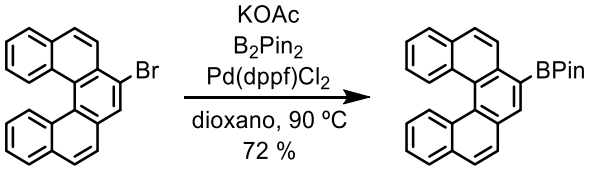



**82** **204**

En un matraz de fondo redondo provisto con un refrigerante se disolvió **82** (2.00 g, 4.58 mmol) y Zn (1.50 g, 22.9 mmol) en AcOH (135 mL) y la mezcla se calentó a reflujo bajo atmósfera de argón. Transcurridas 5 h, la mezcla resultante se filtró a vacío, en caliente, y las aguas madre se dejaron en la nevera (3 ºC) durante 16 h. Al día siguiente, el precipitado formado se filtró a vacío, se lavó con MeOH (15 mL) y se recristalizó en tolueno, obteniéndose el compuesto **204** (1.47 g, 90 %) como un sólido verdoso.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.43 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.36 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 2H), 8.19 (s, 1H), 8.01 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.96 – 7.92 (m, 3H), 7.78 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.58 – 7.49 (m, 2H), 7.31 – 7.22 (m, 2H) ppm.[94]

### 5.1.2.6. Síntesis del derivado de pinacol 203




**204** **203**

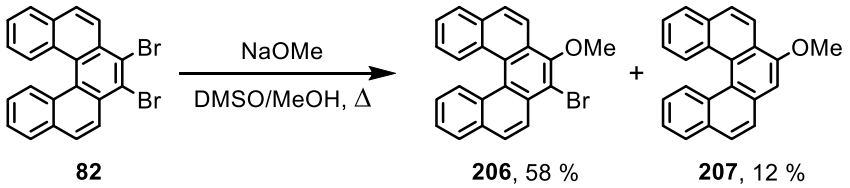
Una disolución desoxigenada del compuesto **204** (420 mg, 1.17 mmol), KOAc (346 mg, 3.52 mmol), $B_2Pin_2$ (448 mg, 1.76 mmol) y $Pd(dppf)Cl_2$ (43.0 mg, 0.059 mmol) en dioxano (6 mL), se calentó a 90 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se diluyó la reacción con $H_2O$ (5 mL) y $CH_2Cl_2$ (15 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 10 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8 hasta 4:6), obteniéndose el producto **203** (342 mg, 72 %) como un sólido amarillo.

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.85 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.44 – 8.38 (m, 2H), 8.06 – 7.88 (m, 5H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 2H), 1.48 (d, *J* = 5.2 Hz, 12H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) δ: 137.62 (CH), 135.45 (C), 133.24 (C), 132.25 (C), 131.23 (C), 131.00 (C), 130.84 (C), 129.51 (CH), 129.45 (CH), 129.02 (C), 127.95 (CH), 127.58 (CH), 127.51 (CH), 127.45 (CH), 126.91 (C), 126.72 (CH), 126.61 (CH), 126.47 (CH), 126.23 (CH), 124.55 (CH), 124.19 (CH), 84.14 (C), 25.16 (2x$CH_3$), 25.14 (2x$CH_3$) ppm. **EM** (EI) m/z (%): 404 (M+, 100).

[94] S. Goretta, C. Tasciotti, S. Mathieu, M. Smet, W. Maes, Y. M. Chabre, W. Dehaen, R. Giasson, J. M. Raimundo, C. R. Henry, C. Barth, M. Gingras, *Org. Lett.*, **2009**, *11*, 3846.

## 5.1.2.7. Síntesis del 7-bromo-8-metoxipentaheliceno (206)

### 5.1.2.7.1. Preparación a partir del 7,8-dibromopentaheliceno (82)




**82** **206**, 58 % **207**, 12 %

En un matraz de dos bocas de fondo redondo provisto de un refrigerante y bajo atmósfera de argón se disolvió el 7,8-dibromopentaheliceno (**82**, 500 mg, 1.15 mmol) en una mezcla DMSO/MeOH (15:1, 16 mL). A continuación, se añadió gota a gota una disolución de NaOMe (2.40 mL, 1.20 mmol, 0.5 M en MeOH) y la mezcla se calentó a reflujo durante 16 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ (50 mL) y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 3:7), obteniéndose el producto **206** (258 mg, 58 %) como un sólido naranja (p.f.: 160 ºC) y el producto **207** (43.0 mg, 12 %) como un sólido amarillo (p.f.: 212 ºC).

Compuesto **206**:

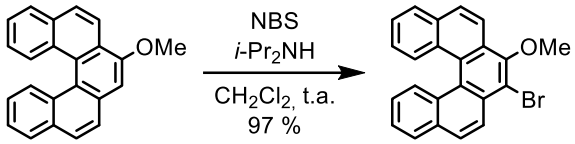
**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.43 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.37 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.06 – 7.93 (m, 4H), 7.53 (q, *J* = 6.9 Hz, 2H), 7.26 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.13 (s, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 152.53 (C), 132.59 (C), 132.02 (C), 130.83 (2xC), 130.42 (C), 129.34 (2xCH), 128.64 (CH), 128.41 (CH), 127.95 (CH), 127.81 (CH), 127.73 (C), 127.67 (C), 126.80 (CH), 126.59 (CH), 125.85 (C), 124.92 (2xCH), 124.87 (CH), 120.03 (CH), 114.79 (C), 61.72 ($CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{23}H_{15}BrO$, calculado 387.0366, encontrado 387.0366.

Compuesto **207**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.40 – 8.33 (m, 2H), 7.98 – 7.88 (m, 4H), 7.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 1H), 7.36 – 7.20 (m, 2H), 7.18 (s, 1H), 4.14 (s, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 154.34 (C), 133.04 (C), 132.80 (C), 131.61 (C), 131.13 (C), 130.58 (C), 129.57 (CH), 128.70 (CH), 128.48 (C), 127.96 (CH), 127.90 (CH), 127.83 (CH), 127.12 (CH), 126.49 (CH), 126.17 (CH), 125.63 (C), 125.23 (CH), 124.50 (CH), 124.34 (CH), 121.67 (C), 119.88 (CH), 104.32 (CH), 55.92 ($CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{23}H_{16}O$, calculado 309.1274, encontrado 309.1274.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

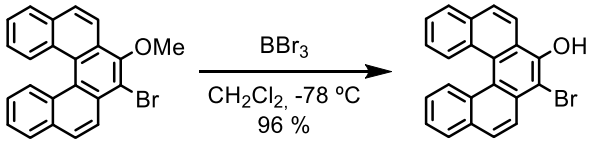
### 5.1.2.7.2. Preparación a partir del 7-metoxipentaheliceno (207)




**207** **206**

En un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de argón, se disolvió el compuesto **207** (250 mg, 0.810 mmol) en $CH_2Cl_2$ (5 mL) y se añadió gota a gota *i*-$Pr_2NH$ (17 µL, 0.121 mmol). En otro matraz de fondo redondo se disolvió NBS (216 mg, 1.21 mmol) en $CH_2Cl_2$ (3 mL). Finalmente, se adicionó gota a gota la disolución de NBS sobre la disolución del compuesto **207** durante 1 h y a temperatura ambiente. Tras la adición, se dejó en agitación durante 3 h y el crudo de reacción se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 3:7), obteniéndose el producto **206** (305 mg, 97 %) como un sólido naranja.

### 5.1.2.8. Síntesis del 7-bromopentahelicen-8-ol (197)



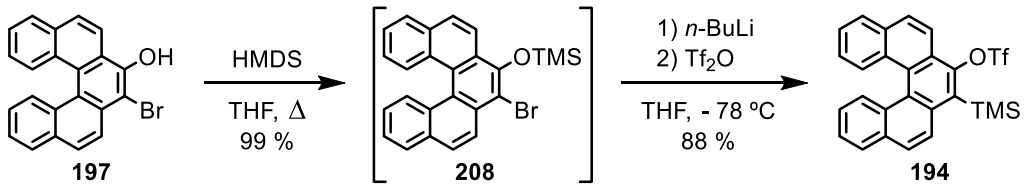

**206** **197**

En un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de argón, se disolvió el compuesto **206** (1.17 g, 3.02 mmol) en $CH_2Cl_2$ (35 mL). La mezcla se enfrió a -78 ºC, y a continuación se añadió gota a gota una disolución de $BBr_3$ (6.02 mL, 6.02 mmol, 1.00 M en $CH_2Cl_2$), se dejó en agitación durante 1 h, y posteriormente, se dejó alcanzar temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ (30 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 4:6), obteniéndose el producto **197** (1.07 g, 96 %) como un sólido naranja (p.f.: 223 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.37 (dd, *J* = 8.8, 4.5 Hz, 2H), 8.30 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.00 – 7.93 (m, 4H), 7.57 – 7.46 (m, 2H), 7.28 – 7.22 (m, 2H), 6.35 (s, 1H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.73 (C), 132.89 (C), 131.39 (C), 130.76 (C), 130.51 (C), 130.20 (C), 129.60 (CH), 129.11 (CH), 128.93 (CH), 128.03 (2xCH), 127.90 (CH), 127.63 (C), 126.90 (CH), 126.02 (CH), 124.99 (CH), 124.84 (CH), 124.23 (CH), 123.84 (C), 123.38 (C), 120.16 (CH), 105.55 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{22}H_{13}BrO$, calculado 372.0144, encontrado 372.0144.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 5.1.2.9. Síntesis del triflato 194




En un matraz de fondo redondo provisto con un refrigerante y bajo atmósfera de argón se disolvió el compuesto **197** (1.12 g, 3.0 mmol) en THF (40 mL) y se añadió HMDS (0.815 mL, 3.90 mmol). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h y tras comprobar mediante RMN la formación cuantitativa del producto **208**, el disolvente se concentró bajo presión reducida. Posteriormente, el crudo de reacción se disolvió en THF (40 mL), la disolución se enfrió a -78 ºC y se añadió gota a gota una disolución de *n*-BuLi (1.50 mL, 3.60 mmol, 2.40 M en hexano). La mezcla de reacción se mantuvo a -78 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 1 h. A continuación, se añadió gota a gota $Tf_2O$ (700 µL, 4.2 mmol) y se mantuvo la agitación durante 30 min. Finalmente, se añadió una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (30 mL), y la mezcla se dejó hasta alcanzar temperatura ambiente. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **194** (1.32 g, 88 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: 198 ºC).

Compuesto **208**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.44 – 8.25 (m, 3H), 8.18 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.00 – 7.94 (m, 4H), 7.55 – 7.46 (m, 2H), 7.25 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 0.44 (s, 9H) ppm.

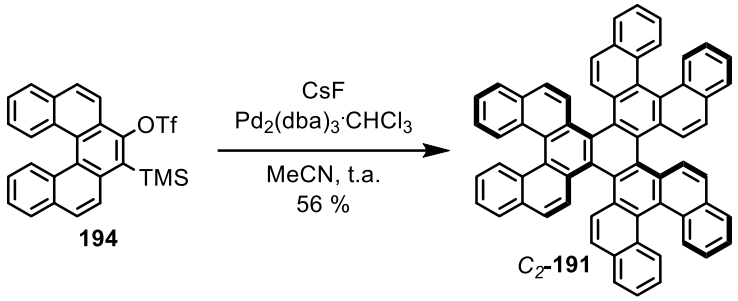
Compuesto **194**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.35 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.26 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.19 – 8.03 (m, 3H), 8.02 – 7.93 (m, 2H), 7.56 (td, *J* = 7.5, 5.0 Hz, 2H), 7.41 – 7.23 (m, 2H), 0.69 (s, 9H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 148.16 (C), 134.99 (C), 132.64 (C), 132.18 (C), 130.87 (C), 130.59 (C), 130.36 (C), 129.83 (CH), 129.74 (C), 129.38 (C), 129.30 (CH), 128.99 (CH), 128.17 (CH), 128.04 (2xCH), 127.81 (CH), 127.44 (CH), 127.06 (CH), 127.00 (C), 125.66 (CH), 125.48 (CH), 125.12 (CH), 2.36 ($3xCH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{26}H_{21}F_3O_3SSi$, calculado 499.1006, encontrado 499.1006.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 5.1.2.10. Síntesis del hexanaftotrifenileno *C*$_2$-191

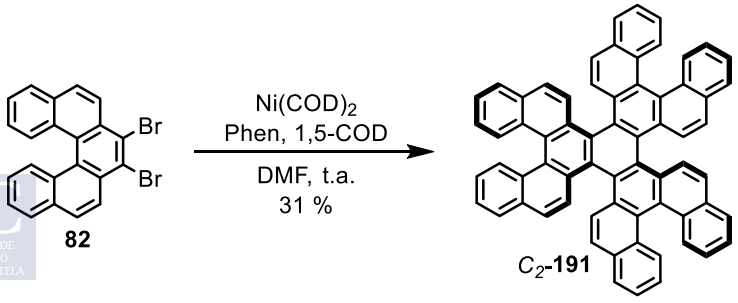
### 5.1.2.10.1. Preparación a partir del triflato 194




Sobre una disolución del compuesto **194** (60.0 mg, 0.120 mmol) en MeCN (3 mL) se añadió $Pd_2(dba)_3{\cdot}CHCl_3$ (12.4 mg, 0.0120 mmol) y CsF anhidro (110 mg, 0.723 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se añadió $H_2O$ (2 mL) a la reacción y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida a 20 ºC. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto *C*$_2$-**191** (18.3 mg, 56 %) como un sólido naranja (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.82 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.63 (t, *J* = 8.3 Hz, 4H), 8.16 – 8.06 (m, 6H), 7.94 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 7.82 – 7.78 (m, 4H), 7.66 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.51 – 7.42 (m, 6H), 7.14 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) δ: 132.6 (6xC), 131.89 (4xC), 131.55 (4xC), 131.15 (2xC), 130.59 (4xC), 130.44 (2xC), 130.35 (2xCH), 130.27 (4xC), 129.47 (2xCH), 129.21 (2xCH), 128.43 (2xCH), 128.24 (2xCH), 128.11 (2xCH), 127.75 (2xCH), 127.17 (2xCH), 127.00 (2xCH), 126.91 (2xCH), 126.78 (2xCH), 126.47(2xCH), 126.29 (2xCH), 125.91 (2xCH), 125.53 (2xCH), 124.98 (2xCH), 124.84 (4xC), 124.78 (2xCH), 123.91 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{66}H_{36}$, calculado 828.2812, encontrado 828.2805. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 391 nm (43545 $L{\cdot}mol^{-1}{\cdot}cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 516 nm.

### 5.1.2.10.2. Preparación a partir del 7,8-dibromopentaheliceno (82)

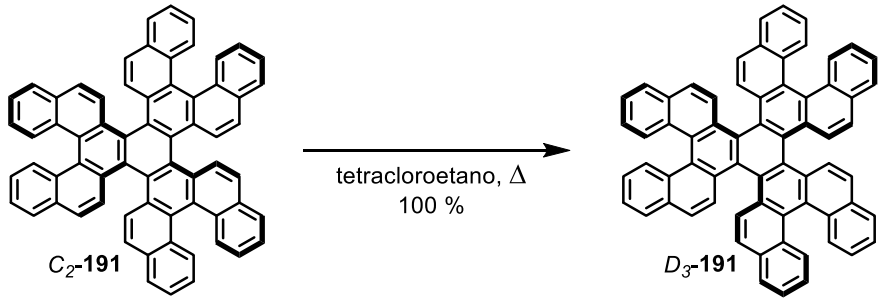



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En un matraz Schlenk se disolvió $Ni(COD)_2$ (39.4 mg, 0.145 mmol) y 1,10-fenantrolina (25.8 mg, 0.143 mmol) en DMF (5 mL). Posteriormente, se adicionó 1,5-COD (28.8 µL, 0.235

mmol) y se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 10 min. A continuación, se añadió gota a gota una disolución de 7,8-dibromopentaheliceno (**82**, 50 mg, 0.114 mmol, 0.023 M en DMF) y la mezcla se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se añadió la mezcla de reacción sobre agua-hielo y HCl (5 %, 10 mL). La fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 5 mL), el conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida a 20 ºC. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto *$C_2$*-**191** (9.71 mg, 31 %) como un sólido naranja.

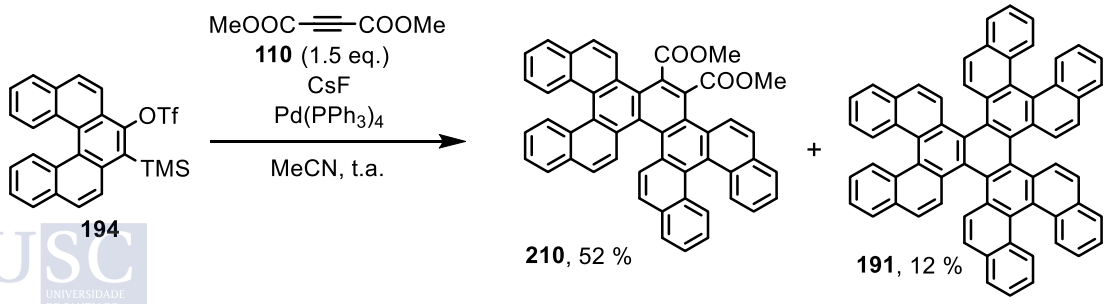
### 5.1.2.11. Conversión del hexanaftotrifenileno *$C_2$*-191 al *$D_3$*-191




Una disolución del compuesto *$C_2$*-**191** (50.0 mg, 0.060 mmol) en 2 mL de tetracloroetano se calentó a 120 ºC durante 3 h. El disolvente se concentró bajo presión reducida y se obtuvo el compuesto *$D_3$*-**191** (50.0 mg, 100 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.57 (d, *J* = 9.0 Hz, 12H), 7.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 6H), 7.79 (d, *J* = 9.0 Hz, 6H), 7.54 (dt, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 6H), 7.42 (dt, *J* = 8.5, 7.0 Hz, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) δ: 132.36 (6xC), 131.68 (6xC), 130.93 (6xC), 129.76 (6xCH), 128.99 (6xC), 128.35 (6xCH), 127.53 (6xCH), 127.00 (6xCH), 126.5 (6xCH), 125.39 (6xCH), 124.94 (6xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{66}H_{36}$, calculado 828.2812, encontrado 828.2819. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 392 nm (35049 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 513 nm.

### 5.1.2.12. Síntesis del compuesto 210




USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

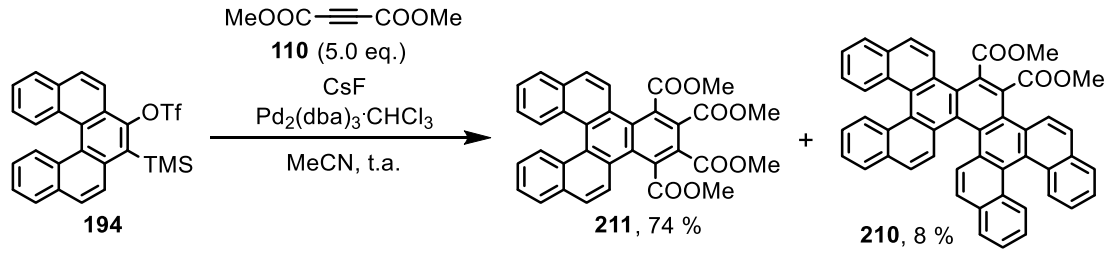
Sobre una disolución del triflato **194** (100 mg, 0.201 mmol) en MeCN (4 mL) se añadió DMAD (**110**, 42.8 mg, 0.300 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (23.2 mg, 0.020 mmol) y finalmente CsF anhidro (152 mg, 1.00 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a

temperatura ambiente durante 16 h. Trascurrido este tiempo, el disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, AcOEt/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **210** (36.4 mg, 52 %) como un sólido amarillo-anaranjado (p.f.: 207 ºC) y el compuesto **191** (7.0 mg, 12 %) como un sólido naranja.

Compuesto **210**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.45 (dd, *J* = 8.8, 4.1 Hz, 4H), 8.22 (dd, *J* = 8.7, 3.7 Hz, 4H), 8.07 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.83 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.48 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.41 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.27 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.11 (s, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 171.05 (2xC), 132.60 (4xC), 131.5 (2xC), 131.42 (2xC), 131.28 (2xC), 130.80 (4xC), 130.61 (2xC), 129.92 (2xCH), 129.67 (2xCH), 128.86 (2xC), 128.77 (2xCH), 128.22 (2xCH), 128.12 (4xCH), 127.18 (2xC), 127.13 (2xC), 126.98 (2xCH), 126.84 (2xCH), 126.11 (2xCH), 125.49 (2xCH), 125.42 (2xCH), 122.41 (2xCH), 53.53 (2x$CH_3$) ppm. **EM** (EI) *m/z* (%): 694 (M+, 100). **EMAR** (EI) para $C_{50}H_{30}O_4$, calculado: 694.2140, encontrado: 694.2139. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 350 nm (71050 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 479 nm.

### 5.1.2.13. Síntesis del compuesto 211



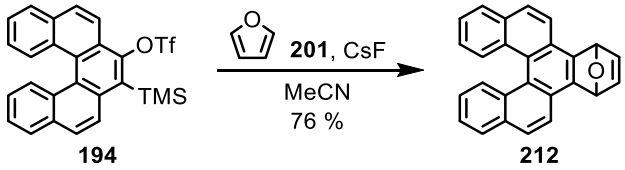

Sobre una disolución del triflato **194** (50.0 mg, 0.100 mmol) en MeCN (2 mL) se añadió DMAD (**110**, 71.3 mg, 0.500 mmol), $Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$ (10.3 mg, 0.010 mmol) y finalmente CsF anhidro (76 mg, 0.500 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 16 h. Trascurrido este tiempo, el disolvente se concentró bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, AcOEt/hexano, 3:7), obteniéndose el producto **211** (41.7 mg, 74 %) como un sólido amarillo (p.f.: 198 ºC) y el producto **210** (3.1 mg, 8 %) como un sólido amarillo-anaranjado.

Compuesto **211**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.10 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 8.05 (d, J = 8.9 Hz, 2H), 8.01 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 7.94 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.55 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.30 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 4.00 (s, 6H), 3.96 (s, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 169.18 (2xC), 167.22 (2xC), 133.00 (4xC), 132.82 (2xC), 130.52 (2xC), 129.80 (2xC), 129.65 (2xCH) , 129.16 (2xCH), 128.02 (2xCH), 127.89 (2xC), 127.70 (2xC), 127.38 (2xCH), 125.57 (2xC), 122.04 (2xC), 53.59 (2x$CH_3$), 53.44 (2x$CH_3$) ppm. **EM** (EI) *m/z* (%): 560 (M+, 100). **EMAR** (EI) para

$C_{34}H_{24}O_8$, calculado: 560.1474, encontrado: 560.1466. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 266 nm (27698 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 504 nm.

### 5.1.2.14. Síntesis del 1,4-dihidro-1,4-epoxinafto[1,2-*g*]criseno (212)

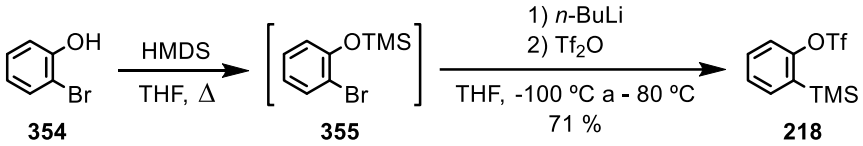



194 212

Sobre una disolución del triflato **194** (50.0 mg, 0.100 mmol) y furano (**201**, 68.1 mg, 1.00 mmol) en MeCN (2 mL), se añadió CsF anhidro (91.1 mg, 0.600 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 8 h. Trascurrido este tiempo, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 4:6), obteniéndose el producto **212** (26.2 mg, 76 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: 214 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.47 (dd, *J* = 8.5, 4.7 Hz, 2H), 7.97 – 7.80 (m, 6H), 7.51 – 7.44 (m, 2H), 7.29 (s, 2H), 7.21 (m, 2H), 6.44 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.49 (C), 146.62 (C), 144.18 (2xCH), 132.32 (C), 132.22 (C), 131.56 (C), 131.43 (C), 129.69 (CH), 129.38 (CH), 128.15 (CH), 128.10 (CH), 128.04 (CH), 128.01 (CH), 127.02 (C), 126.69 (C), 126.39 (CH), 126.34 (CH), 126.08 (C), 125.06 (C), 124.82 (CH), 124.80 (CH), 121.63 (CH), 121.15 (CH), 82.61 (CH), 81.70 (CH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{26}H_{16}O$, calculado: 345.1273, encontrado: 345.1274. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 241 nm (81435 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 430 nm.

### 5.1.2.15. Síntesis del triflato 218




354 355 218

En un matraz de fondo redondo, provisto con un refrigerante y bajo atmósfera de argón, se disolvió el compuesto **354** (2.50 g, 14.4 mmol) en THF (50 mL) y se añadió HMDS (3.70 mL, 17.3 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 2 h y tras comprobar mediante RMN la formación cuantitativa del producto **355**, el disolvente se concentró bajo presión reducida. Posteriormente, se disolvió el crudo de reacción en THF (50 mL), la disolución se enfrió a -100 ºC y se añadió gota a gota una disolución de *n*-BuLi (6.40 mL, 15.9 mmol, 2.50 M en hexano). La reacción se mantuvo en agitación hasta que la temperatura subió hasta -80 ºC, entonces se volvió a enfriar la mezcla hasta -100 ºC y se añadió gota a gota $Tf_2O$ (2.90 mL, 17.3 mmol). La reacción se mantuvo en agitación hasta que la temperatura subió de nuevo hasta -80 ºC y la reacción se elaboró en frio añadiendo una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (30 mL). Al alcanzar temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $Et_2O$ (3 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó

mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $Et_2O$/hexano, 1:99), obteniéndose el producto **171** (3.96 g, 92 %) como un aceite incoloro.

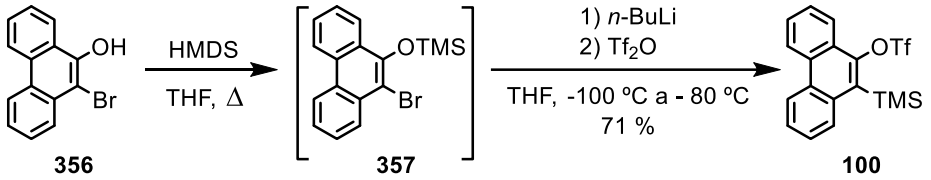
Compuesto **355**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.51 (dd, *J* = 7.5, 1.6 Hz, 1H), 7.17 (m, 1H), 6.89 – 6.80 (m, 2H), 0.39 (s, 9H) ppm.[76b]

Compuesto **218**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.54 (dd, *J* = 7.3, 2.0 Hz, 1H), 7.49 – 7.40 (m, 1H), 7.36 – 7.31 (m, 2H), 0.37 (s, 9H) ppm.[76b]

### 5.1.2.16. Síntesis del triflato 100




**356** **357** **100**

En un matraz de fondo redondo, provisto con un refrigerante y bajo atmósfera de argón, se disolvió el compuesto **356** (1.96 g, 7.17 mmol) en THF (24 mL) y se añadió HMDS (1.8 mL, 8.6 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 2 h y tras comprobar mediante RMN la formación cuantitativa del producto **357**, el disolvente se concentró bajo presión reducida. Posteriormente, se disolvió el crudo de reacción en THF (24 mL), la disolución se enfrió a -100 ºC y se añadió gota a gota una disolución de *n*-BuLi (3.20 mL, 7.90 mmol, 2.50 M en hexano). La reacción se mantuvo en agitación hasta que la temperatura subió hasta -80 ºC, entonces se volvió a enfriar la mezcla hasta -100 ºC y se añadió gota a gota $Tf_2O$ (1.40 mL, 8.61 mmol). La reacción se mantuvo en agitación hasta que la temperatura subió de nuevo hasta -80 ºC y la reacción se elaboró en frio añadiendo una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (20 mL). Al alcanzar temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $Et_2O$ (3 x 10 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $Et_2O$/hexano, 2:98), obteniéndose el producto **100** (2.04 g, 71 %) como un sólido blanco.

Compuesto **357**:

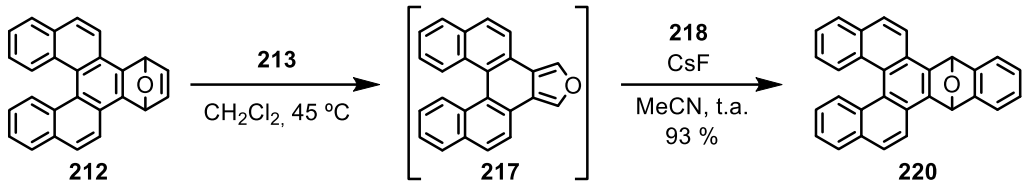
**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.69 – 8.62 (m, 2H), 8.35 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.73 – 7.56 (m, 4H), 0.43 (s, 9H) ppm.[76b]

Compuesto **100**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.71 – 8.66 (m, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.77 – 7.62 (m, 4H), 0.61 (s, 9H) ppm.[76b]

[76b] D. Peña, A. Cobas, D. Pérez, E. Guitián, *Synthesis*, **2002**, 1454.

### 5.1.2.17. Síntesis del 11,16-dihidro-11,16-epoxibenzo[*c*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (220)




Una disolución del compuesto **212** (33.0 mg, 0.096 mmol) y la tetrazina **213** (25.0 mg, 0.105 mmol) en $CH_2Cl_2$ (2 mL) se calentó a 45 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 3 h. Tras comprobar por RMN la formación del compuesto **217**, se añadió a la mezcla de reacción el triflato **218** (31.4 mg, 0.105 mmol) disuelto en MeCN (2 mL) y CsF anhidro (87.3 mg, 0.575 mmol). La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se adicionaron $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $NH_4Cl$ (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **220** (35.1 mg, 93 %) como un sólido blanco (p.f.: 208 ºC).

Compuesto **217**:

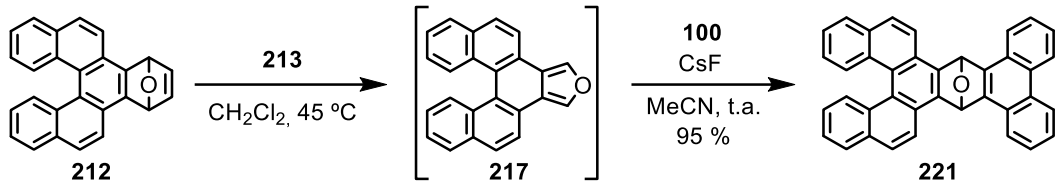
**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.32 (s, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.48 – 7.42 (m, 2H), 7.26 – 7.19 (m, 2H) ppm.

Compuesto **220**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.46 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.13 – 7.83 (m, 6H), 7.58 – 7.35 (m, 4H), 7.25 – 7.12 (m, 2H), 6.94 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 148.90 (C), 148.80 (C), 145.91 (C), 145.34 (C), 132.43 (C), 132.36 (C), 131.56 (C), 131.44 (C), 130.10 (C), 129.70 (CH), 129.58 (C), 129.24 (CH), 128.41 (CH), 128.25 (CH), 128.14 (CH), 128.04 (CH), 126.64 (C), 126.50 (CH), 126.42 (CH), 126.34 (C), 125.83 (CH), 125.82 (CH), 124.87 (2xCH), 121.62 (CH), 121.19 (CH), 120.50 (CH), 120.21 (CH), 82.81 (CH), 81.93 (CH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{18}O$, calculado: 395.1430, encontrado: 395.1425. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs ($\varepsilon$): 246 nm (77917 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 423 nm.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

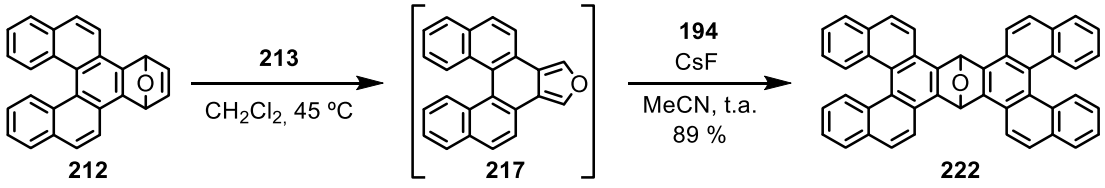
### 5.1.2.18. Síntesis del 11,20-dihidro-11,20-epoxitribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (221)




Una disolución del compuesto **212** (39.0 mg, 0.113 mmol) y la tetrazina **213** (29.4 mg, 0.125 mmol) en $CH_2Cl_2$ (2.2 mL), se calentó a 45 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 3 h. Tras comprobar por RMN la formación del compuesto **217**, se añadió a la mezcla de reacción el triflato **100** (31.4 mg, 0.105 mmol) disuelto en MeCN (2.2 mL) y CsF anhidro (103 mg, 0.679 mmol). La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se adicionaron $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $NH_4Cl$ (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **221** (53.0 mg, 95 %) como un sólido amarillo (p.f.: 280 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.57 (dd, *J* = 8.4, 5.6 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.30 – 8.15 (m, 5H), 7.98 – 9.91 (m, 3H), 7.83 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.76 – 7.42 (m, 7H), 7.38 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.10 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 147.55 (C), 147.21 (C), 147.16 (C), 147.13 (C), 132.28 (C), 132.24 (C), 131.51 (C), 131.35 (C), 129.63 (CH), 129.36 (C), 129.34 (C), 129.22 (CH), 128.30 (2xCH), 128.01 (CH), 127.97 (CH), 127.14 (CH), 127.06 (CH), 126.86 (C), 126.74 (2xC), 126.62 (C), 126.46 (CH), 126.40 (CH), 126.35 (CH), 126.34 (CH), 125.34 (C), 125.32 (C), 124.87 (CH), 124.80 (CH), 123.78 (CH), 123.73 (CH), 123.62 (CH), 123.55 (CH), 121.72 (CH), 121.47 (CH), 82.69 (CH), 81.77 (CH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{38}H_{22}O$, calculado: 495.1743, encontrado: 495.1743. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs ($\varepsilon$): 247 nm (13342 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 428 nm.

### 5.1.2.19. Síntesis del 11,24-dihidro-11,24-epoxibenzo[*c*]trinafto[1,2-*f*:2',1'-*k*:1'',2''-*m*]tetrafeno (222)

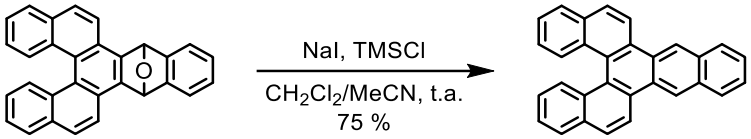



Una disolución del compuesto **212** (35.0 mg, 0.102 mmol) y la tetrazina **213** (26.4 mg, 0.112 mmol) en $CH_2Cl_2$ (2 mL), se calentó a 45 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 3 h. Tras comprobar por RMN la formación del compuesto **217**, se añadió a la mezcla de reacción el triflato **194** (55.7 mg, 0.112 mmol) disuelto en MeCN (2 mL) y CsF anhidro (92.6 mg, 0.610 mmol). La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido

este tiempo, se adicionaron $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $NH_4Cl$ (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **222** (44.5 mg, 89 %) como un sólido amarillo (p.f.: 285 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.42 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.32 – 8.12 (m, 6H), 8.08 – 7.76 (m, 8H), 7.61 – 7.42 (m, 4H), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.21 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.06 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 147.49 (C), 147.37 (C), 146.57 (C), 146.44 (C), 132.35 (2xC), 132.32 (C), 132.26 (C), 131.55 (2xC), 131.38 (2xC), 129.67 (CH), 129.64 (CH), 129.25 (2xCH), 128.52 (CH), 128.40 (CH), 128.36 (CH), 128.34 (CH), 128.05 (CH), 128.02 (CH), 127.97 (CH), 126.87 (2xC), 126.64 (2xC), 126.49 (CH), 126.47 (CH),126.37 (CH), 126.35 (CH), 125.5 (2xC), 125.4, (2xC), 124.89 (2xCH), 124.82 (CH), 124.77 (CH), 121.64 (CH), 121.38 (CH), 121.28 (CH), 83.02 (CH), 82.14 (2xCH), 81.21 (CH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{46}H_{26}O$, calculado: 595.2056, encontrado: 595.2057. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs ($\varepsilon$): 252 nm (101747 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 432 nm.

### 5.1.2.20. Síntesis del benzo[c]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (223)

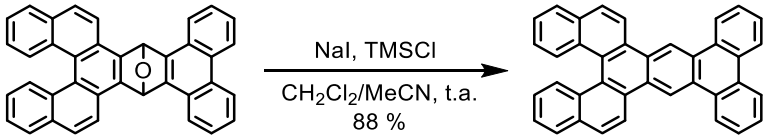



**220** **223**

Sobre una disolución del endóxido **220** (20.0 mg, 0.0510 mmol) en una mezcla de $CH_2Cl_2$/MeCN (3:1, 4 mL) se añadió TMSCl (33.0 mg, 0.304 mmol) recién destilado y posteriormente se añadió NaI (45.6 mg, 0.304 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 4 h. Trascurrido este tiempo, se adicionaron $CH_2Cl_2$ (10 mL) y una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en $Et_2O$ y el precipitado formado se filtró a vacío, obteniéndose el compuesto **223** (14.4 mg, 75 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (363 K, 500 MHz, $C_2D_2Cl_4$) $\delta$: 9.17 (s, 2H), 8.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.22 – 8.11 (m, 4H), 8.06 – 7.96 (m, 4H), 7.62 (dd, *J* = 6.5, 3.1 Hz, 2H), 7.53 (ddd, *J* = 8.0, 6.9, 1.1 Hz, 2H), 7.28 (ddd, *J* = 8.3, 6.7, 1.2 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (363 K, 126 MHz, $C_2D_2Cl_4$) $\delta$: 136.16 (2xC), 135.93 (2xC), 134.85 (2xC), 133.31 (2xC), 132.98 (2xCH), 132.61 (2xC), 131.71 (2xCH), 131.57 (2xCH), 131.15 (2xCH), 129.74 (2xC), 129.67 (2xCH), 129.42 (2xCH), 128.22 (2xCH), 125.71 (2xCH), 124.33 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{18}$, calculado: 378.1403, encontrado: 378.1391. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs ($\varepsilon$): 319 nm (3040 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 439 nm.

### 5.1.2.21. Síntesis del tribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (224)

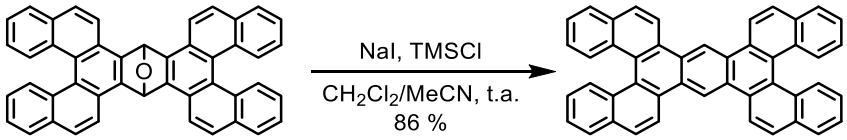



**221** **224**

Sobre una disolución del endóxido **221** (20.0 mg, 0.040 mmol) en una mezcla de $CH_2Cl_2$/MeCN (3:1, 4 mL) se añadió TMSCl (26.4 mg, 0.243 mmol) recién destilado y posteriormente se añadió NaI (36.4 mg, 0.243 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 4 h. Trascurrido este tiempo, se adicionaron $CH_2Cl_2$ (10 mL) y una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en $Et_2O$ y el precipitado formado se filtró a vacío, obteniéndose el compuesto **224** (17.0 mg, 88 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (363 K, 500 MHz, $C_2D_2Cl_4$) $\delta$: 9.81 (s, 2H), 9.06 – 8.81 (m, 4H), 8.75 – 8.56 (m, 2H), 8.21 – 8.06 (m, 4H), 8.04 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 2H), 7.77 – 7.70 (m, 4H), 7.58 – 7.55 (m, 2H), 7.33 – 7.30 (m, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (363 K, 126 MHz, $C_2D_2Cl_4$) $\delta$: 133.05 (2xC), 131.84 (2xC), 130.69 (2xC), 130.47 (2xC), 130.08 (2xCH), 129.91 (2xC), 129.75 (2xC), 129.45 (2xC), 128.56 (2xCH), 128.19 (2xCH), 128.11 (2xCH), 127.98 (2xCH), 126.81 (2xC), 126.52 (2xCH), 125.23 (2xCH), 123.98 (2xCH), 123.96 (2xCH), 120.95 (2xCH), 118.19 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{38}H_{22}$, calculado: 478.1716, encontrado: 478.1734. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs ($\varepsilon$): 328 nm (16054 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 428 nm.

### 5.1.2.22. Síntesis del benzo[*c*]trinafto[1,2-*f*:2',1'',2''-*m*]tetrafeno (225)

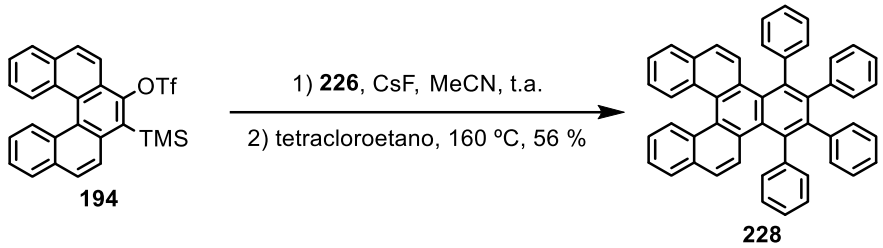



**222** **225**

Sobre una disolución del endóxido **222** (25.0 mg, 0.042 mmol) en una mezcla de $CH_2Cl_2$/MeCN (3:1, 4 mL) se añadió TMSCl (27.4 mg, 0.252 mmol) recién destilado y posteriormente se añadió NaI (37.8 mg, 0.252 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 4 h. Trascurrido este tiempo, se adicionaron $CH_2Cl_2$ (10 mL) y una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (5 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en $Et_2O$ y el precipitado formado se filtró a vacío, obteniéndose el compuesto **225** (21.0 mg, 86 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**EMAR** (APCI) para $C_{46}H_{26}$, calculado: 578.2029, encontrado: 578.2052.

### 5.1.2.23. Síntesis del 1,2,3,4-tetrafenilnaftol[1,2-*g*]criseno (228)

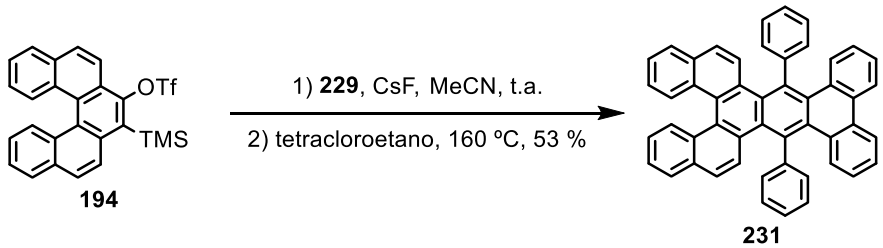



**194** **228**

Sobre una disolución del triflato **194** (50.0 mg, 0.100 mmol) y el compuesto **226** (46.1 mg, 0.120 mmol) en MeCN (2 mL), se añadió CsF anhidro (91.1 mg, 0.600 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 10 h. Trascurrido este tiempo, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida, el residuo resultante se disolvió en tetracloroetano (5 mL) y se refluyó durante 12 h. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **228** (35.4 mg, 56 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: 264 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.67 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.43 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.27 – 7.11 (m, 12H), 6.94 (m, 6H), 6.84 (m, 2H), 6.61 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 142.52 (2xC), 140.52 (2xC), 140.40 (2xC), 136.48 (2xC), 132.91 (2xCH), 132.23 (4xCH), 132.21 (2xC), 131.76 (2xC), 131.24 (2xCH), 130.89 (2xC), 130.78 (2xC), 129.63 (2xCH), 128.56 (2xCH), 127.82 (2xCH), 127.74 (2xCH), 126.95 (2xCH), 126.86 (2xC), 126.78 (4xCH), 126.66 (2xCH), 126.00 (2xCH), 125.50 (2xCH), 125.13 (2xCH), 124.79 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{50}H_{32}$, calculado: 633.2580, encontrado: 633.2577. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs ($\varepsilon$): 319 nm (64089 $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 442 nm.

### 5.1.2.24. Síntesis del 11,20-difeniltribenzo[*c,k,m*]naftol[1,2-*f*]tetrafeno (231)



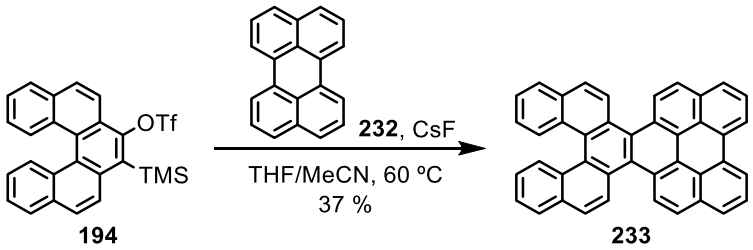

**194** **231**

Sobre una disolución del triflato **194** (50.0 mg, 0.100 mmol) y el compuesto **229** (45.9 mg, 0.120 mmol) en MeCN (2 mL), se añadió CsF anhidro (91.1 mg, 0.600 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 10 h. Trascurrido este tiempo, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida, el residuo resultante se disolvió en tetracloroetano (5 mL) y se refluyó durante 12 h. La mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante

cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **231** (33.2 mg, 53 %) como un sólido amarillo (p.f.: 298 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.39 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.59 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.56 – 7.36 (m, 16H), 7.28 (dd, *J* = 8.9, 6.5 Hz, 4H), 6.99 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 143.06 (2xC), 133.88 (2xCH), 133.38 (2xCH), 133.12 (2xC), 132.18 (2xC), 132.00 (2xC), 131.96 (2xC), 130.99 (4xC), 130.92 (2xC), 130.76 (2xC), 130.08 (2xCH), 129.90 (2xCH), 129.69 (2xCH), 129.34 (2xCH), 128.15 (2xCH), 127.92 (2xCH), 127.28 (2xC), 126.70 (2xCH), 126.62 (2xCH), 126.00 (2xCH), 125.43 (2xCH), 125.19 (2xCH), 124.91 (2xCH), 123.52 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{50}H_{30}$, calculado: 631.2422, encontrado: 631.2420. **UV-Vis** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 345 nm (113549 L·mol$^{-1}$·cm$^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 469 nm.

### 5.1.2.25. Síntesis del naftol [1',2':11,12]criseno[1,2,3,4-*ghi*]perileno (233)



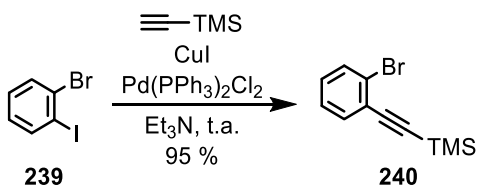

**194** **233**

Sobre una disolución del triflato **194** (148 mg, 0.297 mmol) y perileno (**232**, 50.0 mg, 0.198 mmol) en una mezcla THF/MeCN (1:1, 8 mL) se añadió CsF anhidro (91.1 mg, 0.600 mmol). La mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a 60 ºC durante 16 h. Trascurrido este tiempo, la suspensión resultante se filtró a vacío y el precipitado formado se lavó con $H_2O$ (3 x 3 mL), MeOH (3 x 3 mL) y $Et_2O$ (3 x 3 mL), obteniéndose el producto **233** (38.8 mg, 37 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (333 K, 300 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ: 9.10 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.97 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.87 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.41 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 8.07 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.03 – 7.93 (m, 4H), 7.50 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.33 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (333 K, 75 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ: 132.37 (2xC), 132.31 (2xC), 131.09 (2xC), 130.96 (2xC), 129.81 (2xCH), 129.73 (2xC), 128.80 (2xCH), 128.40 (2xCH), 127.66 (2xCH), 127.64 (2xC), 127.36 (2xCH), 126.98 (4xCH), 126.65 (2xCH), 126.43 (2xC), 126.14 (2xCH), 125.53 (2xCH), 125.31 (2xC), 124.86 (2xC), 124.66 (2xC), 121.35 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{42}H_{22}$, calculado: 526.1720, encontrado: 526.1722. **UV-Vis** (tetracloroetano) $\lambda_{máx}$ abs (ε): 365 nm (86629 L·mol$^{-1}$·cm$^{-1}$). **Fluorescencia** ($CH_2Cl_2$) $\lambda_{máx}$ em: 482 nm.

### 5.1.2.26. Síntesis del [(2-bromofenil)etinil]trimetilsilano (240)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

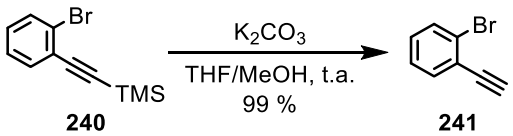



**239** **240**

Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **239** (5.00 g, 17.6 mmol), CuI (337 mg, 1.76 mmol) y $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (620 mg, 0.884 mmol) en $Et_3N$ (42 mL) se añadió (trimetilsilil)acetileno (2.7 mL, 19.4 mmol). La reacción se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron $CH_2Cl_2$ (50 mL) y una disolución acuosa de HCl (10 %, 50 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 30 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el producto **240** (4.27 g, 95 %) como un aceite incoloro.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.57 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 1H), 7.49 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.27 – 7.21 (m, 1H), 7.15 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 0.28 (s, 9H) ppm.[216]

### 5.1.2.27. Síntesis del 1-bromo-2-etinilbenceno (241)

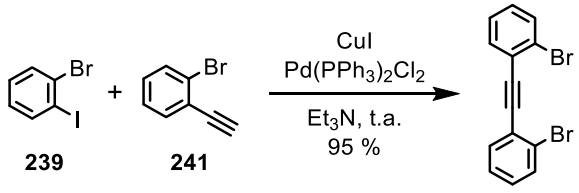



**240** **241**

Sobre una disolución del compuesto **240** (4.27 g, 16.8 mmol) en una mezcla THF/MeOH (1:1, 28 mL) se añadió $K_2CO_3$ (9.32 g, 67.4 mmol) y la reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió $H_2O$ (20 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $Et_2O$ (3 x 15 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el producto **241** (3.04 g, 99 %) como un aceite incoloro.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.58 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.52 (dd, *J* = 7.5, 1.9 Hz, 1H), 7.31 – 7.23 (m, 1H), 7.22 – 7.15 (m, 1H), 3.36 (s, 1H) ppm.[217]

### 5.1.2.28. Síntesis del 1,2-bis(2-bromofenil)etino (237)




**239** **241** **237**

Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **241** (3.04 g, 16.8 mmol), CuI (320 mg, 1.68 mmol) y $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (590 mg, 0.840 mmol) en $Et_3N$ (40 mL), se añadió **239** (2.3 mL, 17.6 mmol). La reacción se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron $CH_2Cl_2$ (50 mL) y una

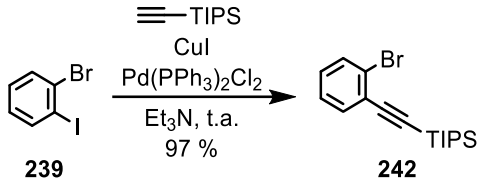
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[216] B. Zhu, J. Ma, Z. Li, J. Hou, X. Cheng, G. Qian, P. Liu, A. Hu, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 2679.
[217] K. Yoshida, T. Furuyama, C. Wang, A. Muranaka, D. Hashizume, S. Yasuike, M. Uchiyama, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 729.

disolución acuosa de HCl (10 %, 50 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 30 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el producto **237** (5.38 g, 95 %) como un sólido verdoso.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.63 – 7.59 (m, 4H), 7.31 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2H), 7.20 (td, *J* = 7.8, 1.8 Hz, 2H) ppm.[218]ll

### 5.1.2.29. Síntesis del ((2-bromofenil)etinil)triisopropilsilano (242)

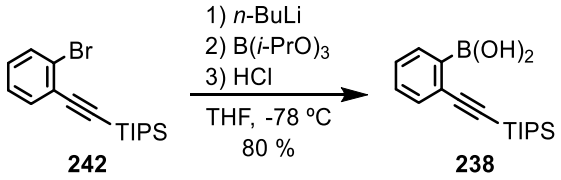



**239** **242**

Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **239** (5.00 g, 17.6 mmol), CuI (337 mg, 1.76 mmol) y $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (620 mg, 0.884 mmol) en $Et_3N$ (42 mL), se añadió (triisopropilsilil)acetileno (4.4 mL, 19.4 mmol). La reacción se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron $CH_2Cl_2$ (50 mL) y una disolución acuosa de HCl (10 %, 50 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 30 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el producto **242** (5.79 g, 97 %) como un aceite incoloro.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.57 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 1H), 7.51 (dd, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 7.27 – 7.20 (m, 1H), 7.15 (td, *J* = 7.7, 1.8 Hz, 1H), 1.15 (s, 21H) ppm.[219]

### 5.1.2.30. Síntesis del ácido 2-[(triisopropilsilil)etinil]fenilborónico (238)




**242** **238**

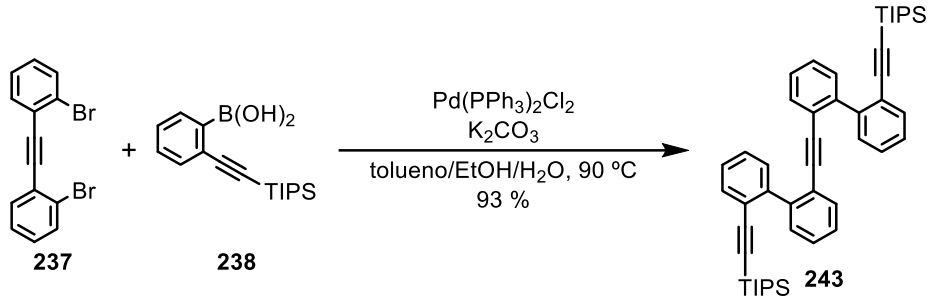
En un matraz de fondo redondo se disolvió el compuesto **242** (5.79 g, 17.1 mmol) en THF (115 mL). La mezcla se enfrió a -78 ºC, se añadió gota a gota una disolución de *n*-BuLi (8.20 mL, 20.6 mmol, 2.50 M en hexano) y se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, durante 1 h. Después, se añadió B(*i*-PrO)$_3$ (7.9 mL, 34.3 mmol) y la reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió una disolución acuosa de HCl (2 M, 80 mL) y se dejó en agitación durante 30 min.

[218] M. J. Mio, L. C. Kopel, J. B. Braun, T. L. Gadzikwa, K. L. Hull, R. G. Brisbois, C. J. Markworth, P. A. Grieco, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 3199.
[219] A. L. Korich, I. A. McBee, J. C. Bennion, J. I. Gifford, T. S. Hughes, *J. Org. Chem.*, **2014**, *79*, 1594.

Posteriormente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $Et_2O$ (3 x 40 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, AcOEt/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **238** (4.17 g, 96 %) como un sólido blanco.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.00 – 7.97 (m, 1H), 7.59 – 7.50 (m, 1H), 7.44 – 7.35 (m, 2H), 5.81 (s, 2H), 1.15 (d, $J$ = 3.6 Hz, 21H) ppm.[220]

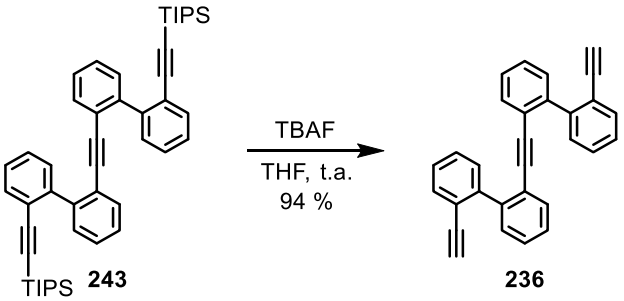
### 5.1.2.31. Síntesis del triino 243




Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **237** (2.10 g, 6.25 mmol), el ácido borónico **238** (4.15 g, 13.7 mmol) y $K_2CO_3$ (1.73 g, 12.5 mmol) en una mezcla tolueno/EtOH/$H_2O$ (4:4:1, 153 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (439 mg, 0.625 mmol) y la mezcla se calentó a 90 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 6 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ (50 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 50 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **243** (4.03 mg, 93 %) como un sólido amarillento.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.58 – 7.55 (m, 2H), 7.43 – 7.40 (m, 2H), 7.31 – 7.27 (m, 6H), 7.25 – 7.13 (m, 6H), 0.93 (s, 42H) ppm.[73a]

### 5.1.2.32. Síntesis del 1,2-bis(2'-etinil-[1,1'-bifenil]-2-il)etino (236)



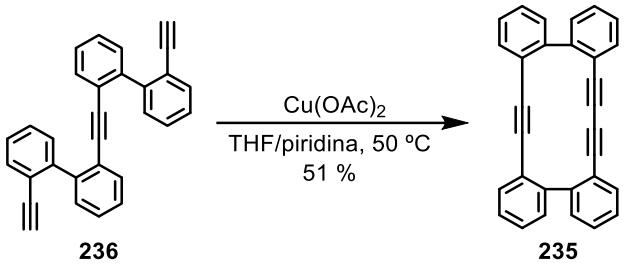

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[220] T. Ide, S. Sakamoto, D. Takeuchi, K. Osakada, S. Machida, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 4837.
[73a] A. Jančařík, J. Rybáček, K. Cocq, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl, L. Bednárová, P. Fiedler, I. Císařová, I. G. Stará, I. Starý, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9970.

Sobre una disolución del compuesto **243** (4.03 g, 5.83 mmol) en THF (117 mL), se añadió una disolución de TBAF (12.8 mL, 12.8 mmol, 1 M en THF) y se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se añadió MeOH (80 mL), y la mezcla se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante lavados con pentano (3 x 20 mL) y cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **236** (2.07 g, 94 %) como un sólido blanco.

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.61 – 7.59 (m, 2H), 7.41 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.36 – 7.28 (m, 8H), 7.26 – 7.23 (m, 4H), 2.92 (s, 2H) ppm.[73a]

### 5.1.2.33. Síntesis del macrociclo 235

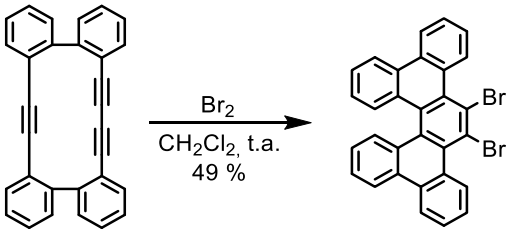



**236** **235**

Sobre una disolución de $Cu(OAc)_2$ (1.00 g, 5.52 mmol) en una mezcla de THF/piridina (48:1, 245 mL) calentada a 50 ºC se adicionó gota a gota, durante aproximadamente 8 h, una disolución del compuesto **236** (380 mg, 1.00 mmol) en una mezcla de THF/piridina (32:1, 165 mL). Tras la adición, la mezcla de reacción se dejó 1 h en agitación y transcurrido este tiempo, se elaboró con una disolución acuosa de HCl (10 %, 100 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 50 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **235** (193 mg, 51 %) como un sólido amarillento.

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.52 – 7.48 (m, 2H), 7.46 – 7.35 (m, 8H), 7.32 – 7.27 (m, 4H), 7.23 – 7.20 (m, 2H) ppm.[183]

### 5.1.2.34. Síntesis del 17,18-dibromodibenzo[*f,j*]piceno (234)




**235** **234**

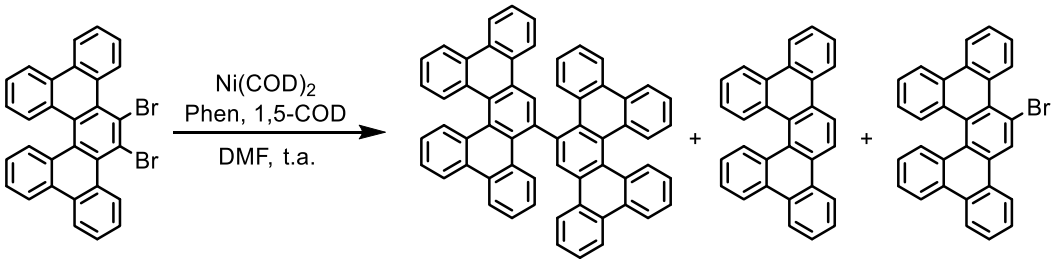
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[73a] A. Jančařík, J. Rybáček, K. Cocq, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl, L. Bednárová, P. Fiedler, I. Císařová, I. G. Stará, I. Starý, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9970.
[183] S. Nobusue, H. Yamane, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1940.

Sobre una disolución del compuesto **235** (730 mg, 1.94 mmol) en $CH_2Cl_2$ (42 mL), se adicionó gota a gota $Br_2$ (209 µL, 4.07 mmol). Finalizada la adición, la mezcla se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 1 h. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8 hasta 1:1), obteniéndose el producto **234** (505 mg, 49 %) como un sólido amarillo.

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 9.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.56 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.72 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.64 – 7.59 (m, 2H), 7.56 – 7.44 (m, 2H), 7.15 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H) ppm.[183]

### 5.1.2.35. Síntesis del compuesto 245




**234** **245**, 32 % **123** **244**

En un matraz Schlenk se disolvió $Ni(COD)_2$ (73.3 mg, 0.267 mmol) y 1,10-fenantrolina (48.1 mg, 0.267 mmol) en DMF (5 mL). Posteriormente, se adicionó 1,5-COD (52.0 µL, 0.235 mmol) y se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 10 min. A continuación, se añadió gota a gota una disolución del compuesto **234** (110 mg, 0.205 mmol, 0.051 M en DMF) y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se añadió la mezcla de reacción sobre agua-hielo y una disolución acuosa de HCl (5 %, 10 mL). La fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 5 mL), el conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 3:7), obteniéndose el producto **245** (25.0 mg, 32 %) como un sólido amarillo y una mezcla de los compuestos **123** y **244**.

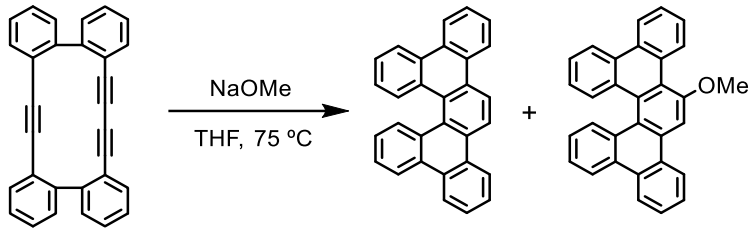
Compuesto **245**:

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.64 – 8.53 (m, 8H), 8.43 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 2H), 8.33 – 8.28 (m, 2H), 8.26 (s, 2H), 8.23 – 8.18 (m, 4H), 7.66 – 7.53 (m, 6H), 7.45 – 7.41 (m, 4H), 7.33 – 7.27 (m, 4H), 7.03 – 7.00 (m, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 140.31 (2xC), 131.97 (2xC), 131.60 (2xC), 131.56 (2xCH), 131.42 (2xCH), 131.14 (2xC), 131.10 (2xC), 130.55 (2xC), 130.37 (2xC), 130.30 (2xC), 130.03 (2xC), 130.00 (2xC), 129.79 (2xC), 129.26 (2xC), 128.78 (2xCH), 127.47 (2xCH), 127.44 (2xCH), 127.31 (2xCH), 127.15 (2xCH), 126.98 (2xCH), 126.84 (2xCH), 126.67 (2xC), 125.83 (2xCH), 125.65 (2xCH),

[183] S. Nobusue, H. Yamane, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Org. Lett.*, **2014**, *16*, 1940.

125.62 (2xCH), 124.08 (2xCH), 123.88 (2xCH), 123.65 (2xCH), 123.50 (2xCH), 123.20 (2xCH) ppm. **EM** (MALDI-TOF) para $C_{60}H_{34}$, calculado: 754.27, encontrado: 754.02.

### 5.1.2.36. Síntesis del 17-metoxidibenzo[*f,j*]piceno (249)




**235** **123**, 12 % **249**, 61 %

En un tubo sellado se disolvió el compuesto **235** (1.00 g, 2.65 mmol) en THF (45 mL). A continuación, se añadió gota a gota una disolución de NaOMe (15.9 mL, 7.97 mmol, 0.5 M en MeOH) y la mezcla se calentó a reflujo (75 ºC), bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ (30 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8 hasta 1:1), obteniéndose el compuesto **123** (5.0 mg, 12 %) como un sólido blanco y el producto **249** (664 mg, 61 %) como un sólido verde.

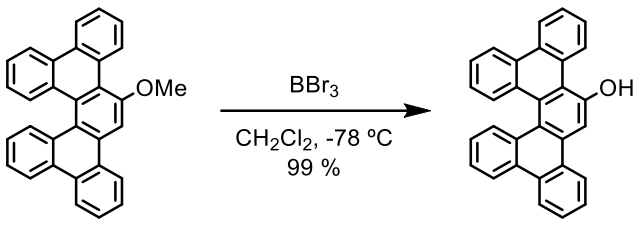
Compuesto **123**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.71 – 8.64 (m, 6H), 8.57 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.83 – 7.60 (m, 4H), 7.52 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.19 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H) ppm.

Compuesto **249**:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 9.56 – 9.40 (m, 1H), 8.77 – 8.47 (m, 5H), 8.14 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.07 (s, 1H), 7.77 – 7.64 (m, 4H), 7.53 – 7.43 (m, 2H), 7.16 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.28 (s, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 157.27 (C), 131.49 (2xCH), 131.38 (C), 131.35 (C), 130.89 (C), 130.81 (C), 130.73 (CH), 130.38 (C), 130.15 (C), 129.40 (C), 129.27 (C), 128.96 (C), 128.74 (2xC), 127.43 (CH), 127.35 (CH), 127.18 (CH), 127.10 (CH), 127.01 (CH), 126.00 (CH), 125.53 (CH), 125.46 (CH), 123.62 (2xCH), 123.51 (2xCH), 123.03 (CH), 121.50 (C), 102.44 (CH), 56.22 ($CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{31}H_{20}O$, calculado: 409.1587, encontrado: 409.1599.

### 5.1.2.37. Síntesis del dibenzo[*f,j*]picen-17-ol (250)

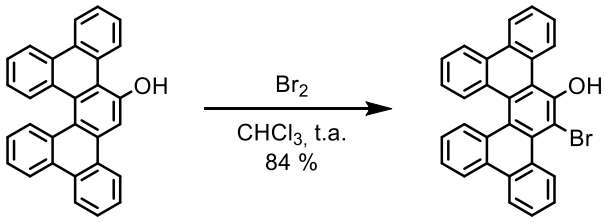



**249** **250**

En un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de argón se disolvió el compuesto **249** (100 mg, 0.245 mmol) en $CH_2Cl_2$ (4 mL). La mezcla se enfrió a -78 ºC, se añadió gota a gota una disolución de $BBr_3$ (0.490 mL, 0.490 mmol, 1.00 M en $CH_2Cl_2$), se dejó en agitación durante 1 h, y posteriormente se dejó alcanzar temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ fría (5 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $Et_2O/CH_2Cl_2$/hexano, 1:3:6), obteniéndose el producto **193** (95.9 mg, 99 %) como un sólido marrón.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 9.43 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.67 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H), 8.14 (t, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.96 (s, 1H), 7.84 – 7.64 (m, 4H), 7.53 – 7.41 (m, 2H), 7.15 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 5.84 (s, 1H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 154.54 (C), 144.16 (C), 131.42 (CH), 131.36 (2xC), 130.68 (2xC), 130.44 (CH), 130.05 (C), 129.80 (C), 129.05 (C), 128.55 (3xC), 127.10 (CH), 126.89 (2xCH), 126.63 (CH), 125.54 (CH), 125.24 (CH), 125.14 (CH), 123.50 (2xCH), 123.32 (2xCH), 123.19 (2xCH), 122.69 (CH), 121.95 (C), 106.47 (CH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{18}O$, calculado: 394.1352, encontrado: 394.1349.

### 5.1.2.38. Síntesis del 18-bromodibenzo[*f,j*]picen-17-ol (248)




**250** **248**

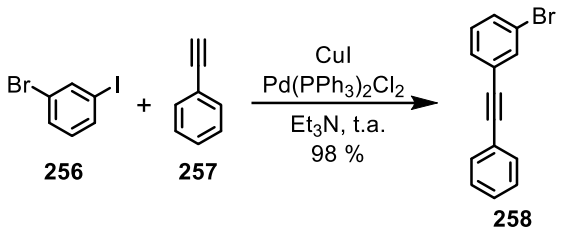
Sobre una disolución del compuesto **250** (47.0 mg, 0.119 mmol) en $CHCl_3$ (5 mL), enfriada a 0 ºC, se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (262 µL, 0.131 mmol, 0.5 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 30 min. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **248** (47.3 mg, 84 %) como un sólido naranja.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 9.19 (dd, *J* = 6.5, 3.3 Hz, 1H), 8.94 – 8.65 (m, 4H), 8.43 – 8.26 (m, 1H), 7.89 – 7.60 (m, 6H), 7.52 – 7.44 (m, 2H), 7.39 – 7.27 (m, 2H), 5.90 (s, 1H) ppm. EMAR (APCI) para $C_{30}H_{17}BrO$, calculado: 472.0457, encontrado: 472.0445.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 5.1.3. Nanoestructuras de grafeno

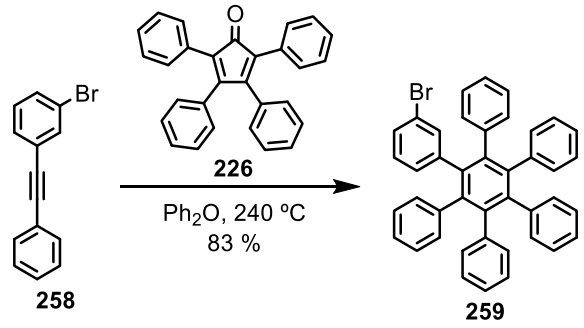
### 5.1.3.1. Síntesis del 1-bromo-3-(feniletinil)benceno (258)




Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **256** (1.00 g, 3.53 mmol), CuI (67 mg, 0.353 mmol) y $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (124 mg, 0.177 mmol) en $Et_3N$ (9 mL), se añadió fenilacetileno (**257**, 380 mg, 3.71 mmol). La reacción se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron $CH_2Cl_2$ (20 mL) y una disolución acuosa de HCl (10 %, 15 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 15 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el producto **258** (900 mg, 98 %) como un aceite incoloro.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.70 – 7.68 (m, 1H), 7.59 – 7.49 (m, 2H), 7.49 – 7.41 (m, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 3H), 7.25 – 7.18 (m, 1H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 134.43 (CH), 131.80 (2xCH), 131.50 (CH), 130.27 (CH), 129.91 (CH), 128.76 (CH), 128.54 (2xCH), 125.41 (C), 122.85 (C), 122.30 (C), 90.80 (C), 87.92 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{14}H_9Br$, calculado: 255.9882, encontrado: 255.9877.

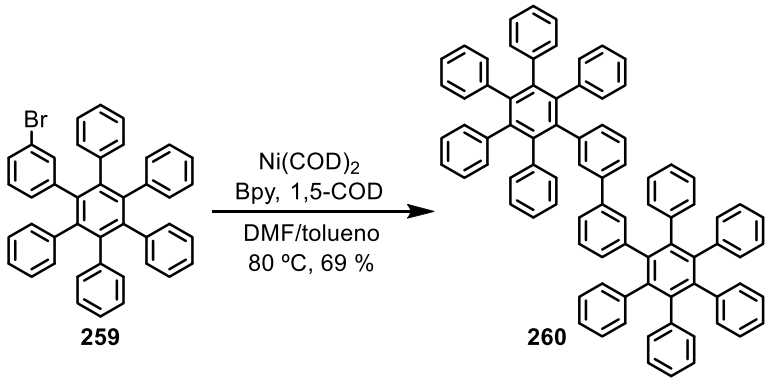
### 5.1.3.2. Síntesis del 3-bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenilo (259)




Una mezcla del compuesto **258** (677 mg, 2.64 mmol) y el compuesto **226** (1.01 g, 2.64 mmol) en $Ph_2O$ (2.6 mL) se calentó a 240 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se dejó alcanzar temperatura ambiente a la mezcla y se añadió hexano (10 mL), el precipitado formado se filtró a vacío, y tras lavados con hexano (2 x 10 mL), se obtuvo el compuesto **259** (1.34 g, 83 %) como un sólido verde (p.f.: > 300 ºC).

**$^{1}$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.01 (s, 1H), 6.99 – 6.94 (m, 1H), 6.93 – 6.79 (m, 25H), 6.78 – 6.69 (m, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 142.90 (C), 140.90 (C), 140.55 (2xC), 140.53 (C), 140.47 (2xC), 140.34 (2xC), 140.26 (2xC), 138.88 (C), 134.55 (CH), 131.47 (5xCH), 131.43 (2xCH), 131.27 (CH), 130.07 (CH), 128.40 (CH), 128.22 (CH), 126.99 (2xCH), 126.86 (2xCH), 126.78 (4xCH), 126.75 (4xCH), 125.65 (2xCH), 125.43 (3xCH), 120.83 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{42}H_{29}Br$, calculado: 612.1447, encontrado: 621.1450.

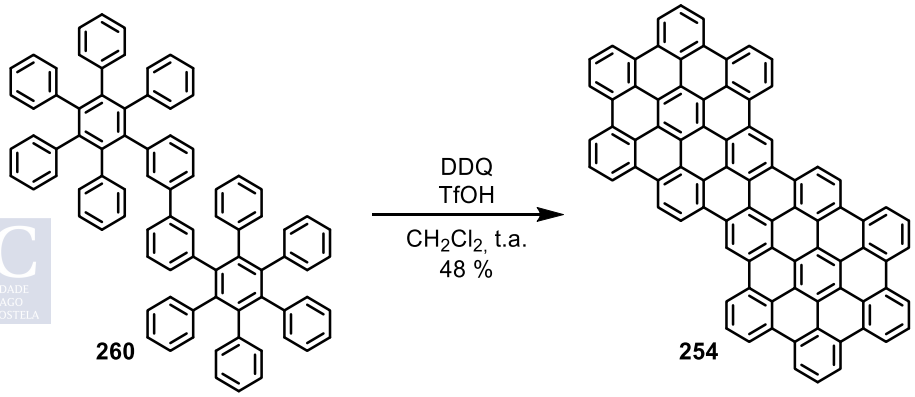
### 5.1.3.3. Síntesis del polifenileno 260




Sobre una disolución de $Ni(COD)_2$ (233 mg, 0.847 mmol) y 2,2'-bipiridina (132 mg, 0.847 mmol) en DMF (8 mL), se añadió 1,5-COD (91.7 mg, 0.847 mmol) y se calentó, bajo atmósfera de argón, a 60 ºC durante 30 min. Trascurrido este tiempo, se adicionó una disolución del compuesto **259** (200 mg, 0.326 mmol, 0.070 M en tolueno) y la mezcla se calentó a 80 ºC durante 24 h. Posteriormente, se dejó alcanzar temperatura ambiente a la mezcla y se añadió MeOH (20 mL). El precipitado formado se filtró a vació y se lavó con HCl (20 % en metanol), $H_2O$, NaOH (0.5 M en metanol), $H_2O$ y hexano, obteniéndose el producto **260** (120 mg, 69 %) como un sólido blanco (p.f.: > 300 ºC).

**$^{1}$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 6.84 (sa, 58H) ppm. **EM** (MALDI-TOF) para $C_{84}H_{58}$, calculado: 1066.45, encontrado: 1066.41.

### 5.1.3.4. Síntesis del nanografeno 254

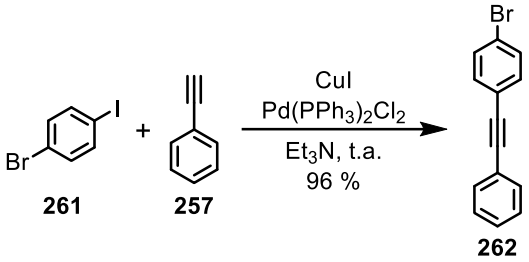



USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Sobre una suspensión del compuesto **260** (25 mg, 0.023 mmol) en $CH_2Cl_2$ (8 mL), enfriada a 0 ºC, bajo atmósfera de argón, se añadió DDQ (74.4 mg, 0.328 mmol). Tras 5 min de agitación, se añadió TfOH (0.25 mL) y la mezcla se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se neutralizó con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (10 mL) y se filtró a vacío. El residuo sólido se purificó mediante dos lavados sucesivos con metanol y cloroformo calientes, obteniéndose el producto **254** (11.9 mg, 48 %) como un sólido de color negro (p.f.: > 300 ºC).

**EM** (MALDI-TOF) para $C_{84}H_{30}$, calculado: 1038.23, encontrado: 1038.14.

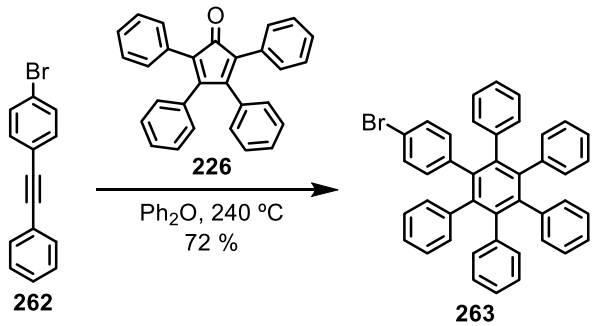
### 5.1.3.5. Síntesis del 1-bromo-4-(feniletinil)benceno (262)




Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **261** (1.62 g, 5.73 mmol), CuI (110 mg, 0.573 mmol) y $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (402 mg, 0.573 mmol) en $Et_3N$ (12 mL), se añadió fenilacetileno (**257**, 643 mg, 6.30 mmol). La reacción dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a temperatura ambiente durante 3 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron $CH_2Cl_2$ (20 mL) y una disolución acuosa de HCl (10 %, 15 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 15 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el producto **262** (1.41 g, 96 %) como un aceite incoloro.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 7.57 – 7.51 (m, 2H), 7.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.40 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.38 – 7.34 (m, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 133.05 (2xCH), 131.64 (2xCH), 131.62 (2xCH), 128.54 (CH), 128.43 (2xCH), 122.92 (C), 122.50 (C), 122.26 (C), 90.52 (C), 88.33 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{14}H_9Br$, calculado: 255.9882, encontrado: 255.9878.

### 5.1.3.6. Síntesis del 4-bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenilo (263)

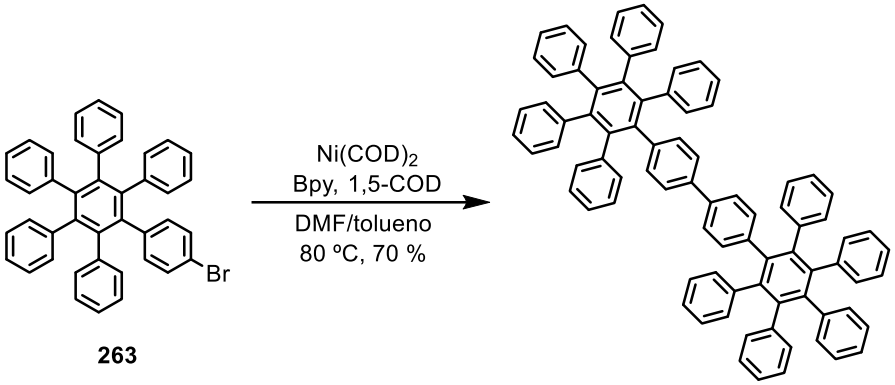



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Una mezcla del compuesto **262** (292 mg, 1.13 mmol) y el compuesto **226** (436 mg, 1.13 mmol) en $Ph_2O$ (1.1 mL) se calentó a 240 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se dejó alcanzar temperatura ambiente a la mezcla y se añadió hexano (10 mL), el precipitado formado se filtró a vacío, y tras lavados con hexano (2 x 10 mL), se obtuvo el compuesto **263** (500 mg, 72 %) como un sólido verde (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 6.98 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.90 – 6.79 (m, 25H), 6.70 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 140.80 (C), 140.61 (2xC), 140.56 (C), 140.52 (2xC), 140.39 (2xC), 140.31 (2xC), 139.81 (C), 139.07 (C), 133.14 (2xCH), 131.45 (14xCH), 129.91 (2xCH), 126.95 (8xCH), 126.74 (10xCH), 125.57 (2xCH), 125.40 (4xCH), 119.56 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{42}H_{29}Br$, calculado: 612.1447, encontrado: 612.1452.

### 5.1.3.7. Síntesis del polifenileno 264



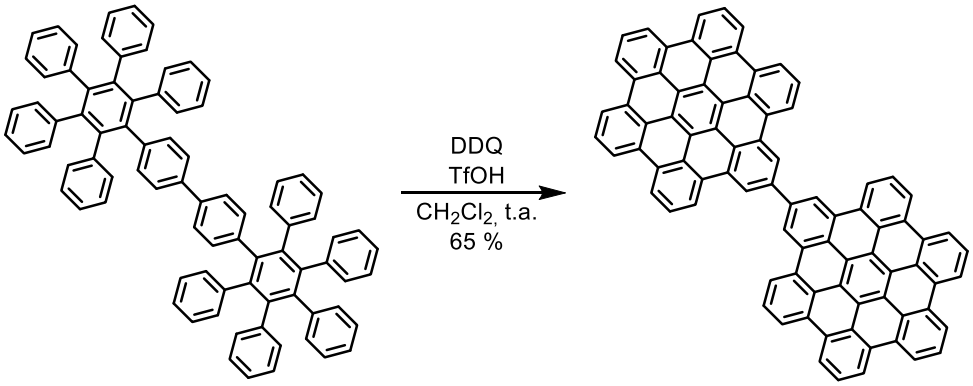

**263** **264**

Sobre una disolución de $Ni(COD)_2$ (233 mg, 0.847 mmol) y 2,2'-bipiridina (132 mg, 0.847 mmol) en DMF (8 mL), se añadió 1,5-COD (91.7 mg, 0.847 mmol) y se calentó, bajo atmósfera de argón, a 60 ºC durante 30 min. Trascurrido este tiempo, se adicionó una disolución del compuesto **263** (200 mg, 0.326 mmol, 0.028 M en tolueno) y la mezcla se calentó a 80 ºC durante 24 h. Posteriormente, se dejó alcanzar temperatura ambiente a la mezcla y se añadió MeOH (20 mL). El precipitado se filtró a vacío y se lavó con HCl (20 % en metanol), $H_2O$, NaOH (0.5 M en metanol), $H_2O$ y hexano, obteniéndose el compuesto **264** (123 mg, 70 %) como un sólido blanco (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 6.83 (sa, 58) ppm. **EM** (MALDI-TOF) para $C_{84}H_{58}$, calculado:1066.45, encontrado: 1066.41.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 5.1.3.8. Síntesis del nanografeno 255

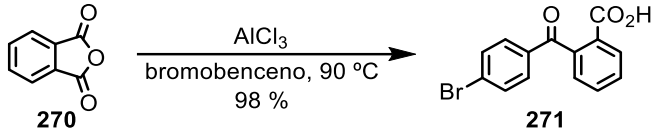



**264** **255**

Sobre una suspensión del compuesto **264** (25 mg, 0.023 mmol) en $CH_2Cl_2$ (4 mL), enfriada a 0 ºC, bajo atmósfera de argón, se añadió DDQ (63.8 mg, 0.281 mmol). Tras 5 min de agitación, se añadió TfOH (0.25 mL) y la mezcla se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se neutralizó con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (10 mL) y se filtró a vacío. El residuo sólido se purificó mediante dos lavados sucesivos con metanol y cloroformo calientes, obteniéndose el compuesto **255** (16.0 mg, 65 %) como un sólido marrón (p.f.: > 300 ºC).

**EM** (MALDI-TOF) para $C_{84}H_{34}$, calculado:1042.27, encontrado: 1042.15.

### 5.1.3.9. Síntesis del ácido 2-(4-bromobenzoil)benzoico (271)




**270** **271**

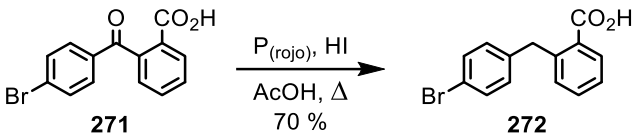
En un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de argón se calentó a 90 ºC una mezcla de anhídrido ftálico (**270**, 8.00 g, 54.0 mmol) y $AlCl_3$ (14.4 g, 108 mmol) en bromobenceno (34 mL) durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la mezcla y se añadió en un matraz con agua-hielo junto con HCl (37 %, 50 mL). La mezcla resultante se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 50 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se extrajo con una disolución acuosa de NaOH (10 %, 3 x 75 mL). Las fases acuosas fueron acidificadas mediante la adición de HCl (37 %, hasta pH 2) y el precipitado formado se filtró a vacío, obteniéndose el compuesto **271** (16.2 g, 98 %) como un sólido blanco.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.07 (dd, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 1H), 7.67 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.60 – 7.55 (m, 5H), 7.35 (dd, *J* = 7.5, 1.2 Hz, 1H) ppm.[163]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[163] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.

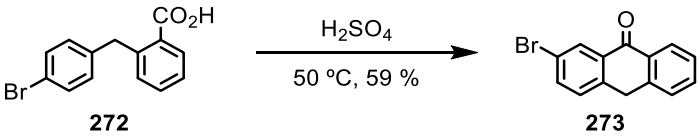
### 5.1.3.10. Síntesis del ácido 2-(4-bromobencil)benzoico (272)




Sobre una disolución del compuesto **271** (2.00 g, 6.55 mmol) y fósforo rojo (2.67 g, 78.6 mmol) en AcOH (50 mL), se añadió HI (19.5 mL, 147 mmol, 57 %) y se calentó a reflujo durante 36 h. La reacción se filtró sobre celita, y las aguas madre se dejaron en agitación durante 30 min junto con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (50 mL). Posteriormente, se añadió $Et_2O$ (50 mL) y se separaron las fases, la fase acuosa se extrajo con $Et_2O$ (3 x 50 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/AcOEt, 4:6), obteniéndose el producto **272** (1.34 g, 70 %) como un sólido blanco.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 11.36 (s, 1H), 8.08 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.57 – 7.34 (m, 4H), 7.25 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 4.44 (s, 2H) ppm.[163]

### 5.1.3.11. Síntesis de la 2-bromoantracen-9(10*H*)-ona (273)



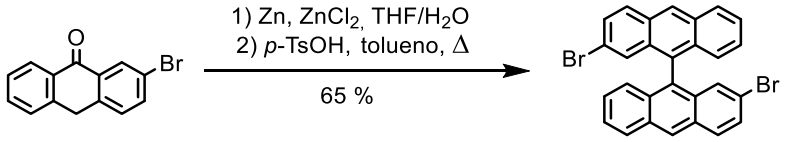

En un matraz de fondo redondo se trató el ácido **272** (1.60 g, 5.49 mmol) con $H_2SO_4$ concentrado (18 mL), y la mezcla de reacción se dejó en agitación a 50 ºC durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se añadió agua-hielo y la disolución se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 50 mL). El conjunto de las fases orgánicas se lavó con una disolución acuosa de NaOH (10 %, 2 x 40 mL) y NaCl (2 x 40 mL), se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 4:6), obteniéndose el producto **273** (890 mg, 59 %) como un sólido verdoso.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.50 (s, 1H), 8.36 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.71 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.63 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.49 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 4.32 (s, 2H) ppm.[163]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[163] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.

### 5.1.3.12. Síntesis del 2,2'-dibromo-9,9'-biantraceno (181)

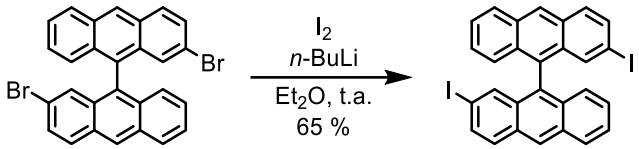



**273** **181**

Una suspensión de la antrona **273** (1.00 g, 3.63 mmol), Zn (1.20 g, 18.3 mmol) y $ZnCl_2$ (991 mg, 7.27 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (7:3, 40 mL) se calentó a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 48 h. Trascurrido este tiempo, la mezcla de reacción se diluyó con $H_2O$ (20 mL), y se añadieron $CH_2Cl_2$ (30 mL) y una disolución acuosa de HCl (10 %, 20 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 30 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo obtenido se filtró a través de $SiO_2$ usando $CH_2Cl_2$ como eluyente. El filtrado se concentró bajo presión reducida y el crudo obtenido se disolvió en tolueno (30 mL), se añadió una cantidad catalítica de *p*-TsOH y se calentó a reflujo durante 2 h. Finalmente, el disolvente se evaporó y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **181** (605 mg, 65 %) como un sólido amarillento.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.66 (s, 2H), 8.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.78 – 7.40 (m, 4H), 7.30 – 7.12 (m, 4H), 6.99 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm.[163]

### 5.1.3.13. Síntesis del 2,2'-diiodo-9-9'-biantraceno (265)




**181** **265**

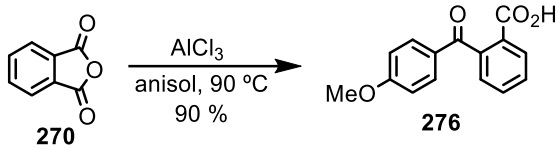
En un matraz de fondo redondo se disolvió el compuesto **181** (0.248 g, 0.484 mmol) en $Et_2O$ (8 mL) y se añadió gota a gota, bajo atmósfera de argón y a temperatura ambiente, una disolución de *n*-BuLi (0.463 mL, 1.06 mmol, 2.30 M en hexano). Tras 1 h de reacción, se añadió gota a gota una disolución de $I_2$ (0.368 g, 1.45 mmol, 0.362 M en $Et_2O$) y se dejó en agitación durante 16 h. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (3 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **265** (0.191 g, 65 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: 294 ºC).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[163] D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.

**$^{1}$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.64 (s, 2H), 8.13 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.89 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 7.48 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.43 (s, 2H), 7.16 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 135.13 (2xCH), 134.12 (2xCH), 132.94 (2xC), 132.05 (2xC), 131.90 (2xC), 131.41 (2xC), 130.31 (2xCH), 129.97 (2xC), 128.77 (2xCH), 128.08 (2xCH), 126.84 (2xCH), 126.79 (2xCH), 126.04 (2xCH), 93.03 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{28}H_{16}I_2$, calculado: 606.9414, encontrado: 606.9410.

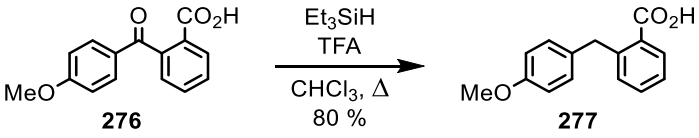
### 5.1.3.14. Síntesis del ácido 2-(4-metoxibenzoil)benzoico (276)




En un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de argón se calentó a 90 ºC una mezcla de anhídrido ftálico (**270**, 810.0 g, 67.5 mmol) y $AlCl_3$ (18.0 g, 135 mmol) en anisol (42 mL) durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la mezcla y se añadió en un matraz con agua-hielo junto con HCl (37 %, 50 mL). La mezcla resultante se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 100 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se extrajo con una disolución acuosa de NaOH (10 %, 3 x 100 mL). Las fases acuosas fueron acidificadas mediante la adición de HCl (37 %, hasta pH 2) y el precipitado formado se filtró a vacío, obteniéndose el compuesto **276** (15.2 g, 08 %) como un sólido blanco (p.f.: 148 ºC).

**$^{1}$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 10.91 (s, 1H), 8.05 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.67 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.33 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 195.93 (C), 170.95 (C), 163.69 (C), 142.86 (C), 133.16 (CH), 131.91 (2xCH), 130.96 (CH), 130.08 (C), 129.36 (CH), 127.90 (C), 127.69 (CH), 113.80 (2xCH), 55.56 ($CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{15}H_{12}O_4$, calculado: 257.0808, encontrado: 257.0808.

### 5.1.3.15. Síntesis del ácido 2-(4-metoxibencil)benzoico (277)

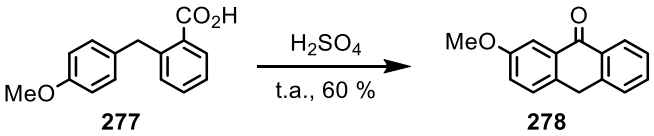



En un matraz de dos bocas de fondo redondo provisto de un refrigerante y bajo atmósfera de argón se disolvió el compuesto **276** (4.30 g, 16.8 mmol) en $CHCl_3$ (16.5 mL). Tras enfriar la disolución a 0 ºC, se añadió gota a gota $Et_3SiH$ (8.00 mL, 50.3 mmol) y TFA (16.7 mL, 218 mmol). A continuación, se calentó la mezcla a reflujo durante 18 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $Et_2O$ (50 mL) y la fase orgánica se lavó con HCl (1 M, 2 x 30 mL). La fase orgánica se extrajo con NaOH (1 M, 3 x 50 mL) y los extractos acuosos se acidificaron mediante la adición de HCl (37 %, hasta pH 2). La suspensión obtenida se extrajo con $Et_2O$ (3 x 60 mL) y el conjunto de fases orgánicas se lavó con una disolución acuosa saturada de NaCl (100 mL), se secó sobre $Na_2SO_4$ anhidro, se filtró y se concentró

bajo presión reducida, obteniéndose el producto **277** (3.27 g, 80 %) como un sólido blanco (p.f.: 123 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 11.71 (s, 1H), 8.05 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.45 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.29 (td, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 6.80 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.38 (s, 2H), 3.74 (d, *J* = 0.9 Hz, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 173.54 (C), 157.98 (C), 144.13 (C), 133.11 (CH), 132.93 (C), 131.79 (CH), 131.70 (CH), 130.16 (2xCH), 128.47 (C), 126.37 (CH), 113.91 (2xCH), 55.31 ($CH_3$), 38.84 ($CH_2$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{15}H_{14}O_3$, calculado: 243.1016, encontrado: 243.1013.

### 5.1.3.16. Síntesis del 2-metoxiantracen-9(10*H*)-ona (278)

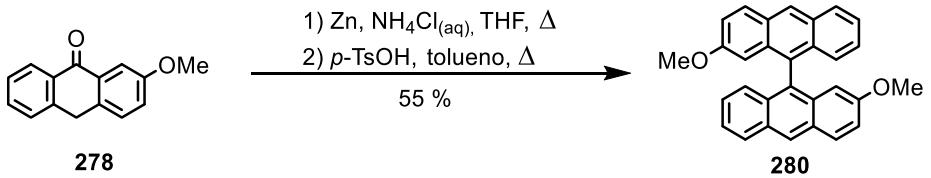



**277** **278**

En un matraz de fondo redondo se trató el ácido **277** (2.9 g, 12 mmol) con $H_2SO_4$ concentrado (29 mL), y la mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 h. Transcurrido este tiempo, se añadió una mezcla de agua-hielo y la disolución se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 50 mL). El conjunto de las fases orgánicas se lavó con una disolución acuosa de NaOH (10 %, 2 x 40 mL) y NaCl (2 x 40 mL), se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$ hasta $CH_2Cl_2$/$Et_2O$, 8:2), obteniéndose el producto **278** (1.63 g, 60 %) como un sólido verdoso (p.f.: 132 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.35 (dd, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7,66 – 7.52 (m, 1H), 7.50 – 7.39 (m, 2H), 7.35 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.17 (dd, *J* = 8.5, 2.8 Hz, 1H), 4.25 (s, 2H), 3.90 (s, 3H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 184.19 (C), 158.68 (C), 140.83 (C), 133.22 (C), 132.91 (C), 132.69 (CH), 131.80 (C), 129.80 (CH), 128.58 (CH), 127.61 (CH), 126.98 (CH), 121.90 (CH), 108.85 (CH), 55.62 ($CH_3$), 31.77 ($CH_2$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{15}H_{12}O_2$, calculado: 225.0910, encontrado: 225.0911.

### 5.1.3.17. Síntesis del 2-2'dimetoxi-9-9'-biantraceno (280)



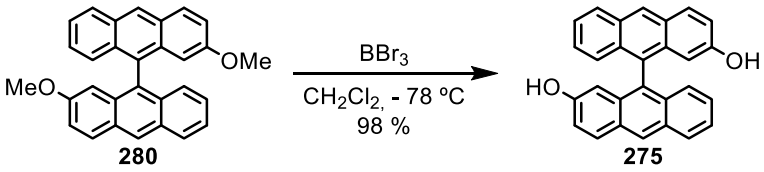

**278** **280**

Sobre una suspensión de la antrona **278** (1.03 g, 4.59 mmol) y Zn (0.601 g, 9.18 mmol) en THF (11.5 mL), se añadió una disolución acuosa saturada de $NH_4Cl$ (6.90 mL). La mezcla se calentó a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 48 h. Trascurrido este tiempo, se concentró bajo presión reducida para eliminar el THF y el residuo obtenido se elaboró con $CH_2Cl_2$ (3 x 15 mL) y $H_2O$ (10 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$,

se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en tolueno (30 mL), se añadió una cantidad catalítica de *p*-TsOH y la mezcla se calentó a reflujo durante 2 h. Finalmente, el disolvente se evaporó y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$:hexano, 2:8 hasta $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **280** (0.530 g, 55 %) como un sólido verdoso (p.f.: 224 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.59 (s, 2H), 8.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.23 – 7.13 (m, 3H), 7.12 – 7.03 (m, 3H), 6.32 (d, *J* = 2.5 Hz, 2H), 3.32 (s, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 157.53 (2xC), 132.56 (2xC), 131.96 (2xC), 131.12 (2xC), 130.40 (2xC), 130.39 (2xCH), 128.68 (2xCH), 128.35 (2xC), 127.24 (2xCH), 126.52 (2xCH), 126.04 (2xCH), 124.50 (2xCH), 120.35 (2xCH), 102.86 (2xCH), 55.02 (2x$CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{22}O_2$, calculado: 415.1693, encontrado: 415.1692.

### 5.1.3.18. Síntesis del [9-9'-biantraceno]-2,2'-diol (275)



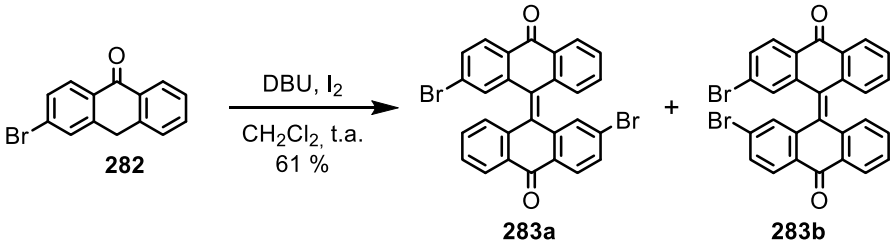

**280** **275**

En un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de argón se disolvió el compuesto **280** (1.00 g, 2.41 mmol) en $CH_2Cl_2$ ( 28 mL). La mezcla de reacción se enfrió a -78 ºC, se añadió gota a gota una disolución de $BBr_3$ (7.20 mL, 7.24 mmol, 1.00 M en $CH_2Cl_2$), se dejó en agitación durante 1 h y posteriormente se dejó alcanzar temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ fría (30 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 20 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/$Et_2O$, 8:2), obteniéndose el producto **275** (0.912 g, 98 %) como un sólido naranja (p.f.: >300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, MeOD) $\delta$: 8.85 (s, 2H), 8.33 (t, *J* = 9.2 Hz, 4H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.47 – 7.31 (m, 4H), 7.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.57 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 3.57 (s, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, MeOD) $\delta$: 156.20 (2xC), 134.33 (2xC), 133.16 (2xC), 131.66 (2xC), 131.58 (2xC), 131.48 (2xCH), 129.75 (2xCH), 129.43 (2xC), 127.97 (2xCH), 127.15 (2xCH), 126.67 (2xCH), 125.04 (2xCH), 121.03 (2xCH), 106.97 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{28}H_{18}O_2$, calculado: 386.1301, encontrado: 386.1295.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 5.1.3.19. Síntesis de los compuestos 283a y 283b




Sobre una disolución del compuesto **282**[194] (1.00 g, 5.14 mmol) en $CH_2Cl_2$ (52 mL), se añadió DBU (2.7 mL, 18.0 mmol) y la mezcla se mantuvo en agitación durante 10 min. Transcurrido este tiempo, se añadió $I_2$ (1.43 g, 5.66 mmol) y la disolución se agitó en ausencia de luz, bajo atmósfera de argón, durante 24 h. Al día siguiente se añadió a la mezcla una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (40 mL), una disolución acuosa de HCl (10 %, 20 mL) y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 50 mL), el conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$), obteniéndose la mezcla de isómeros **283a** y **283b** (1:1, 606 mg, 61 %) como un sólido naranja.

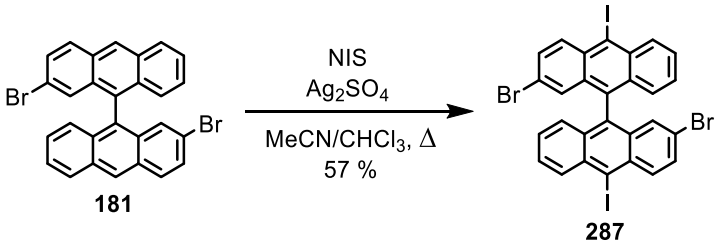
Isómero 1:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.14 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.62 (dd, *J* = 8.3, 1.9 Hz, 2H), 7.55 – 7.43 (m, 2H), 7.31 – 7.25 (m, 2H), 7.20 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H) ppm.[210]

Isómero 2:

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.10 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 7.55 (dd, *J* = 8.3, 1.8 Hz, 2H), 7.50 – 7.37 (m, 2H), 7.23 – 7.13 (m, 2H), 7.15 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H) ppm.[210]

### 5.1.3.20. Síntesis del 2,2'-dibromo-10,10'-diiodo-9,9'-biantraceno (287)



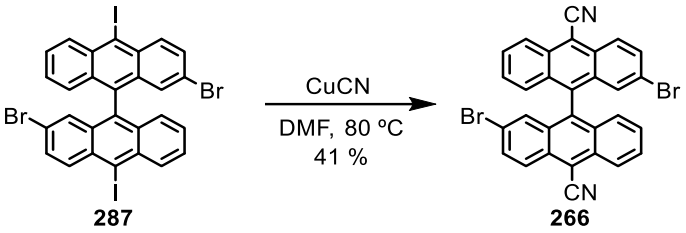

En un matraz de fondo redondo se disolvieron el compuesto **181** (100 mg, 0.195 mmol) y NIS (658 mg, 2.92 mmol) en una mezcla MeCN/$CHCl_3$ (1:1, 16 mL) y se calentó a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 8 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente y

[194] T. Itoh, M. Matsuno, S. Ozaki, K. Hirai, H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 7078.
[210] M. Vilas-Varela, Tesis doctoral, Universidad de Santiago de Compostela, **2018**.

el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **287** (85.2 mg, 57 %) como un sólido naranja (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.64 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.57 (d, *J* = 9.5 Hz, 2H), 7.61 – 7.55 (m, 4H), 7.23 – 7.10 (m, 4H), 6.92 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 136.18 (2xCH), 134.30 (2xCH), 134.05 (2xC), 133.03 (2xC), 132.59 (2xC), 132.50 (2xC), 132.29 (2xC), 131.47 (2xCH), 128.43 (2xCH), 128.39 (2xCH), 127.44 (2xCH), 127.24 (2xCH), 121.76 (2xC), 107.84 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{28}H_{14}Br_2I_2$, calculado: 761.7546, encontrado: 761.7551.

### 5.1.3.21. Síntesis del 2,2'-dibromo-[9-9'-biantraceno]-10,10'-dicarbonitrilo (266)



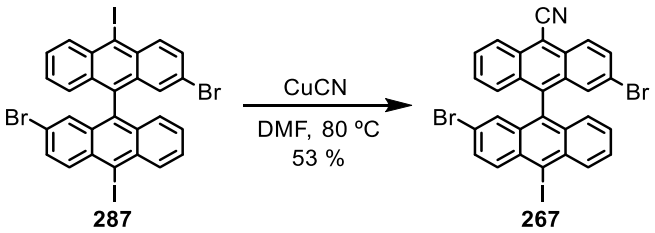

**287** **266**

Una mezcla del compuesto **287** (60.0 mg, 0.0780 mmol) y CuCN (14.6 mg, 0.164 mmol) en DMF (4 mL) se calentó a 80 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la mezcla y se añadió una disolución acuosa saturada de NaOH (10 mL). La mezcla resultante se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 10 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se lavaron con una disolución acuosa saturada de NaOH (2 x 10 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **266** (18.0 mg, 41 %) como un sólido naranja (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.62 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.52 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.90 – 7.73 (m, 4H), 7.34 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.17 (s, 2H), 6.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 136.40 (2xC), 132.93 (2xC), 132.85 (2xCH), 131.23 (4xC), 131.06 (2xC), 129.59 (2xCH), 128.37 (2xCH), 128.30 (2xCH), 127.78 (2xCH), 126.83 (2xCH), 126.19 (2xCH), 122.53 (2xC), 116.60 (2xC), 108.33 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{14}Br_2N_2$, calculado: 559.9529, encontrado: 559.9519.

### 5.1.3.22. Síntesis del 2,2'-dibromo-10'-iodo-[9-9'-biantraceno]-10-carbonitrilo (267)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

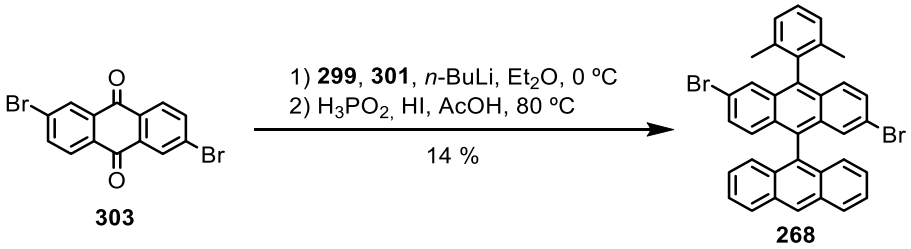



**287** **267**

Una mezcla del compuesto **287** (60.0 mg, 0.0780 mmol) y CuCN (14.6 mg, 0.164 mmol) en DMF (4 mL) se calentó a 80 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se dejó enfriar la mezcla y se añadió una disolución acuosa saturada de NaOH (10 mL). La mezcla resultante se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 10 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se lavó con una disolución saturada de NaOH (2 x 10 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1), obteniéndose el producto **267** (27.6 mg, 53 %) como un sólido naranja (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$:8.65 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.59 (dd, *J* = 9.2, 3.8 Hz, 2H), 8.49 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.79 – 7.71 (m, 2H), 7.67 – 7.55 (m, 2H), 7.41 – 7.15 (m, 3H), 7.06 (dd, *J* = 5.2, 3.5 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 138.21 (C), 136.32 (CH), 134.48 (CH), 133.99 (C), 133.16 (C), 132.85 (CH), 132.24 (C), 132.20 (C), 132.14 (C), 131.68 (C), 131.59 (CH), 131.5 (C), 131.49 (2xC), 129.60 (CH), 128.89 (CH), 128.49 (CH), 128.13 (CH), 127.98 (CH), 127.79 (2xCH), 127.44 (CH), 126.77 (CH), 126.16 (CH), 122.28 (C), 122.12 (C), 116.94 (C), 108.51 (C), 107.84 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{29}H_{14}Br_2IN$, calculado: 661.8610, encontrado: 661.8613.

### 5.1.3.23. Síntesis del 2,6-dibromo-10-(2,6-dimetilfenil)-9,9'-biantraceno (268)

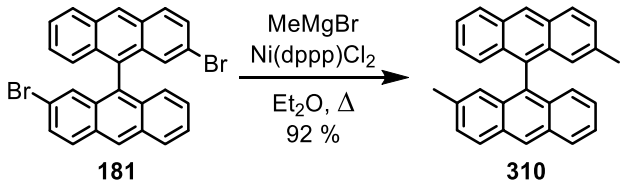



En un matraz de fondo redondo se disolvió 9-bromoantraceno (**301**, 140 mg, 0.543 mmol) y 2-iodo-1,3-dimetilbenceno (**299**, 126 mg, 0.543 mmol) en $Et_2O$ (5 mL), bajo atmósfera de argón. A continuación, se enfrió la mezcla a 0 ºC y se añadió gota a gota una disolución de *n*-BuLi (0.570 mL, 1.14 mmol, 2.00 M en hexano). Finalizada la adición, se permitió alcanzar temperatura ambiente y, tras 30 min de reacción, se añadió gota a gota una disolución del compuesto **303** (100 mg, 0.272 mmol, 0.018 M en $Et_2O$). Transcurridas 16 h, se añadió AcOH (1 mL) y la mezcla se concentró bajo presión reducida. El residuo se disolvió en AcOH (10 mL), se añadió $H_3PO_2$ (2.97 g, 22.5 mmol) y HI (671 mg, 2.99 mmol) y la mezcla se calentó a 80 ºC durante 2 h. Posteriormente, se añadió $CH_2Cl_2$ (40 mL) y $H_2O$ (40 mL), se separaron las fases y la fase orgánica se lavó con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (30 mL). El extracto orgánico se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **268** (23.0 mg, 14 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.74 (s, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.72 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.54 – 7.44 (m, 3H), 7.43 (s, 1H), 7.36 (m, 3H), 7.30 – 7.27 (m, 1H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 7.16 (dd, *J* = 9.2, 2.0 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.95 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H),

1.94 (s, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 137.78 (2xC), 136.55 (C), 136.42 (C), 132.92 (C), 132.63 (C), 131.73 (2xC), 131.70 (2xC), 131.62 (C), 130.67 (C), 130.51 (C), 130.04 (3xCH), 129.27 (CH), 129.01 (CH), 128.92 (2xCH), 128.51 (CH), 128.30 (CH), 128.11 (CH), 128.05 (2xCH), 126.52 (2xCH), 126.44 (2xCH), 125.63 (2xCH), 125.49 (C), 121.08 (C), 121.01 (C), 20.24 (2x$CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{36}H_{24}Br_2$, calculado: 615.0318, encontrado: 615.0311.

### 5.1.3.24. Síntesis del 2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (310)

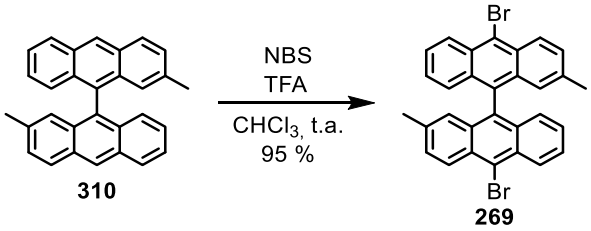



**181** **310**

En un matraz de dos bocas de fondo redondo provisto con un refrigerante y bajo atmósfera de argón se disolvieron el biantraceno **181** (100 mg, 0.195 mmol) y el Ni(dppp)$Cl_2$ (10.6 mg, 0.020 mmol) en $Et_2O$ (6.5 mL). Posteriormente, se enfrió la mezcla a 0 ºC, se añadió gota a gota una disolución de MeMgBr (0.260 mL, 0.781 mmol, 3.00 M en $Et_2O$) y la reacción se calentó a reflujo durante 18 h. Transcurrido este tiempo, la reacción se diluyó con $H_2O$ (5 mL) a 0 ºC y $CH_2Cl_2$ (10 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **310** (69.0 mg, 92 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.63 (s, 2H), 8.10 (dd, *J* = 17.7, 8.6 Hz, 4H), 7.43 – 7.38 (m, 2H), 7.30 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.14 – 7.08 (m, 2H), 7.02 – 6.99 (m, 2H), 6.84 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 2.17 (s, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 135.55 (2xC), 132.39 (2xC), 132.04 (2xC), 131.91 (2xC), 131.23 (2xC), 130.37 (2xC), 128.63 (2xCH), 128.50 (2xCH), 128.42 (2xCH), 126.99 (2xCH), 126.97 (2xCH), 125.74 (2xCH), 125.13 (2xCH), 124.99 (2xCH), 22.27 (2x$CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{22}$, calculado: 383.1794, encontrado: 383.1791.

### 5.1.3.25. Síntesis del 10,10'-dibromo-2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (269)




**310** **269**

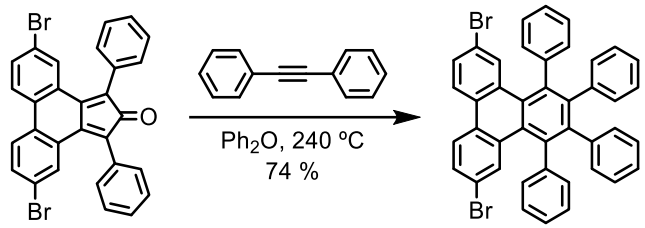
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En un matraz de fondo redondo se disolvieron el compuesto **310** (50.0 mg, 0.131 mmol) y NBS (53.5 mg, 0.301 mmol) en $CHCl_3$ (5 mL). Posteriormente, se añadió una cantidad catalítica de TFA (10 µL) y la mezcla se dejó en agitación, bajo atmósfera de argón, a

temperatura ambiente durante 6 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8), obteniéndose el producto **269** (67.3 mg, 95 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.68 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.61 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.54 (dd, *J* = 9.0, 6.3 Hz, 2H), 7.42 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.19 – 7.09 (m, 2H), 7.00 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.82 (s, 2H), 2.19 (s, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 136.30 (2xC), 132.60 (2xC), 132.48 (2xC), 130.35 (2xC), 130.33 (2xCH), 130.06 (2xC), 129.30 (2xC), 128.16 (2xCH), 128.07 (2xCH), 127.22 (2xCH), 126.91 (2xCH), 126.27 (2xCH), 125.34 (2xCH), 123.78 (2xC), 21.89 (2x$CH_3$) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{30}H_{20}Br_2$, calculado: 539.0005, encontrado: 538.9996.

### 5.1.3.26. Síntesis del 6,11-dibromo-1,2,3,4-tetrafeniltrifenileno (174)

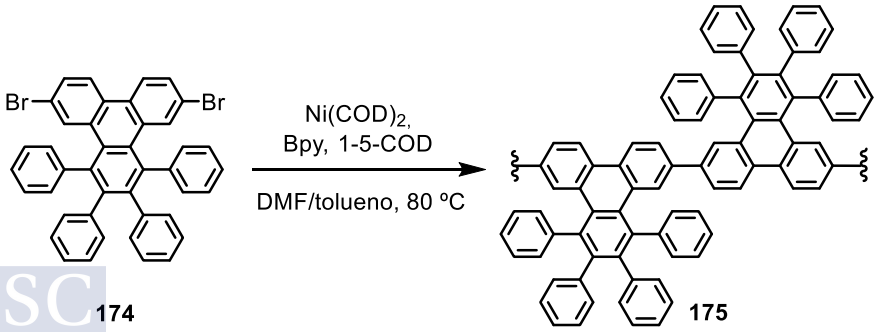



**358** **174**

Una mezcla del compuesto **358**[156] (1.00 g, 1.85 mmol) y difenilacetileno (330 mg, 1.85 mmol) en $Ph_2O$ (2 mL), se calentó a 240 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se dejó alcanzar temperatura ambiente a la mezcla y se añadió hexano (10 mL). El precipitado formado se filtró a vacío, y tras lavados con hexano (2 x 10 mL), se obtuvo el compuesto **176** (951 mg, 74 %) como un sólido amarillo.

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.20 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 1.9, 8.8 Hz, 2H), 7.19 – 7.14 (m, 6H), 7.07 – 7.04 (m, 4H), 6.93 – 6.89 (m, 6H), 6.72 – 6.69 (m, 4H) ppm.[156]

### 5.1.3.27. Síntesis de los polímeros 175



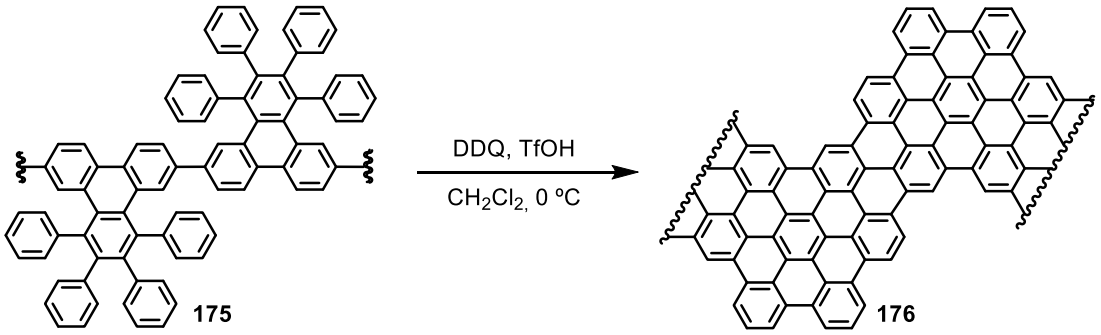

**174** **175**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[156] T. H. Vo, M. Shekhirev, D. A. Kunkel, M. D. Morton, E. Berglund, L. Kong, P. M. Wilson, P. A. Dowben, A. Enders, A. Sinitskii, *Nature Commun.*, **2014**, *5*, 3189.

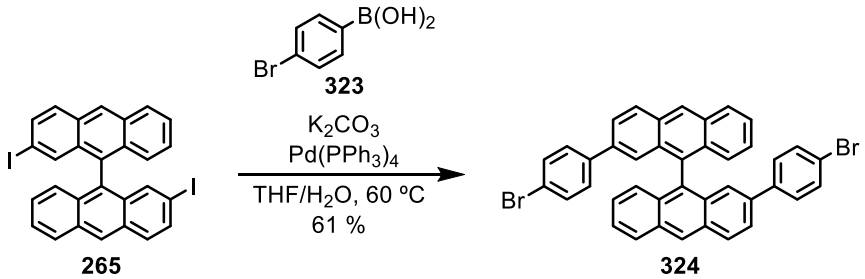
Sobre una disolución de $Ni(COD)_2$ (311 mg, 1.13 mmol) y 2,2'-bipiridina (176 mg, 1.13 mmol) en DMF (5 mL), se añadió 1,5-COD (122 mg, 1.13 mmol) y la mezcla se calentó, bajo atmósfera de argón, a 60 ºC durante 30 min. Trascurrido este tiempo, se adicionó una disolución del compuesto **174** (200 mg, 0.290 mmol, 0.048 M en tolueno) y la mezcla se calentó a 80 ºC durante 48 h. Posteriormente, se dejó alcanzar temperatura ambiente a la mezcla y se añadió MeOH (20 mL). El precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con HCl (20 % en metanol), $H_2O$, NaOH (0.5 M en metanol) y hexano, obteniéndose el polímero **175** (200 mg) como un sólido amarillo.

### 5.1.3.28. Síntesis de las nanocintas de grafeno tipo *chevron* 176




Sobre una suspensión desoxigenada de la mezcla de polímeros **175** (150 mg) en $CH_2Cl_2$ (120 mL), enfriada a 0 ºC, bajo atmósfera de argón, se añadió DDQ (300 mg, 2 mg por mg de sustancia de partida). Tras 5 min de agitación, se añadió TfOH (6 mL) y la mezcla se dejó en agitación durante 30 min a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se neutralizó con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (50 mL) y se filtró a vacío. El residuo sólido se purificó mediante lavados con $H_2O$, MeOH, $CH_2Cl_2$, MeOH y $Et_2O$, obteniéndose las nanocintas de grafeno **176** (89 mg) como un sólido de color negro.

### 5.1.3.29. Síntesis del 2,2'-bis(4-bromofenil)-9-9'-biantraceno (324)

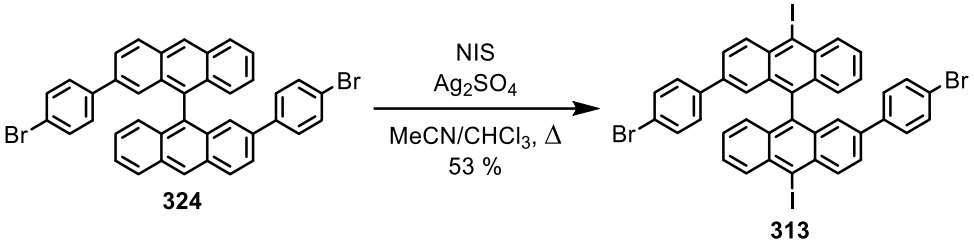



Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **265** (50.0 mg, 0.0820 mmol), el ácido borónico **323** (36.4 mg, 0.181 mmol) y $K_2CO_3$ (90.6 mg, 0.656 mmol) en una mezcla $THF/H_2O$ (1:1, 8 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (14.2 mg, 0.0120 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se separaron las fases y la acuosa se extrajo con AcOEt (3 x 4 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó

mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **324** (33.6 mg, 61 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: 281 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.71 (s, 2H), 8.24 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.68 (dd, *J* = 8.8, 1.8 Hz, 2H), 7.53 – 7.41 (m, 2H), 7.40 – 7. 28 (m, 6H), 7.22 – 7.04 (m, 8H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 139.96 (2xC), 137.30 (2xC), 133.33 (2xC), 132.23 (2xC), 131.88 (4xC), 131.81 (4xCH), 130.85 (2xC), 129.67 (2xCH), 128.99 (4xCH), 128.79 (2xCH), 127.47 (2xCH), 126.91 (2xCH), 126.33 (2xCH), 125.68 (2xCH), 125.22 (2xCH), 124.36 (2xCH), 121.66 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{40}H_{24}Br_2$, calculado: 663.0318, encontrado: 663.0314.

### 5.1.3.30. Síntesis del 2,2'-bis(4-bromofenil)-10-10'-diiodo-9,9'-biantraceno (313)

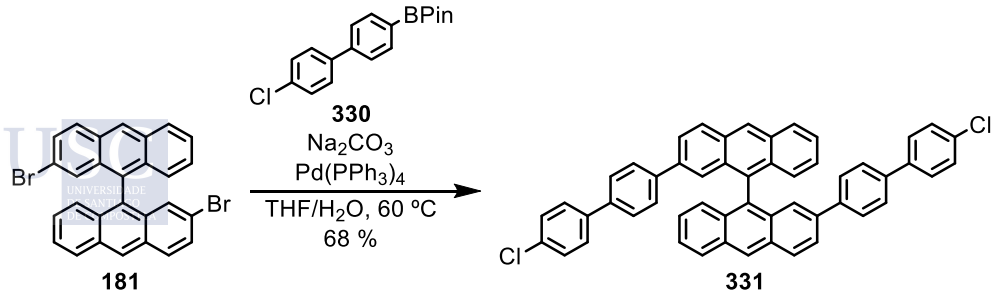



**324** **313**

En un matraz de fondo redondo se disolvió el compuesto **324** (95.0 mg, 0.143 mmol) y NIS (482 mg, 2.14 mmol) en una mezcla $MeCN/CHCl_3$ (1:1, 6 mL) y se calentó a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 6 h. Transcurrido este tiempo, se evaporó el disolvente y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:9), obteniéndose el producto **313** (69.2 mg, 53 %) como un sólido naranja (p.f.: 299 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.75 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.66 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.76 (dd, *J* = 9.2, 1.9 Hz, 2H), 7.63 – 7.51 (m, 2H), 7.41 – 7.30 (m, 4H), 7.23 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 7.17 (dd, *J* = 8.9, 6.4 Hz, 2H), 7.11 – 6.97 (m, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 138.93 (2xC), 137.90 (2xC), 135.11 (2xCH), 134.76 (2xC), 134.16 (2xCH), 133.99 (2xC), 133.11 (2xC), 132.65 (2xC), 132.24 (2xC), 131.97 (4xCH), 129.00 (4xCH), 128.09 (2xCH), 127.54 (2xCH), 127.42 (2xCH), 126.91 (2xCH), 124.52 (2xCH), 122.15 (2xC), 107.27 (2xC) ppm. **EM** (MALDI-TOF) para $C_{40}H_{22}Br_2I_2$, calculado: 913.9, encontrado: 913.9.

### 5.1.3.31. Síntesis del 2,2'-bis(4'-cloro-[1,1'-biphenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (331)

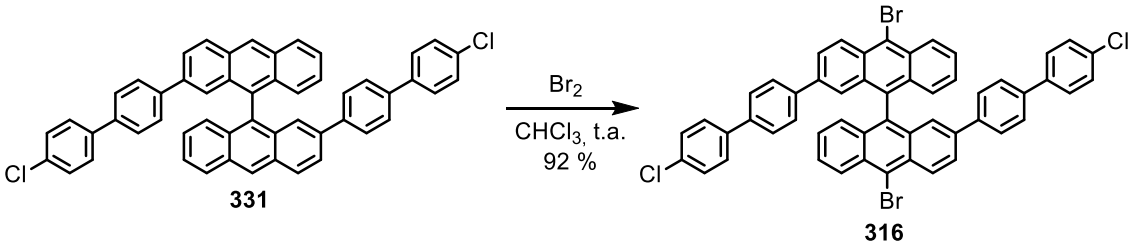



**181** **331**

Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **181** (100 mg, 0.195 mmol), el boronato **330** (258 mg, 0.820 mmol) y $Na_2CO_3$ (165 mg, 1.56 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (1:1, 4 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (22.6 mg, 0.0200 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió a la reacción $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $H_2O$ (5 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:4), obteniéndose el producto **331** (96.7 mg, 71 %) como un sólido amarillo (p.f.: 270 ºC).

**$^1$H RMN** (323 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.72 (s, 2H), 8.26 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.85 – 7.71 (m, 2H), 7.58 – 7.28 (m, 20H), 7.17 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H) ppm. **$^{13}$C RMN** (323 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 140.61 (2xC), 139.35 (2xC), 139.12 (2xC), 138.02 (2xC), 133.75 (2xC), 133.68 (2xC), 132.52 (2xC), 132.20 (2xC), 132.14 (2xC), 131.20 (2xC), 129.65 (2xCH), 129.17 (4xCH), 128.92 (2xCH), 128.38 (4xCH), 128.01 (4xCH), 127.50 (2xCH), 127.41 (4xCH), 127.17 (2xCH), 126.37 (2xCH), 125.72 (2xCH), 125.60 (2xCH), 124.64 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{52}H_{32}Cl_2$, calculado: 727.1954, encontrado: 727.1951.

### 5.1.3.32. Síntesis del 10,10'-dibromo-2,2'-bis(4'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (316)

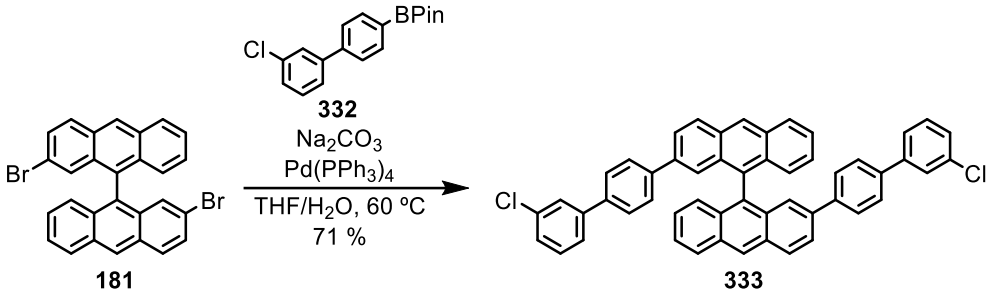



Sobre una disolución del compuesto **331** (60.0 mg, 0.082 mmol) en $CHCl_3$ (7 mL), enfriada a 0 ºC, se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (396 µL, 0.198 mmol, 0.5 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 5 h. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:4 hasta 1:1), obteniéndose el producto **316** (67.0 mg, 92 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (343 K, 300 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ: 8.84 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.74 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.63 (dd, *J* = 9.0, 6.5 Hz, 2H), 7.53 – 7.28 (m, 18H), 7.24 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.16 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (343 K, 75 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ: 139.85 (2xC), 139.70 (2xC), 139.34 (2xC), 138.76 (2xC), 134.08 (2xC), 133.93 (2xC), 133.33 (2xC), 133.06 (2xC), 131.23 (2xC), 130.40 (2xC), 129.55 (2xCH), 129.52 (4xCH), 128.73 (2xCH), 128.70 (4xCH), 128.31 (4xCH), 127.95 (2xCH), 127.84 (4xCH), 127.77 (2xCH), 127.71

(2xCH), 127.22 (2xCH), 124.85 (2xCH), 124.61 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{52}H_{30}Br_2Cl_2$, calculado: 882.0086, encontrado: 882.0090.

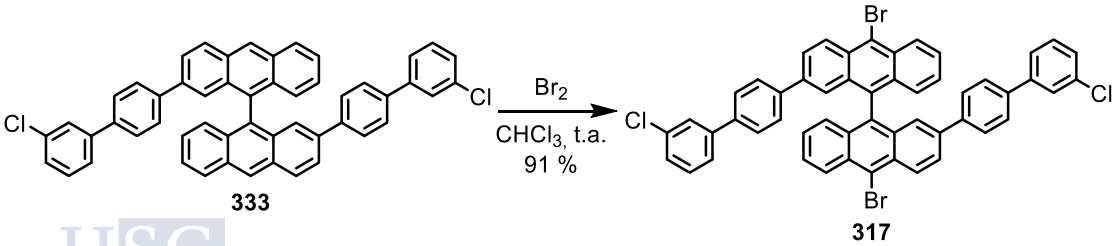
### 5.1.3.33. Síntesis del 2,2'-bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (333)




Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **181** (100 mg, 0.195 mmol), el boronato **332** (258 mg, 0.820 mmol) y $Na_2CO_3$ (165 mg, 1.56 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (1:1, 4 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (22.6 mg, 0.0200 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadieron $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $H_2O$ (5 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:4), obteniéndose el producto **333** (101 mg, 71 %) como un sólido amarillo (p.f.: 266 ºC).

**$^1$H RMN** (323 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.69 (s, 2H), 8.23 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.75 (dd, *J* = 8.9, 1.8 Hz, 2H), 7.49 – 7.35 (m, 10H), 7.30 (d, *J* = 8.4 Hz, 6H), 7.25 – 7.22 (m, 4H), 7.17 – 7.10 (m, 4H) ppm. **$^{13}$C RMN** (323 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 142.78 (2xC), 140.89 (2xC), 138.93 (2xC), 137.97 (2xC), 135.02 (2xC), 133.69 (2xC), 132.52 (2xC), 132.17 (4xC), 131.21 (2xC), 130.18 (2xCH), 129.66 (2xCH), 128.93 (2xCH), 128.03 (4xCH), 127.54 (8xCH), 127.33 (2xCH), 127.18 (2xCH), 126.38 (2xCH), 125.73 (2xCH), 125.59 (2xCH), 125.27 (2xCH), 124.70 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{52}H_{32}Cl_2$, calculado: 726.1876, encontrado: 726.1881.

### 5.1.3.34. Síntesis del 10,10'-dibromo-2,2'-bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (317)



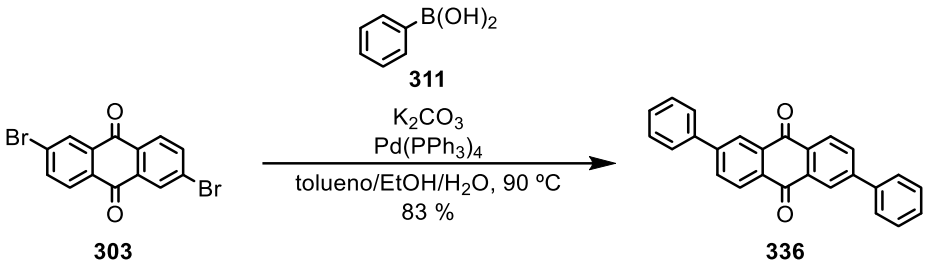

USC

Sobre una disolución del compuesto **333** (45.0 mg, 0.062 mmol) en $CHCl_3$ (5 mL), enfriada a 0 ºC, se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (300 µL, 0.148 mmol, 0.5 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 5 h. Trascurrido este tiempo, la

reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:4 hasta 1:1), obteniéndose el producto **317** (50 mg, 91 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (343 K, 300 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ: 8.84 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 8.75 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.94 (dd, *J* = 9.2, 1.6 Hz, 2H), 7.72 – 7.59 (m, 2H), 7.56 – 7.38 (m, 10H), 7.38 – 7.28 (m, 8H), 7.28 – 7.21 (m, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (343 K, 75 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ: 142.71 (2xC), 140.13 (2xC), 139.49 (2xC), 138.70 (2xC), 135.23 (2xC), 133.93 (2xC), 133.33 (2xC), 133.04 (2xC), 131.23 (2xC), 130.55 (2xCH), 130.40 (2xC), 129.56 (2xCH), 128.74 (2xCH), 128.30 (6xCH), 127.97 (8xCH), 127.72 (2xCH), 127.57 (2xCH), 127.22 (2xCH), 125.58 (2xCH), 124.90 (2xCH), 124.62 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{52}H_{30}Br_2Cl_2$, calculado: 882.0086, encontrado: 882.0099.

### 5.1.3.35. Síntesis del 2,6-difenilantracen-9,10-diona (336)

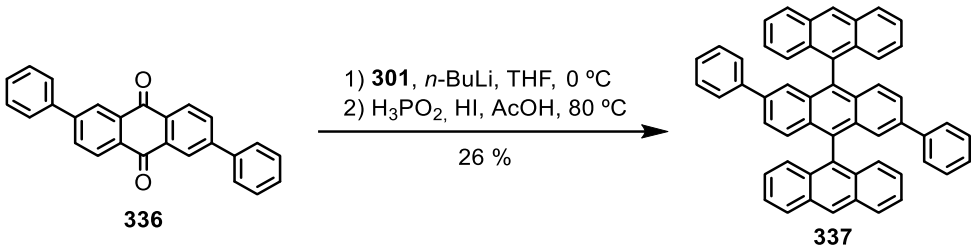



Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **303** (500 mg, 1.37 mmol), el ácido borónico **311** (383 mg, 3.14 mmol) y $K_2CO_3$ (2.64 g, 19.1 mmol) en una mezcla tolueno/EtOH/$H_2O$ (4:1:1, 27 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (78.9 mg, 0.0680 mmol) y la mezcla se calentó a 90 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 20 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/$Et_2O$, 3:9), obteniéndose el producto **336** (409 mg, 83 %) como un sólido amarillo (p.f.: 204 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.56 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 8.41 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, 2H), 7.82 – 7.68 (m, 4H), 7.58 – 7.41 (m, 6H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 182.95 (2xC), 146.90 (2xC), 138.99 (2xC), 134.04 (2xC), 132.32 (2xCH), 129.22 (4xCH), 128.96 (2xCH), 128.33 (2xC), 128.16 (2xCH), 127.41 (4xCH), 125.58 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{26}H_{16}O_2$, calculado: 361.1223, encontrado: 361.1226.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

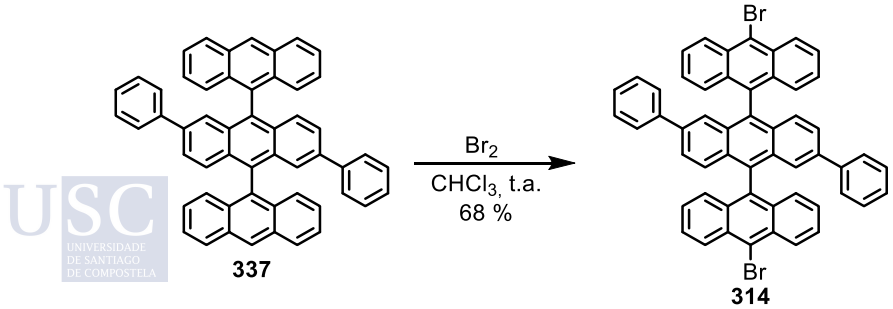
### 5.1.3.36. Síntesis del 2,6-difenil-9,9':10',9''-terantraceno (337)




En un matraz de fondo redondo, bajo atmósfera de argón, se disolvió 9-bromoantraceno (**301**, 457 mg, 1.78 mmol) en $Et_2O$ (5 mL). A continuación, se enfrió la mezcla a 0 ºC y se añadió gota a gota una disolución de *n*-BuLi (0.880 mL, 1.85 mmol, 2.10 M en hexano). Finalizada la adición, se permitió alcanzar temperatura ambiente a la mezcla, y tras 30 min de reacción se añadió gota a gota una disolución del compuesto **336** (256 mg, 0.710 mmol, 0.047 M en THF) y se dejó en agitación durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió AcOH (1 mL) y la mezcla se concentró bajo presión reducida. El residuo se disolvió en AcOH (15 mL), se añadieron $H_3PO_2$ (7.78 g, 58.9 mmol) y HI (1.00 g, 7.81 mmol) y la mezcla se calentó a 80 ºC durante 2 h. Posteriormente, se añadieron $CH_2Cl_2$ (40 mL) y $H_2O$ (40 mL), se separaron las fases y la fase orgánica se lavó con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. El extracto orgánico se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 2:8 hasta 8:2), obteniéndose el producto **337** (127 mg, 26 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (343 K, 500 MHz, $C_2Cl_4D_2$) $\delta$: 8.79 (s, 2H), 8.26 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.63 – 7.54 (m, 4H), 7.47 (dd, *J* = 8.4, 1.3 Hz, 5H), 7.44 – 7.29 (m, 10H), 7.24 – 7.13 (m, 9H) ppm. **$^{13}$C RMN** (343 K, 125 MHz, $C_2Cl_4D_2$) $\delta$: 140.37 (2xC), 137.71 (2xC), 133.97 (2xC), 132.89 (2xC), 131.72 (4xC), 131.57 (4xC), 131.00 (2xC), 128.57 (4xCH), 128.45 (4xCH), 127.73 (2xCH), 127.45 (2xCH), 127.13 (2xCH), 126.96 (4xCH), 126.76 (4xCH), 126.02 (4xCH), 125.70 (2xCH), 125.31 (4xCH), 124.43 (2xCH), 100.42 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{54}H_{34}$, calculado: 683.2733, encontrado: 683.2741.

### 5.1.3.37. Síntesis del 10,10''-dibromo-2',6'-difenil-9,9':10',9''-terantraceno (314)

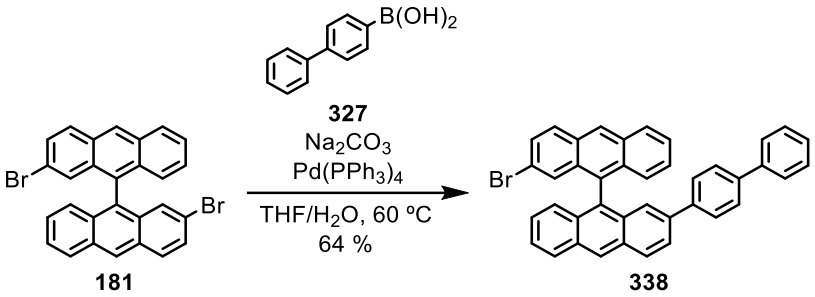



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Sobre una disolución del terantraceno **337** (60.0 mg, 0.088 mmol) en $CHCl_3$ (6 mL), enfriada a 0 ºC, se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (700 µL, 0.214 mmol, 0.2 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:1 hasta 8:2), obteniéndose el producto **314** (50.2 mg, 68 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, MHz, $CDCl_3$) δ: 8.79 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.67 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.51 – 7.33 (m, 12H), 7.22 – 7.13 (m, 12H) ppm. **$^{13}$C RMN** (343 K, 125 MHz, $C_2Cl_4D_2$) δ: 140.14 (2xC), 138.18 (2xC), 133.65 (2xC), 133.59 (2xC), 132.35 (4xC), 131.55 (2xC), 130.87 (2xC), 130.52 (4xC), 128.51 (4xCH), 128.05 (4xCH), 127.55 (2xCH), 127.29 (2xCH), 127.21 (6xCH), 127.00 (6xCH), 126.39 (4xCH), 126.12 (2xCH), 123.83 (2xC), 124.18 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{54}H_{32}Br_2$, calculado: 841.0930, encontrado: 841.0982.

### 5.1.3.38. Síntesis del 2-([1,1'-bifenil]-4-yl)-2'-bromo-9,9'-biantraceno (338)

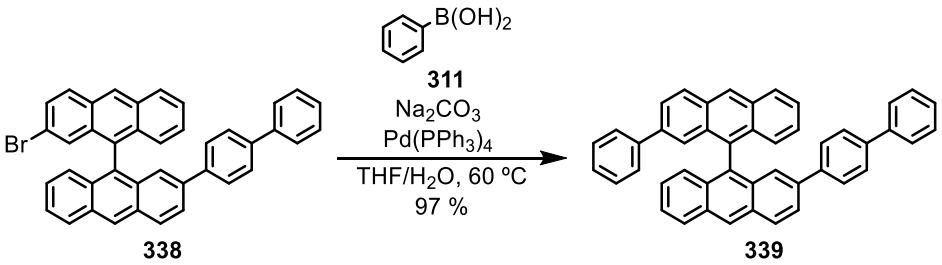



Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **181** (100 mg, 0.195 mmol), el borónico **327** (46.4 mg, 0.234 mmol) y $Na_2CO_3$ (165 mg, 1.56 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (1:1, 4 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (22.6 mg, 0.020 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió a la reacción $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $H_2O$ (5 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:4), obteniéndose el producto **338** (73 mg, 64 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.73 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.27 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.16 (t, *J* = 9.4 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.80 (dd, *J* = 8.8, 1.7 Hz, 1H), 7.55 – 7.43 (m, 7H), 7.42 – 7.27 (m, 7H), 7.18 (dd, *J* = 8.8, 6.4 Hz, 2H), 7.10 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.01 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) δ: 140.66 (C), 140.28 (C), 139.98 (C), 138.18 (C), 132.56 (C), 132.55 (C), 132.53 (C), 132.33 (C), 132.13 (C), 131.89 (C), 131.83 (C), 131.82 (C), 130.92 (C), 130.52 (CH), 129.88 (C), 129.53 (CH), 129.18 (CH), 128.88 (2xCH), 128.84 (CH), 128.77 (CH), 128.54 (CH), 127.85 (2xCH), 127.80 (CH), 127.62 (CH), 127.48 (2xCH), 127.44 (CH), 127.08 (2xCH), 127.00 (CH), 126.73 (CH),

126.70 (CH), 126.37 (CH), 125.93 (CH), 125.69 (CH), 125.59 (CH), 124.10 (CH), 120.63 (C) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{40}H_{25}Br$, calculado: 586.1121, encontrado: 586.1140.

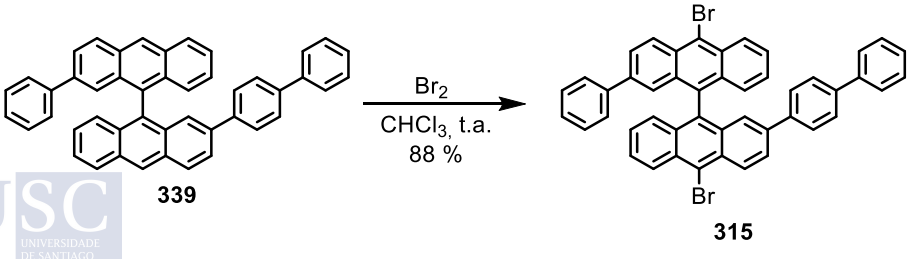
### 5.1.3.39. Síntesis del 2-([1,1'-bifenil]-4-yl)-2'-fenil-9,9'-biantraceno (339)




Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **338** (50 mg, 0.085 mmol), el borónico **311** (15.6 mg, 0.128 mmol) y $Na_2CO_3$ (72.4 mg, 0.683 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (1:1, 2 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (9.9 mg, 0.009 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió a la reacción $CH_2Cl_2$ (5 mL) y $H_2O$ (5 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/hexano, 1:4), obteniéndose el producto **339** (48.4 mg, 97 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.75 (s, 2H), 8.28 (dd, *J* = 8.8, 1.5 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.80 (td, *J* = 9.2, 1.7 Hz, 2H), 7.62 – 7.34 (m, 12H), 7.34 – 7.21 (m, 6H), 7.21 – 7.12 (m, 4H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 141.15 (C), 140.65 (C), 140.16 (C), 140.04 (C), 138.50 (C), 137.95 (C), 133.47 (C), 133.43 (C), 132.24 (C), 132.22 (C), 131.99 (2xC), 131.84 (C), 131.82 (C), 130.94 (C), 130.92 (C), 129.46 (CH), 129.40 (CH), 128.86 (2xCH), 128.75 (2xCH), 128.70 (2xCH), 127.82 (2xCH), 127.49 (2xCH), 127.44 (2xCH), 127.40 (CH), 127.33 (2xCH), 127.30 (CH), 127.06 (2xCH), 127.00 (2xCH), 126.17 (2xCH), 125.78 (CH), 125.59 (CH), 125.52 (2xCH), 124.49 (CH), 124.40 (CH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{46}H_{30}$, calculado: 582.2342, encontrado: 582.2365.

### 5.1.3.40. Síntesis del 2-([1,1'-bifenil]-4-il)-10,10'-dibromo-2'-fenil-9,9'-biantraceno (315)



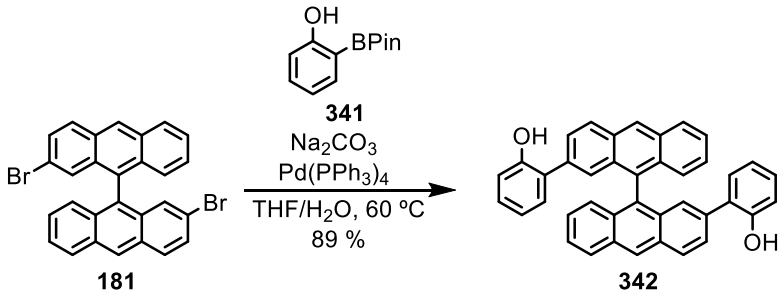

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Sobre una disolución del compuesto **339** (40.0 mg, 0.069 mmol) en $CHCl_3$ (6 mL), enfriada a 0 ºC, se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (330 µL, 0.165 mmol, 0.5 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se

mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$:hexano, 1:4), obteniéndose el producto **315** (45.0 mg, 88 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.79 (dd, *J* = 9.3, 2.0 Hz, 2H), 8.70 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.91 – 7.84 (m, 2H), 7.64 – 7.52 (m, 2H), 7.47 (dd, *J* = 7.8, 5.8 Hz, 4H), 7.42 – 7.34 (m, 3H), 7.33 – 7.26 (m, 3H), 7.24 – 7.22 (m, 5H), 7.18 (dd, *J* = 9.1, 6.4 Hz, 3H), 7.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 140.61 (C), 140.51 (C), 140.27 (C), 139.11 (C), 139.06 (C), 138.51 (C), 133.47 (C), 133.45 (C), 132.80 (C), 132.78 (C), 132.60 (2xC), 130.66 (C), 129.87 (C), 129.85 (C), 129.13 (CH), 129.07 (CH), 128.90 (2xCH), 128.87 (C), 128.85 (2xCH), 128.34 (2xCH), 127.84 (2xCH), 127.72 (CH), 127.66 (CH), 127.58 (2xCH), 127.51 (3xCH), 127.46 (CH), 127.42 (2xCH), 127.26 (2xCH), 127.08 (2xCH), 126.71 (2xCH), 124.49 (CH), 124.38 (CH), 124.16 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{46}H_{28}Br_2$, calculado: 740.0537, encontrado: 740.0533.

### 5.1.3.41. Síntesis del 2,2'-([9,9'-biantraceno]-2,2'diil)difenol (342)

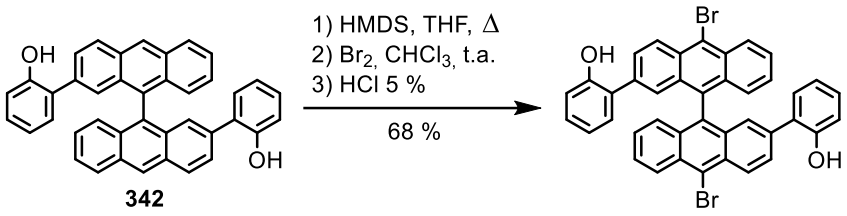



181 342

Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **181** (150 mg, 0.293 mmol), el boronato **341** (142 mg, 0.644 mmol) y $Na_2CO_3$ (248 mg, 2.34 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (1:1, 6 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (33.8 mg, 0.0290 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se añadió a la reacción HCl (5 %, 5 mL), se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/$Et_2O$/hexano, 1:1:4), obteniéndose el producto **342** (140 mg, 89 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: 266 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.72 (s, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.7, 1.6 Hz, 2H), 7.58 – 7.46 (m, 2H), 7.31 – 7.24 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 4H), 7.10 (dd, *J* = 8.0, 6.8 Hz, 4H), 6.86 – 6.81 (m, 2H), 6.78 – 6.75 (m, 2H), 5.18 (s, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 152.43 (2xC), 134.63 (2xC), 132.87 (2xC), 132.14 (2xC), 132.00 (2xC), 131.53 (2xC), 130.70 (2xC), 130.32 (2xCH), 130.29 (2xCH), 129.16 (2xCH), 128.94 (2xCH), 127.97 (2xC), 127.68 (2xCH), 127.07 (2xCH), 126.76 (2xCH), 126.48 (2xCH), 126.10 (2xCH), 125.76 (2xCH), 120.89 (2xCH), 116.15 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{40}H_{26}O_2$, calculado: 539.2002, encontrado: 539.2002.

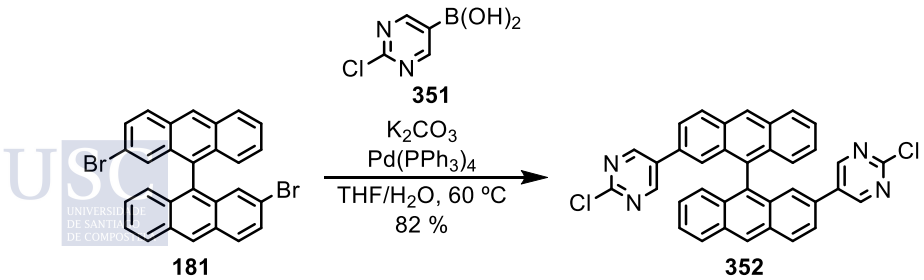
### 5.1.3.42. Síntesis del 2,2'-(10,10'-dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'diil)difenol (318)




En un matraz de fondo redondo provisto con un refrigerante y bajo atmósfera de argón se disolvió el compuesto **342** (78.0 mg, 0.145 mmol) en THF (3 mL) y se añadió HMDS (135 µL, 0.637 mmol). Se calentó a reflujo durante 12 h y tras comprobar mediante RMN la formación cuantitativa del alcohol protegido, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida. Posteriormente, el sólido obtenido se disolvió en $CHCl_3$ (10 mL), se enfrió la mezcla de reacción a 0 ºC y se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (980 µL, 0.319 mmol, 0.325 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la reacción alcanzara temperatura ambiente y se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Trascurrido este tiempo, se añadió HCl (5 %, 15 mL) y se dejó en agitación durante 30 min. Finalmente, se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL) y el conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/$Et_2O$/hexano, 1:1:8), obteniéndose el producto **318** (68.8 mg, 68 %) como un sólido naranja (p.f.: 274 ºC)

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.81 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.69 (dd, *J* = 9.1, 1.7 Hz, 2H), 7.62 – 7.56 (m, 2H), 7.24 – 7.19 (m, 4H), 7.15 – 7.04 (m, 6H), 6.84 (td, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 2H), 6.73 (dd, *J* = 8.1, 1.2 Hz, 2H), 4.93 (s, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.36 (2xC), 135.18 (4xC), 132.97 (2xC), 132.72 (2xC), 132.17 (2xC), 130.82 (2xC), 130.35 (2xCH), 129.69 (2xCH), 129.43 (2xCH), 128.94 (2xCH), 128.49 (2xCH), 127.56 (2xCH), 127.24 (2xC), 127.13 (2xCH), 126.88 (2xCH), 126.57 (2xCH), 124.43 (2xC), 121.10 (2xCH), 116.27 (2xCH) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{40}H_{24}Br_2O_2$, calculado: 697.0199, encontrado: 697.0184.

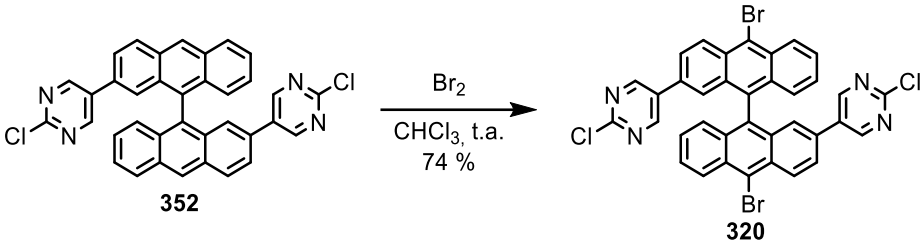
### 5.1.3.43. Síntesis del 2,2'-bis(2-cloropirimidin-5-il)-9,9-biantraceno (352)



Sobre una disolución desoxigenada del compuesto **181** (100 mg, 0.195 mmol), el ácido borónico **351** (103 mg, 0.429 mmol) y $K_2CO_3$ (216 mg, 1.56 mmol) en una mezcla THF/$H_2O$ (1:1, 4 mL), se añadió $Pd(PPh_3)_4$ (22.6 mg, 0.0200 mmol) y la mezcla se calentó a 60 ºC, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Transcurrido este tiempo, se separaron las fases y la acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 5 mL). El conjunto de fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/AcOEt, 9:1), obteniéndose el producto **352** (93.0 mg, 82 %) como un sólido amarillo pálido (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 300 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.76 (s, 2H), 8.44 (s, 4H), 8.33 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.63 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.58 – 7. 48 (m, 2H), 7.22 (d, *J* = 6.4 Hz, 4H), 7.12 (d, *J* = 6.4 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 75 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 160.10 (2xC), 157.51 (4xCH), 133.28 (2xC), 132.77 (2xC), 132.41 (2xC), 131.28 (2xC), 130.97 (2xC), 130.90 (2xCH), 130.40 (2xC), 129.05 (2xCH), 128.11 (2xCH), 127.07 (2xCH), 126.69 (2xCH), 126.42 (2xCH), 125.16 (2xCH), 123.58 (2xCH), 110.12 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{36}H_{20}Cl_2N_4$, calculado: 579.1138, encontrado: 579.1138.

### 5.1.3.44. Síntesis del 5,5'-(10,10'-dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'-diil)bis(2-cloropirimidina) (320)




Sobre una disolución del compuesto **352** (60.0, 0.104 mmol) en $CHCl_3$ (6 mL), enfriada a 0 ºC, se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (1.14 mL, 0.228 mmol, 0.2 M en $CHCl_3$). Finalizada la adición, se permitió que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se mantuvo con agitación, bajo atmósfera de argón, durante 16 h. Trascurrido este tiempo, la reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (2 x 5 mL). El conjunto de las fases orgánicas se secó sobre $Na_2SO_4$, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$, $CH_2Cl_2$/AcOEt, 9:1), obteniéndose el producto **320** (56.7 mg, 74 %) como un sólido amarillo (p.f.: > 300 ºC).

**$^1$H RMN** (298 K, 500 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 8.90 (dd, *J* = 9.2, 0.7 Hz, 2H), 8.76 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.43 (s, 4H), 7.75 (dd, *J* = 9.2, 1.8 Hz, 2H), 7.67 – 7.64 (m, 2H), 7.30 – 7.19 (m, 4H), 7.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm. **$^{13}$C RMN** (298 K, 125 MHz, $CDCl_3$) $\delta$: 160.73 (2xC), 157.52 (4xCH), 133.30 (2xC), 133.09 (2xC), 132.10 (2xC), 132.02 (2xC), 131.49 (2xC), 131.25 (2xC), 130.77 (2xCH), 130.20 (2xC), 128.82 (2xCH), 128.29 (2xCH), 127.64 (2xCH), 127.05 (2xCH), 125.47 (2xCH), 125.20 (2xCH), 125.10 (2xC) ppm. **EMAR** (APCI) para $C_{36}H_{18}Br_2Cl_2N_4$, calculado: 733.9270, encontrado: 733.9265.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# Anexos

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

**1. ESPECTROS DE RMN DE $^{1}H$, $^{13}C$ Y DEPT ..... S1**

1.1. Derivado de pinacol **203** ..... S1
1.2. 7-Bromo-8-metoxipentaheliceno (**206**) ..... S2
1.3. 7-Metoxipentaheliceno (**207**) ..... S3
1.4. 7-Bromo-pentahelicen-8-ol (**197**) ..... S4
1.5. Intermedio **208** ..... S5
1.6. Triflato **194** ..... S6
1.7. Hexanaftotrifenileno **191** ..... S7
1.7.1. Espectros del confórmero *$C_2$*-**191**-IV en $CDCl_3$ ..... S7
1.7.2. Espectros del confórmero *$D_3$*-**191**-II en $CDCl_3$ ..... S8
1.7.3. Comparación de los espectros de $^{1}H$ RMN de los confórmeros *$C_2$*-**191**-IV y *$D_3$*-**191**-II en $C_2Cl_4D_2$ ..... S9
1.7.4. Espectros bidimensionales del confórmero *$C_2$*-**191**-IV ..... S9
1.7.5. Espectros bidimensionales del confórmero *$D_3$*-**191**-II ..... S11
1.8. Compuesto **210** ..... S13
1.9. Compuesto **211** ..... S14
1.10. 1,4-Dihidro-1,4-epoxinafto[1,2-*g*]criseno (**212**) ..... S15
1.11. Isobenzofurano **217** ..... S16
1.12. 11,16-Dihidro-11,16-epoxibenzo[*c*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**220**) ..... S17
1.13. 11,20-Dihidro-11,20-epoxitribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**221**) ..... S18
1.14. 11,24-Dihidro-11,24-epoxibenzo[*c*]trinafto[1,2-*f:*2',1'-*k*:1'',2''-*m*]tetrafeno (**222**) ..... S19
1.15. Benzo[c]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**223**) ..... S20
1.16. Tribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (**224**) ..... S21
1.17. 1,2,3,4-Tetrafenilnaftol[1,2-*g*]criseno (**228**) ..... S22
1.18. 11,20-Difeniltribenzo[*c,k,m*]naftol[1,2-*f*]tetrafeno (**231**) ..... S23
1.19. Naftol[1',2':11,12]criseno[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**233**) ..... S24
1.20. Compuesto **245** ..... S25
1.21. 17-Metoxidibenzo[*f,j*]piceno (**249**) ..... S26
1.22. Dibenzo[*f,j*]picen-17-ol (**250**) ..... S27
1.23. 18-Bromodibenzo[*f,j*]picen-17-ol (**248**) ..... S28
1.24. 1-Bromo-3-(feniletinil)benceno (**258**) ..... S29
1.25. 3-Bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenil (**259**) ..... S30
1.26. Polifenileno **260** ..... S31
1.27. 1-Bromo-4-(feniletinil)benceno (**262**) ..... S32
1.28. 4-Bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenill (**263**) ..... S33
1.29. Polifenileno **264** ..... S34
1.30. 2,2'-Diiodo-9-9'-biantraceno (**265**) ..... S35
1.31. Ácido 2-(4-metoxibenzoil)benzoico (**276**) ..... S36
1.32. Ácido 2-(4-metoxibencil)benzoico (**277**) ..... S37
1.33. 2-Metoxiantracen-9(10H)-ona (**278**) ..... S38
1.34. 2-2'-Dimetoxi-9-9'-biantraceno (**280**) ..... S39
1.35. [9-9'-Biantraceno]-2,2'-diol (**275**) ..... S40
1.36. 2,2'-Dibromo-10,10'-diiodo-9,9'-biantraceno (**287**) ..... S41
1.37. 2,2'-Dibromo-[9-9'-biantraceno]-10,10'-dicarbonitrilo (**266**) ..... S42

1.38. 2,2'-Dibromo-10'-iodo-[9-9'-biantraceno]-10-carbonitrilo (**267**) ..... S43
1.39. 2,6-Dibromo-10-(2,6-dimetilfenil)-9,9'-biantraceno (**268**) ..... S44
1.40. 2,2'-Dimetil-9,9'-biantraceno (**310**) ..... S45
1.41. 10,10'-Dibromo-2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (**269**) ..... S46
1.42. 2,2'-Bis(4-bromofenil)-9-9'-biantraceno (**324**) ..... S47
1.43. 2,2'-Bis(4-bromofenil)-10-10'-diiodo-9,9'-biantraceno (**313**) ..... S48
1.44. 2,2'-Bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**333**) ..... S49
1.45. 10,10'-Dibromo-2,2'-bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**317**) ..... S50
1.46. 2,2'-Bis(4'-cloro-[1,1'-biphenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**331**) ..... S51
1.47. 10,10'-Dibromo-2,2'-bis(4'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (**316**) ..... S52
1.48. 2,6-Difenilantracen-9,10-diona (**336**) ..... S53
1.49. 2,6-Difenil-9,9':10',9''-terantraceno (**337**) ..... S54
1.50. 10,10''-Dibromo-2',6'-difenil-9,9':10',9''-terantraceno (**314**) ..... S55
1.51. 2-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-2'-bromo-9,9'-biantraceno (**338**) ..... S56
1.52. 2-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-2'-fenil-9,9'-biantraceno (**339**) ..... S57
1.53. 2-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-10,10'-dibromo-2'-fenil-9,9'-biantraceno (**315**) ..... S58
1.54. 2,2'-([9,9'-Biantraceno]-2,2'diil)difenol (**342**) ..... S59
1.55. 2,2'-(10,10'-Dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'diil)difenol (**318**) ..... S60
1.56. 2,2'-Bis(2-cloropirimidin-5-il)-9,9-biantraceno (**352**) ..... S61
1.57. 5,5'-(10,10'-Dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'-diil)bis(2-cloropirimidina) (**320**) ..... S62

**2. ESPECTROMETRÍA DE MASAS ..... S63**

2.1. Benzo[*c*]trinafto[1,2-*f*:2',1'',2''-*m*]tetrafeno (**225**) ..... S63
2.2. Nanografeno **254** ..... S64
2.3. Nanografeno **255** ..... S65
2.4. Mezcla de polímeros **175** ..... S66

**3. SEPARACIÓN DE LOS ENANTIÓMEROS DE LOS BIANTRACENOS 181 Y 275 .. S69**

**4. ESTABILIDAD CONFIGURACIONAL DEL BIANTRACENO 181 ..... S71**

**5. CAMBIO CONFORMACIONAL DEL CONFÓRMERO CINÉTICO $C_2$-191-IV AL CONFÓRMERO TERMODINÁMICO $D_3$-191-II ..... S72**

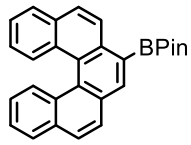
**6. DATOS COMPUTACIONALES..... S77**

**7. PERMISOS DE REPRODUCCIÓN ..... S119**

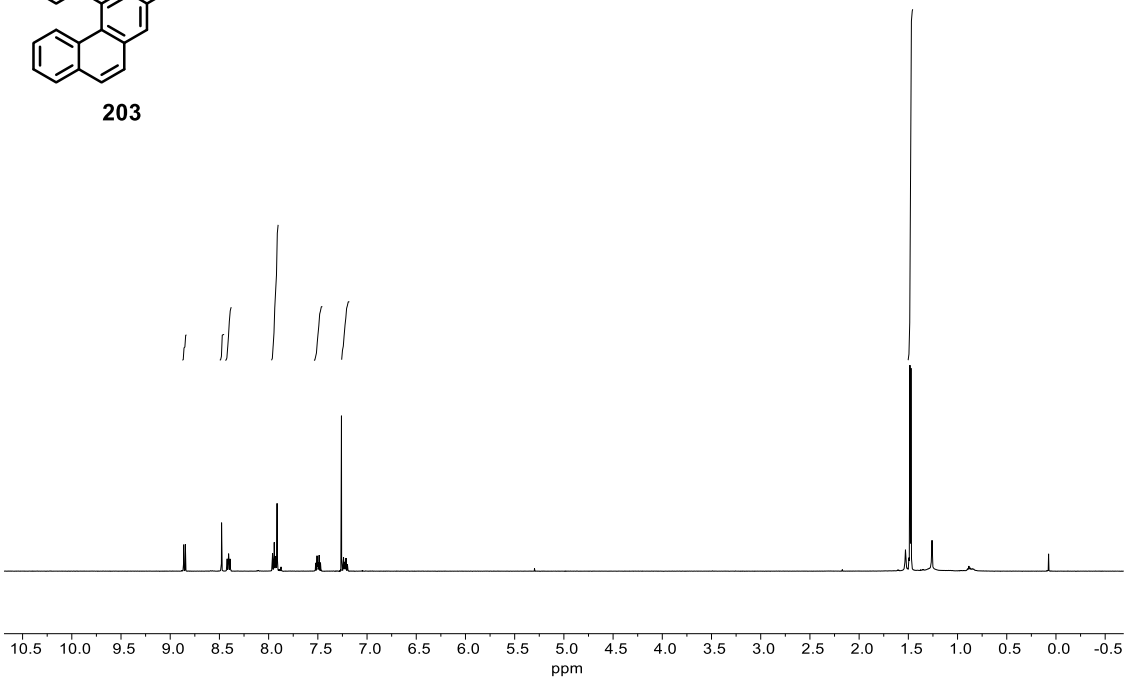
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

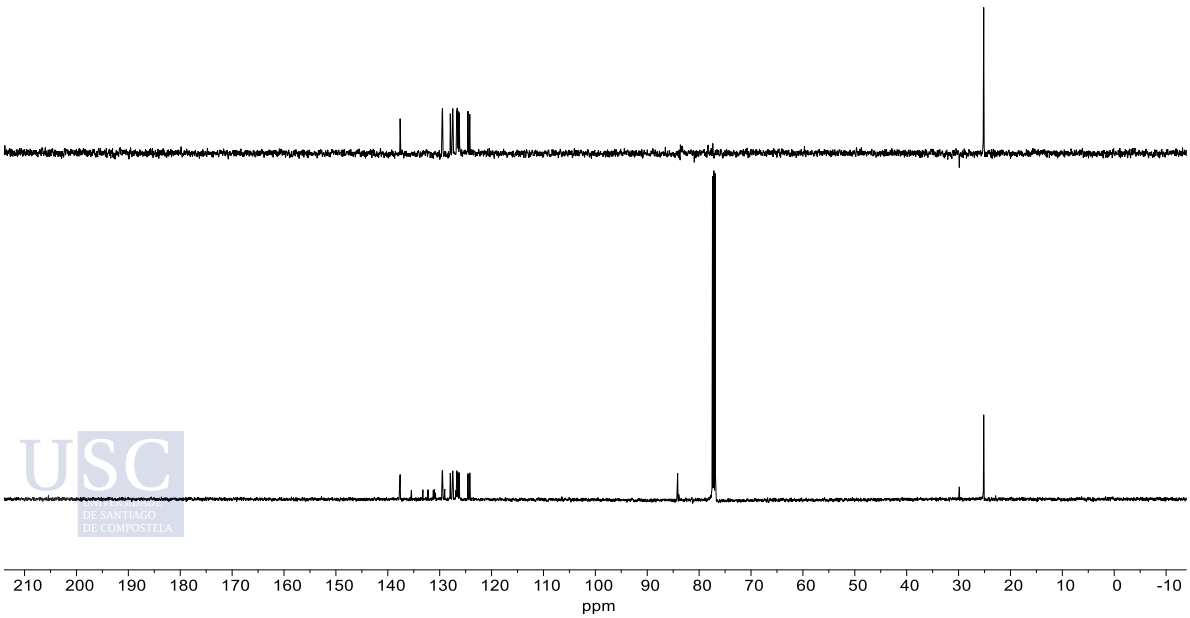
# 1. Espectros de RMN de $^{1}H$, $^{13}C$ y dept

## 1.1. Derivado de pinacol 203



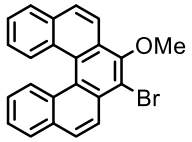

**203**



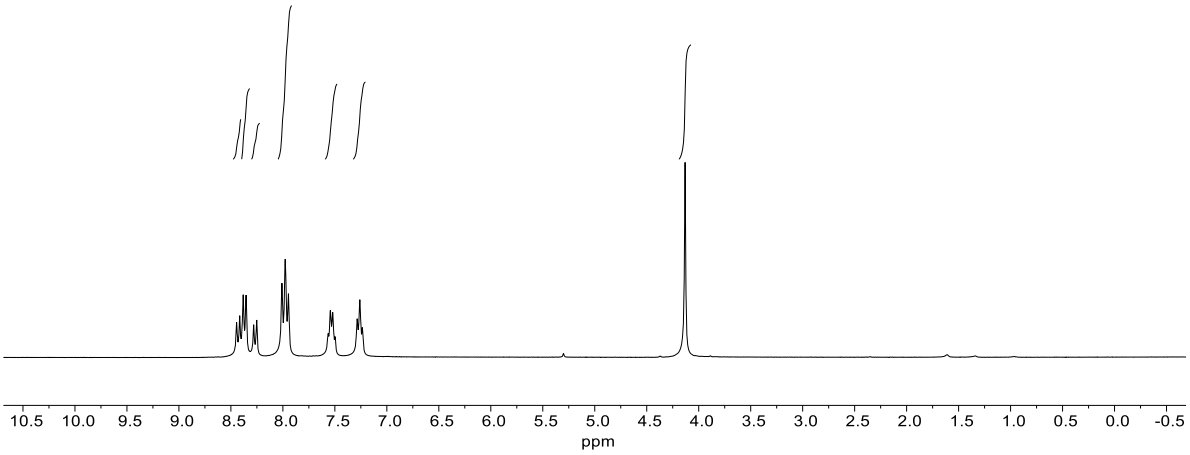



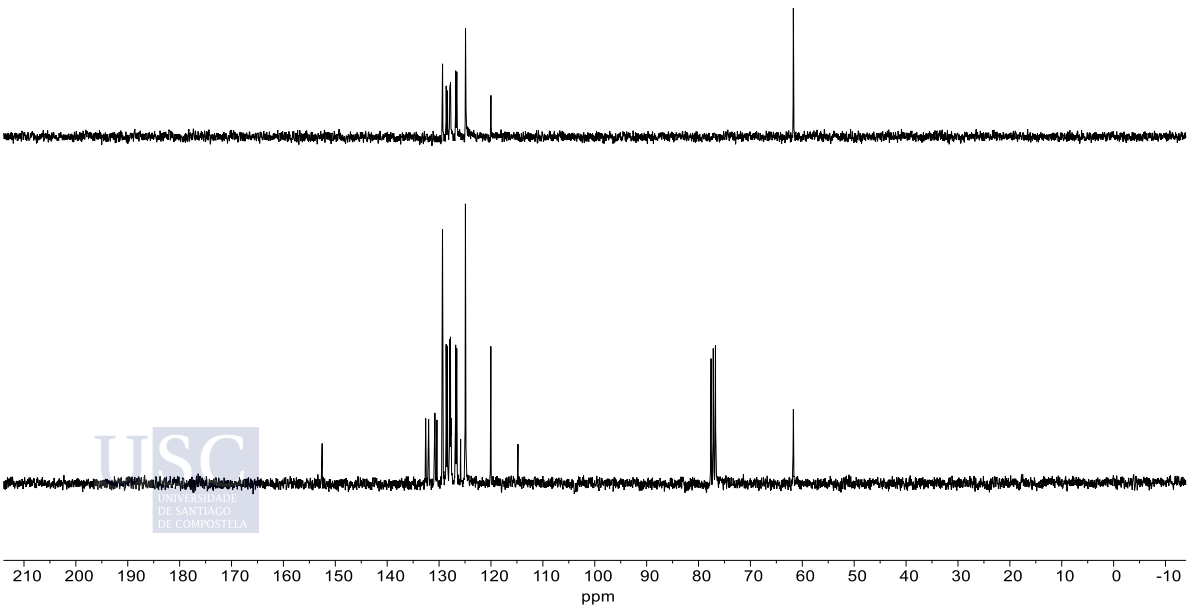

USC
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.2. 7-Bromo-8-metoxipentaheliceno (206)



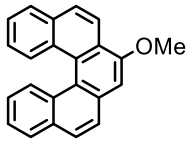

**206**



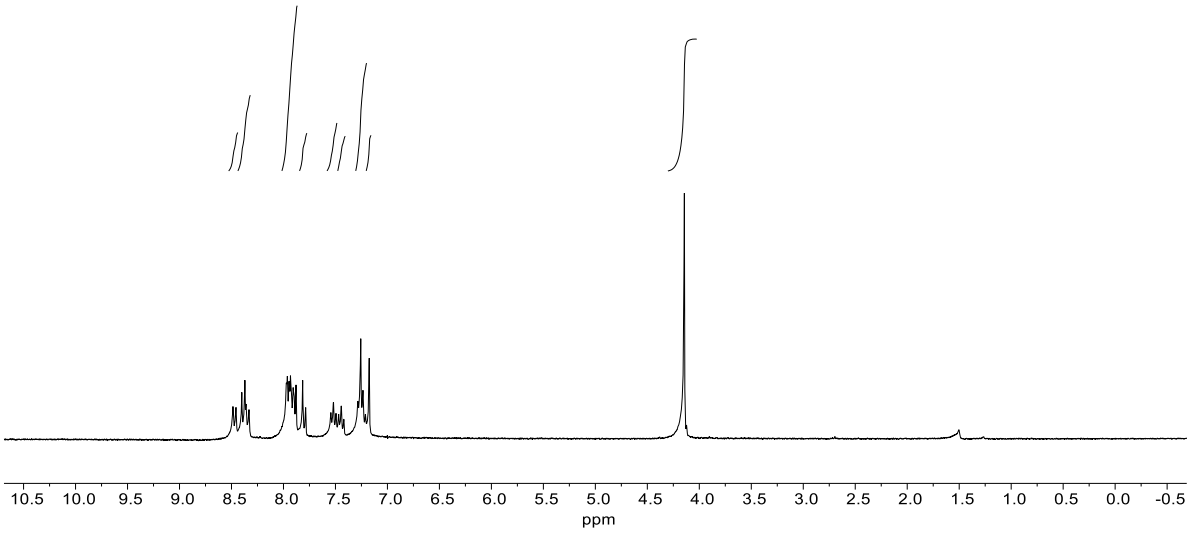



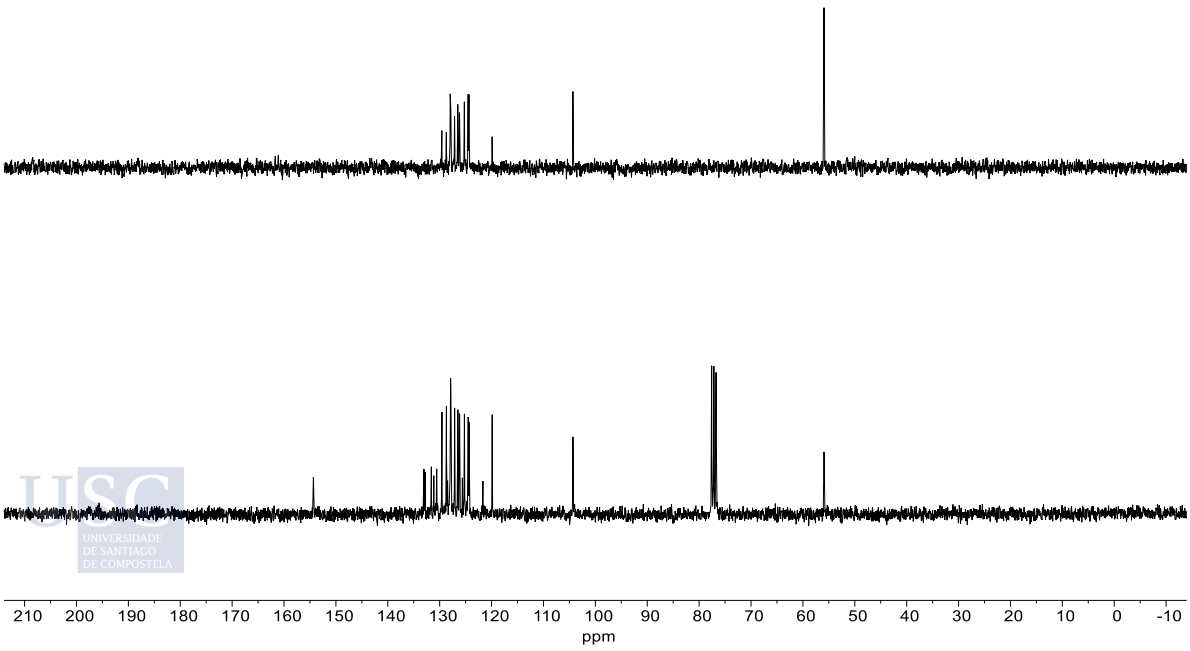

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.3. 7-Metoxipentaheliceno (207)



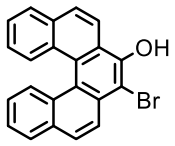

**207**



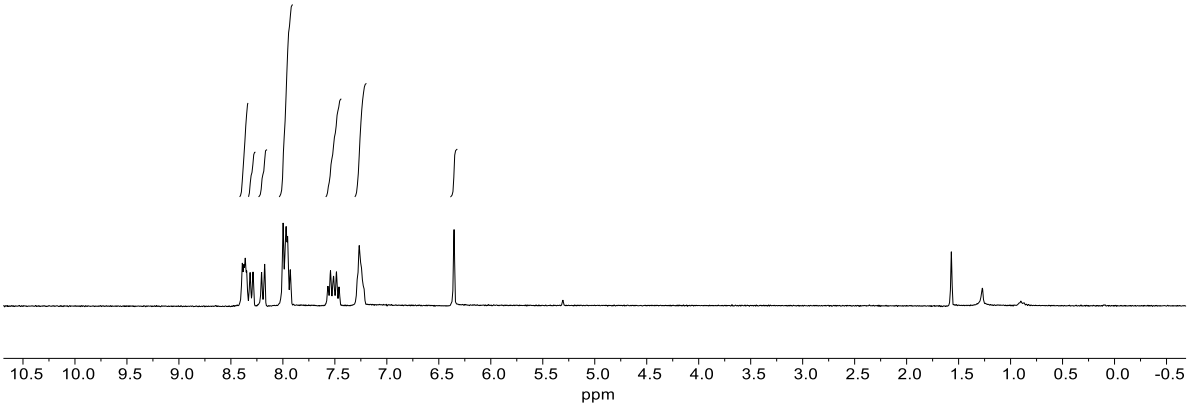



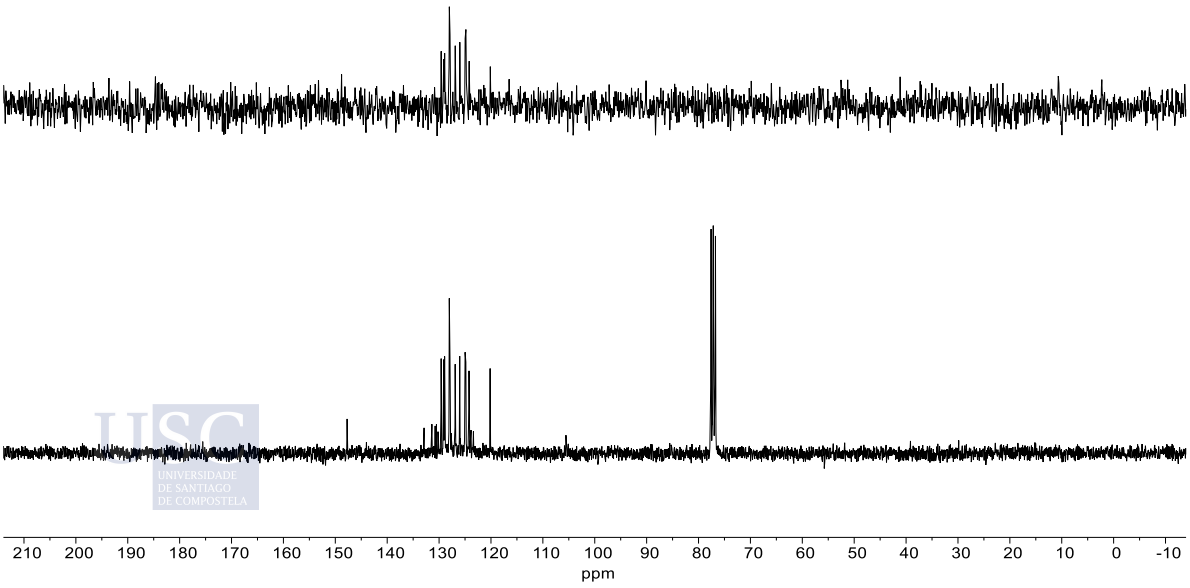

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.4. 7-Bromo-pentahelicen-8-ol (197)



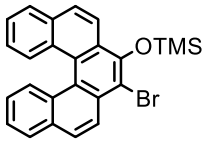

**197**



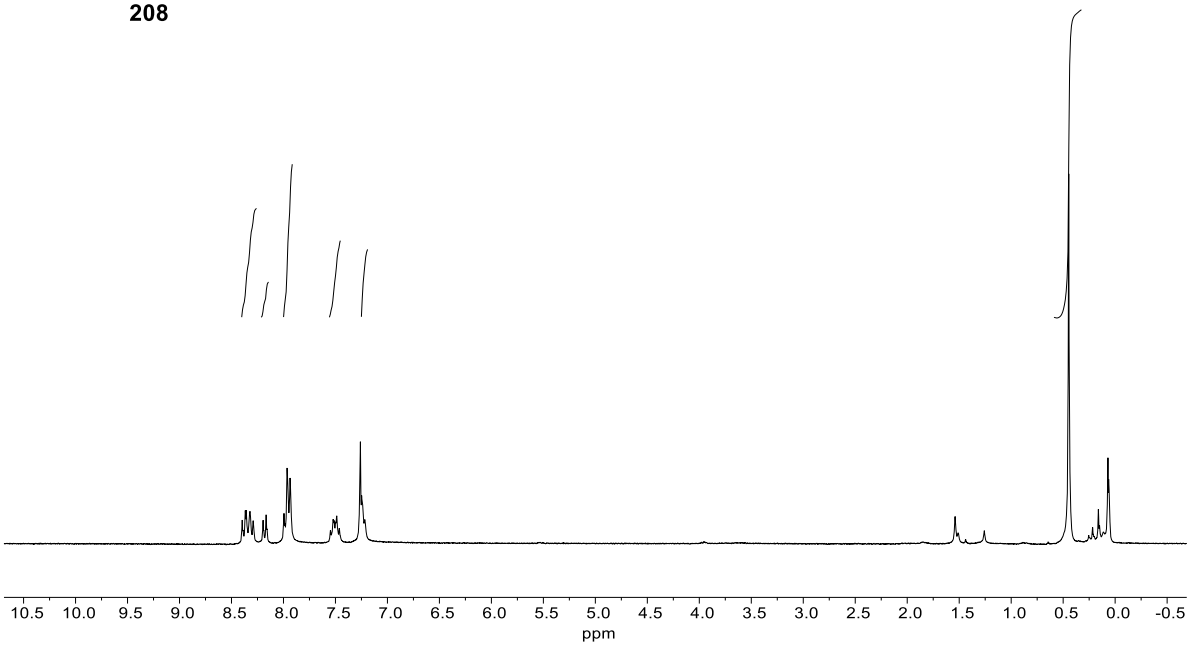




USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.5. Intermedio 208

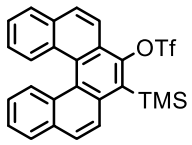



**208**

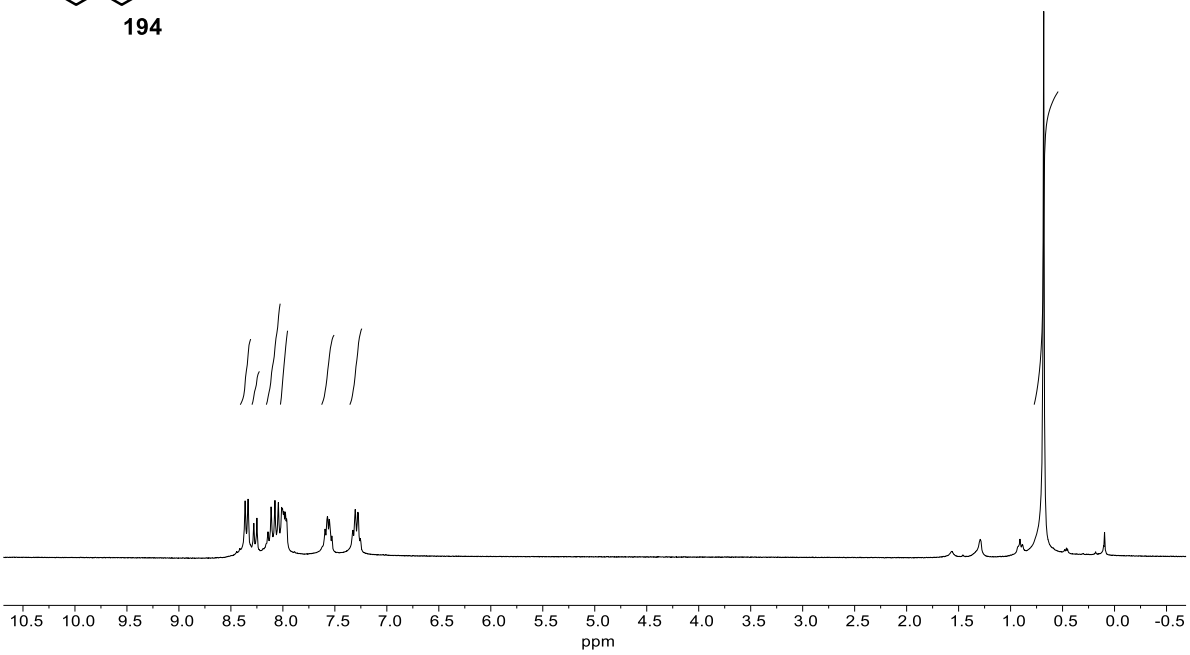


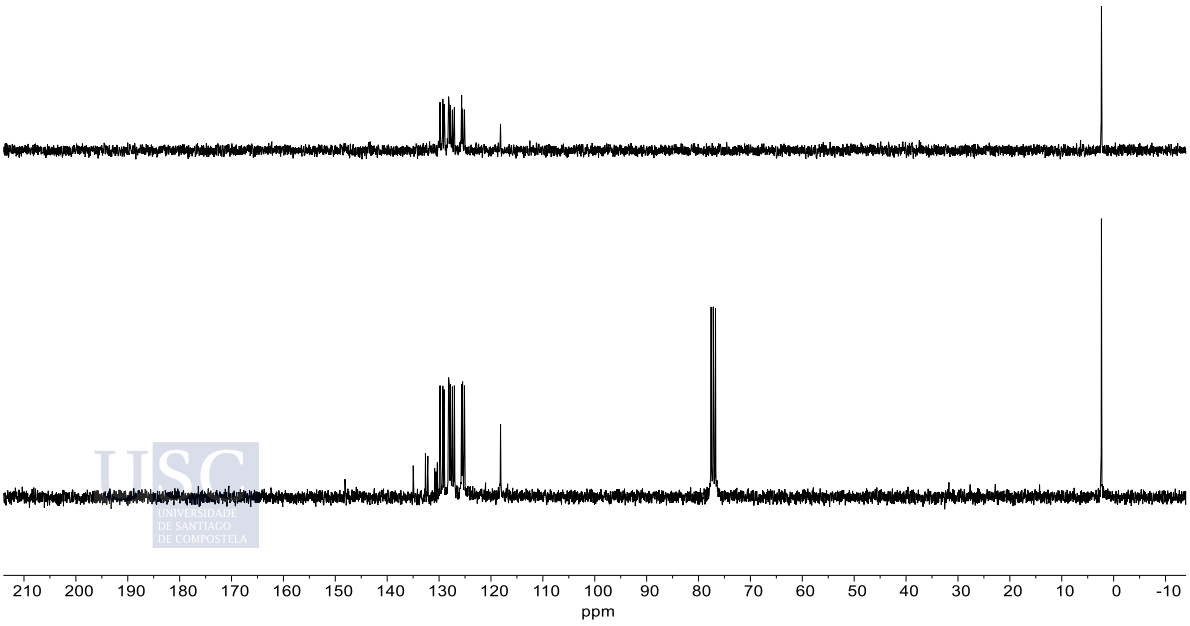

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.6. Triflato 194




**194**

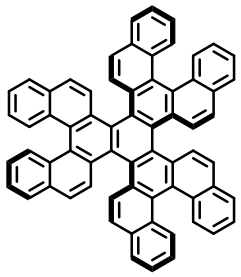


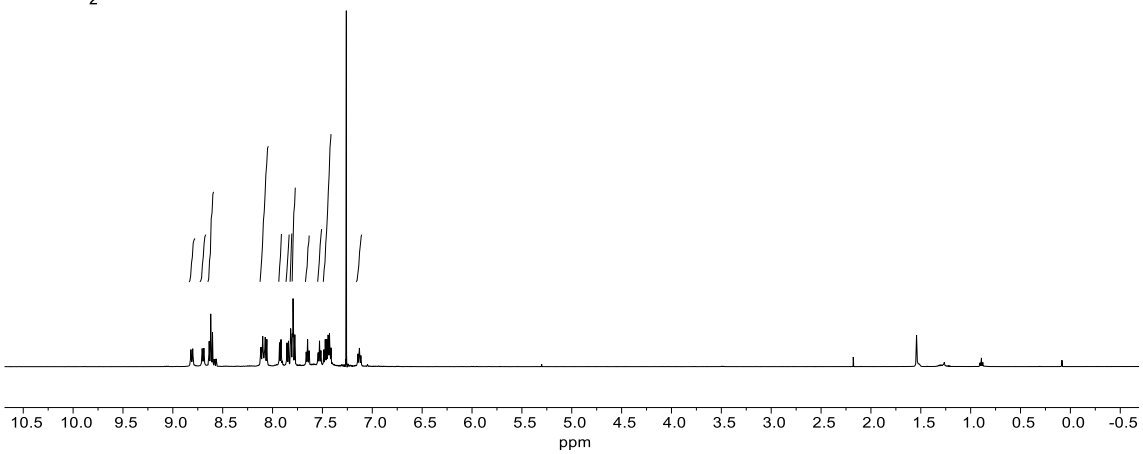

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

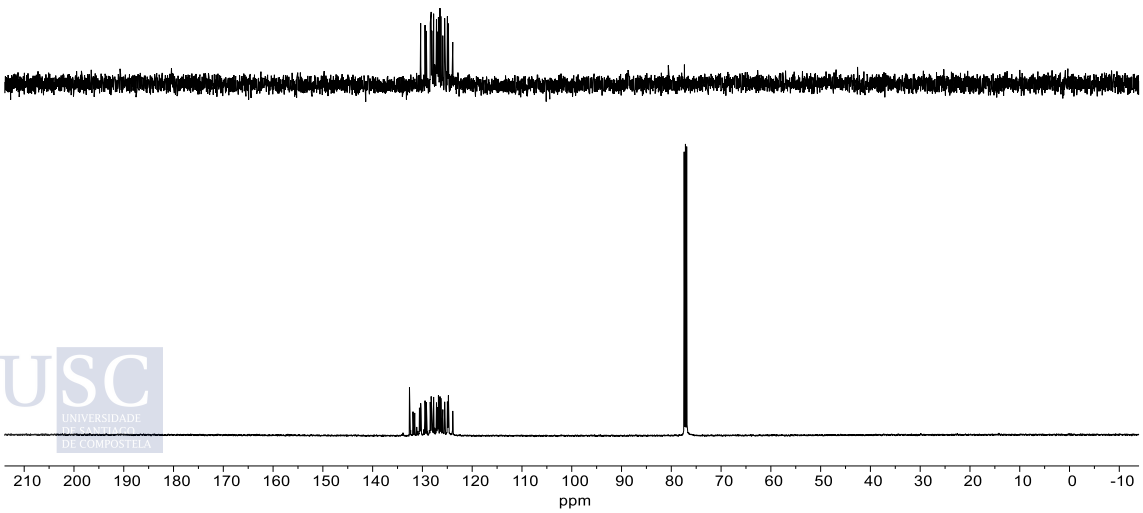
## 1.7. Hexanaftotrifenileno 191

### *1.7.1. Espectros del confórmero $C_2$-**191**-IV en $CDCl_3$*



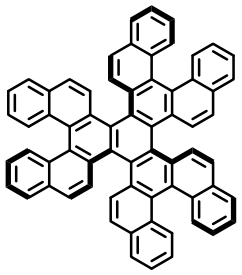
$C_2$-**191**-IV



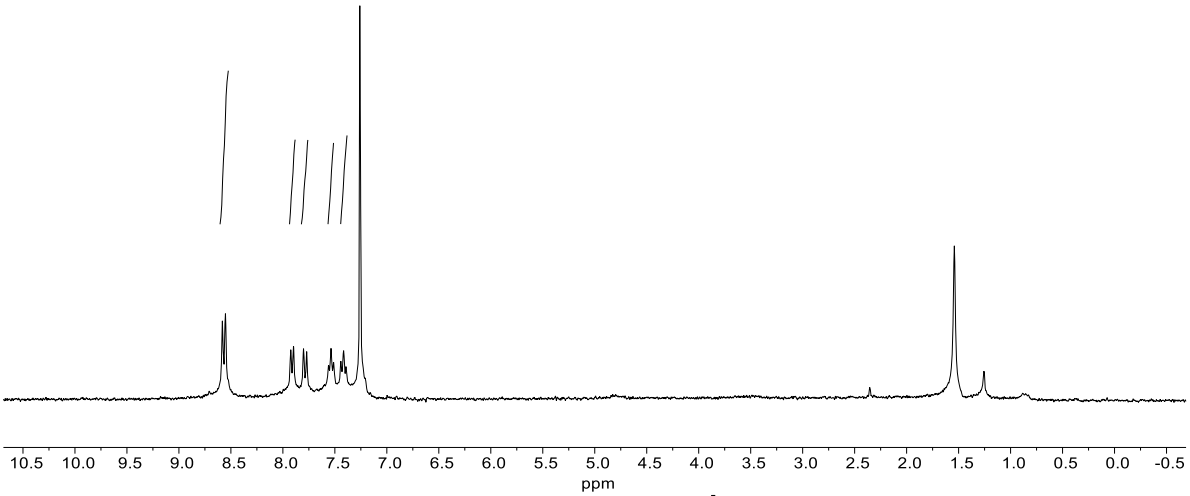



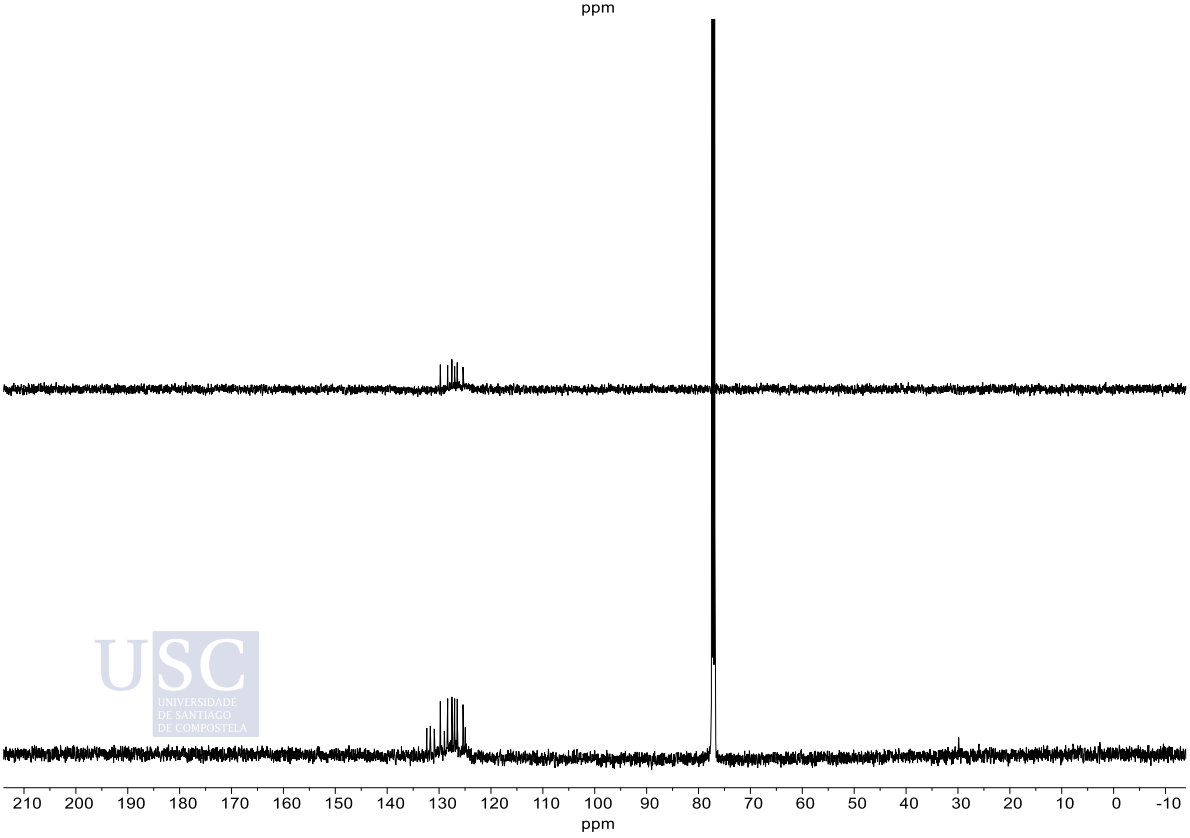

USC UNIVERSIDADE DE COMPOSTELA

### *1.7.2. Espectros del confórmero $D_3$-**191**-II en $CDCl_3$*



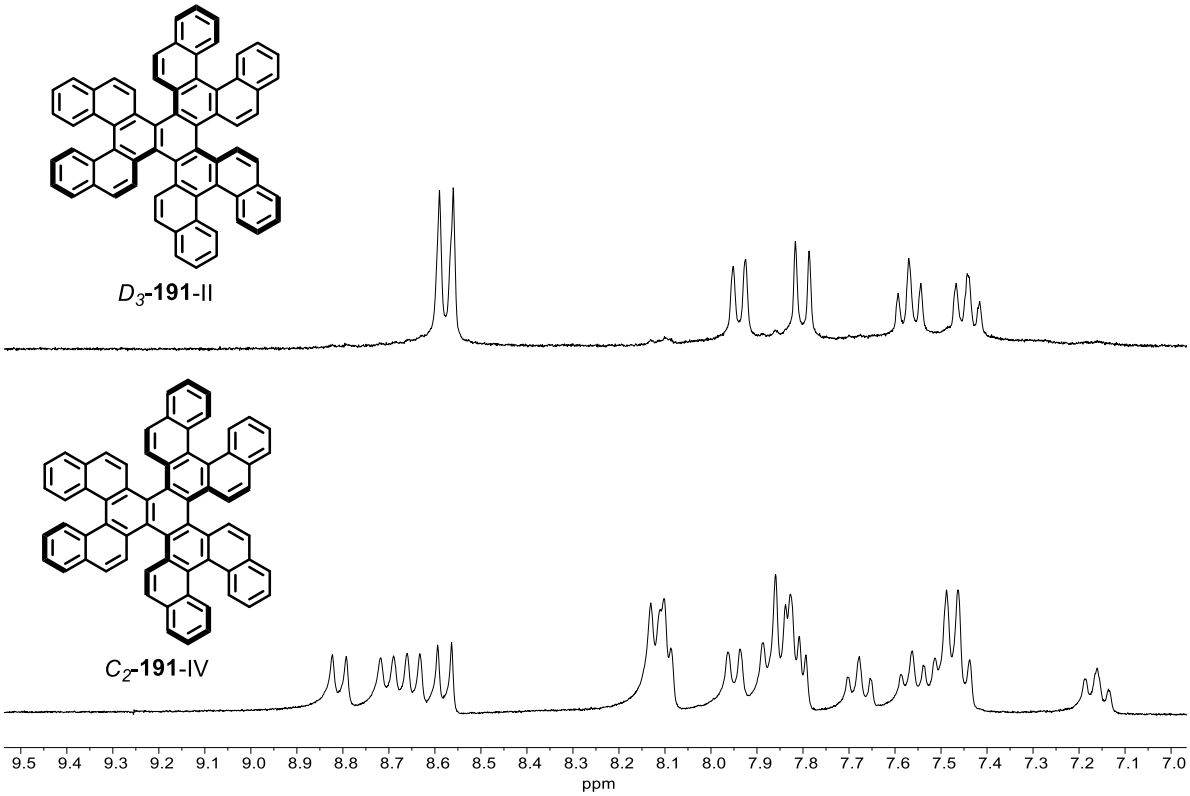
*$D_3$*-**191**-II



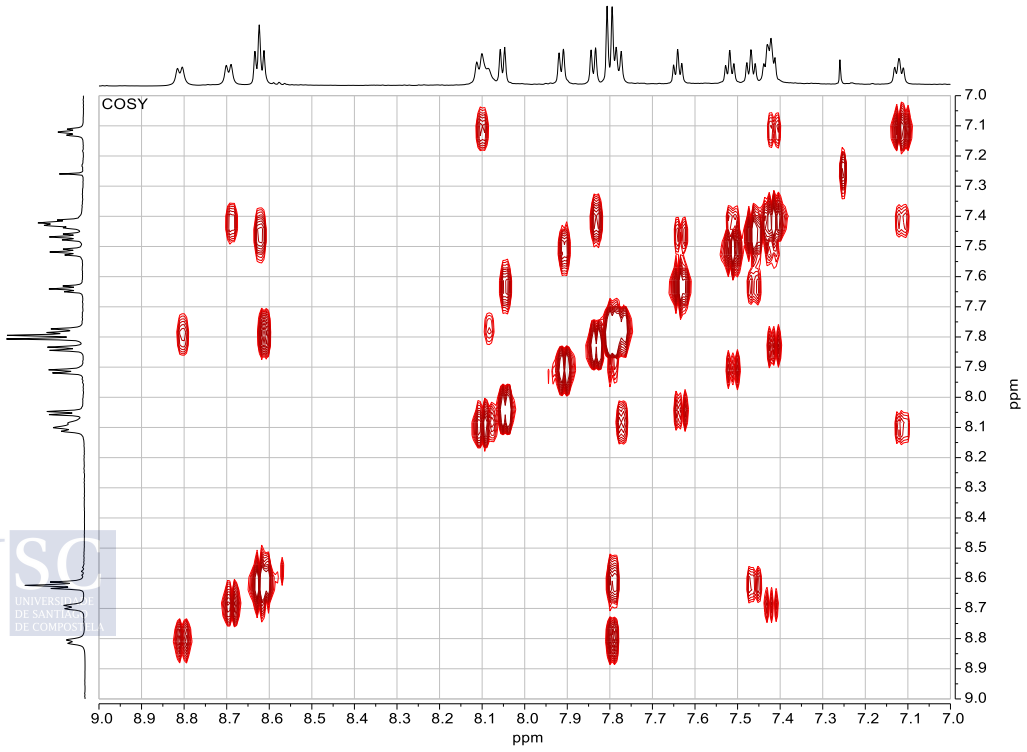




USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

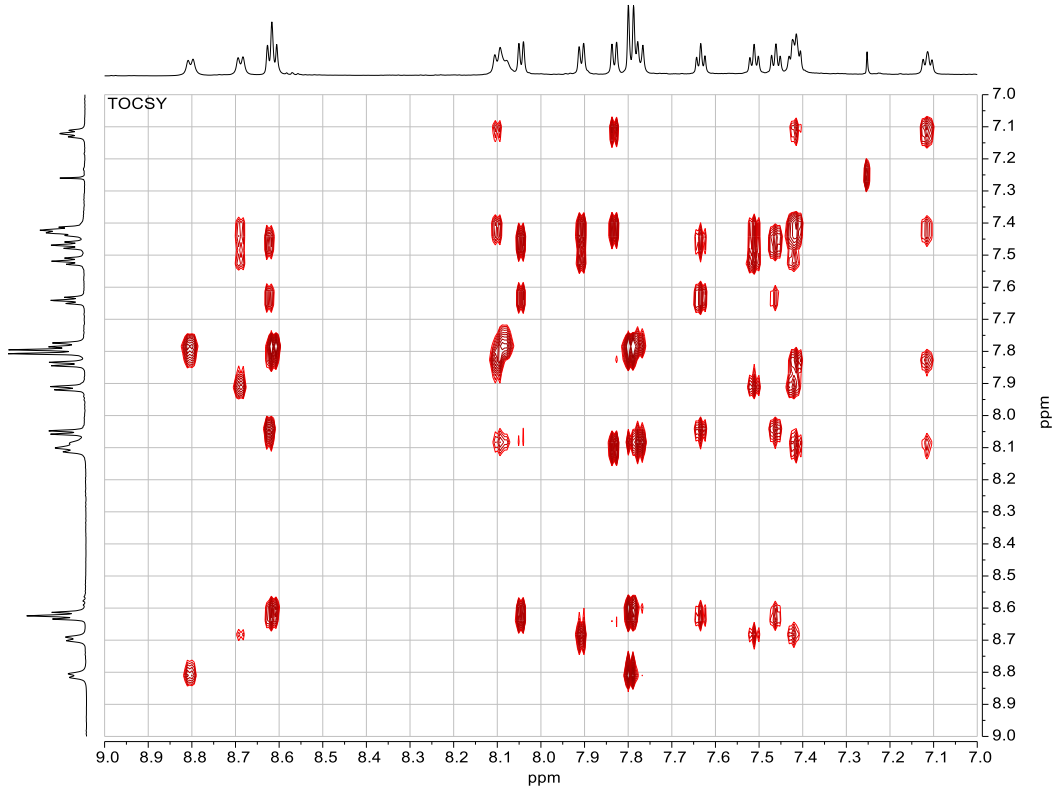
### 1.7.3. Comparación de los espectros de $^1H$ RMN de los confórmeros $C_2$-**191**-IV y $D_3$-**191**-II en $C_2Cl_4D_2$

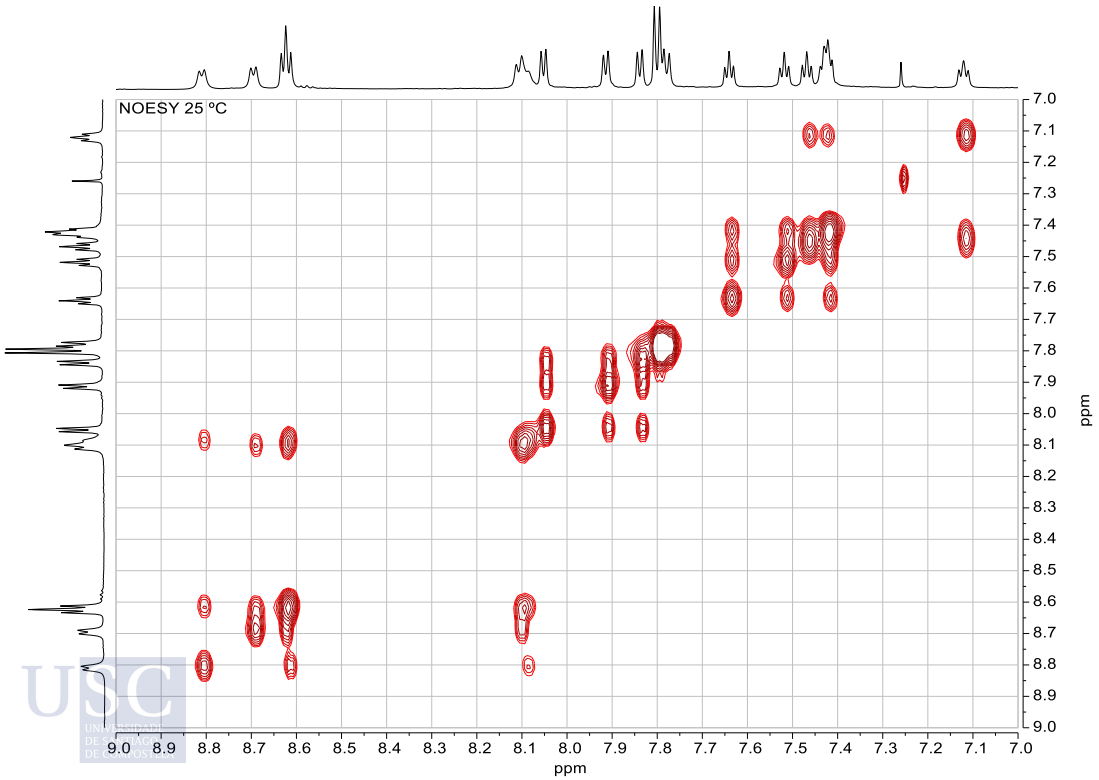



### 1.7.4. Espectros bidimensionales del confórmero $C_2$-**191**-IV

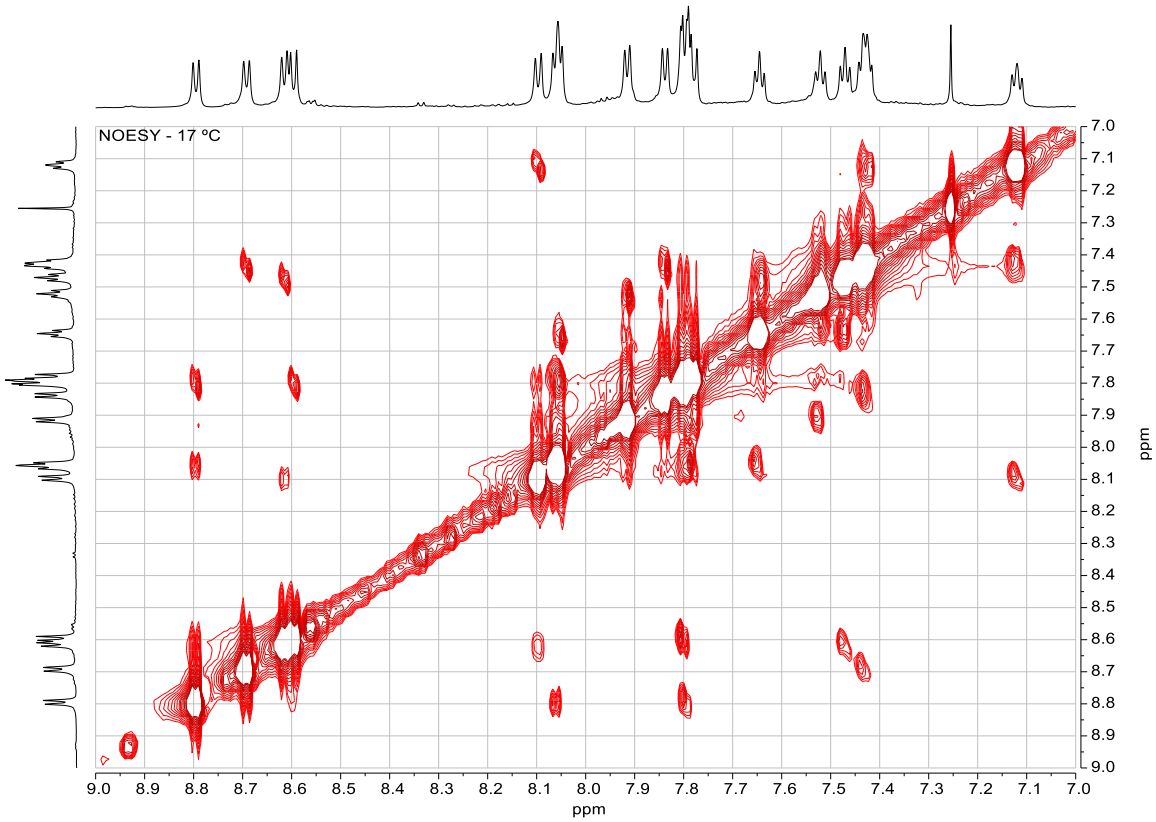



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

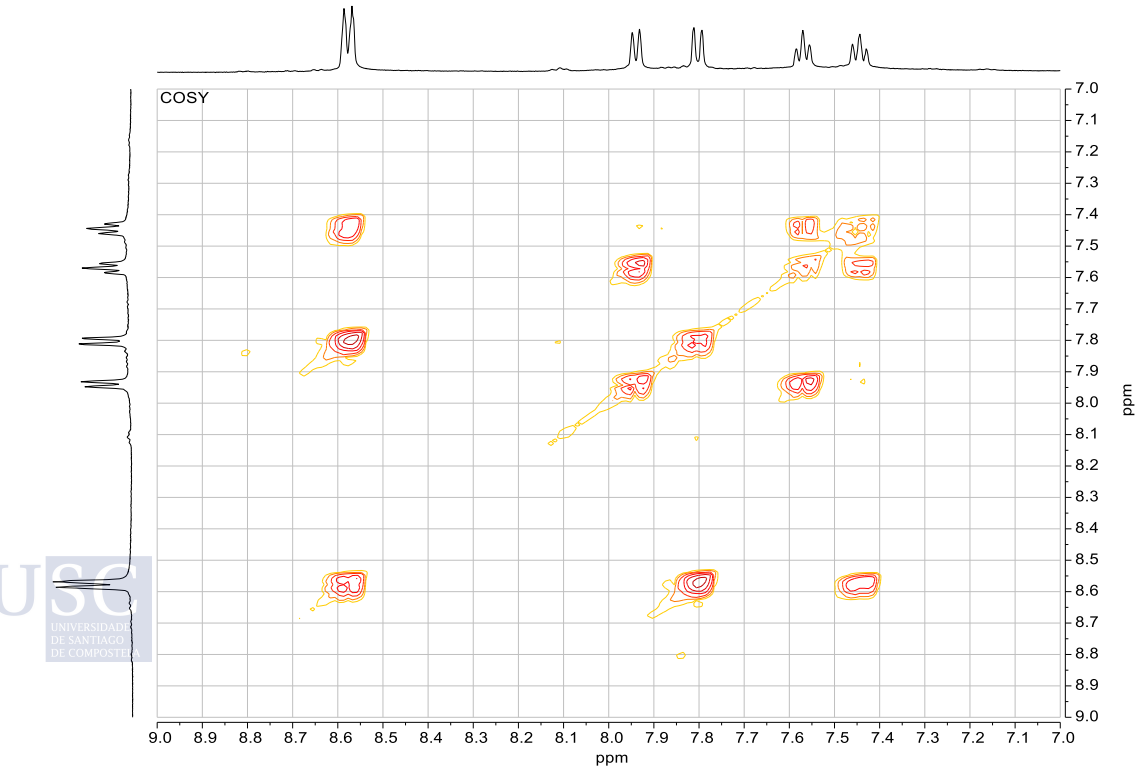

TOCSY
9.0 8.9 8.8 8.7 8.6 8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0
ppm
7.0 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8.0 8.1 8.2 8.3 8.4 8.5 8.6 8.7 8.8 8.9 9.0
ppm


NOESY 25 ºC
9.0 8.9 8.8 8.7 8.6 8.5 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 7.0
ppm
7.0 7.1 7.2 7.3 7.4 7.5 7.6 7.7 7.8 7.9 8.0 8.1 8.2 8.3 8.4 8.5 8.6 8.7 8.8 8.9 9.0
ppm

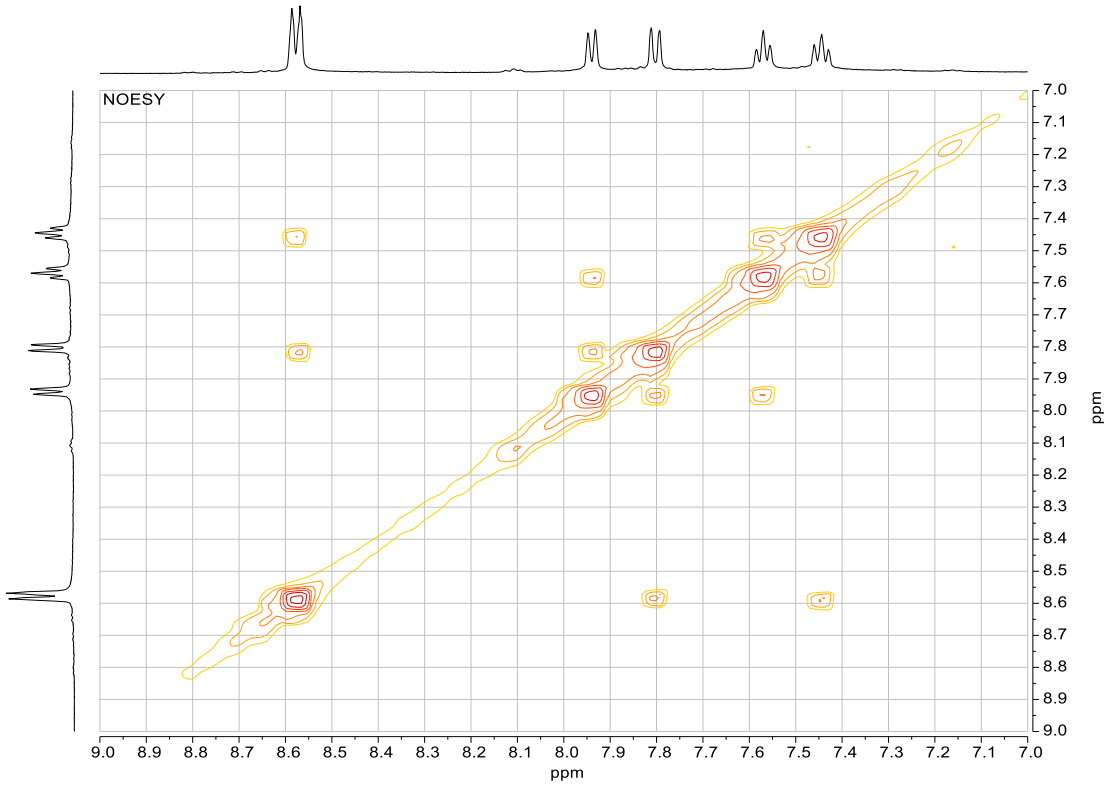
USC




*1.7.5. Espectros bidimensionales del confórmero $D_3$-**191**-II*

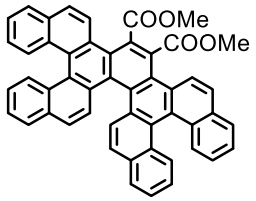



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

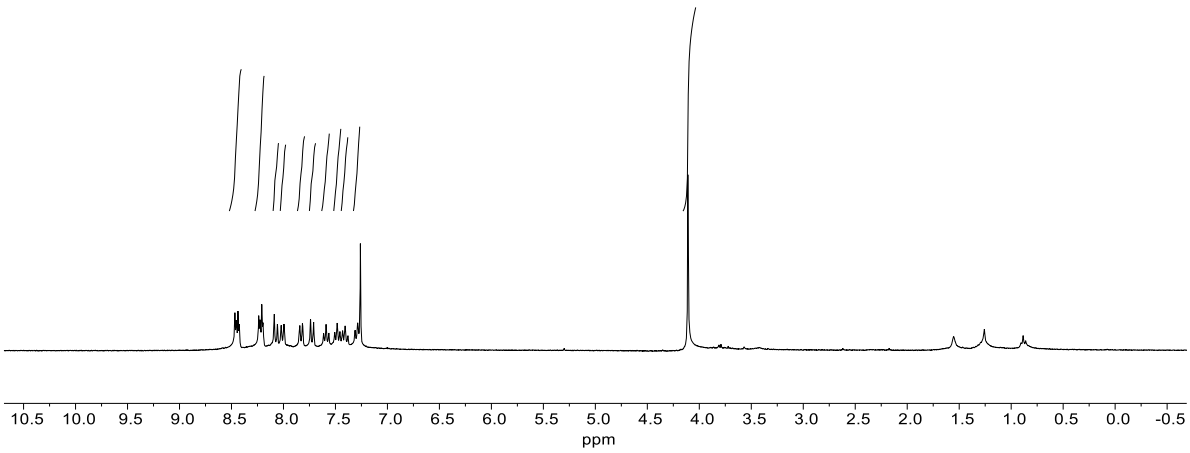


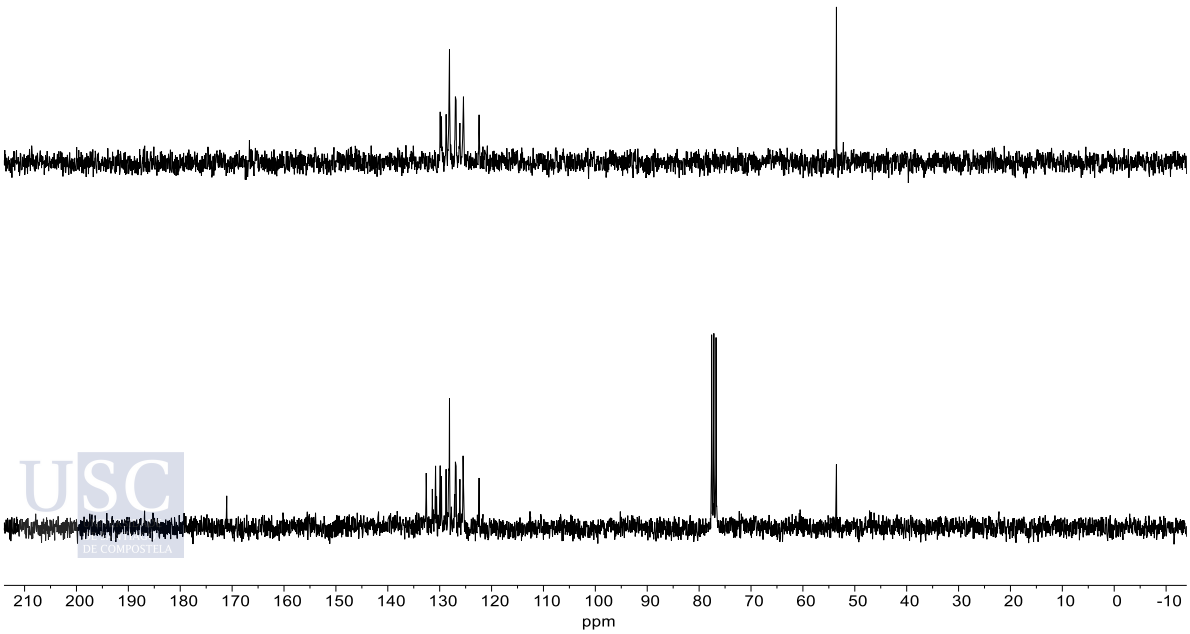

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.8. Compuesto 210



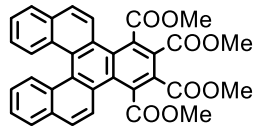

**210**



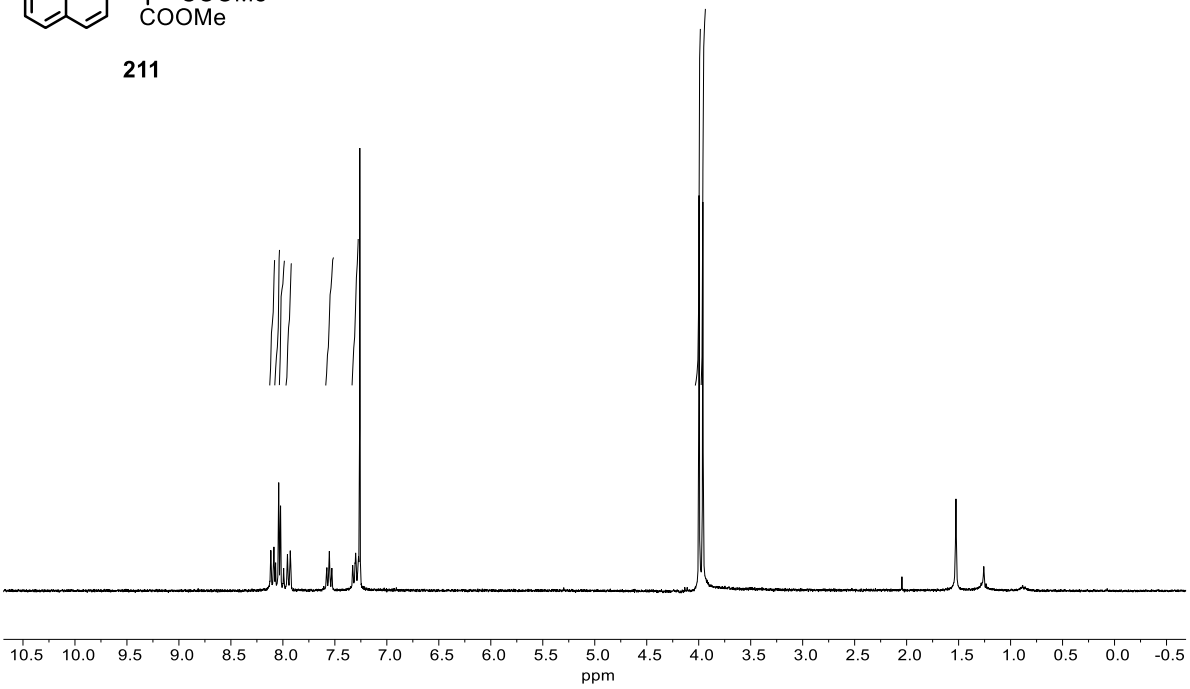



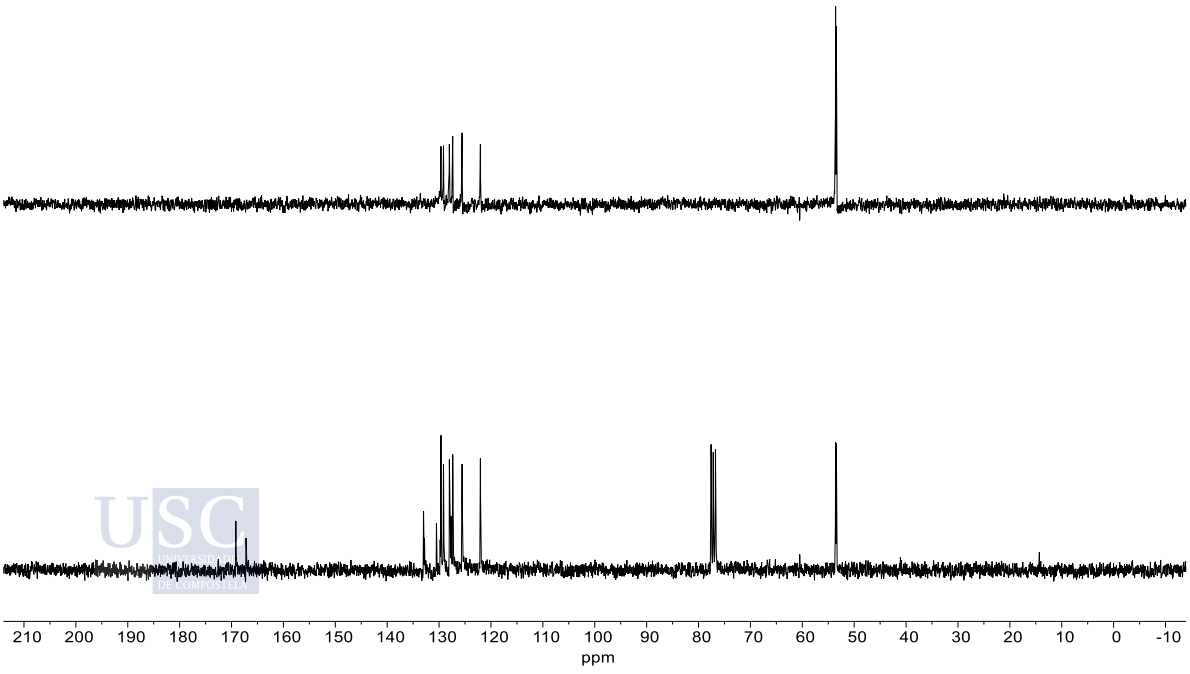

USC DE COMPOSTELA

## 1.9. Compuesto 211



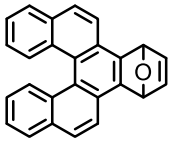

**211**



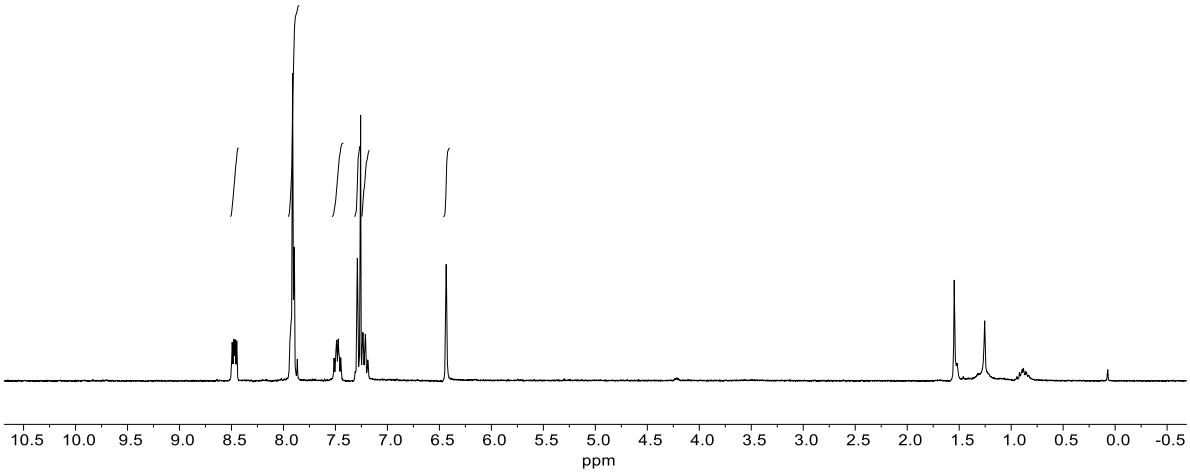



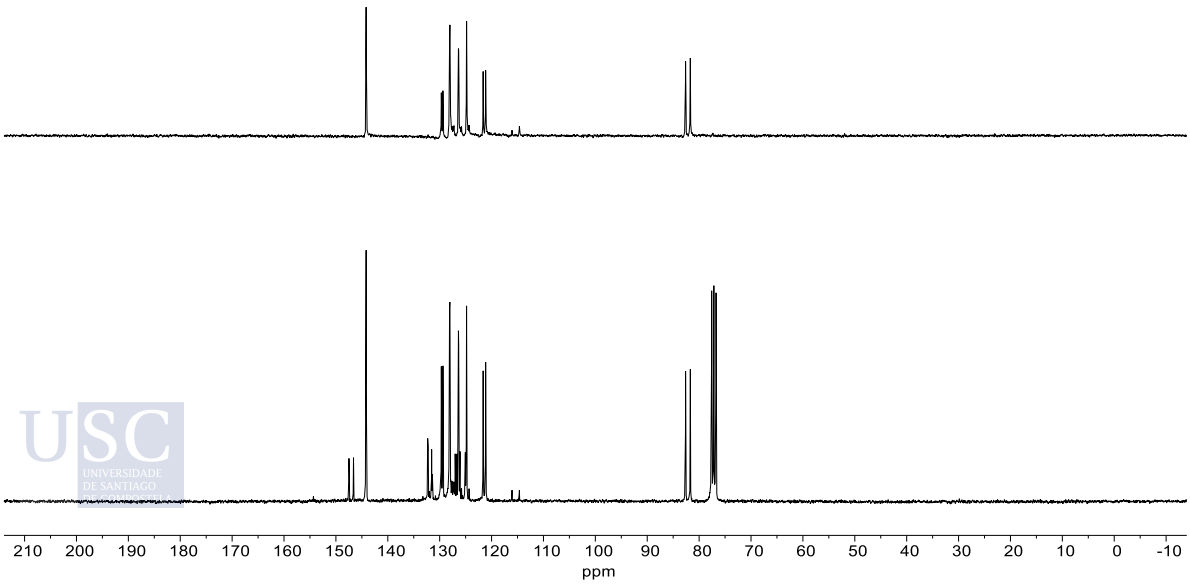

USC
DE COMPOSTELA

## 1.10. 1,4-Dihidro-1,4-epoxinafto[1,2-*g*]criseno (212)



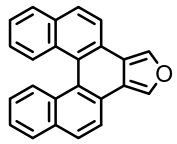
**212**



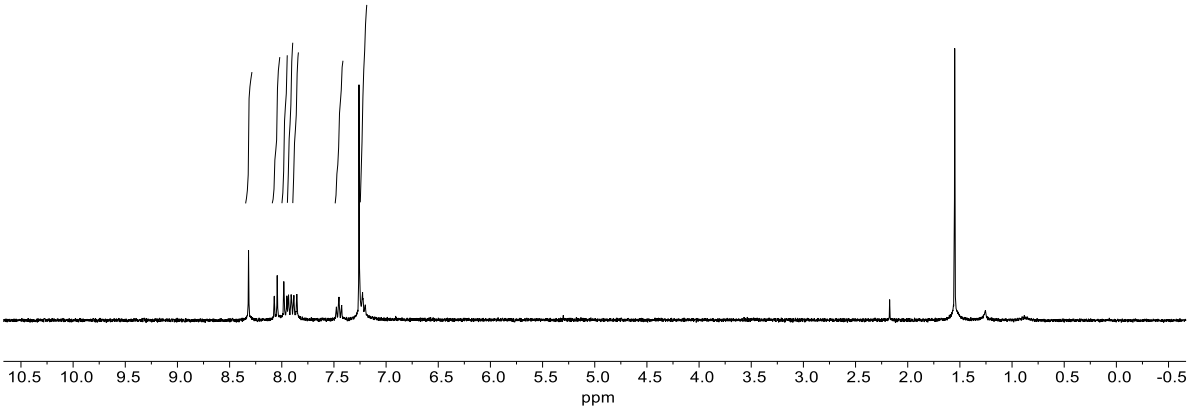




USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

## 1.11. Isobenzofurano 217

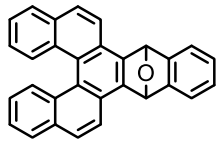


**217**

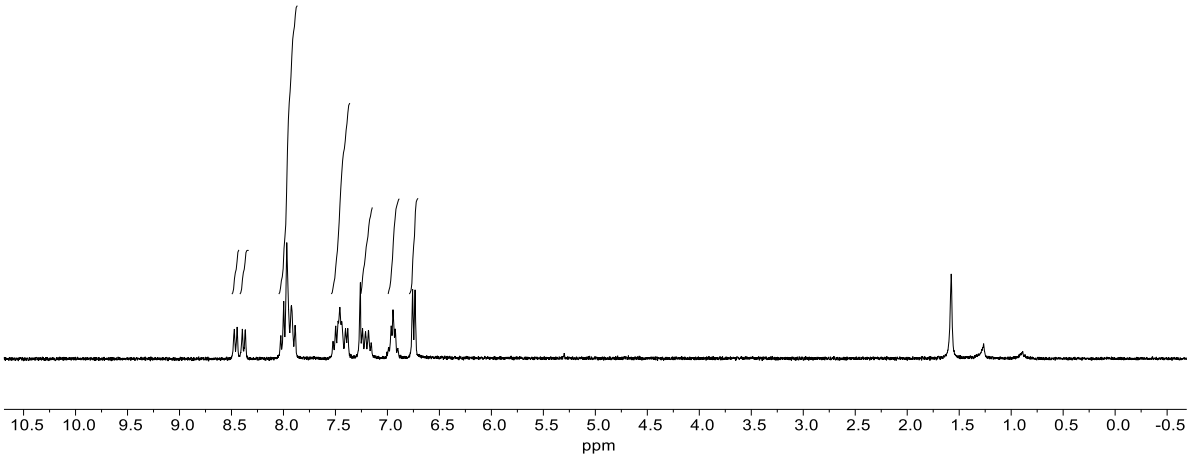


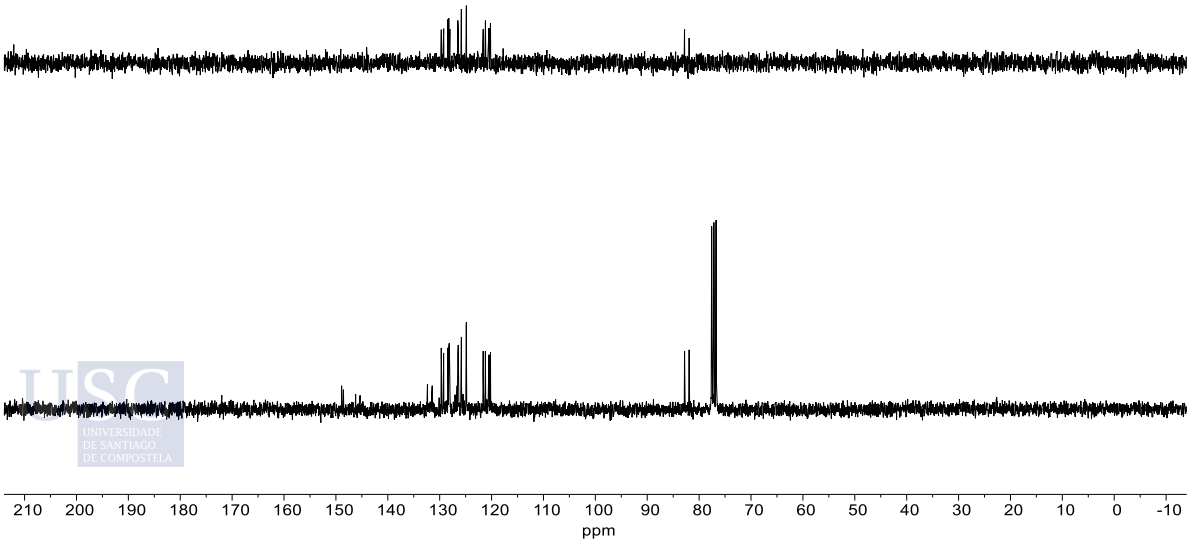

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.12. 11,16-Dihidro-11,16-epoxibenzo[*c*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (220)



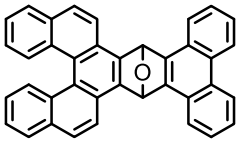
**220**



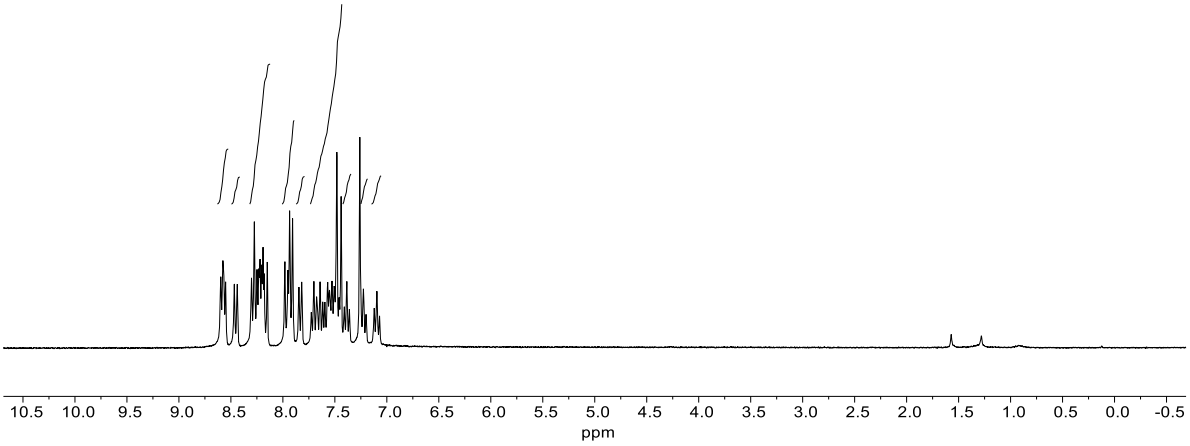



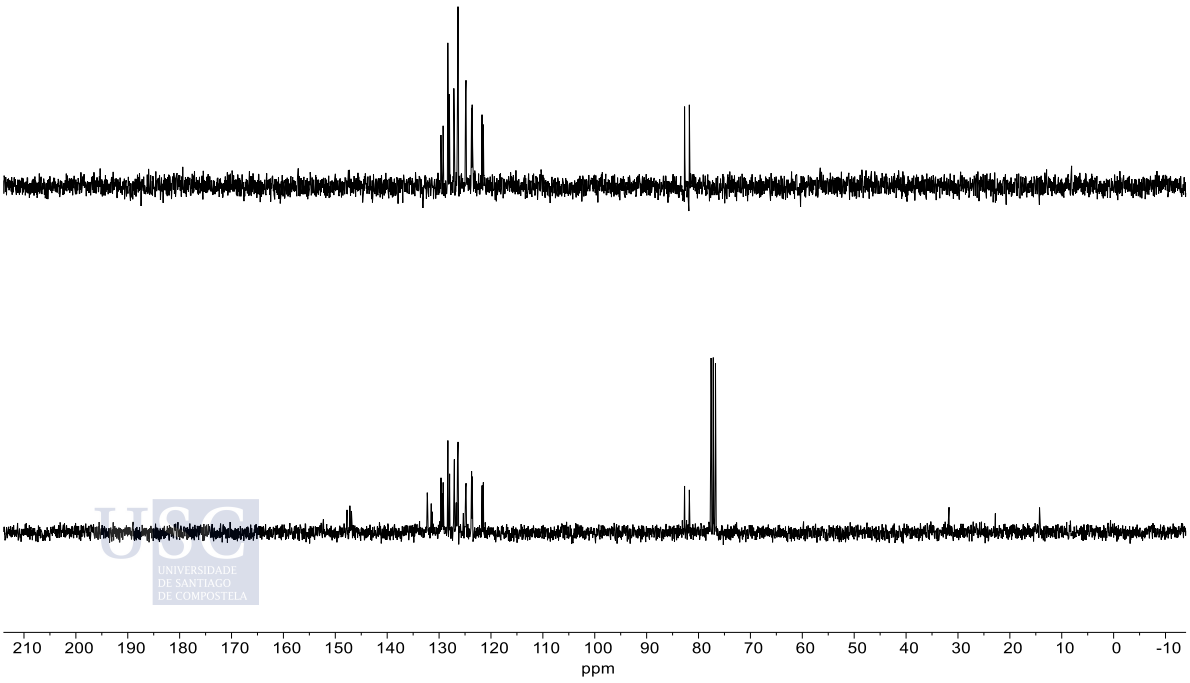

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.13. 11,20-Dihidro-11,20-epoxitribenzo[*c*,*k*,*m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (221)



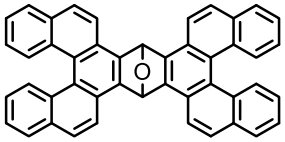
**221**



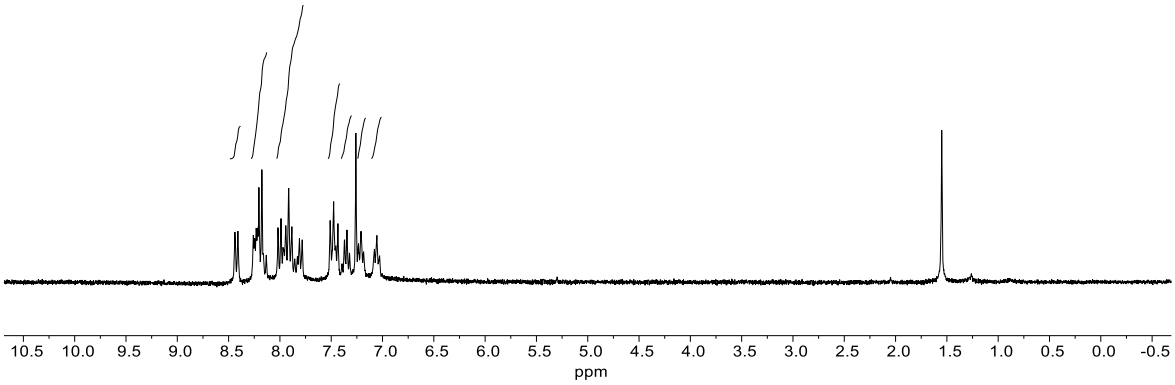



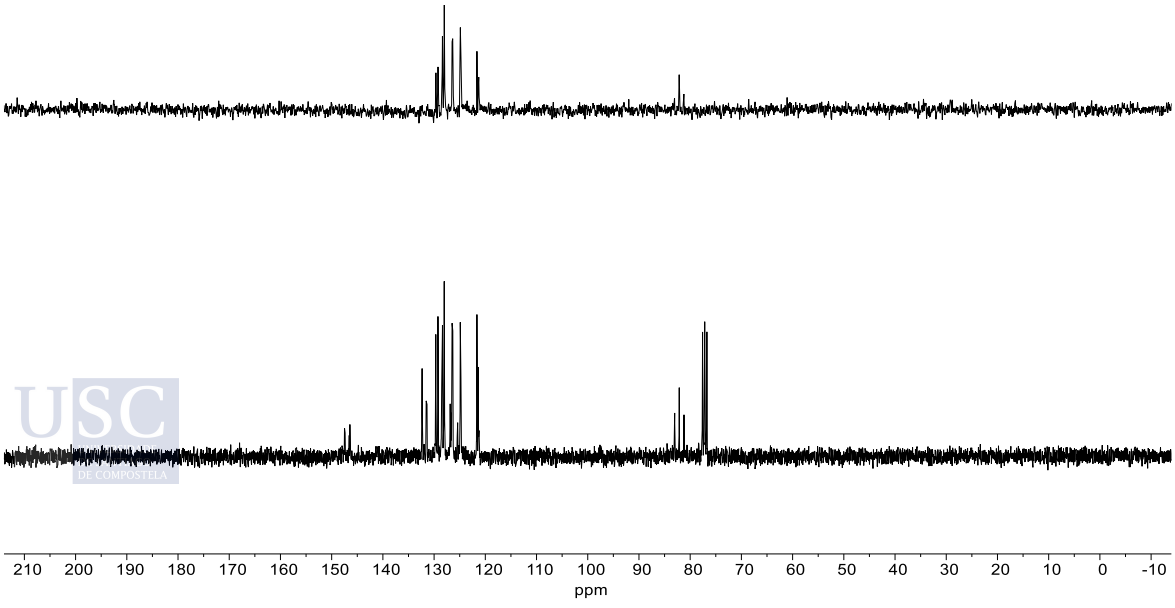

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.14. 11,24-Dihidro-11,24-epoxibenzo[*c*]trinafto[1,2-*f*:2',1'-*k*:1'',2''-*m*]tetrafeno (222)



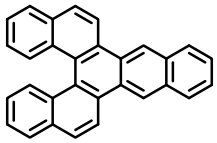
222



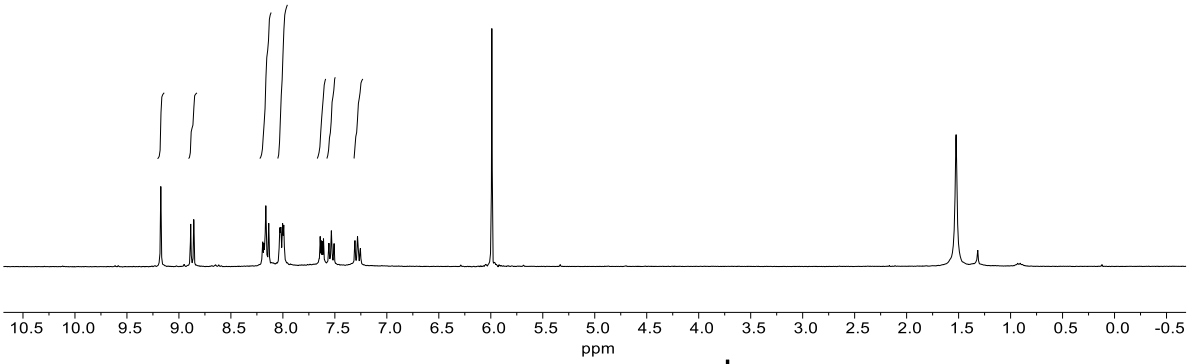



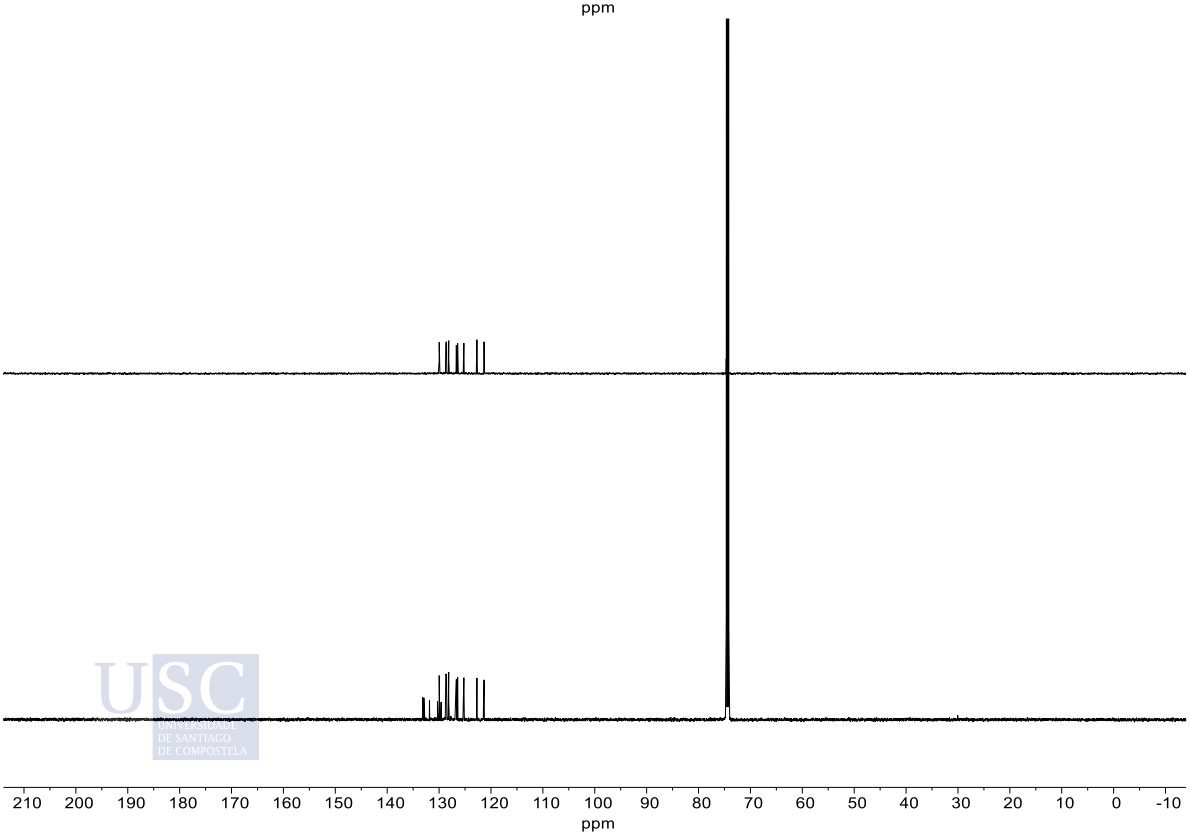

USC DE COMPOSTELA

## 1.15. Benzo[c]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (223)



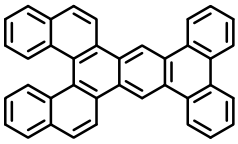
**223**



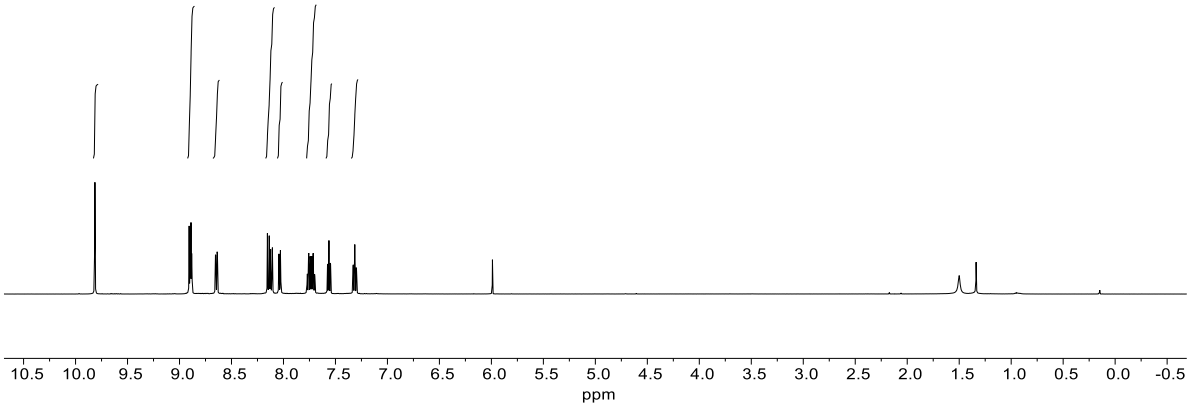



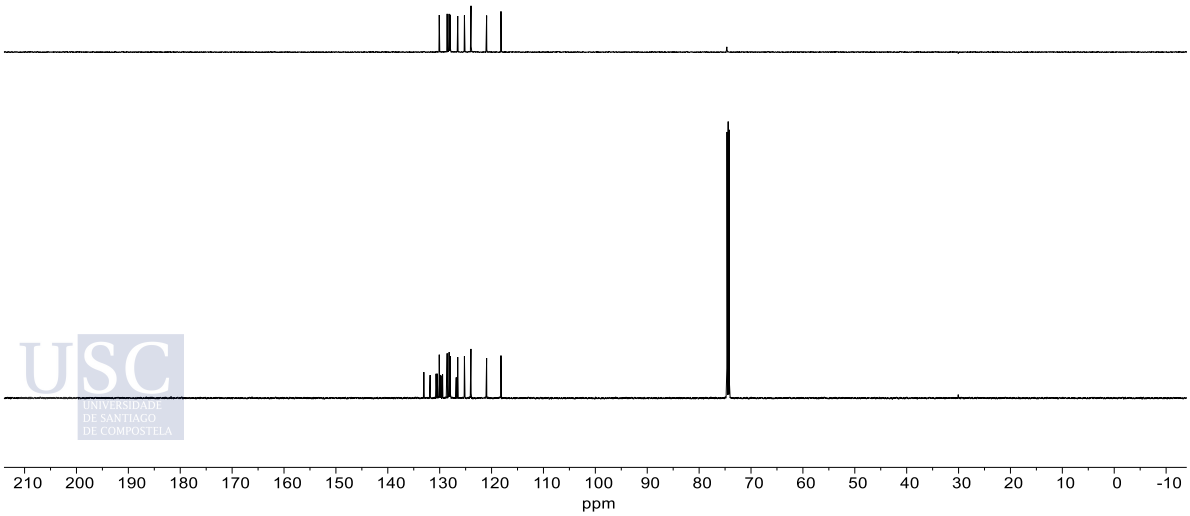

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.16. Tribenzo[*c,k,m*]nafto[1,2-*f*]tetrafeno (224)



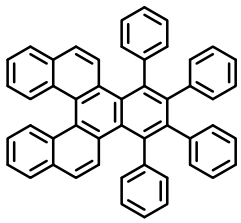
**224**



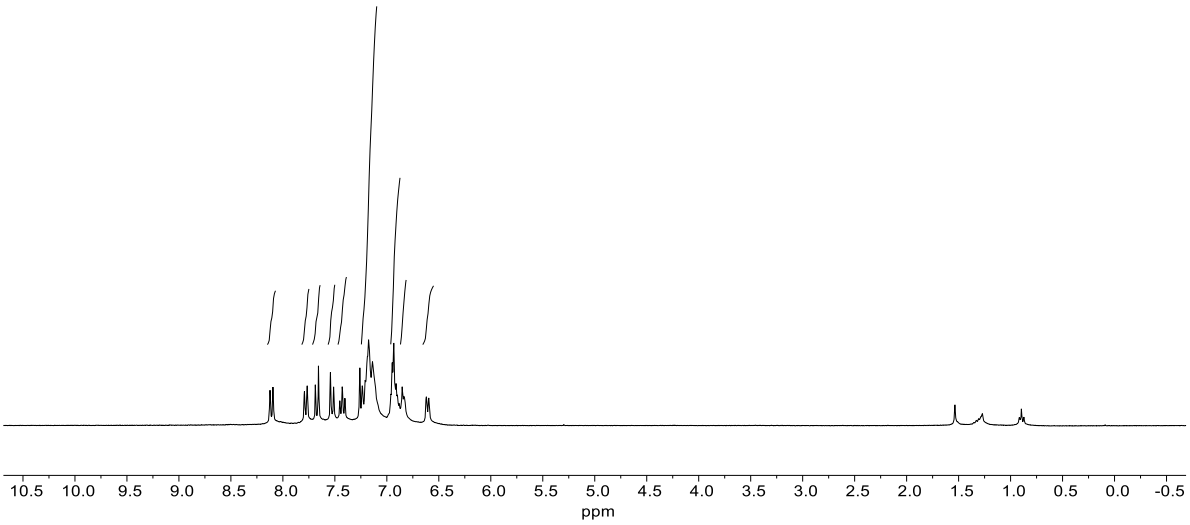



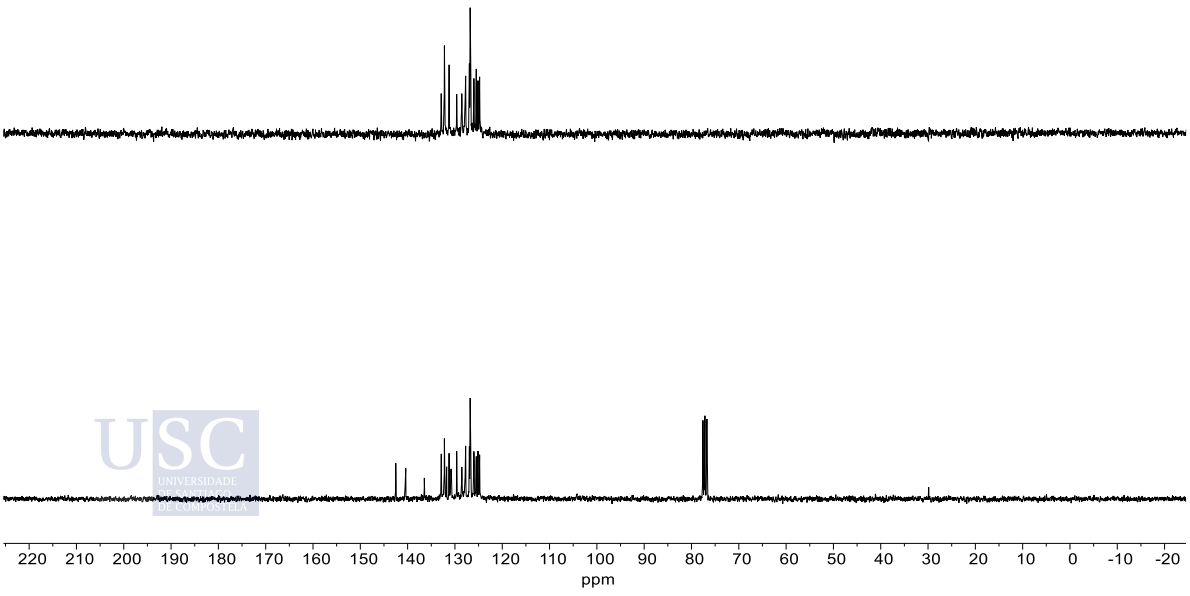

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.17. 1,2,3,4-Tetrafenilnaftol[1,2-*g*]criseno (228)



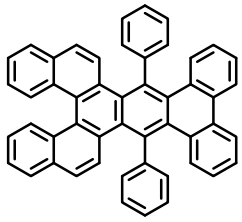
**228**



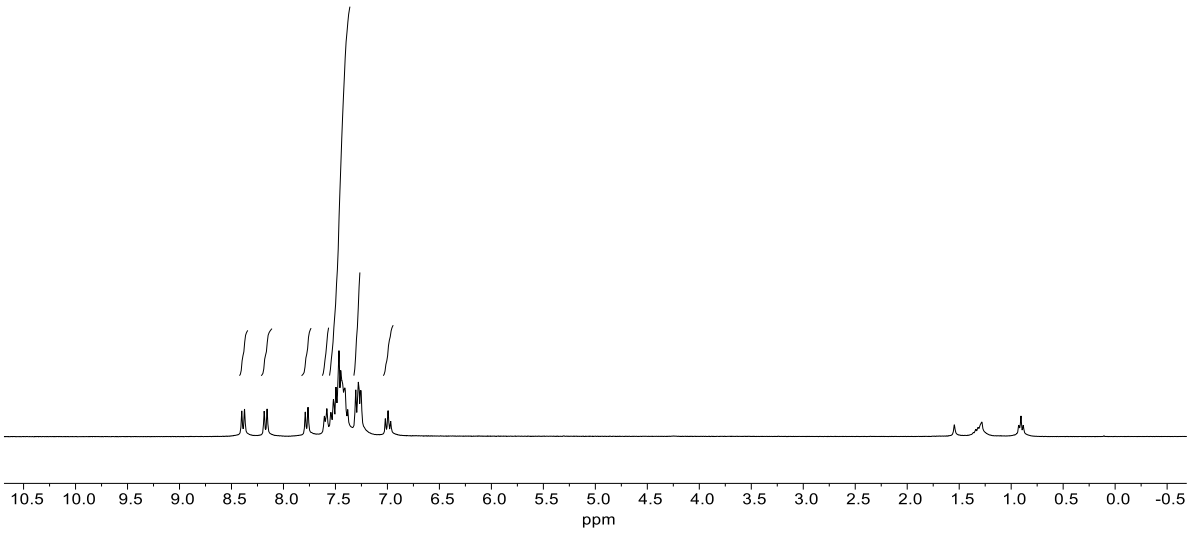



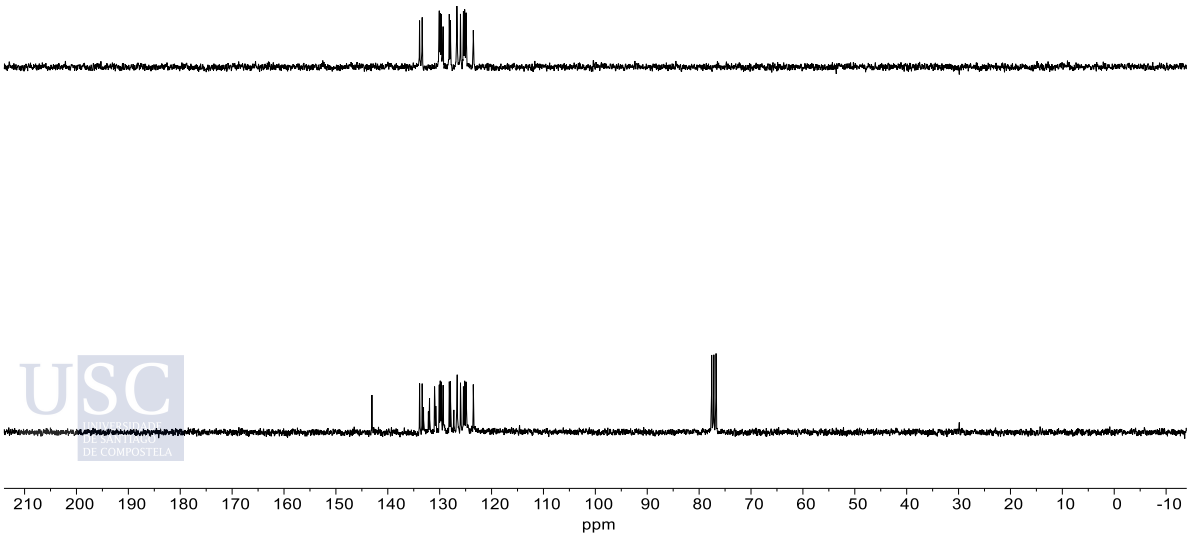

USC UNIVERSIDADE DE COMPOSTELA

## 1.18. 11,20-Difeniltribenzo[*c*,*k*,*m*]naftol[1,2-*f*]tetrafeno (231)



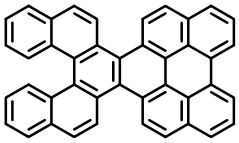
**231**



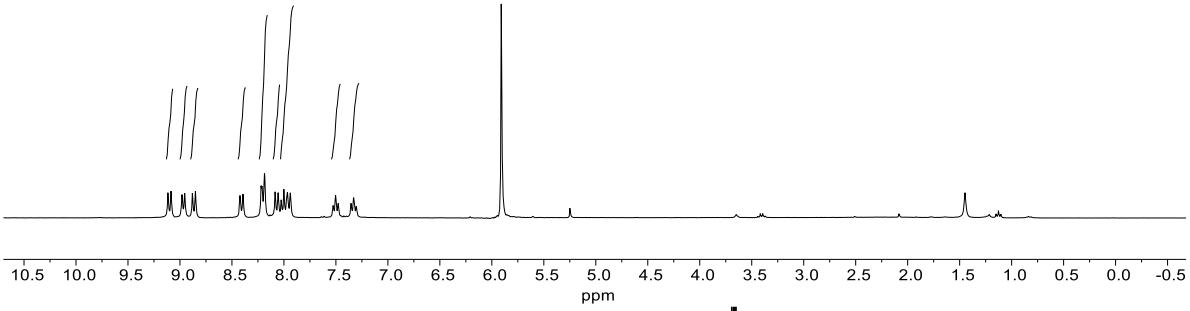



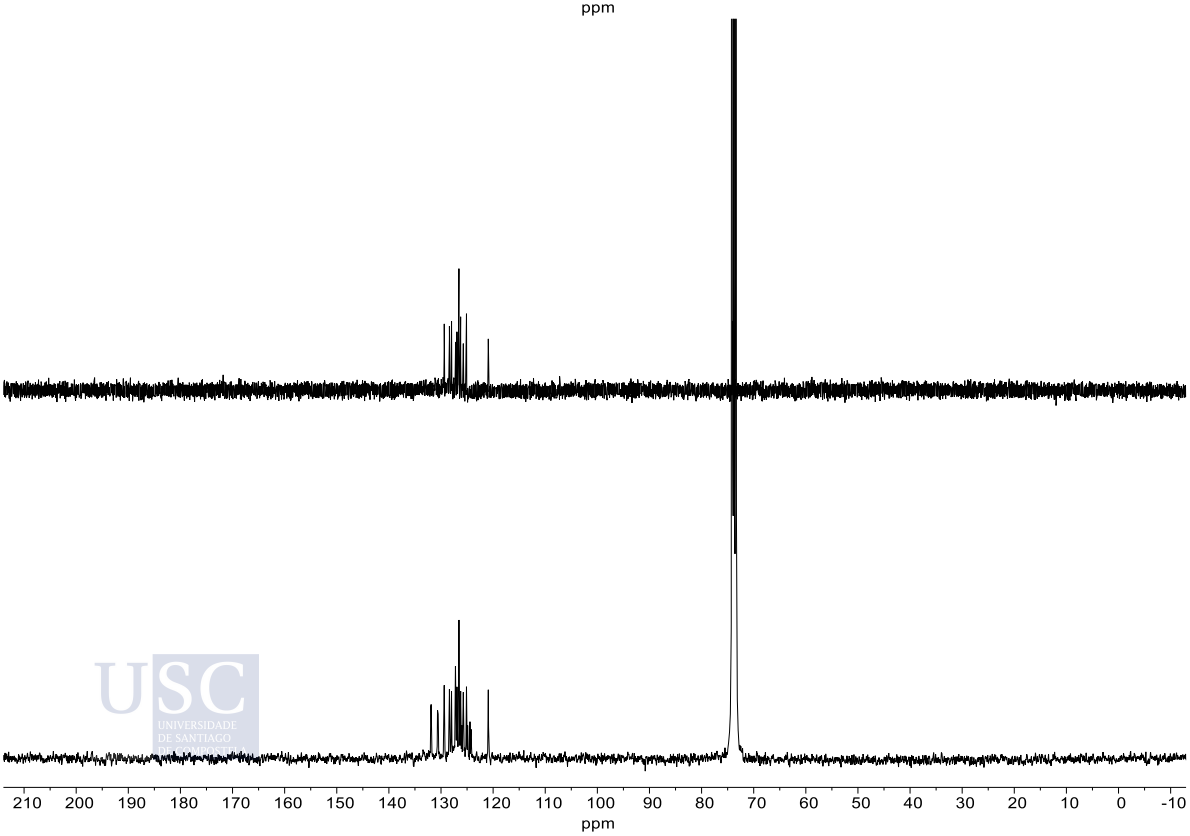

USC
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.19. Naftol[1',2':11,12]criseno[1,2,3,4-*ghi*]perileno (233)



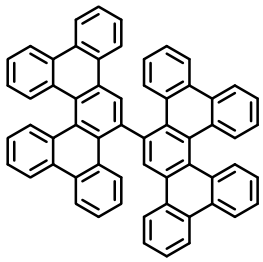
**233**



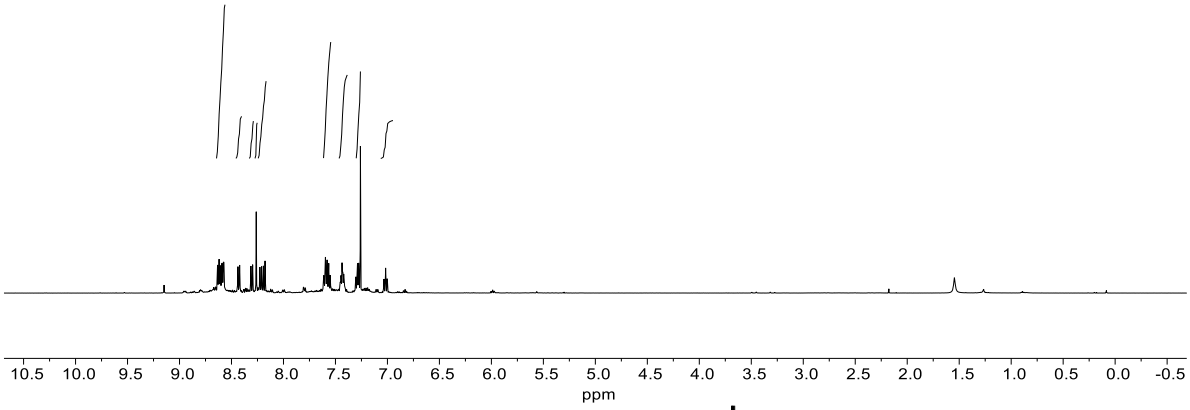



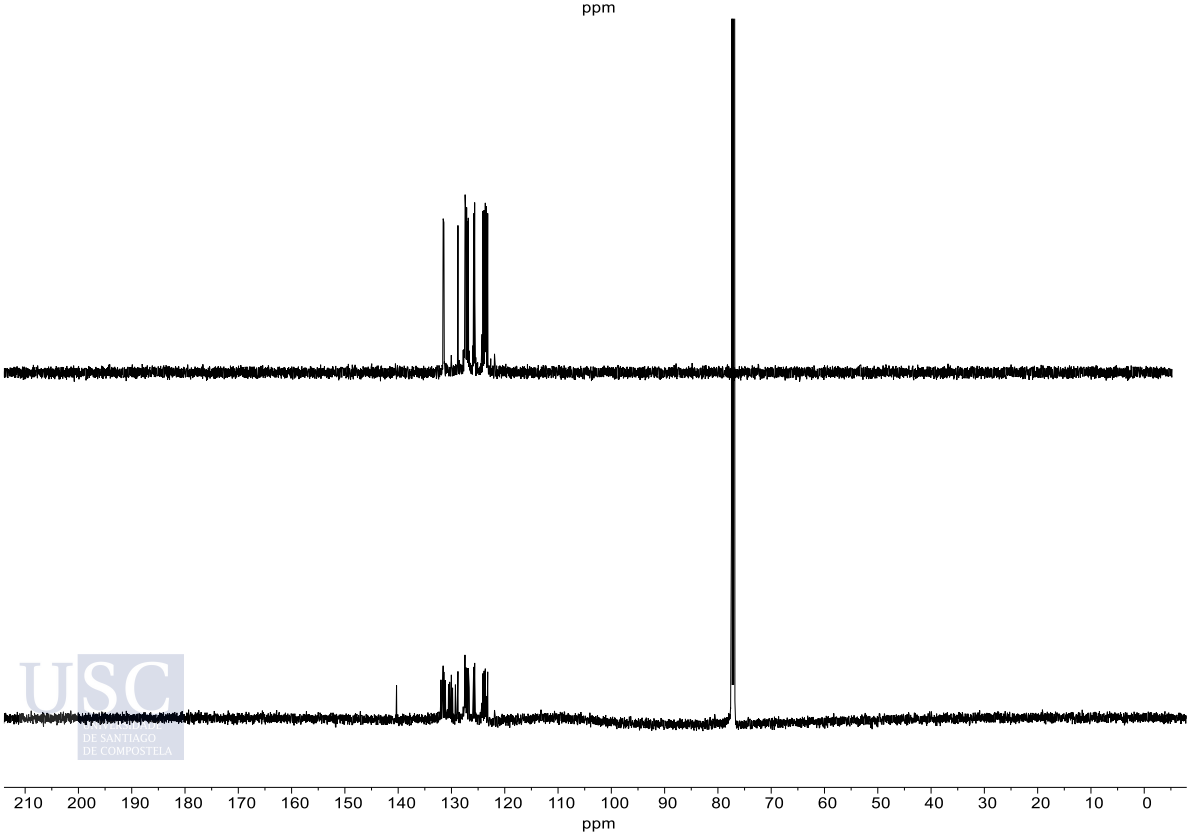

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

## 1.20. Compuesto 245



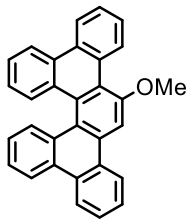
**245**



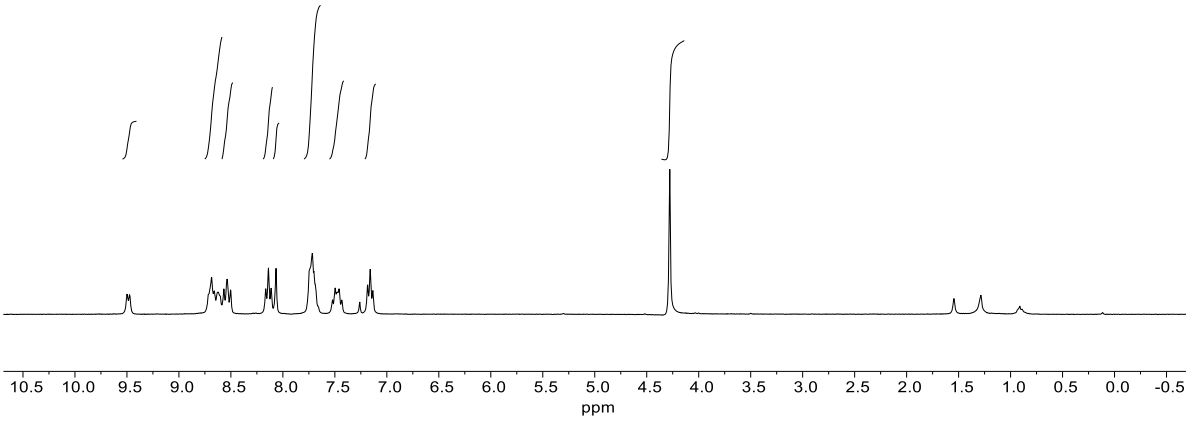



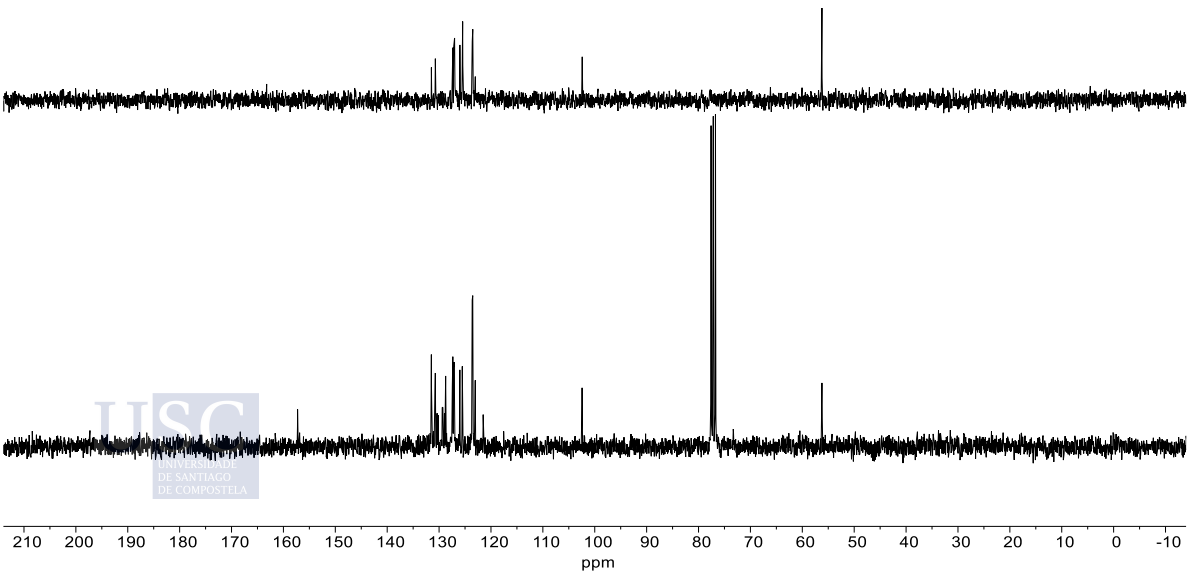

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.21. 17-Metoxidibenzo[*f,j*]piceno (249)



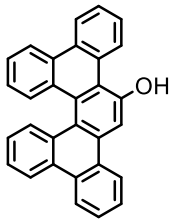

**249**



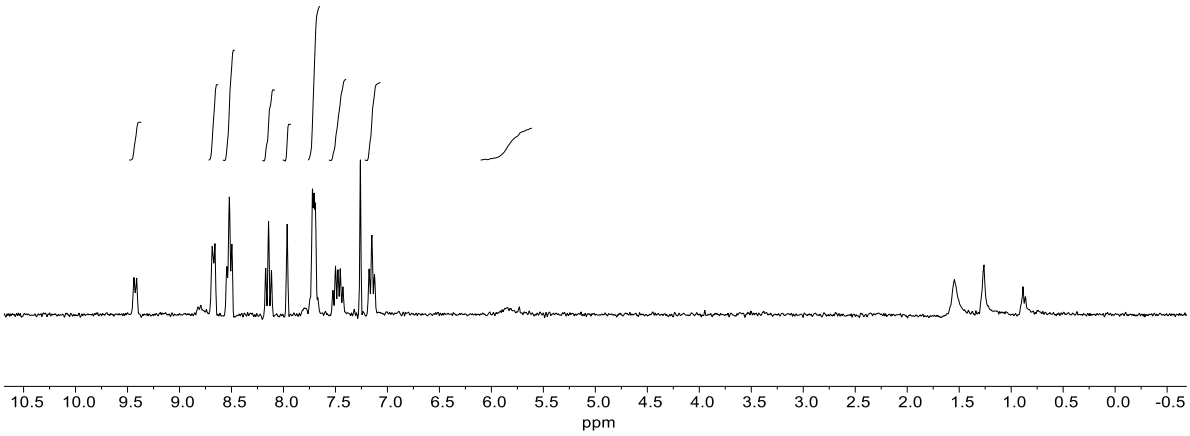



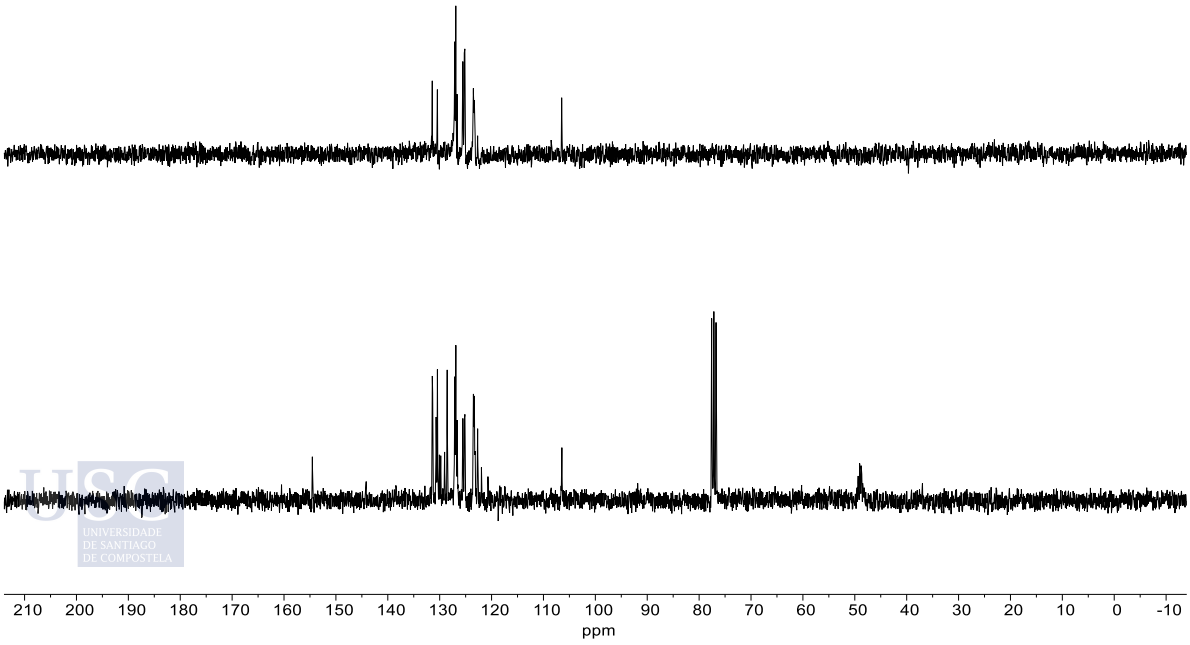

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.22. Dibenzo[*f,j*]picen-17-ol (250)



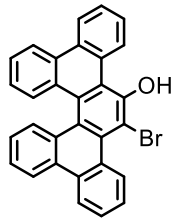

**250**



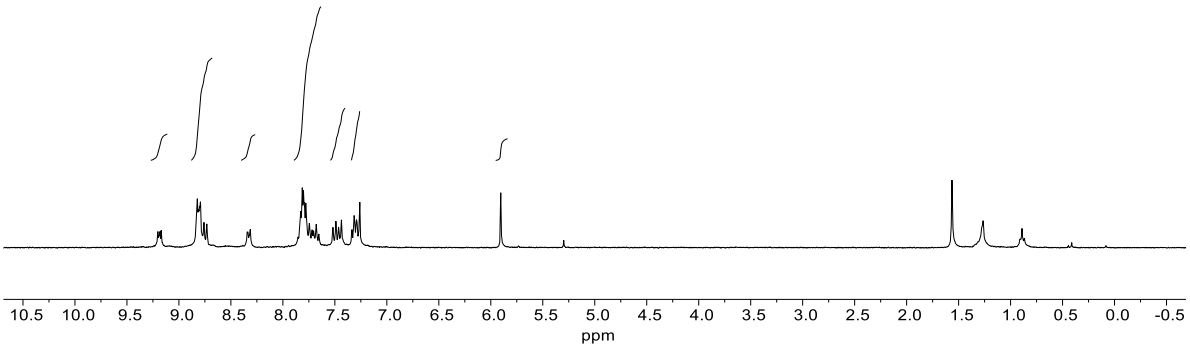




USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.23. 18-Bromodibenzo[*f,j*]picen-17-ol (248)

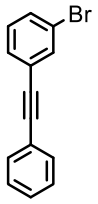



**248**

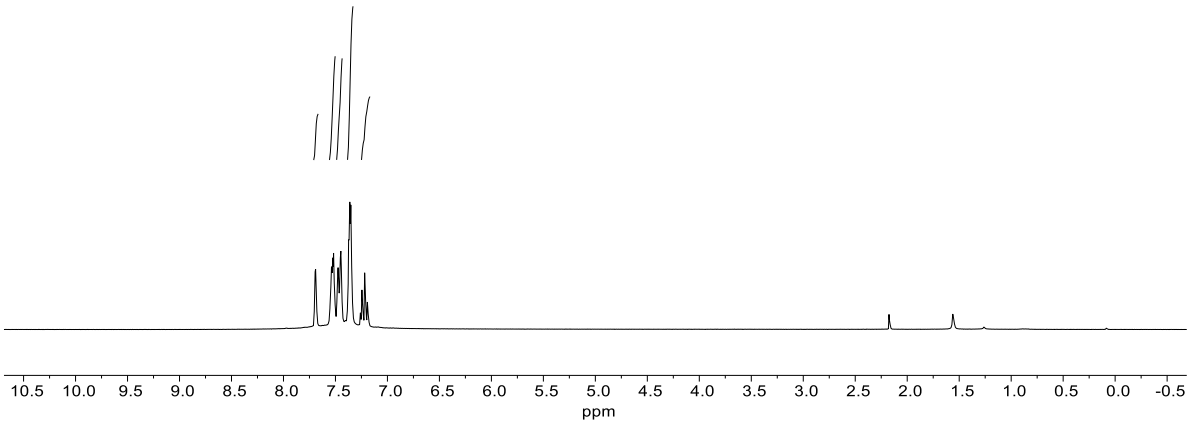


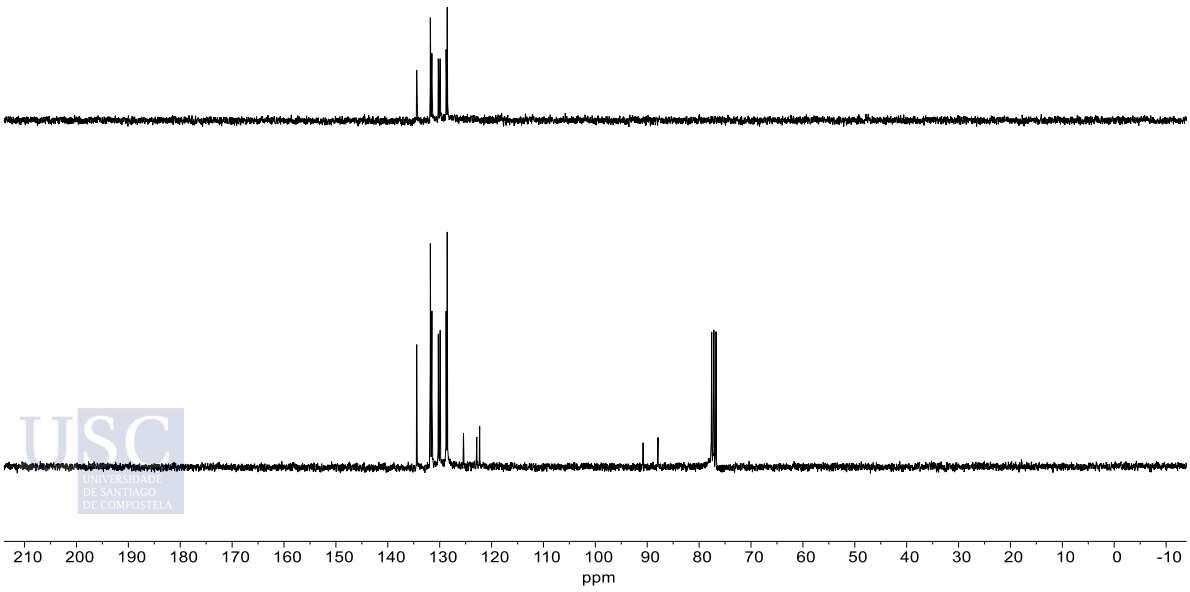

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.24. 1-Bromo-3-(feniletinil)benceno (258)



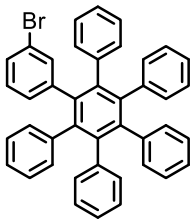

**258**



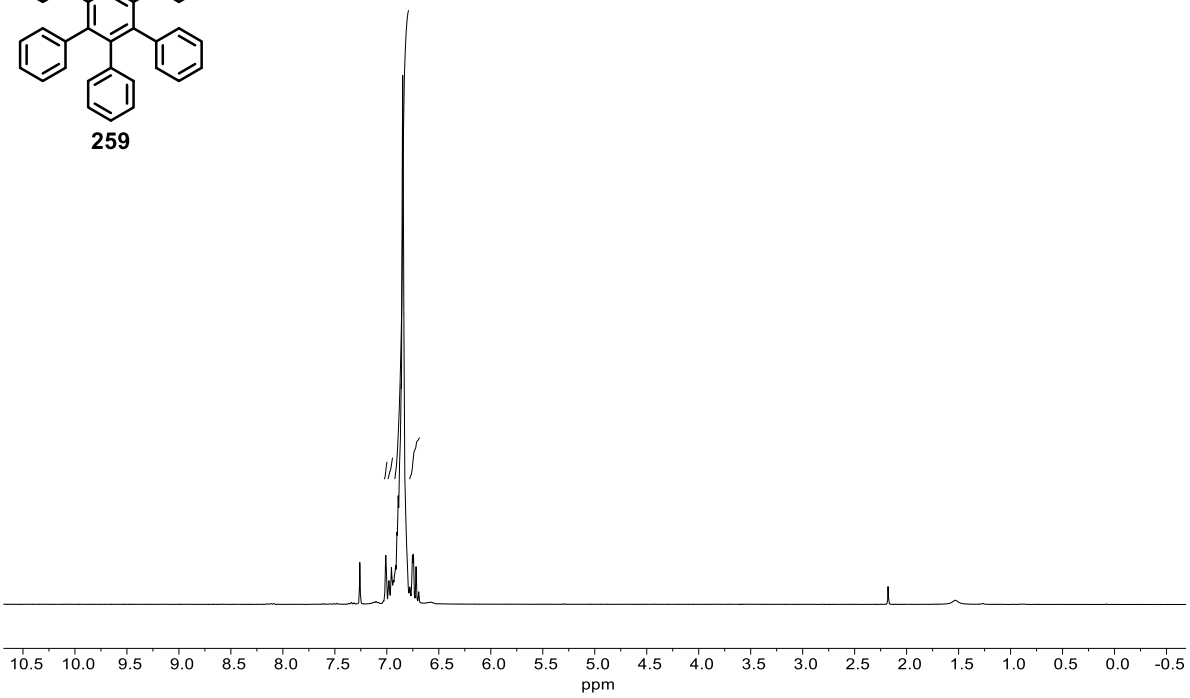



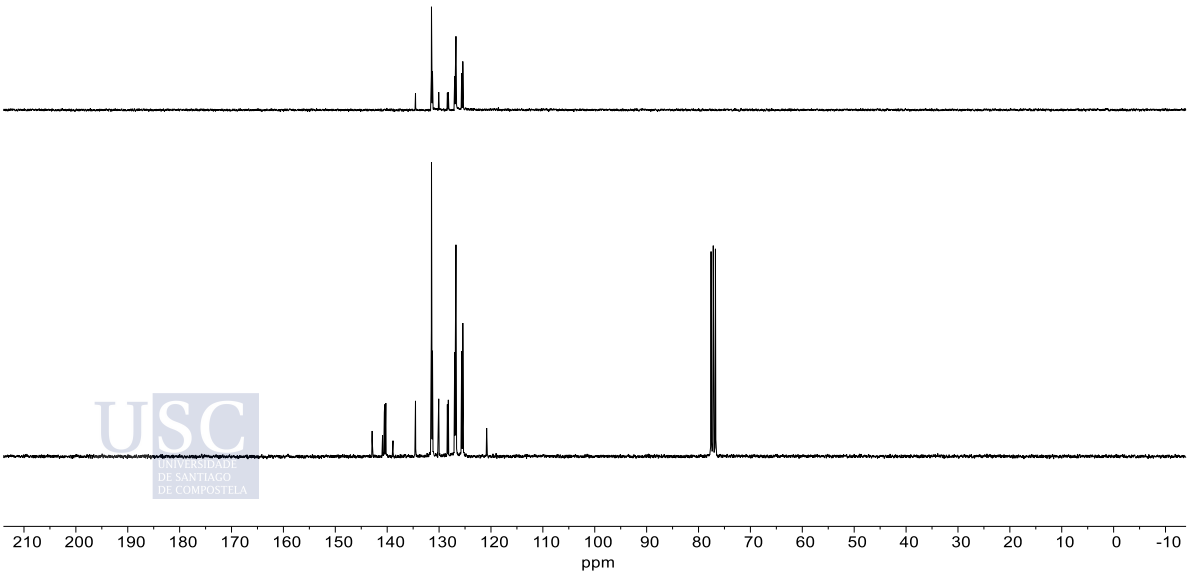

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.25. 3-Bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenil (259)



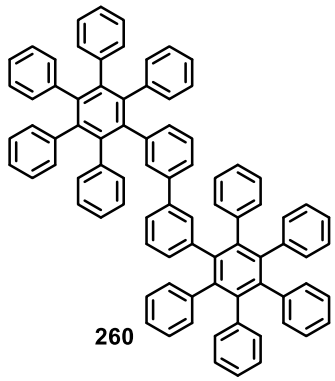

**259**



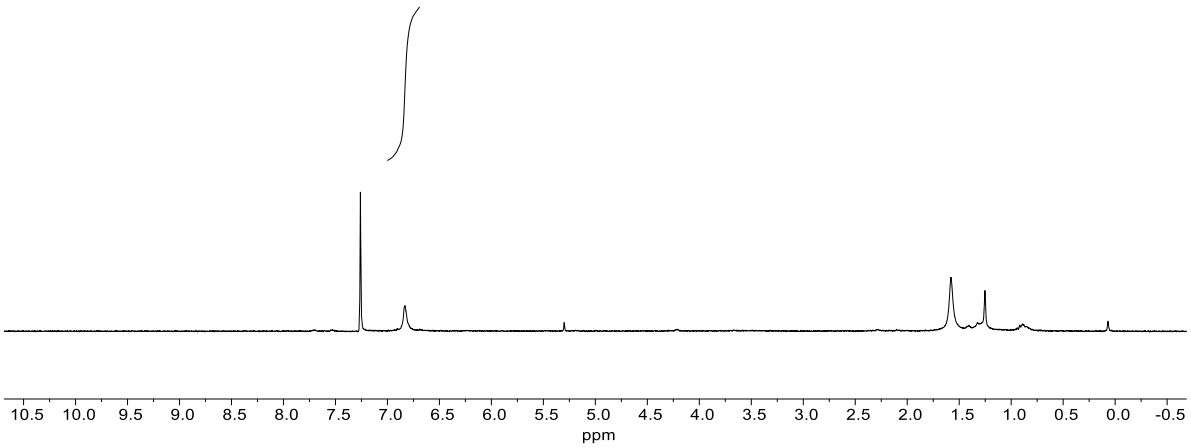




USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.26. Polifenileno 260

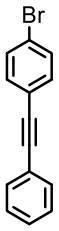


260

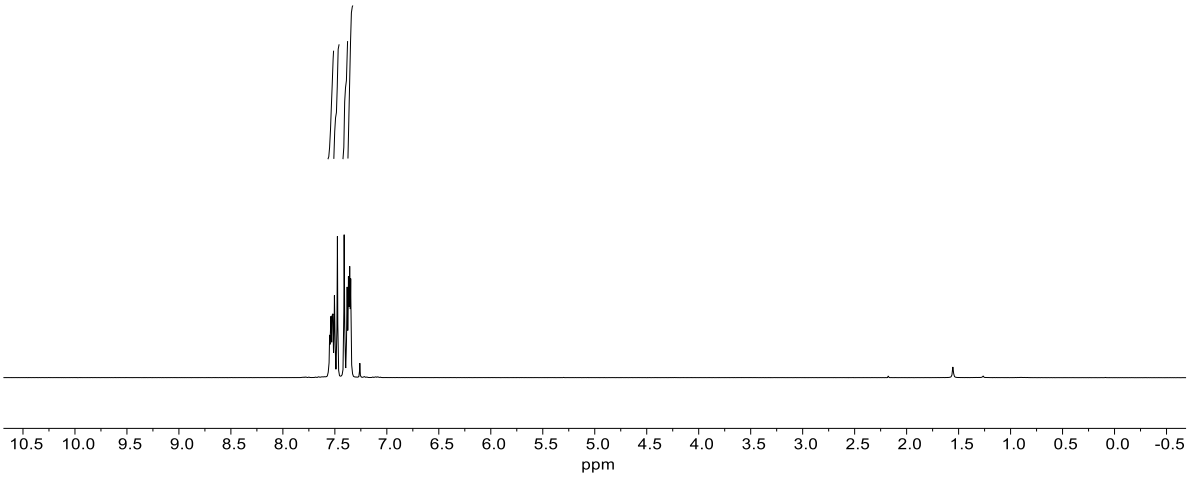


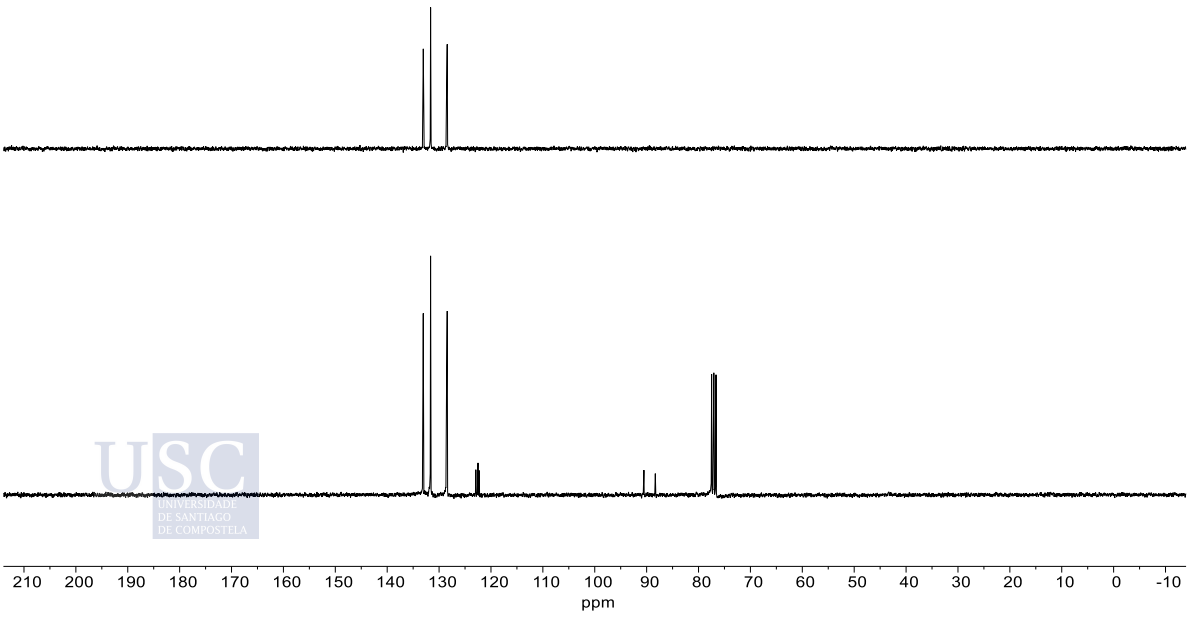

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.27. 1-Bromo-4-(feniletinil)benceno (262)



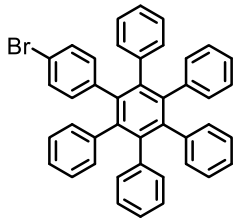

**262**



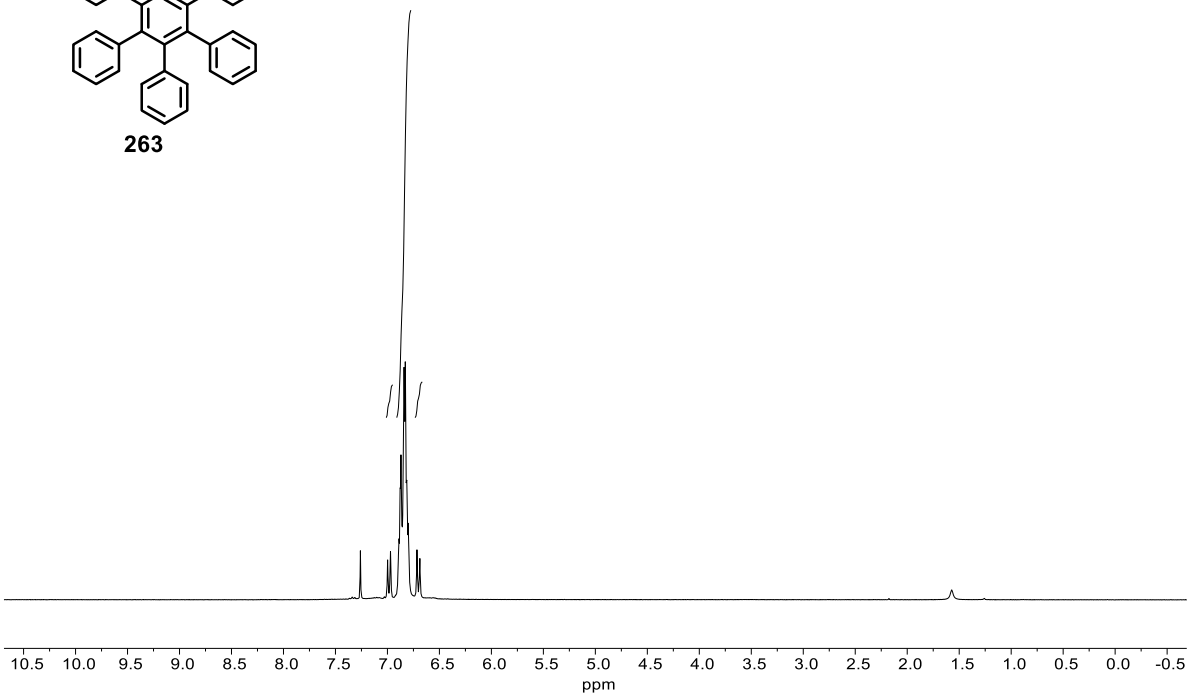



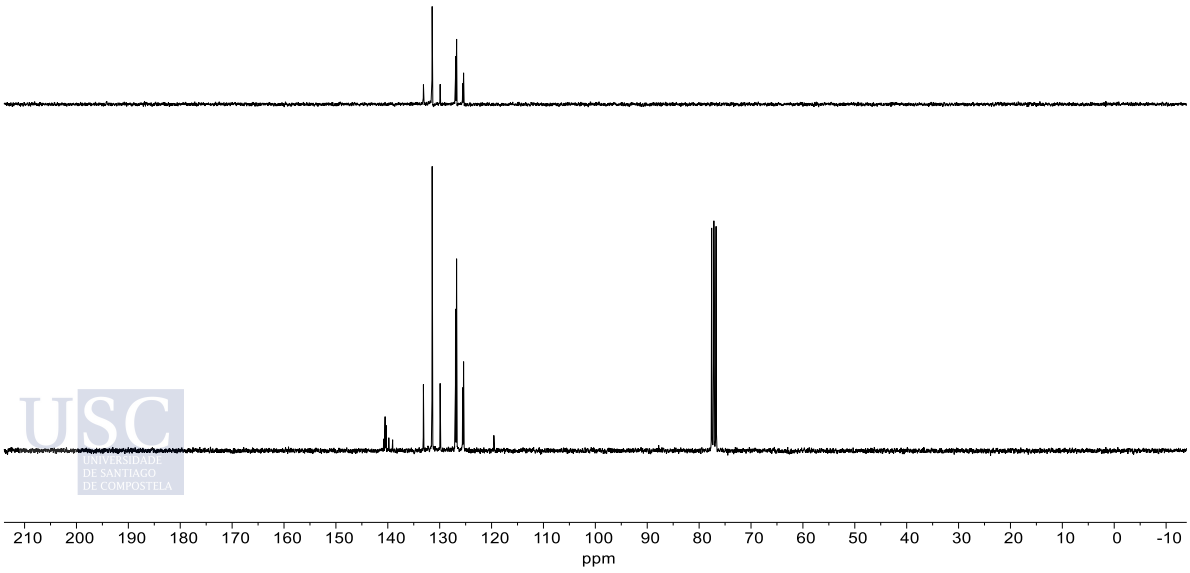

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.28. 4-Bromo-3',4',5',6'-tetrafenil-1,1':2',1''-terfenill (263)



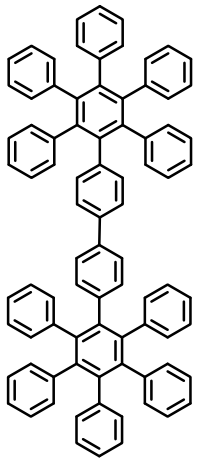

263



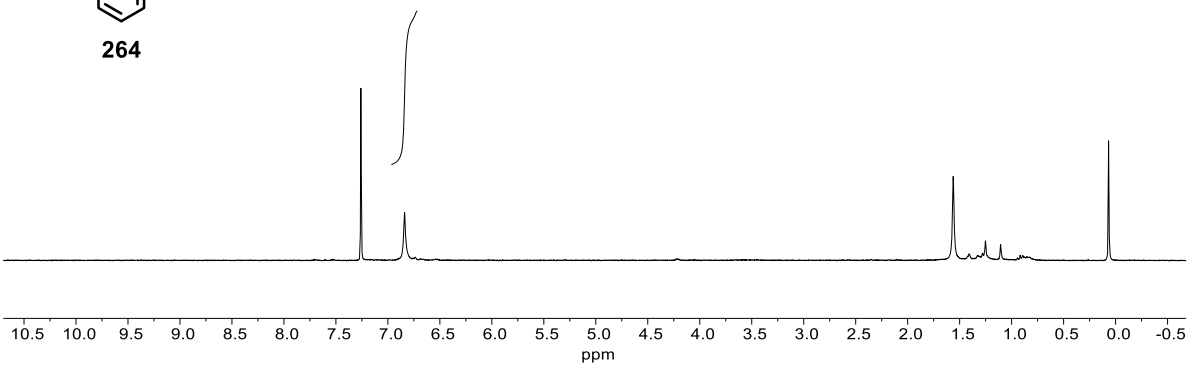




USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.29. Polifenileno 264

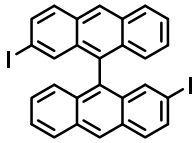


**264**

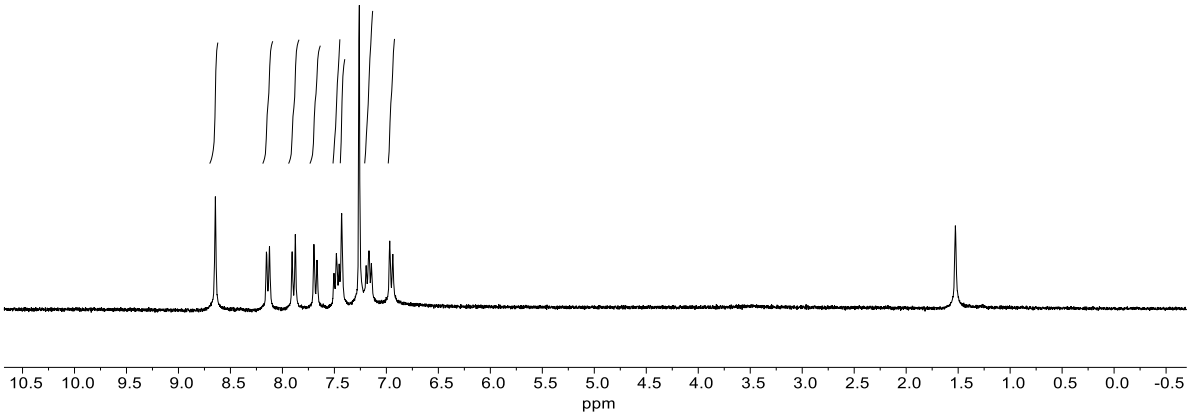


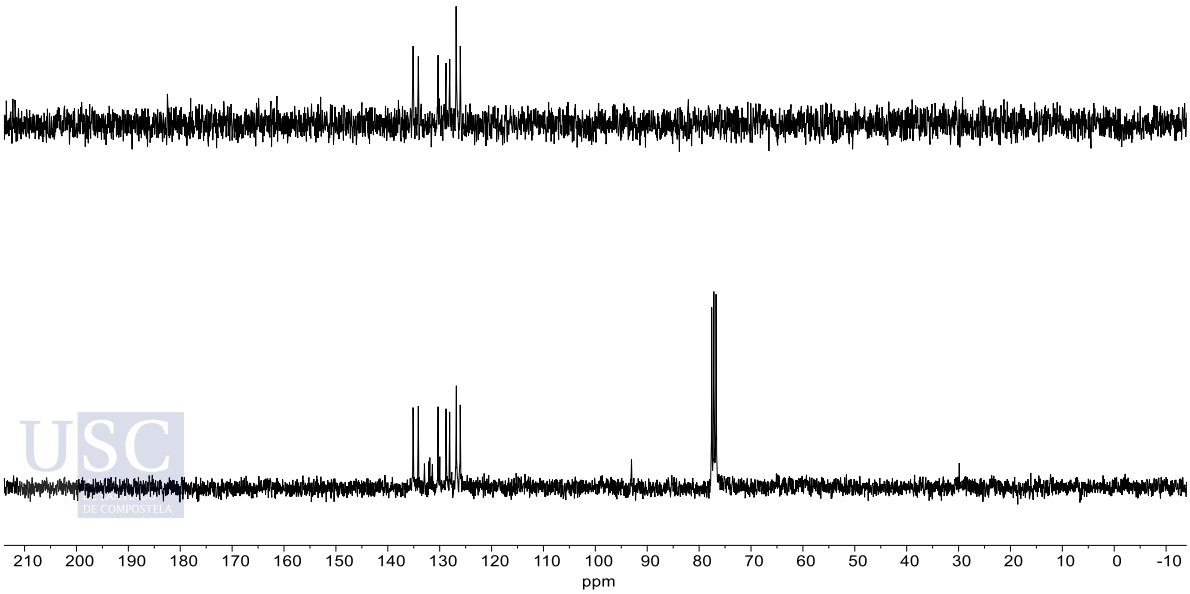

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.30. 2,2'-Diiodo-9-9'-biantraceno (265)



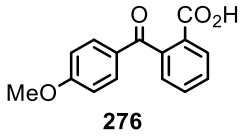
**265**



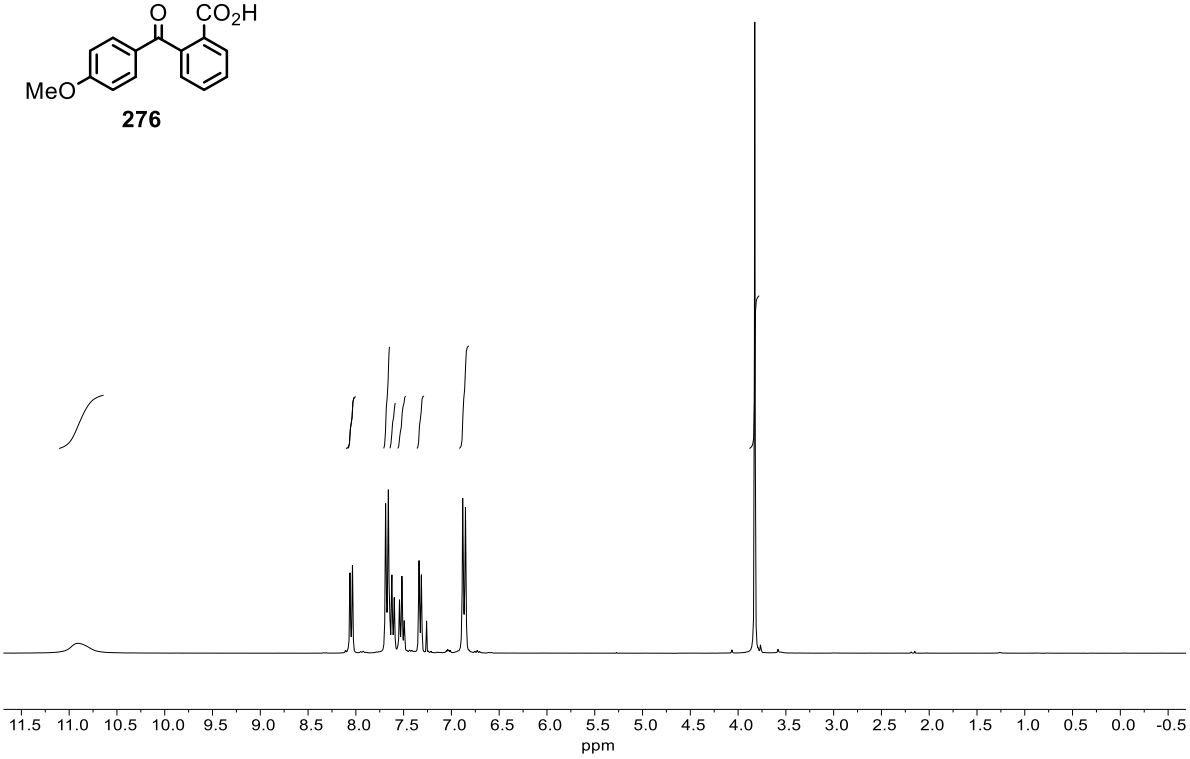



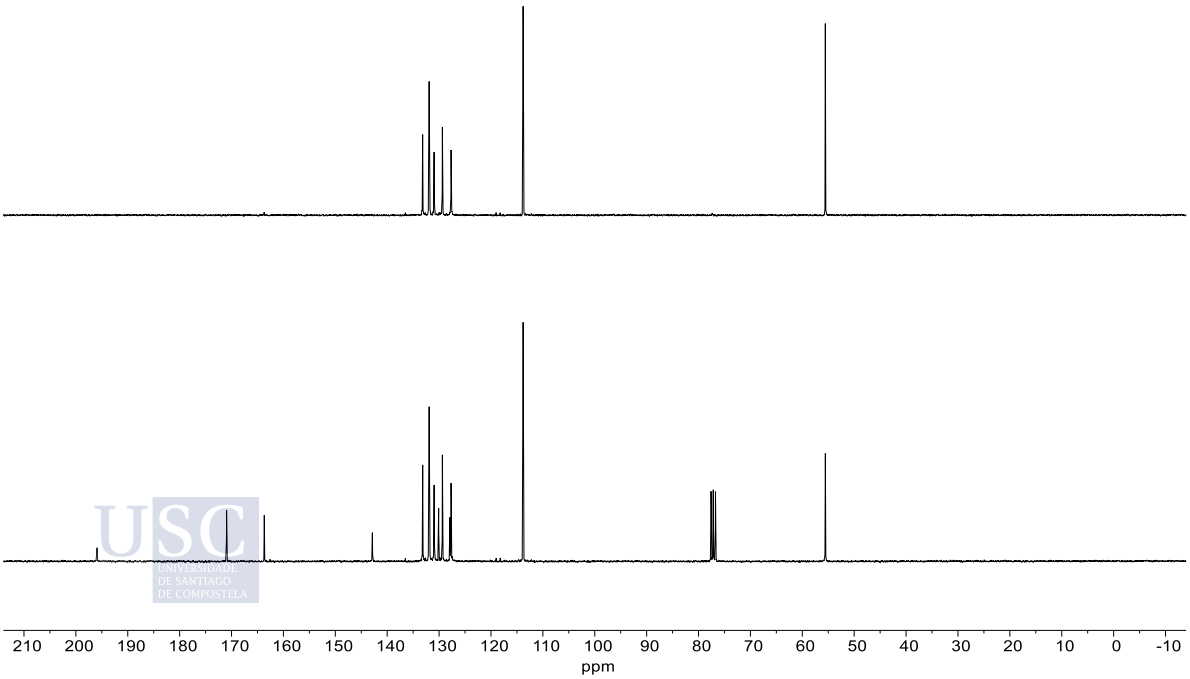

USC DE COMPOSTELA

## 1.31. Ácido 2-(4-metoxibenzoil)benzoico (276)




**276**



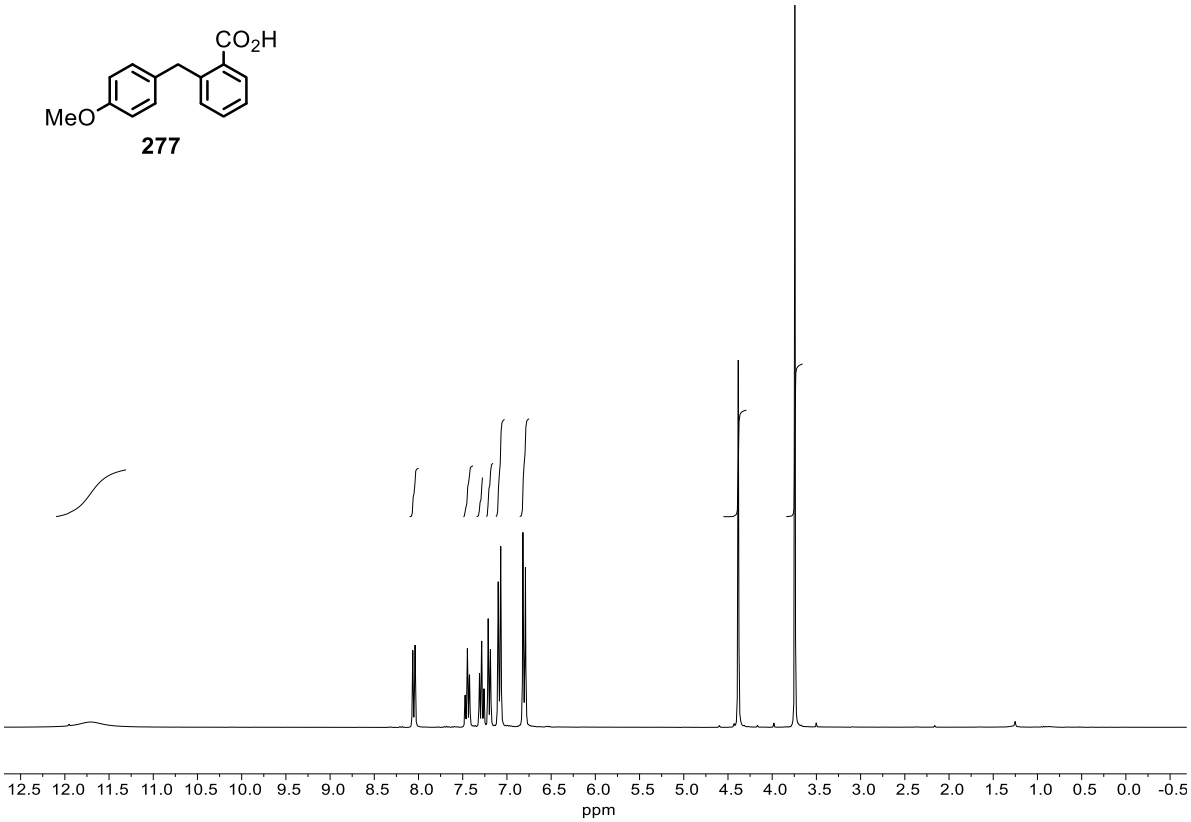



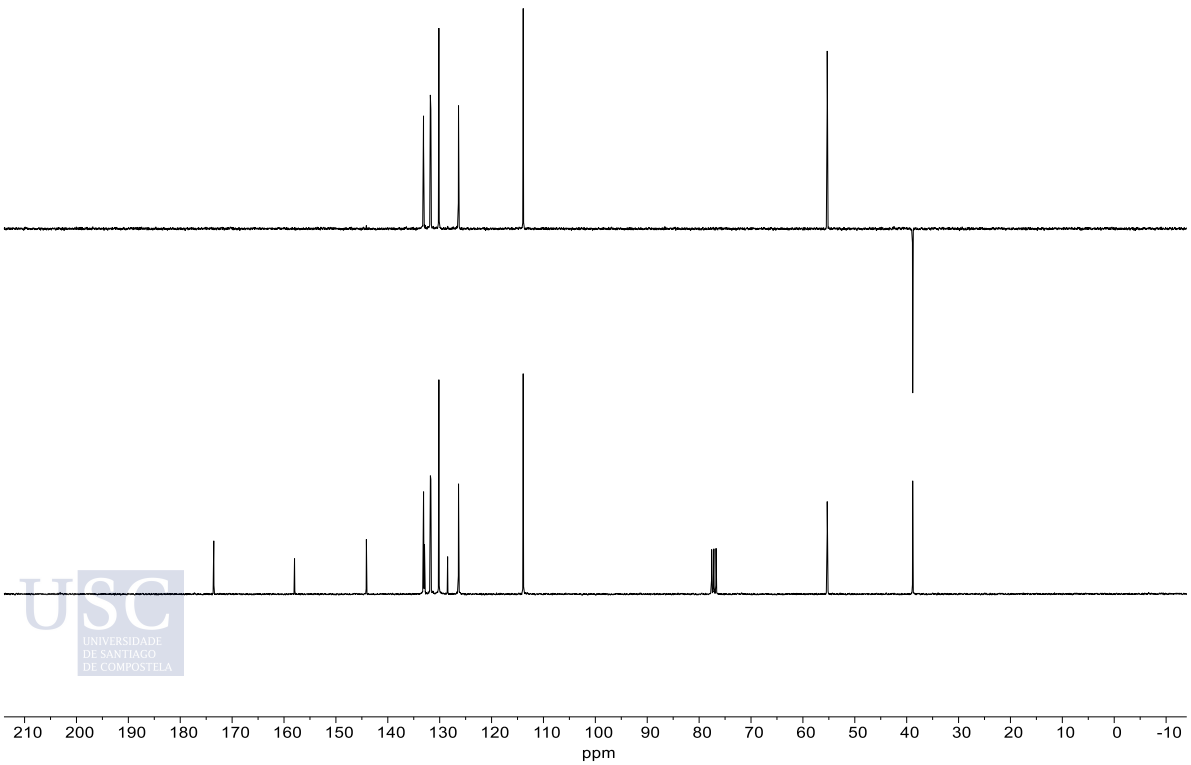

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.32. Ácido 2-(4-metoxibencil)benzoico (277)



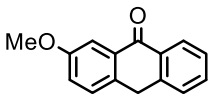

**277**



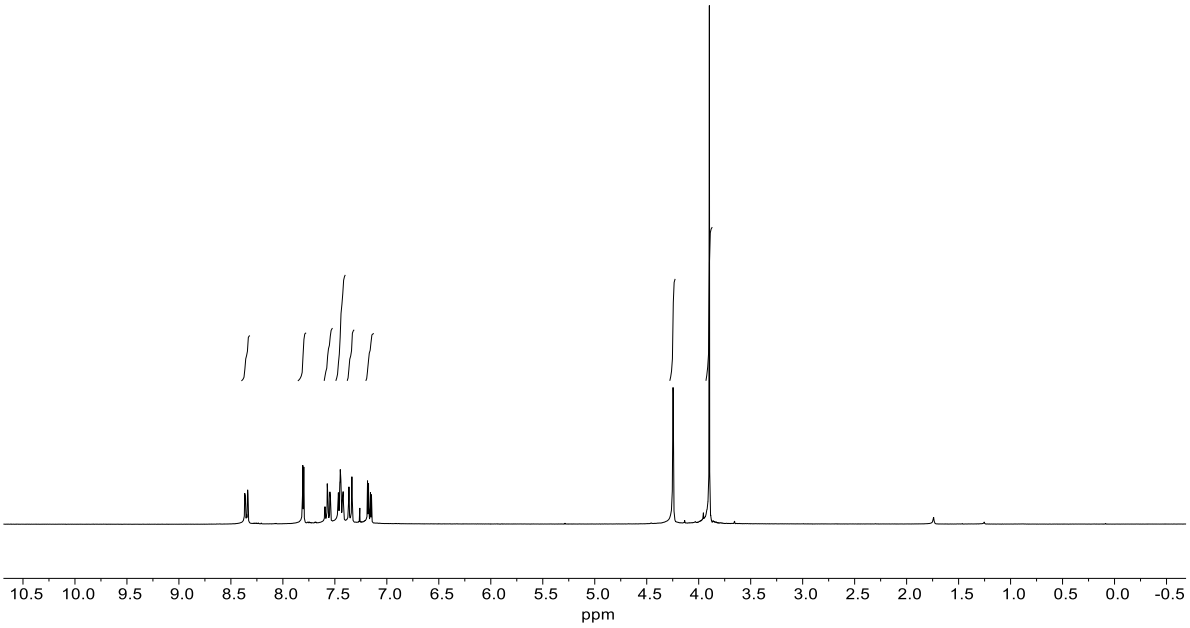



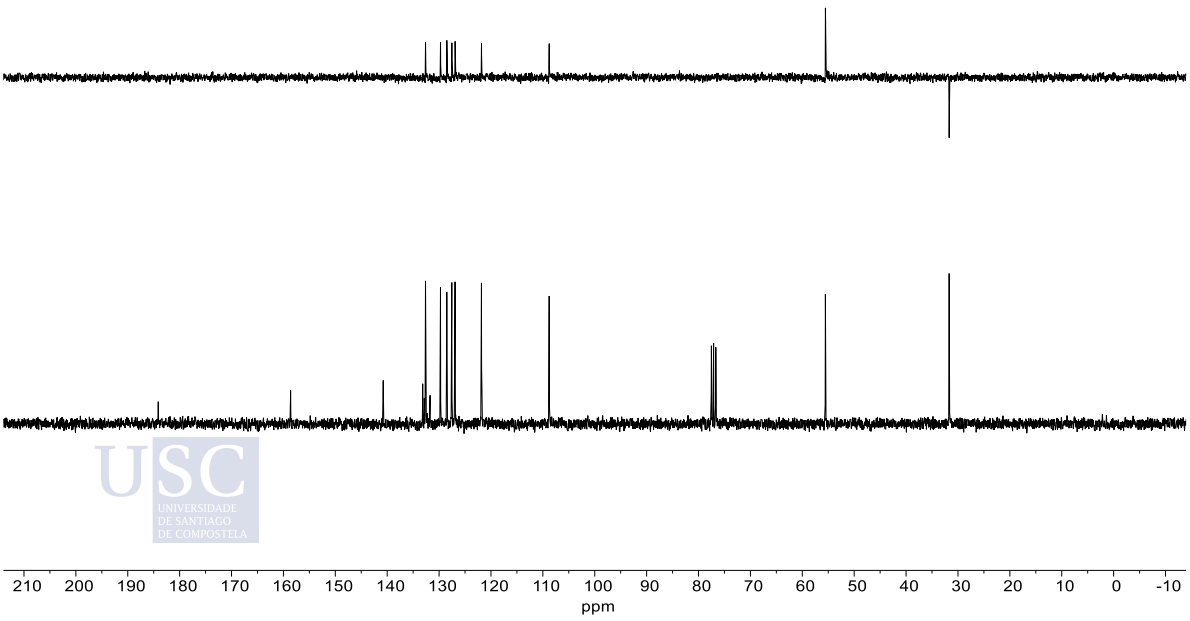

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.33. 2-Metoxiantracen-9(10H)-ona (278)



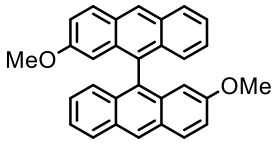

**278**



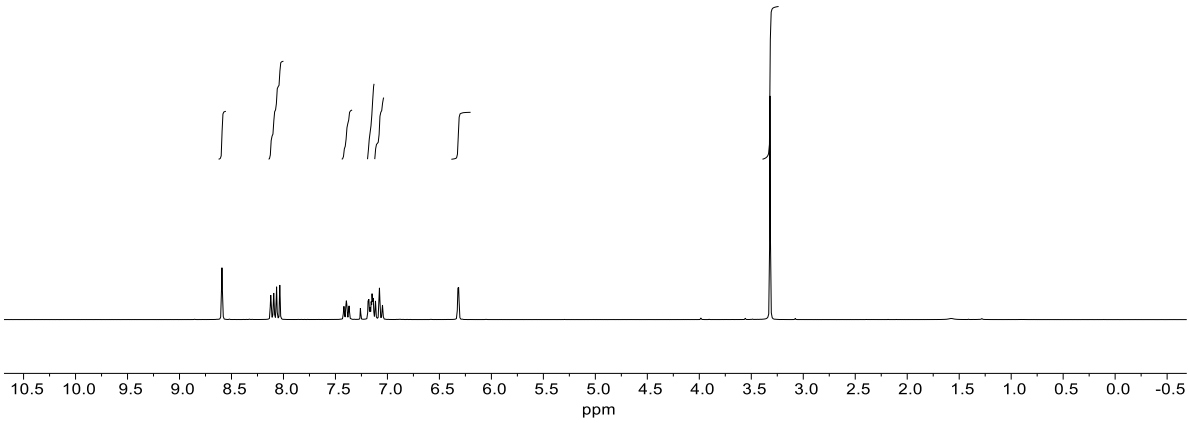



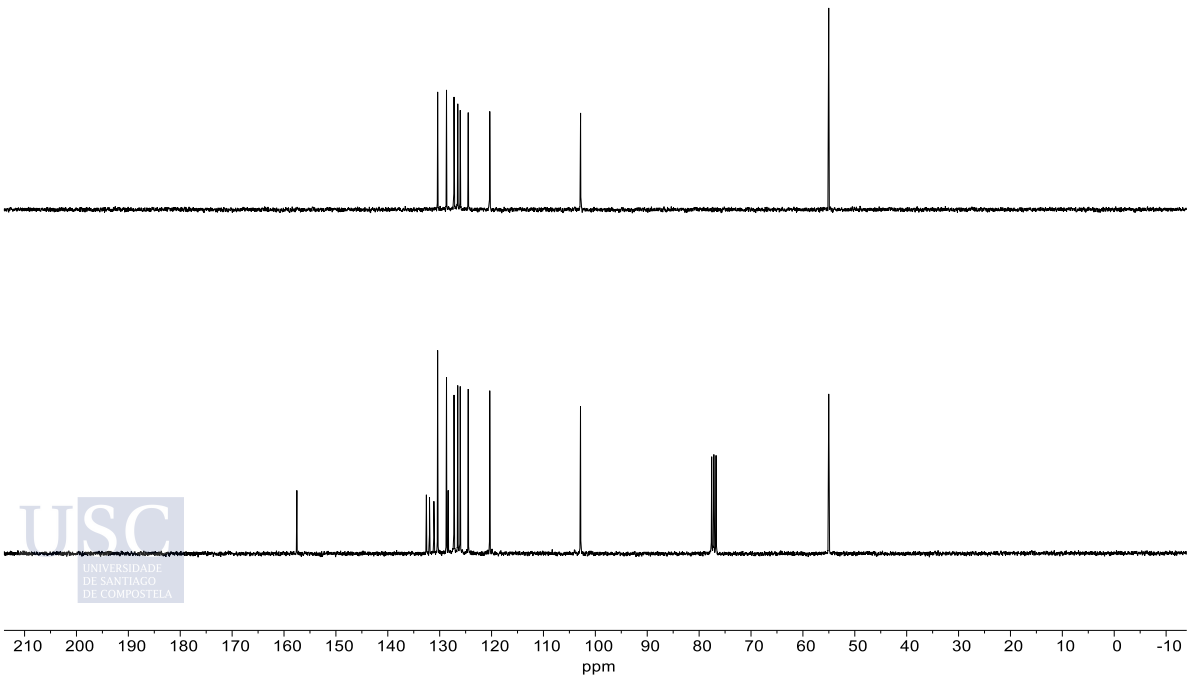

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.34. 2-2'-Dimetoxi-9-9'-biantraceno (280)



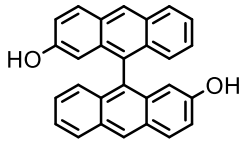

**280**



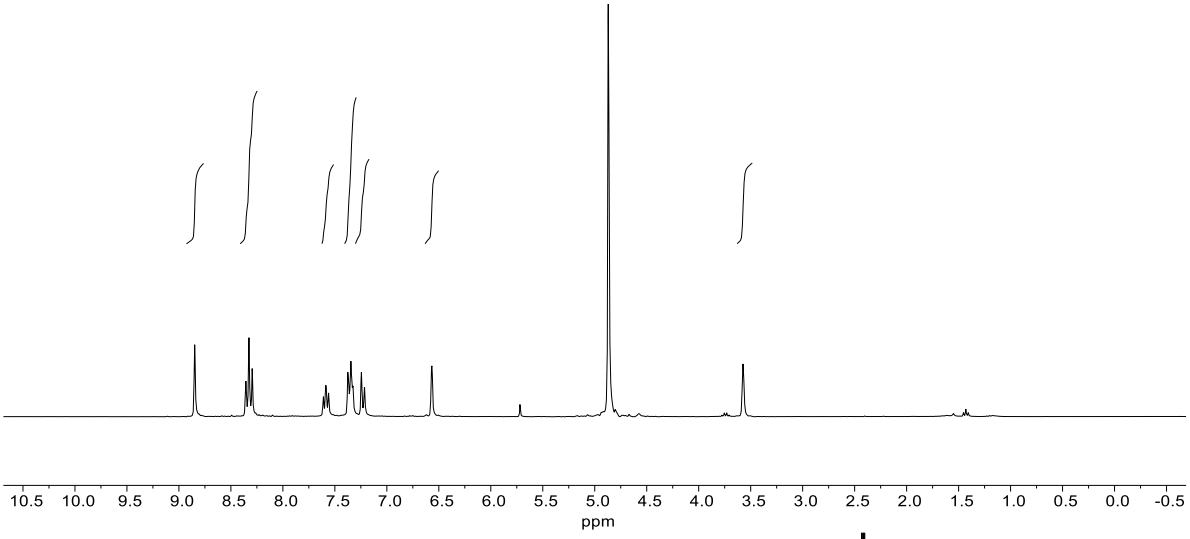



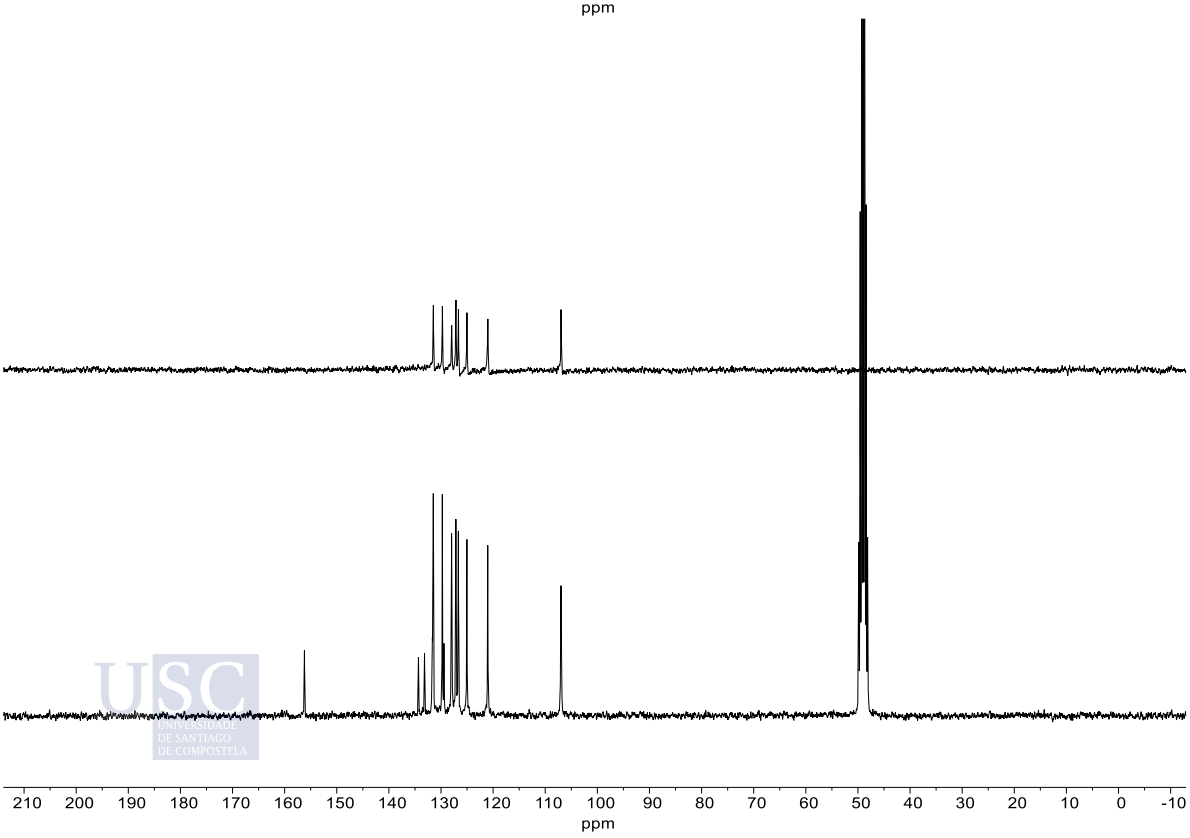

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.35. [9-9'-Biantraceno]-2,2'-diol (275)



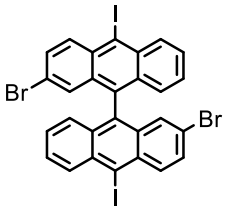

**275**



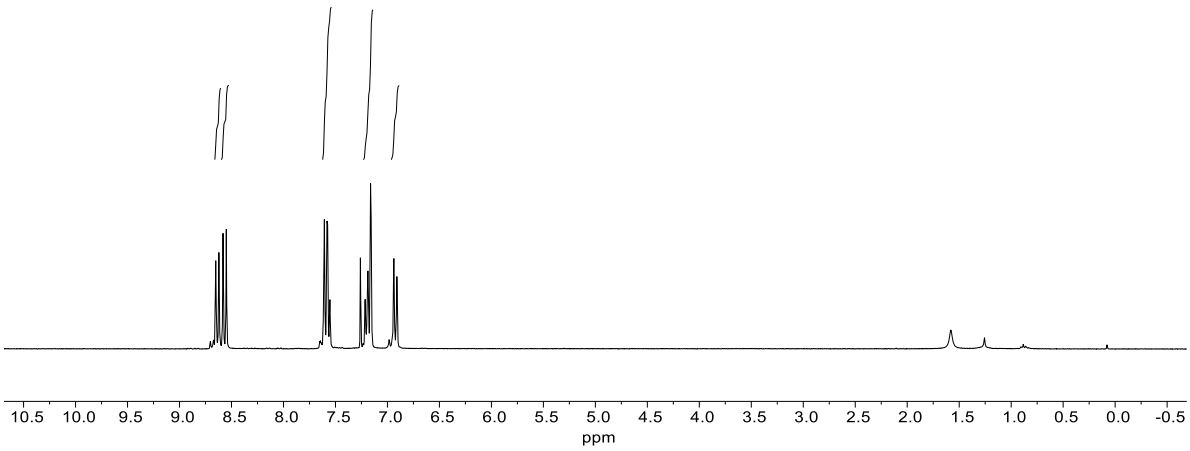



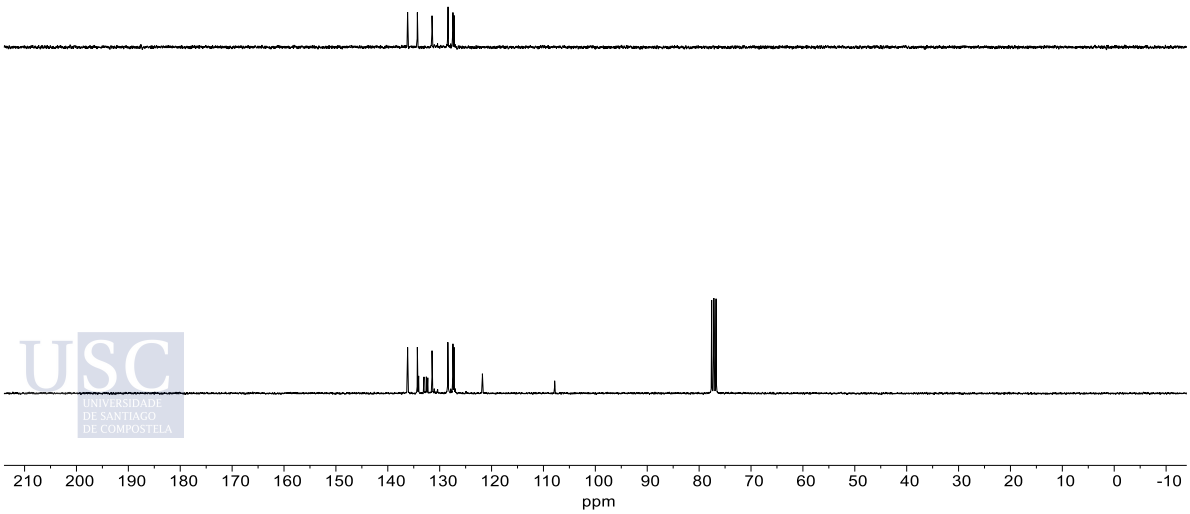

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.36. 2,2'-Dibromo-10,10'-diiodo-9,9'-biantraceno (287)



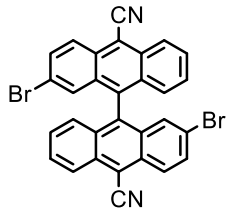

**287**



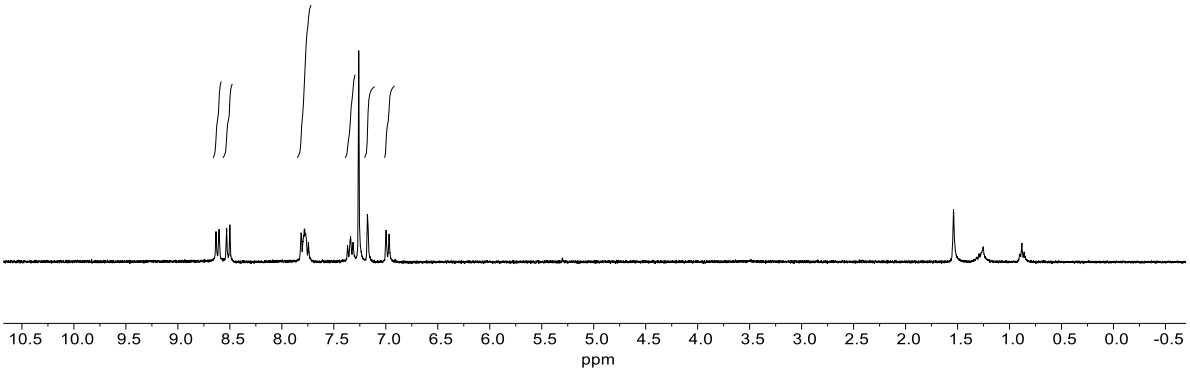



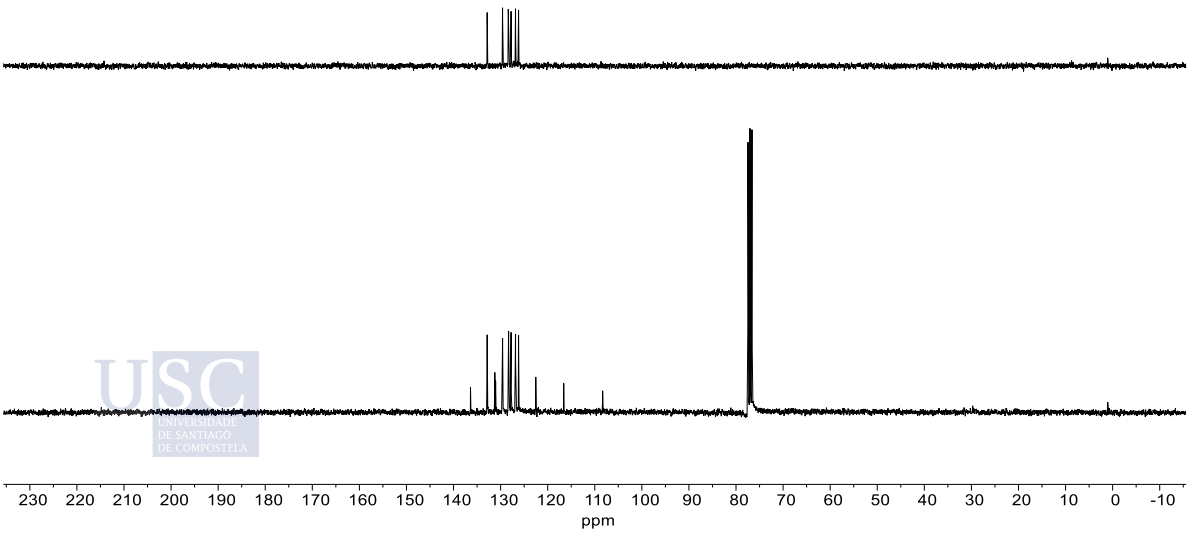

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.37. 2,2'-Dibromo-[9-9'-biantraceno]-10,10'-dicarbonitrilo (266)



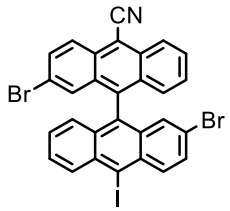

**266**



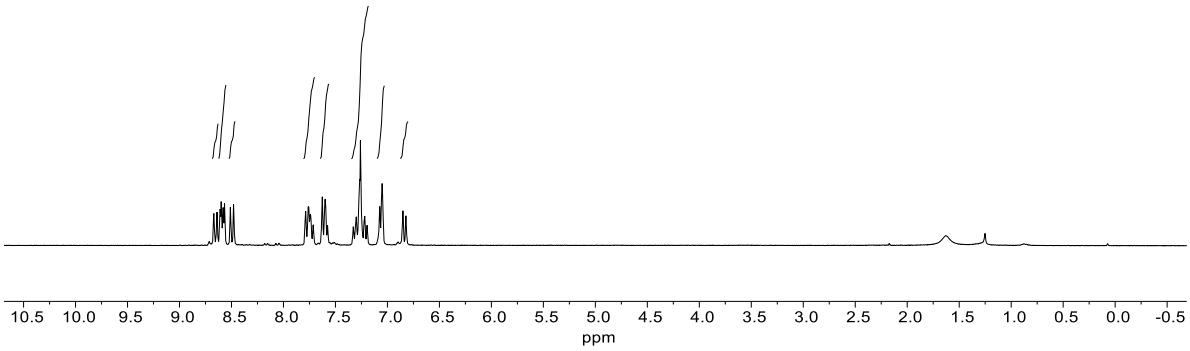



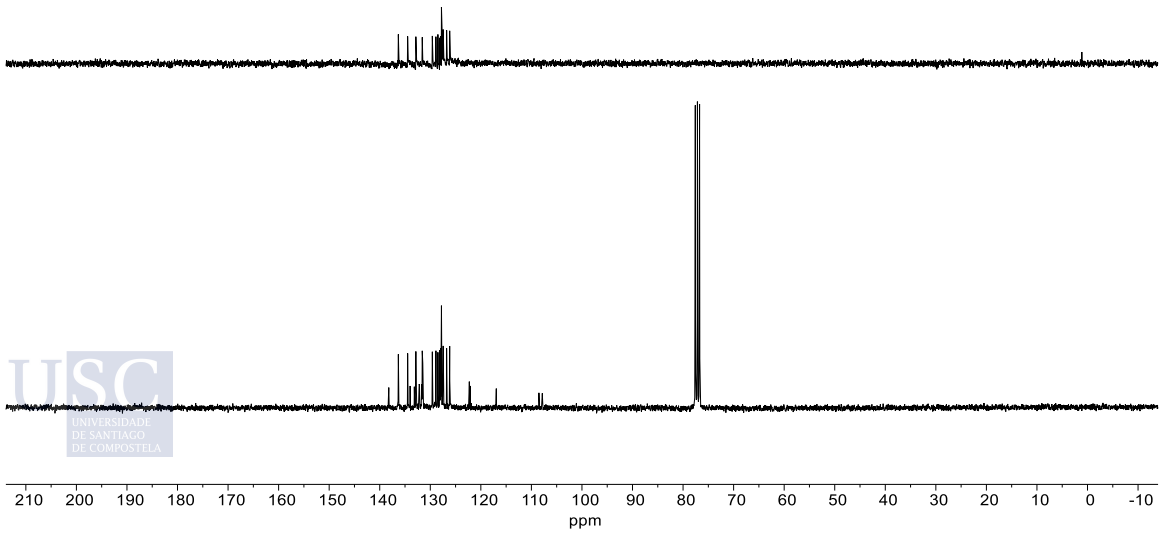

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.38. 2,2'-Dibromo-10'-iodo-[9-9'-biantraceno]-10-carbonitrilo (267)



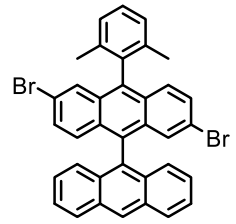

**267**



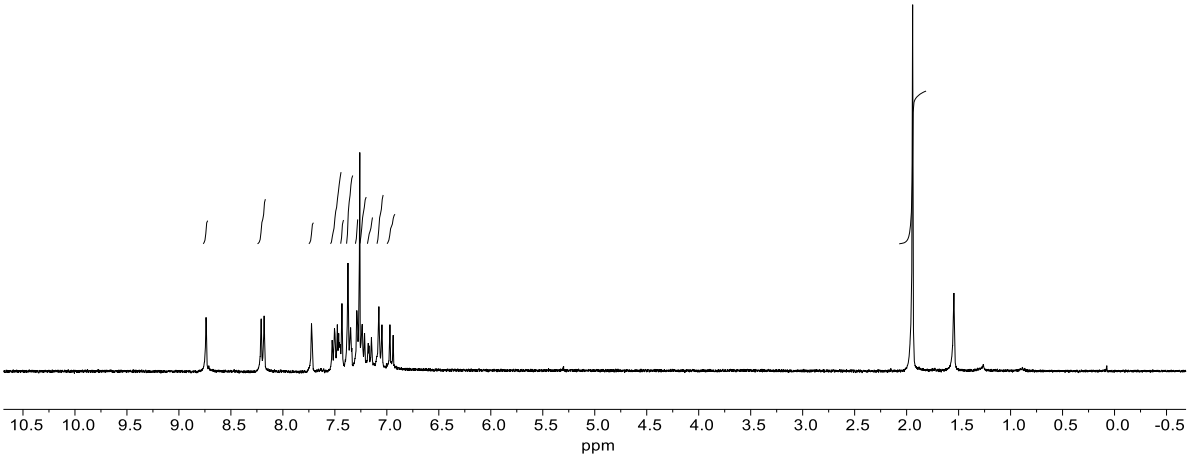



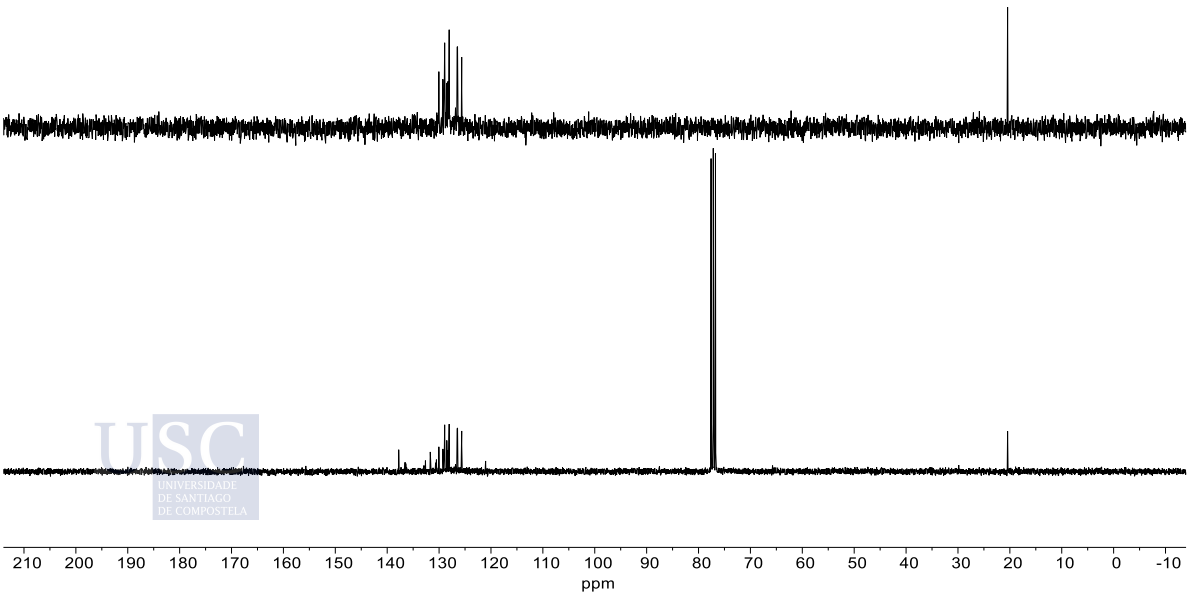

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.39. 2,6-Dibromo-10-(2,6-dimetilfenil)-9,9'-biantraceno (268)



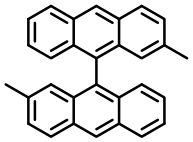

**268**



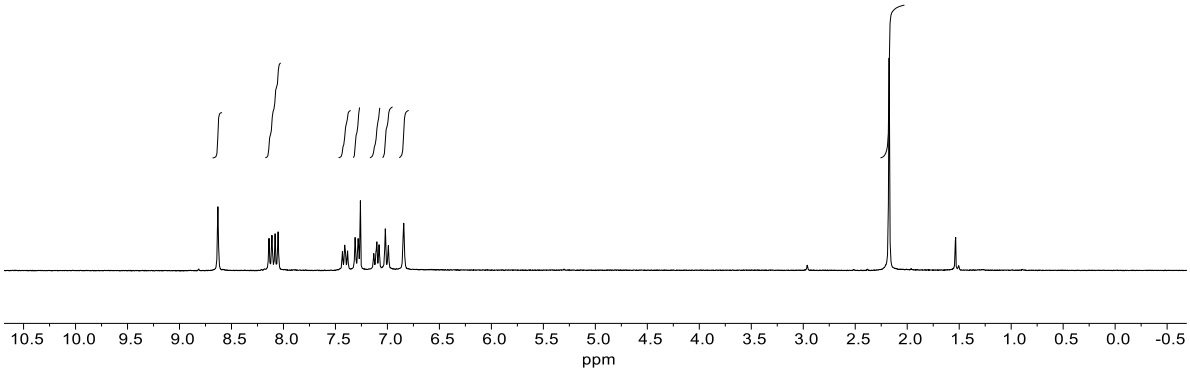



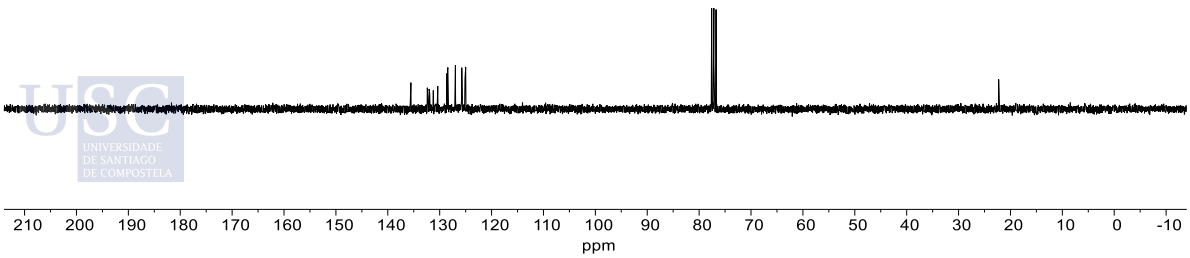

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.40. 2,2'-Dimetil-9,9'-biantraceno (310)



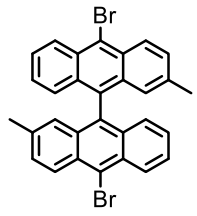
**310**



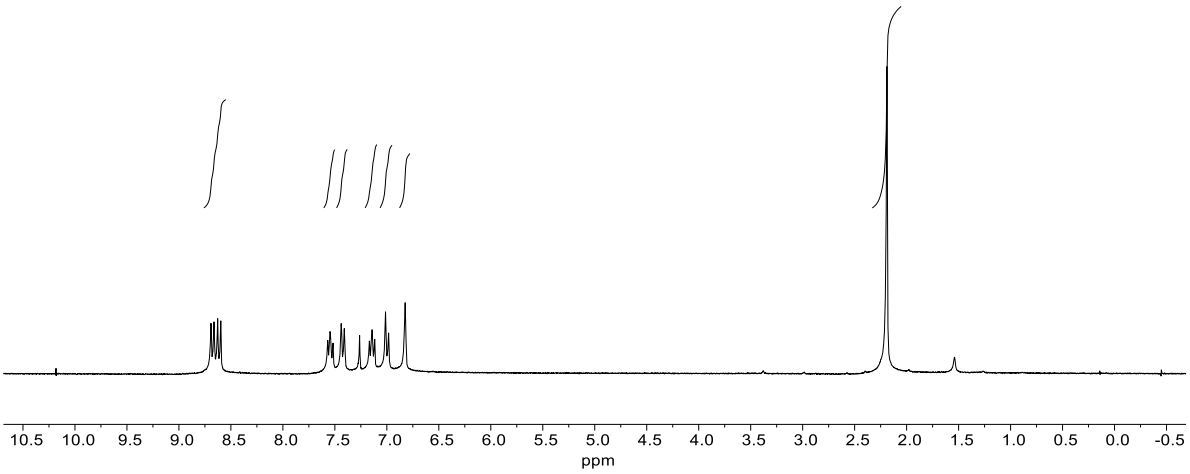


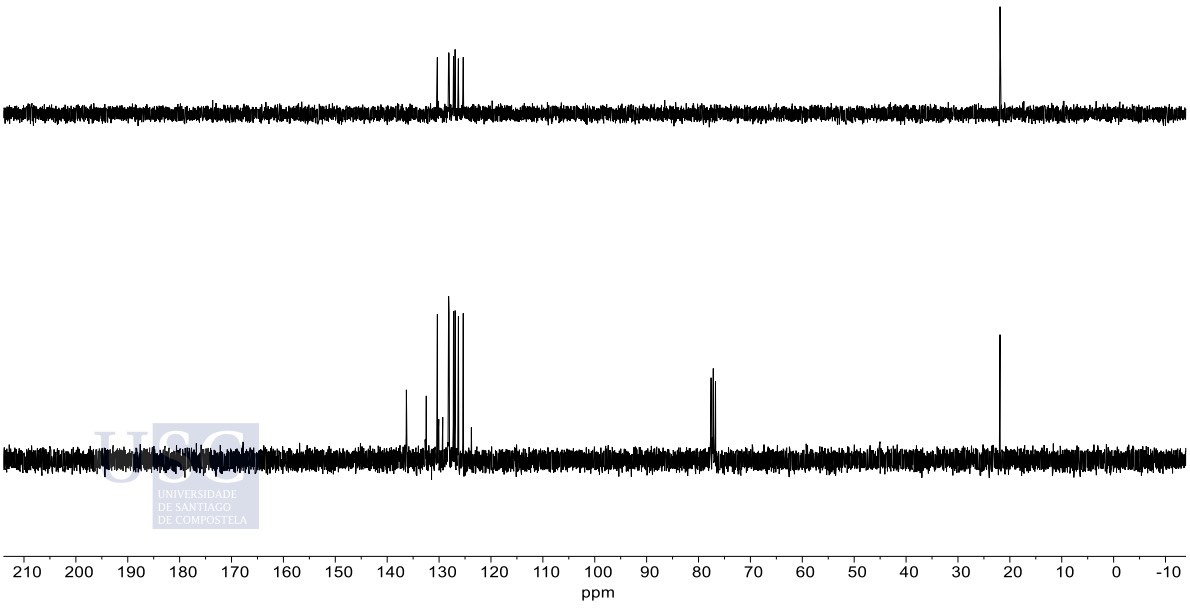

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.41. 10,10'-Dibromo-2,2'-dimetil-9,9'-biantraceno (269)



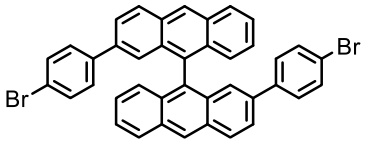

**269**



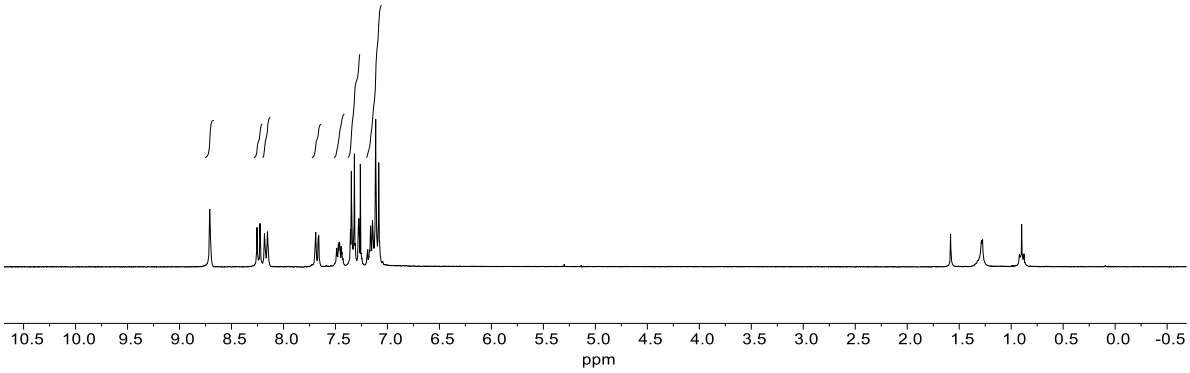



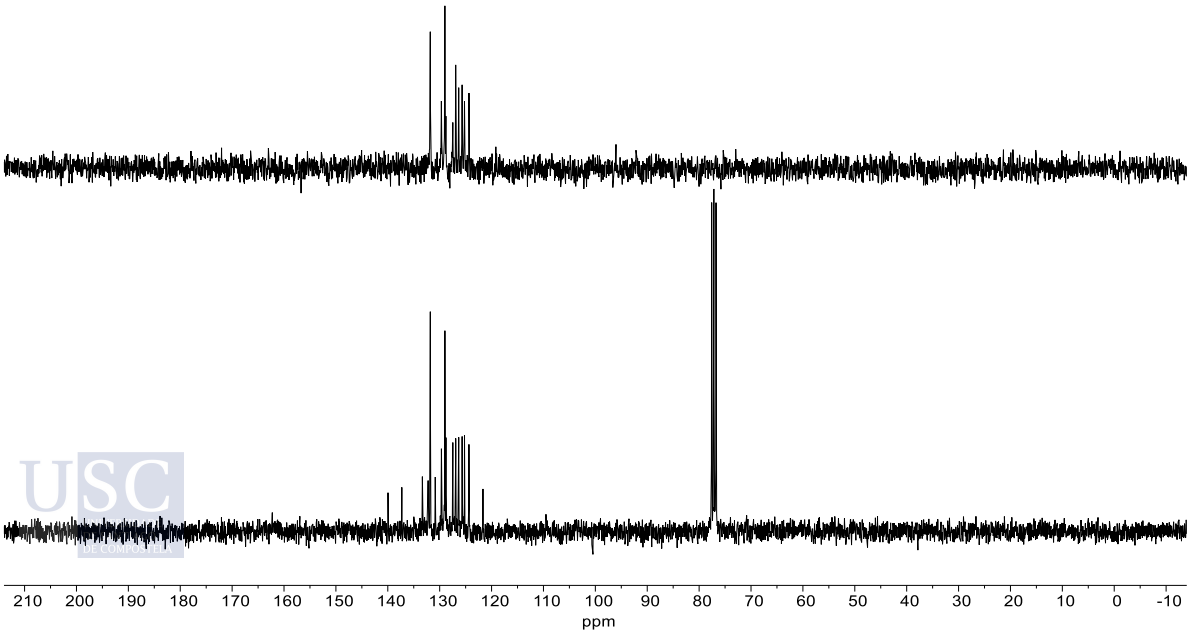

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.42. 2,2'-Bis(4-bromofenil)-9-9'-biantraceno (324)



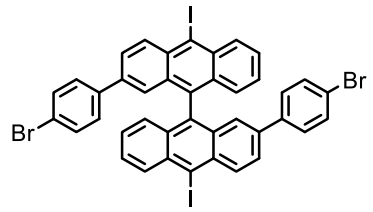

**324**



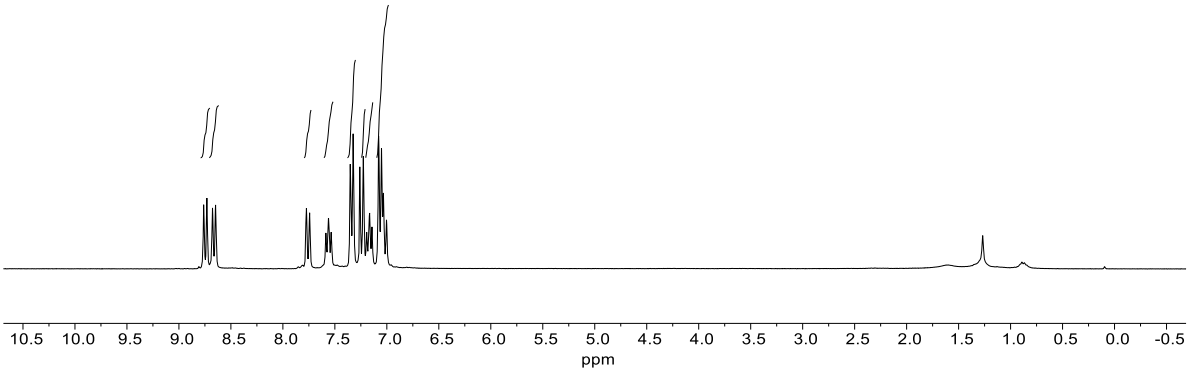



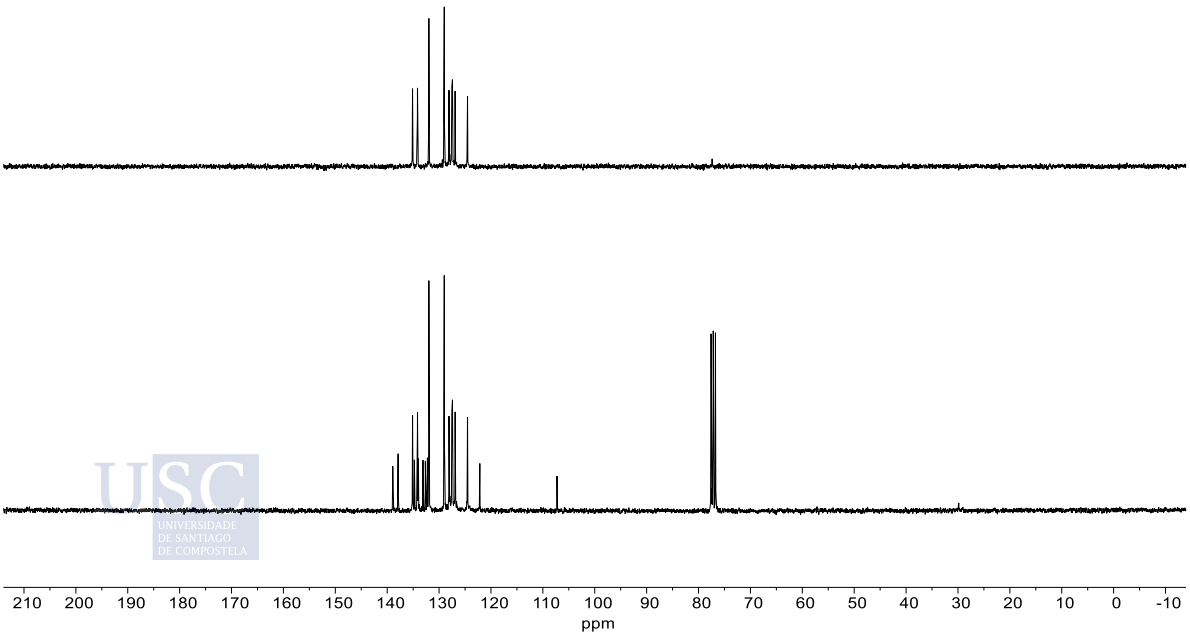

USC
DE COMPOSTELA

## 1.43. 2,2'-Bis(4-bromofenil)-10-10'-diiodo-9,9'-biantraceno (313)



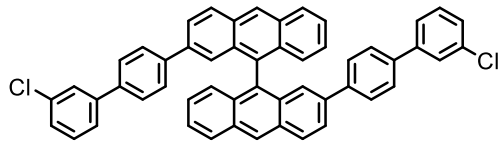

**313**



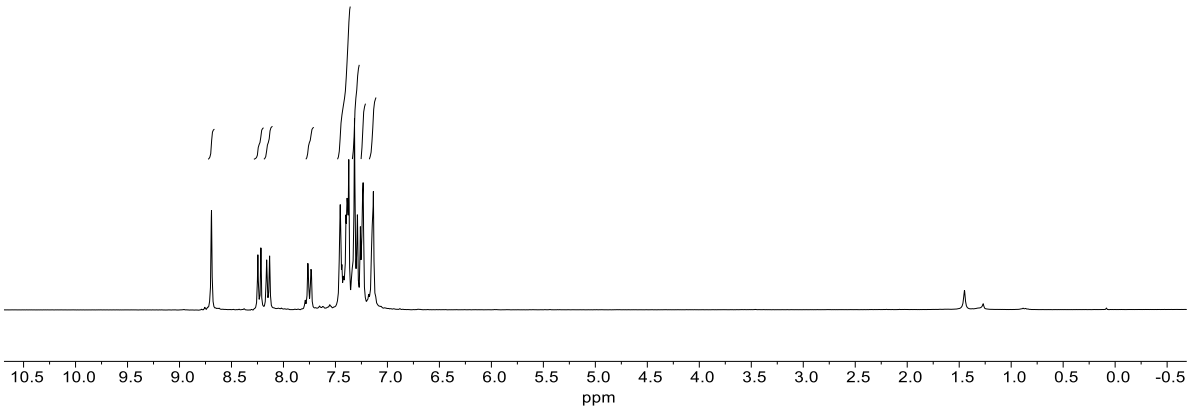



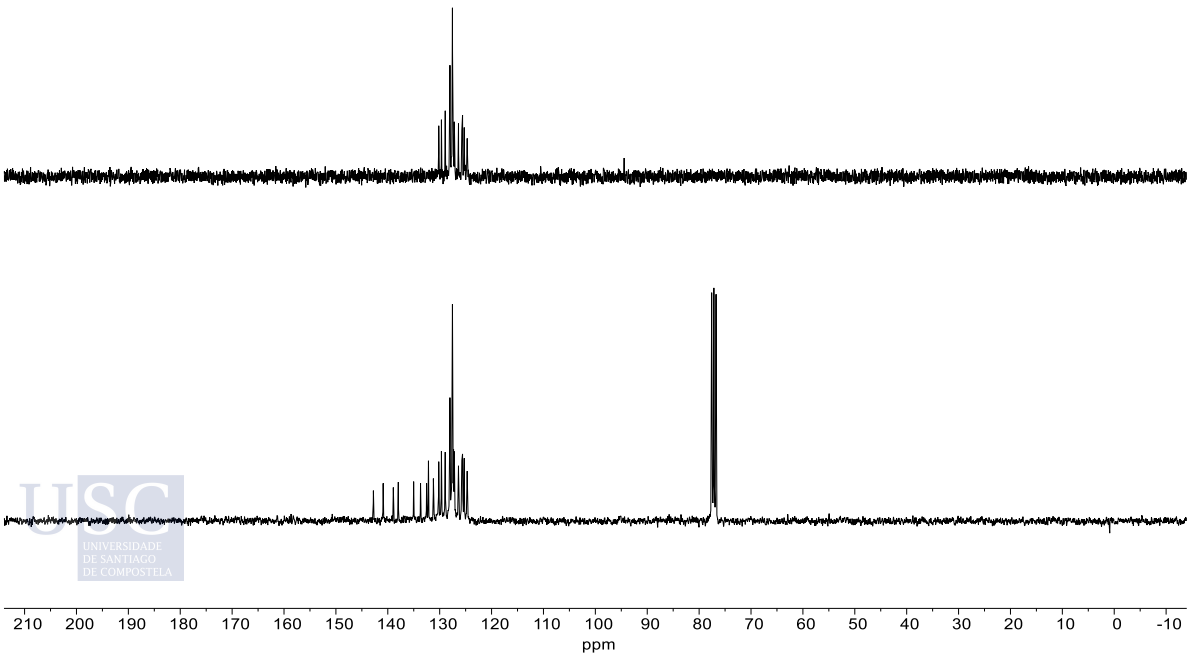

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.44. 2,2'-Bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (333)



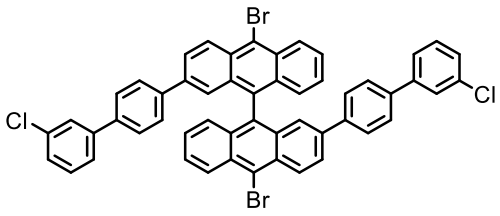

**333**



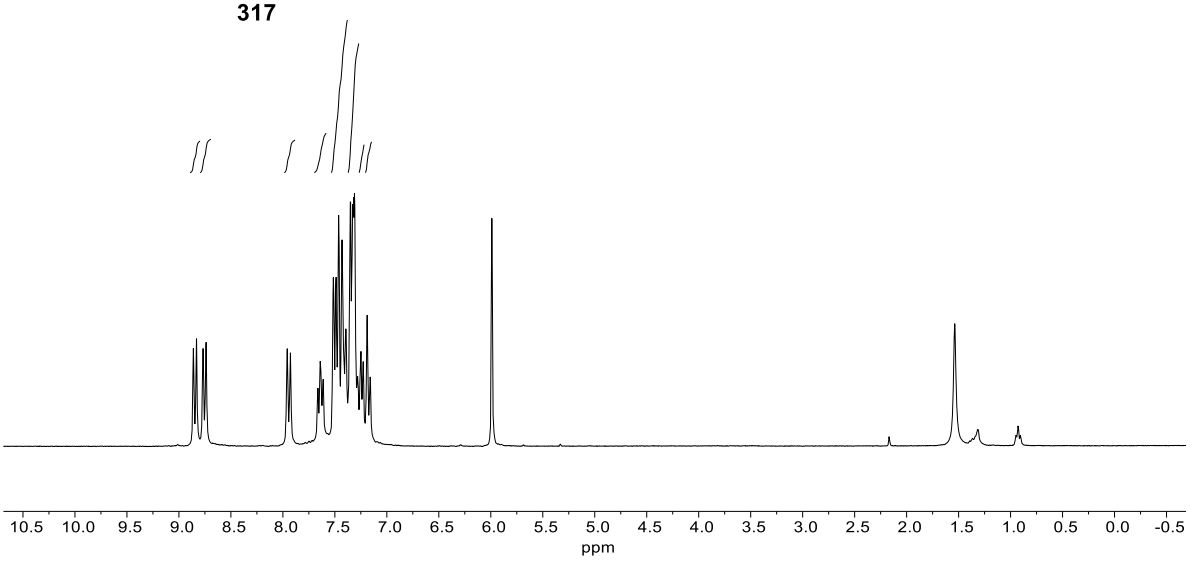



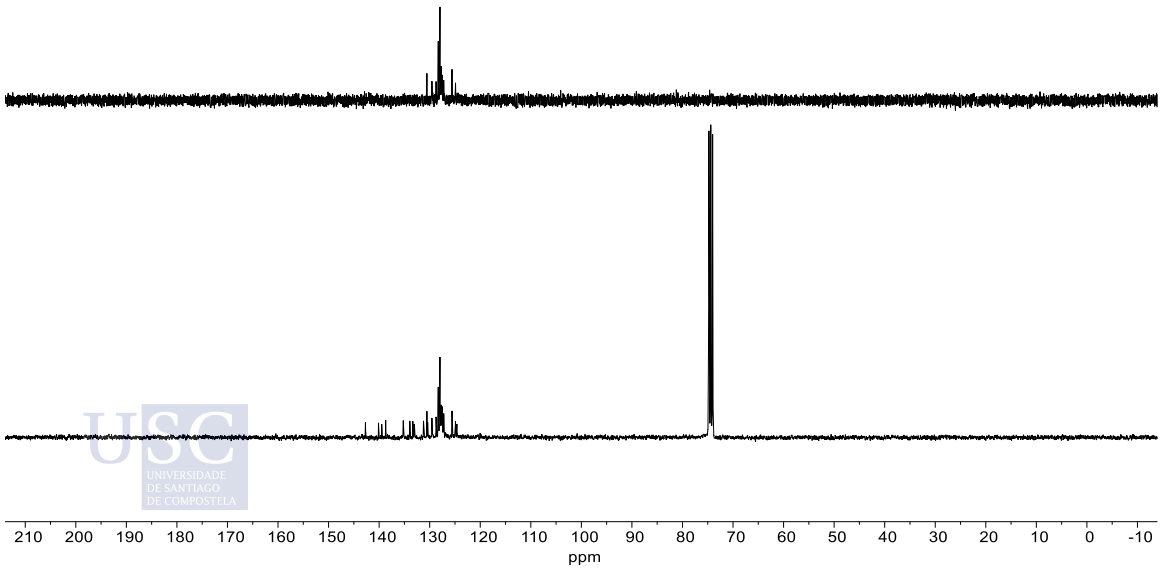

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.45. 10,10'-Dibromo-2,2'-bis(3'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (317)



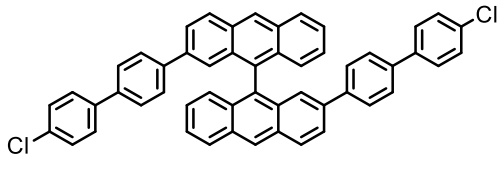

**317**



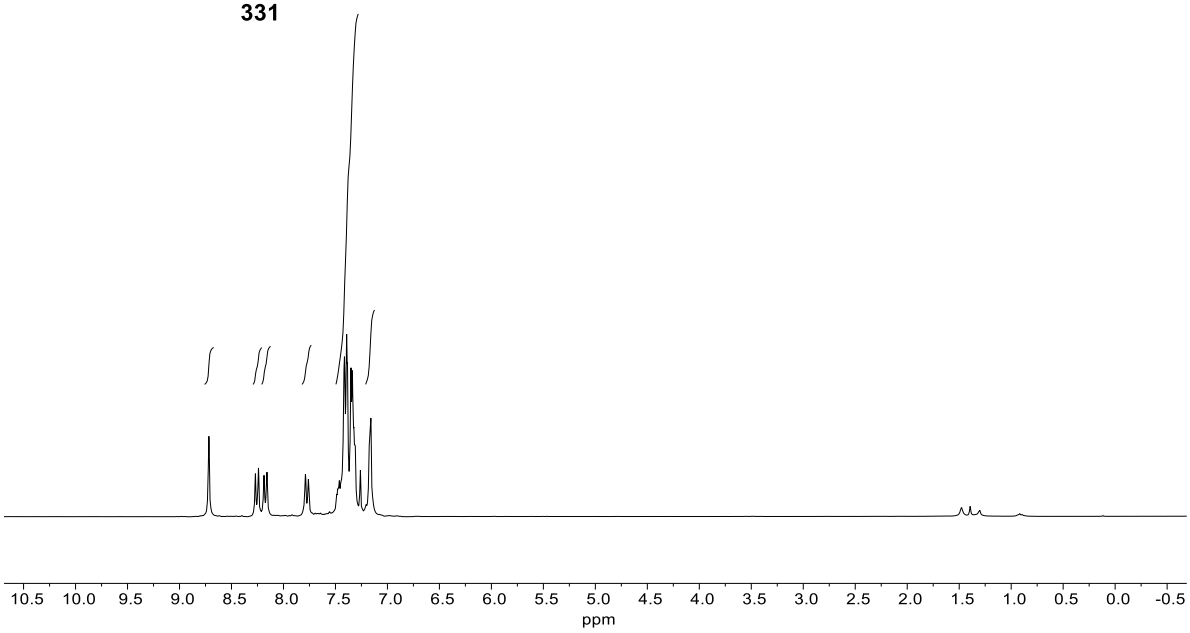



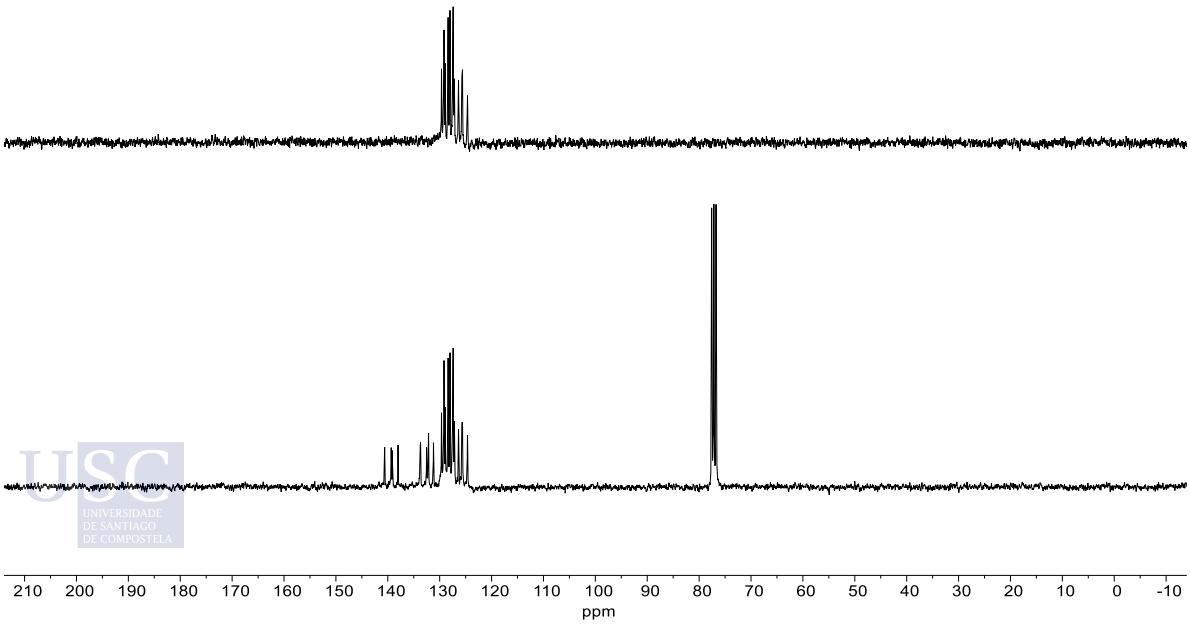

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.46. 2,2'-Bis(4'-cloro-[1,1'-biphenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (331)



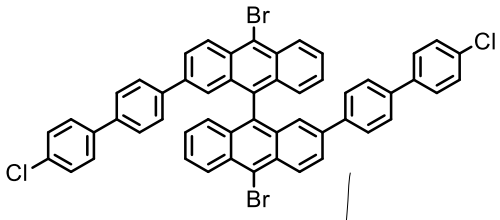

**331**



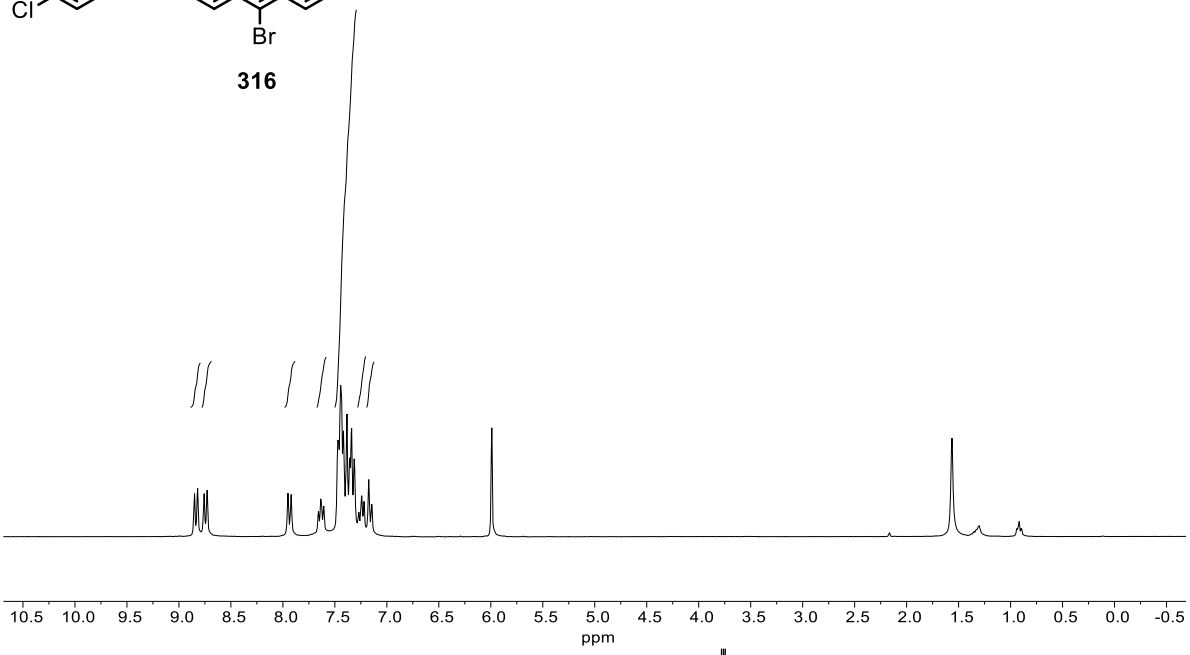



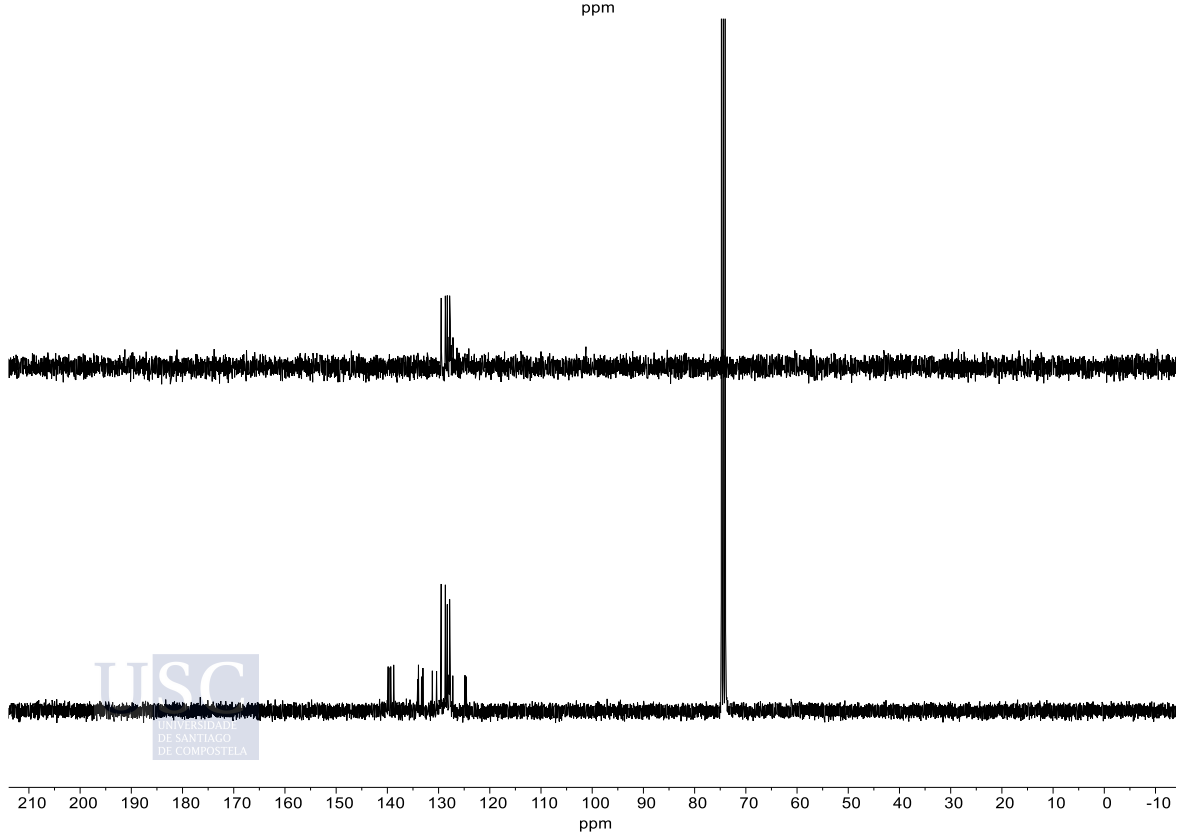

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.47. 10,10'-Dibromo-2,2'-bis(4'-cloro-[1,1'-bifenil]-4-il)-9,9'-biantraceno (316)



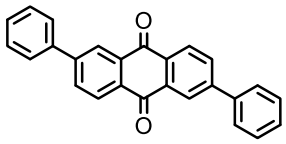

**316**



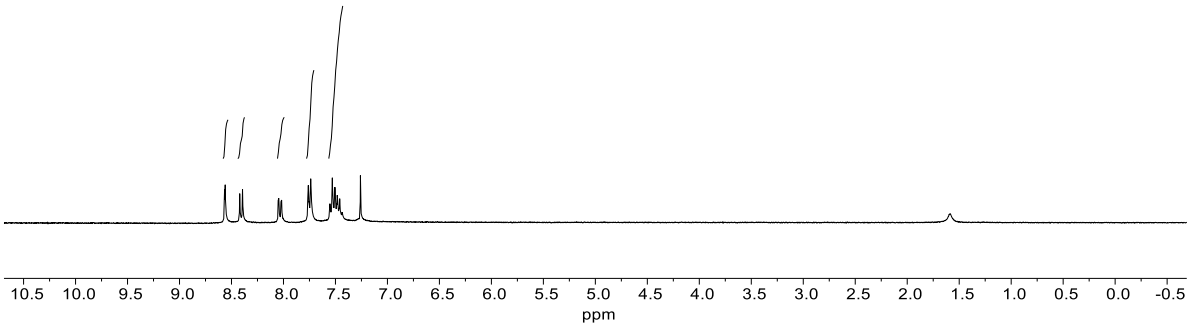



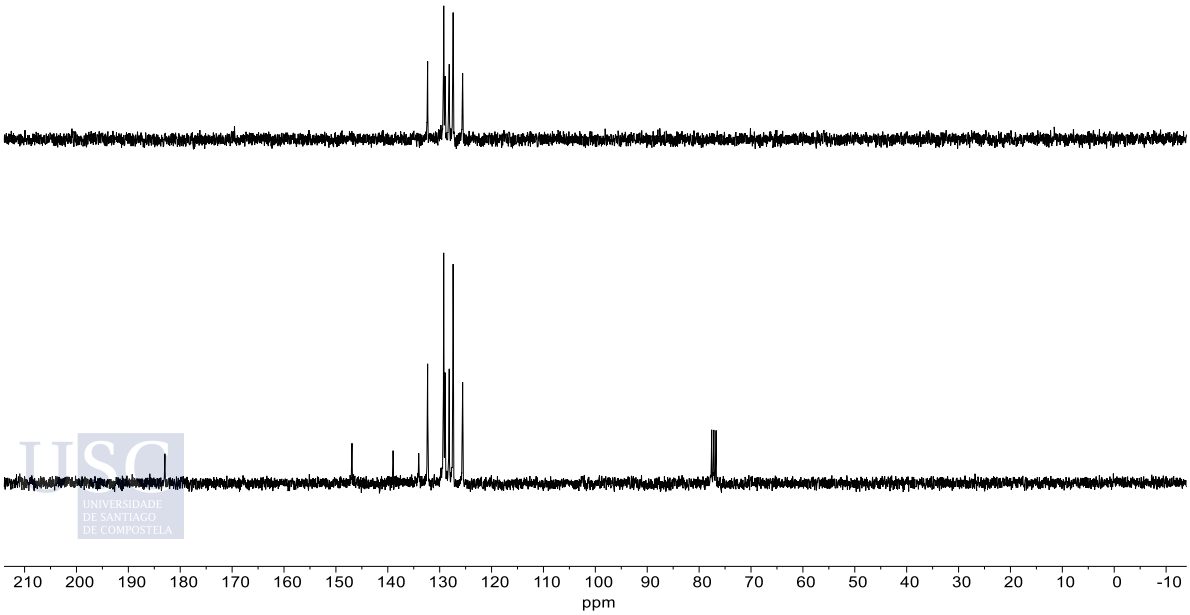

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.48. 2,6-Difenilantracen-9,10-diona (336)



**336**



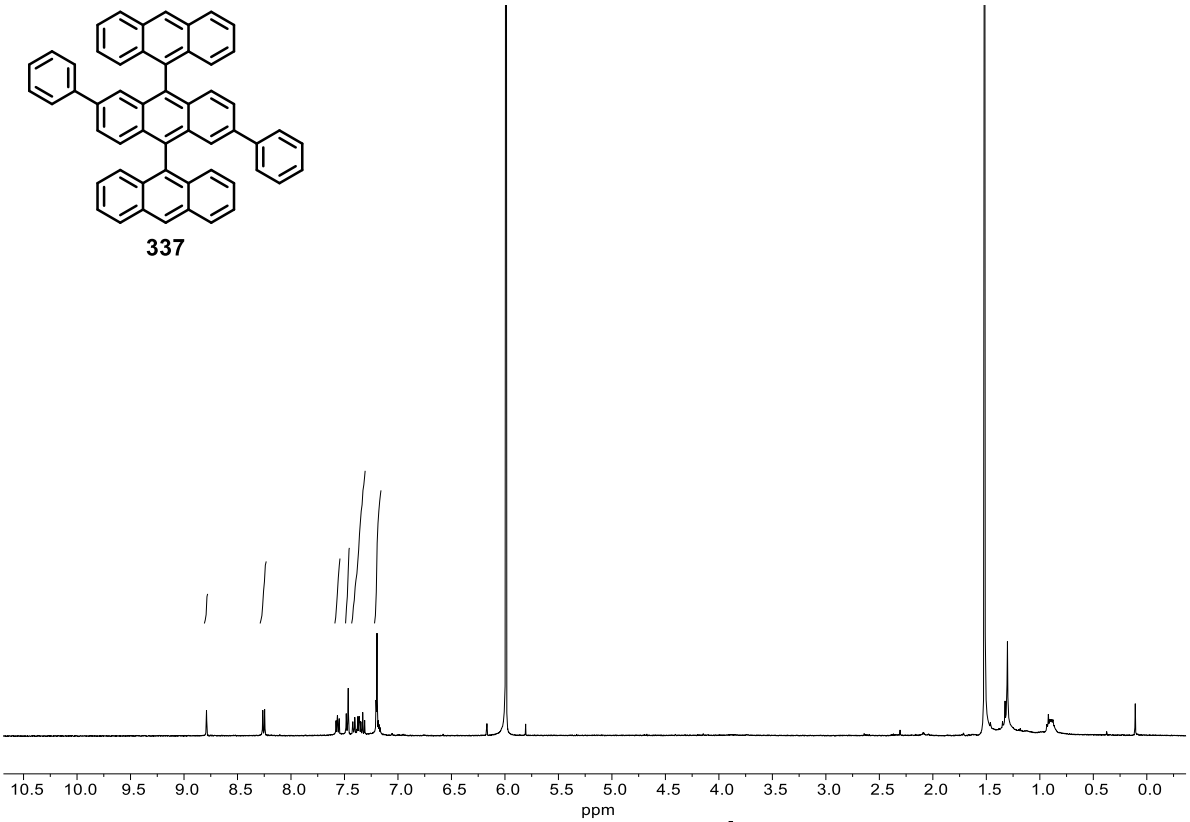



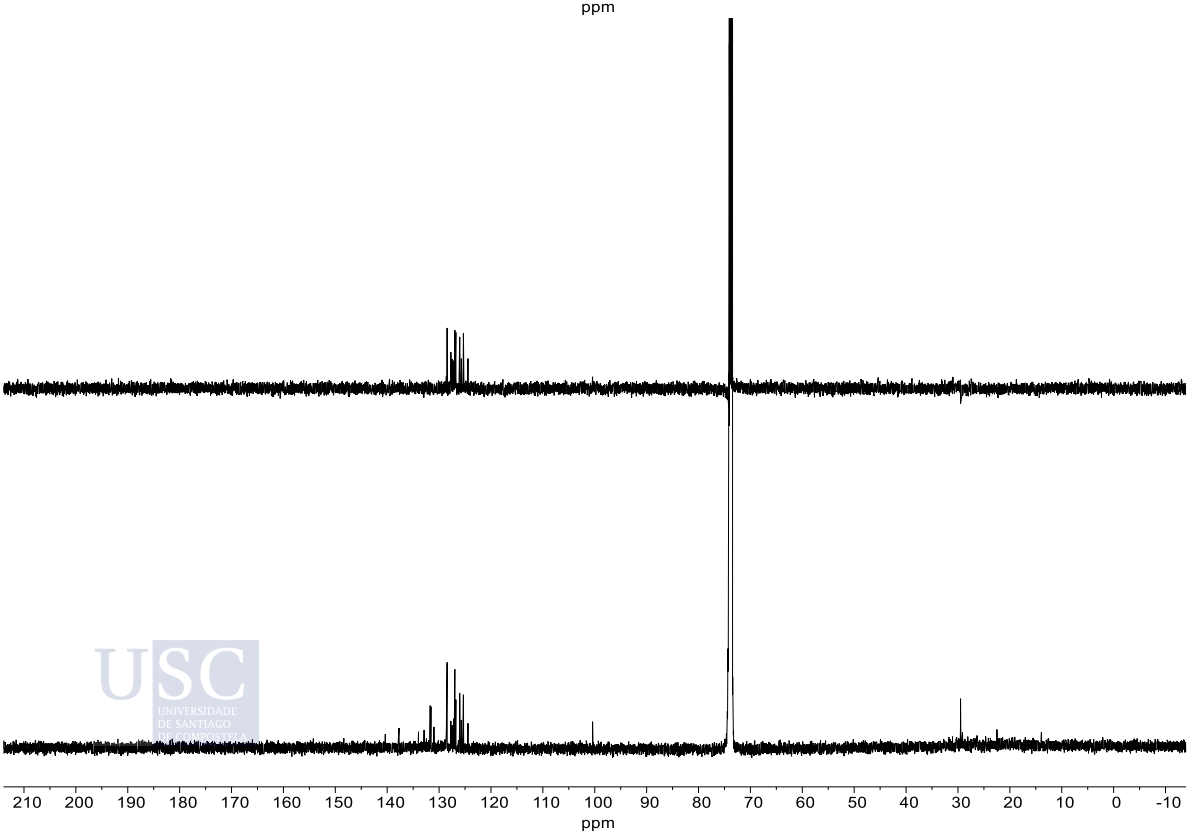

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.49. 2,6-Difenil-9,9':10',9''-terantraceno (337)



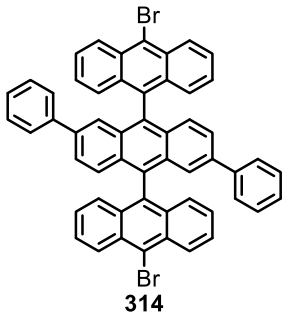
337



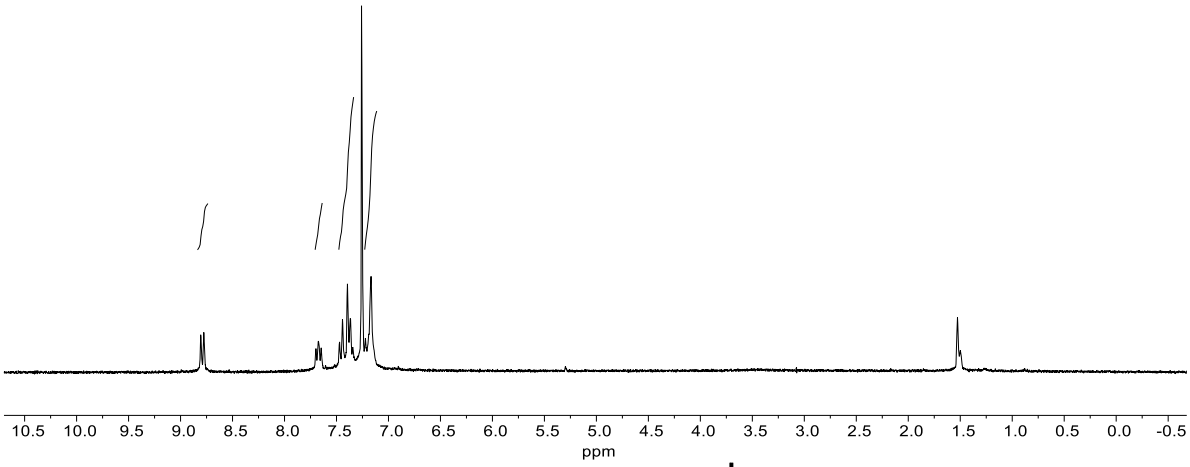



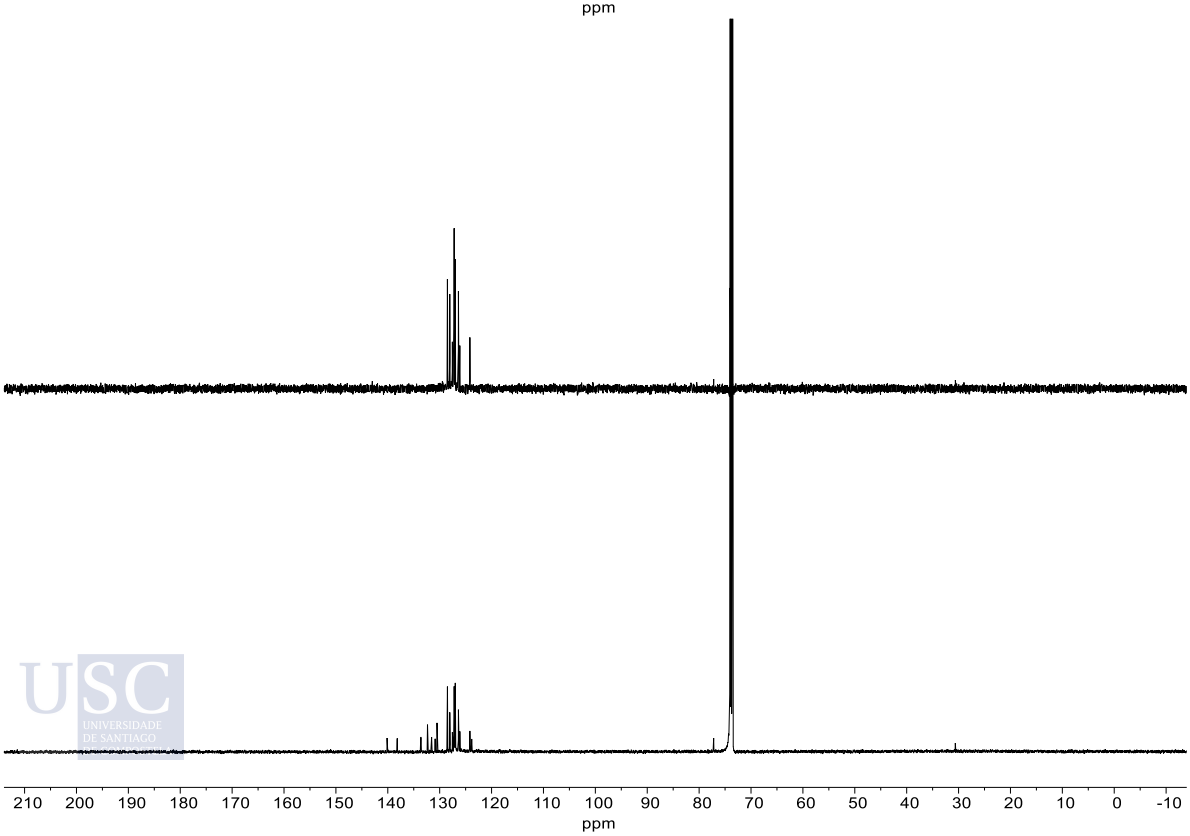

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

## 1.50. 10,10’’-Dibromo-2’,6’-difenil-9,9’:10’,9’’-terantraceno (314)



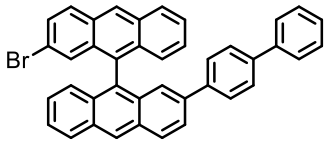

**314**



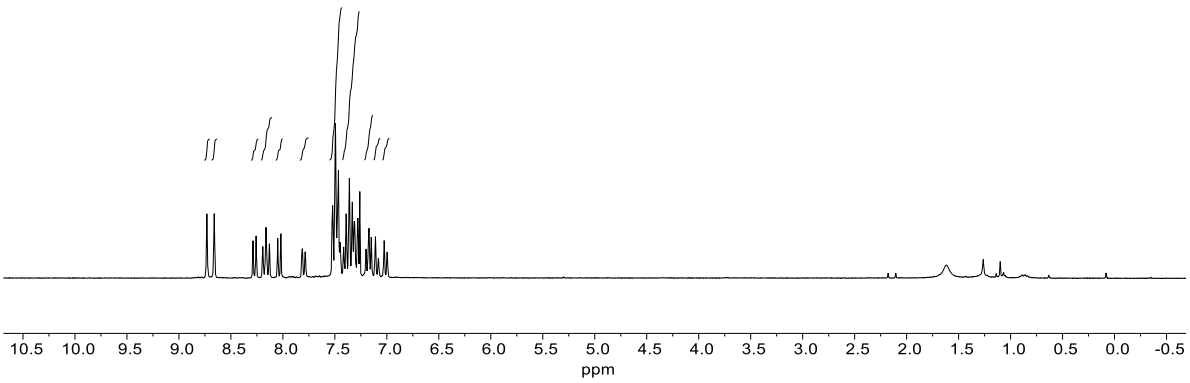



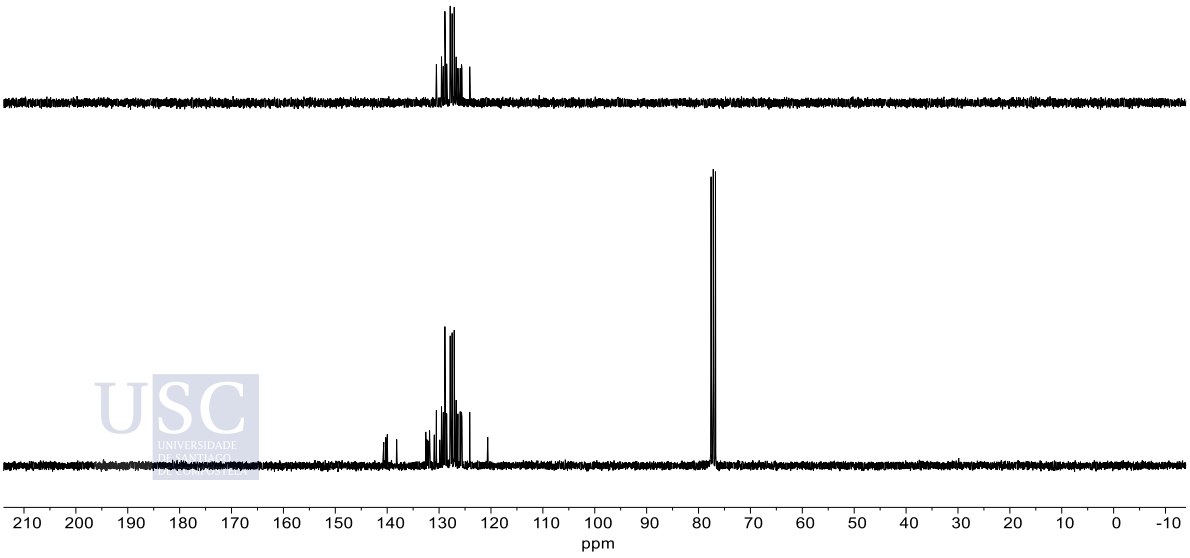

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO

## 1.51. 2-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-2'-bromo-9,9'-biantraceno (338)



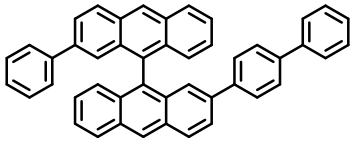

**338**



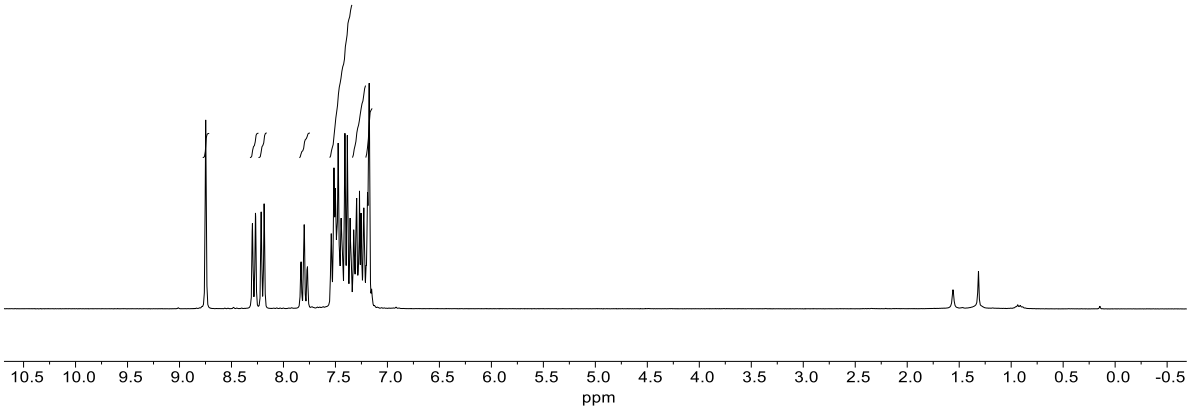



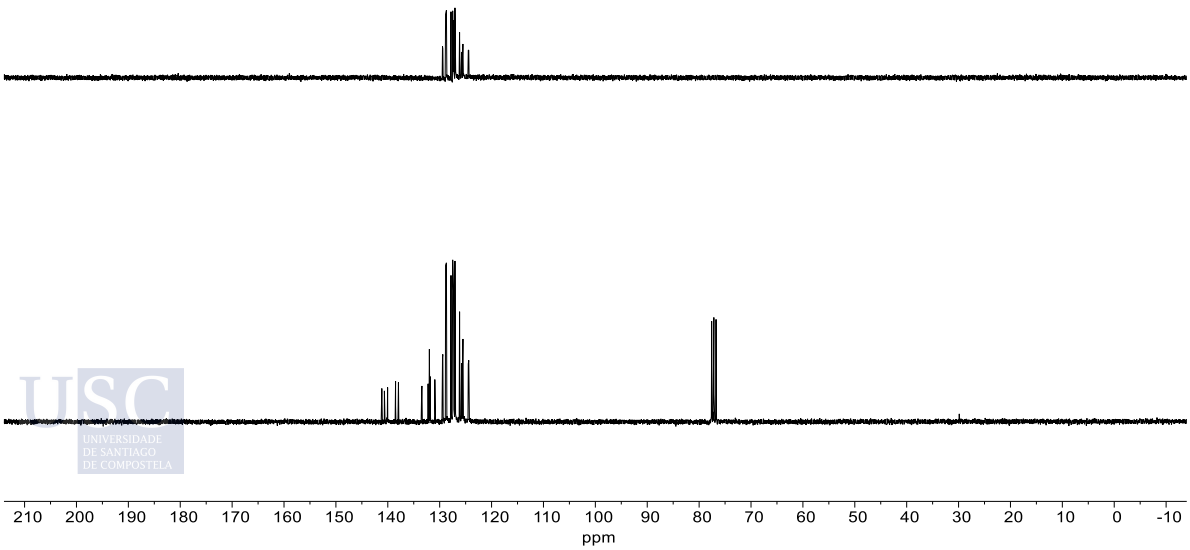

USC UNIVERSIDADE

## 1.52. 2-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-2'-fenil-9,9'-biantraceno (339)



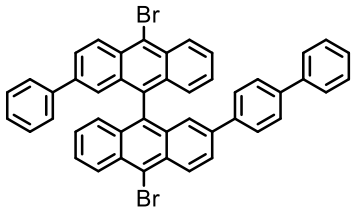
339



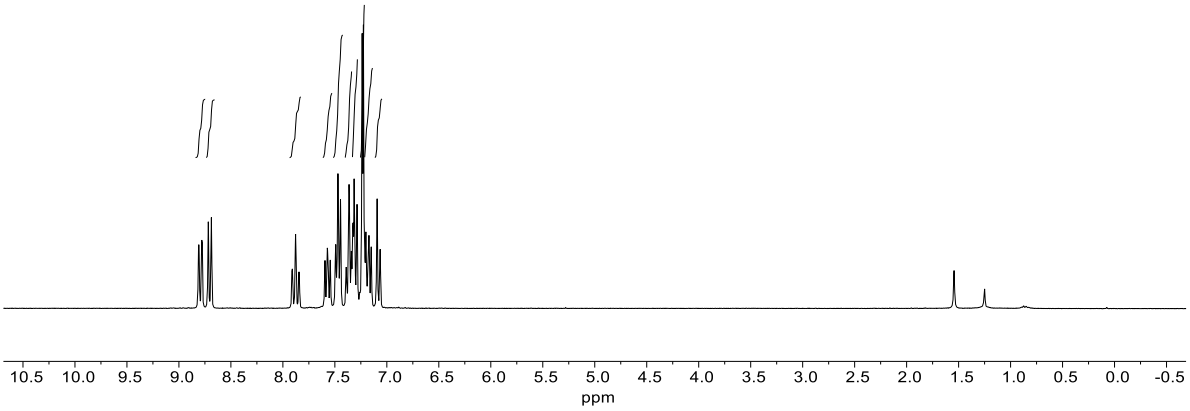



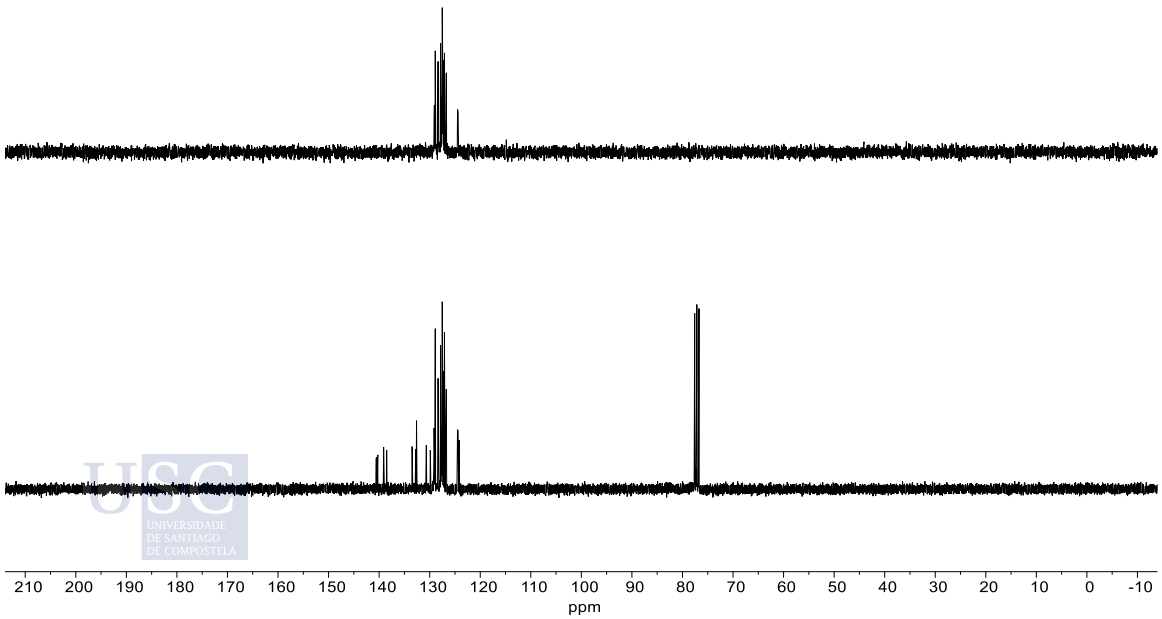

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.53. 2-([1,1'-Bifenil]-4-yl)-10,10’-dibromo-2'-fenil-9,9'-biantraceno (315)



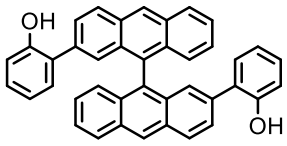

**315**



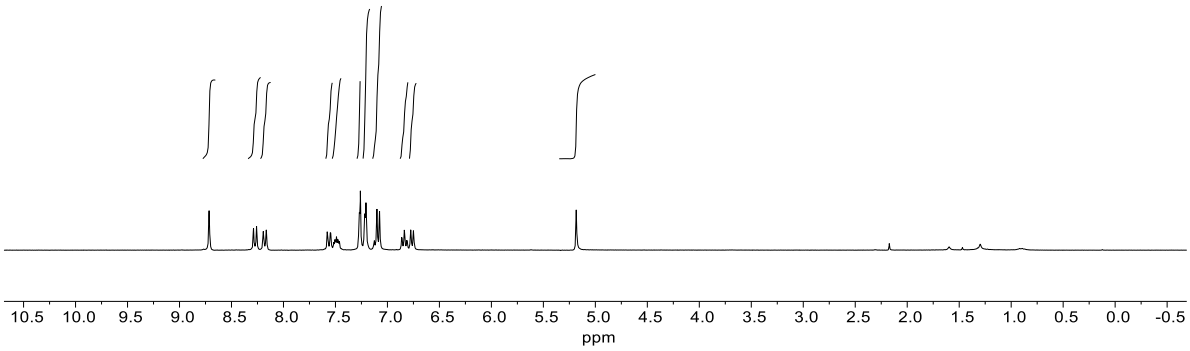



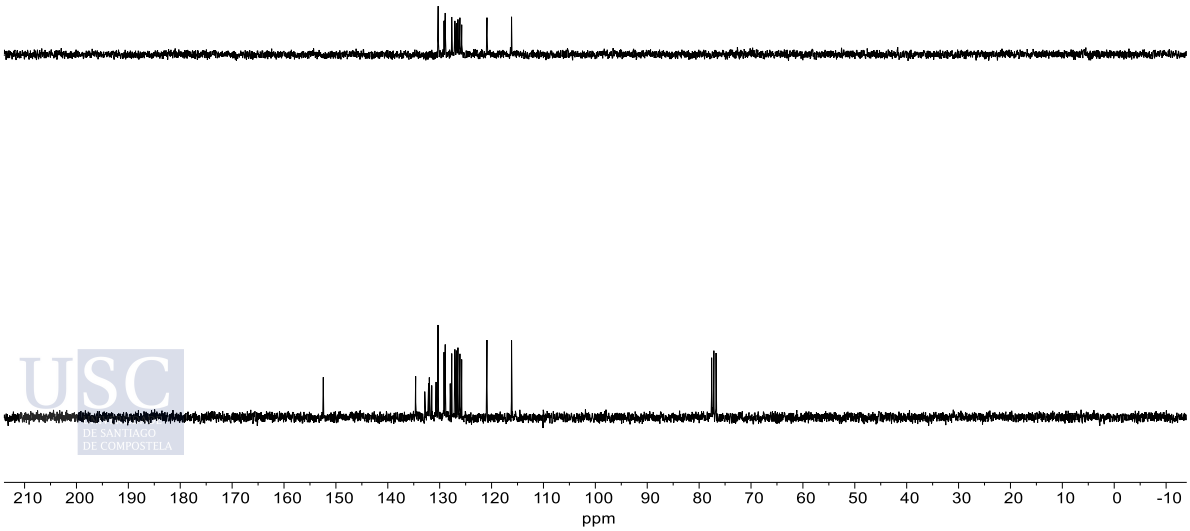

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.54. 2,2'-([9,9'-Biantraceno]-2,2'diil)difenol (342)



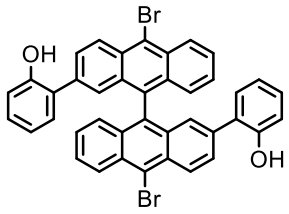

**342**



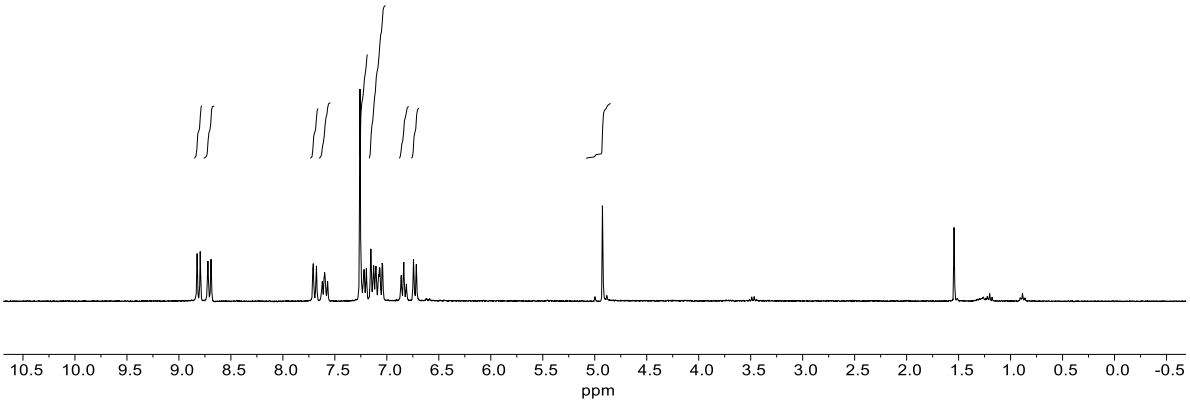



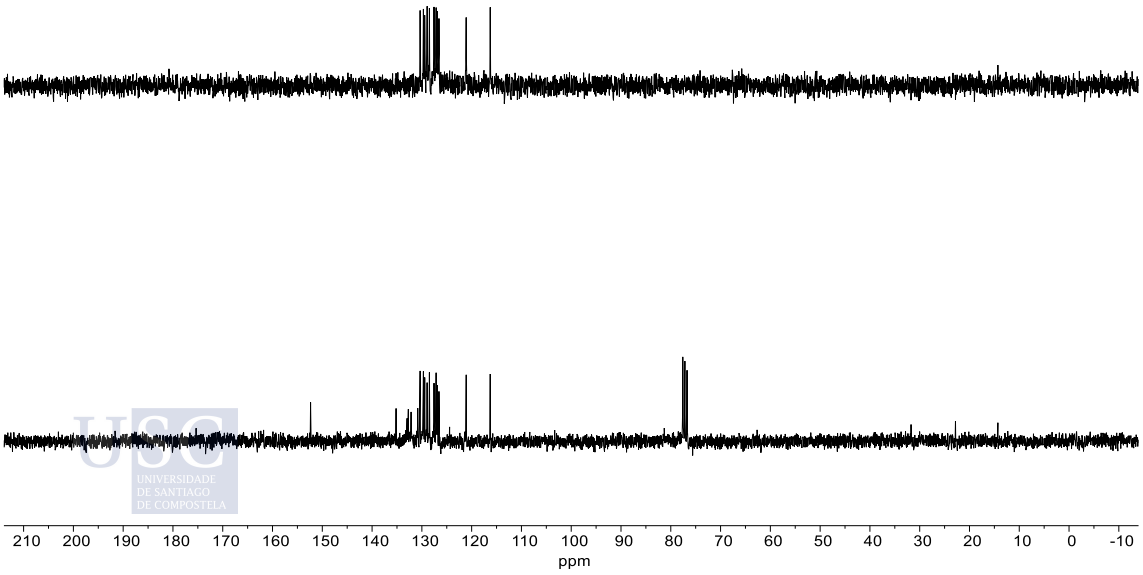

USC
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 1.55. 2,2'-(10,10'-Dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'diil)difenol (318)



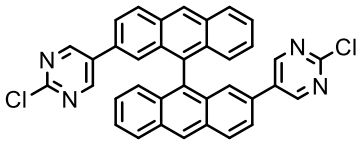

**318**



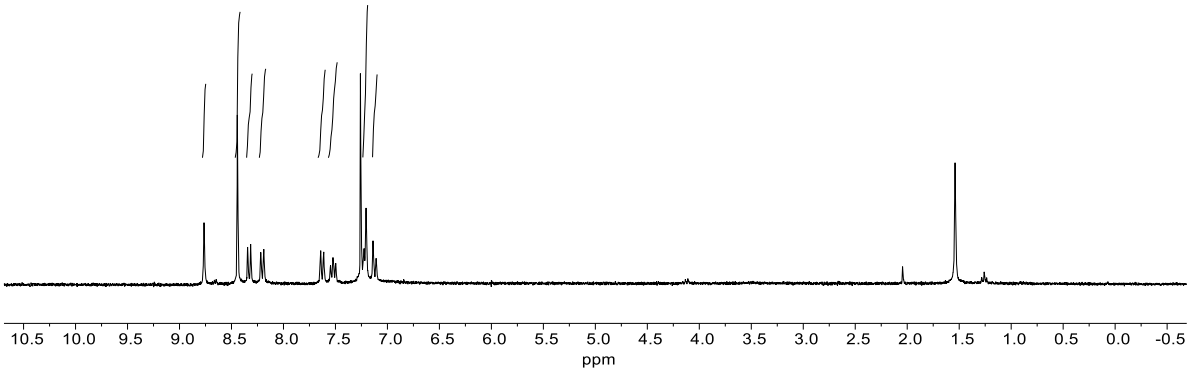



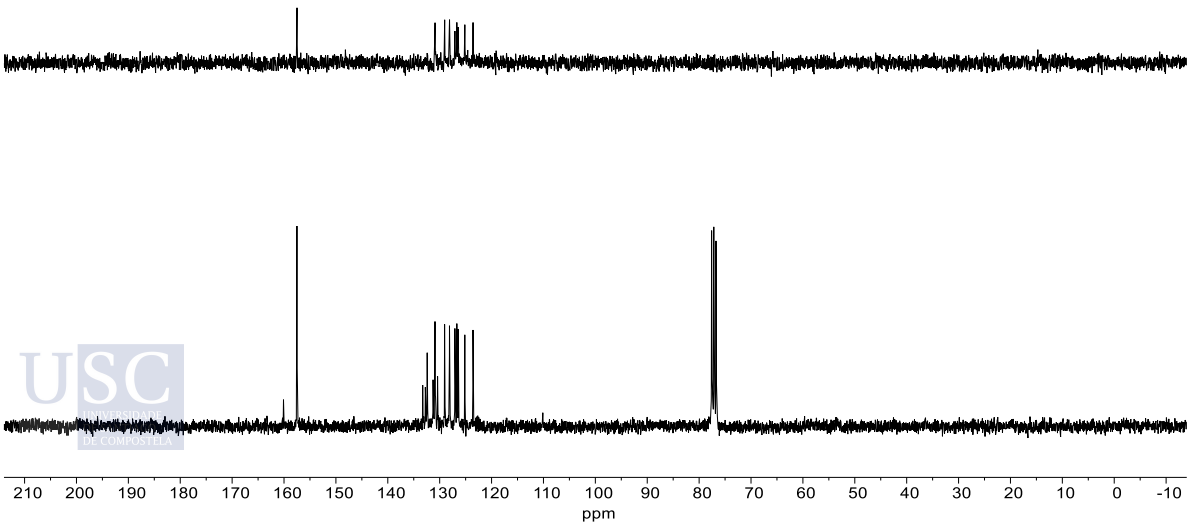

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 1.56. 2,2'-Bis(2-cloropirimidin-5-il)-9,9-biantraceno (352)



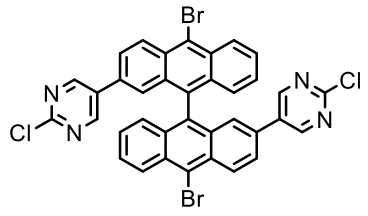

**352**



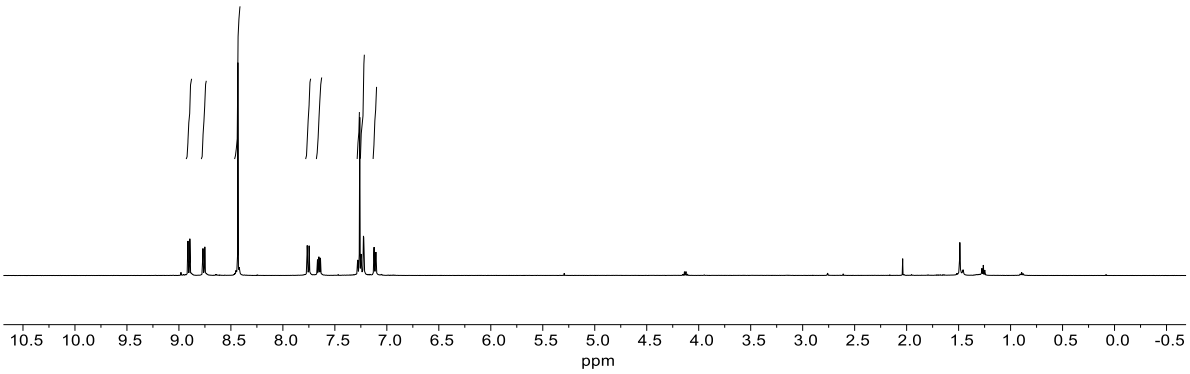



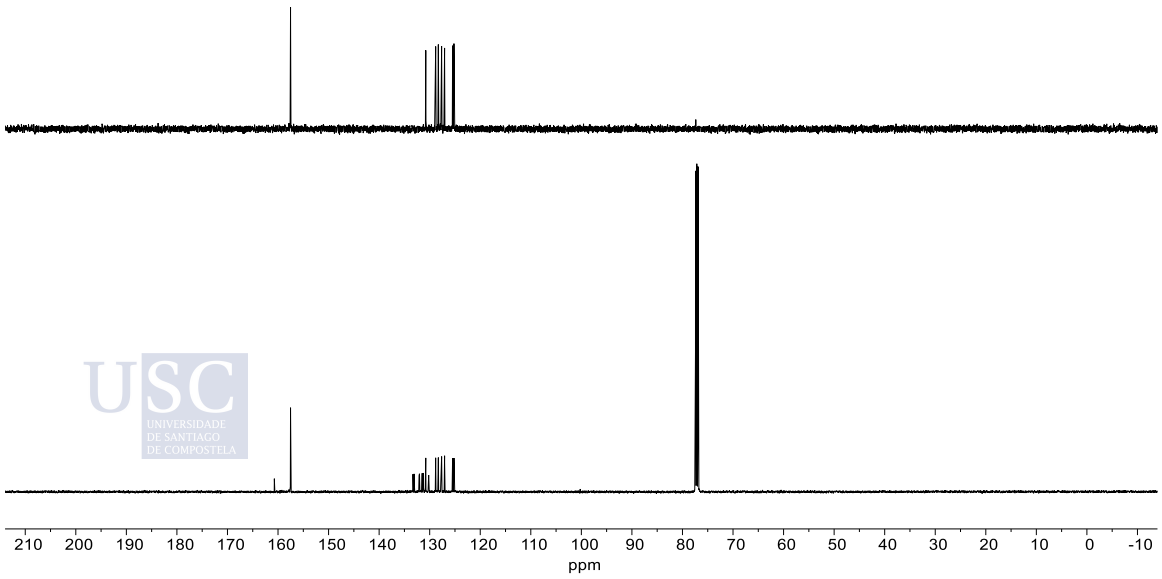

USC
DE COMPOSTELA

## 1.57. 5,5'-(10,10'-Dibromo-[9,9'-biantraceno]-2,2'-diil)bis(2-cloropirimidina) (320)




**320**




USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 2. Espectrometría de masas

## 2.1. Benzo[*c*]trinafto[1,2-*f*:2',1'',2''-*m*]tetrafeno (225)

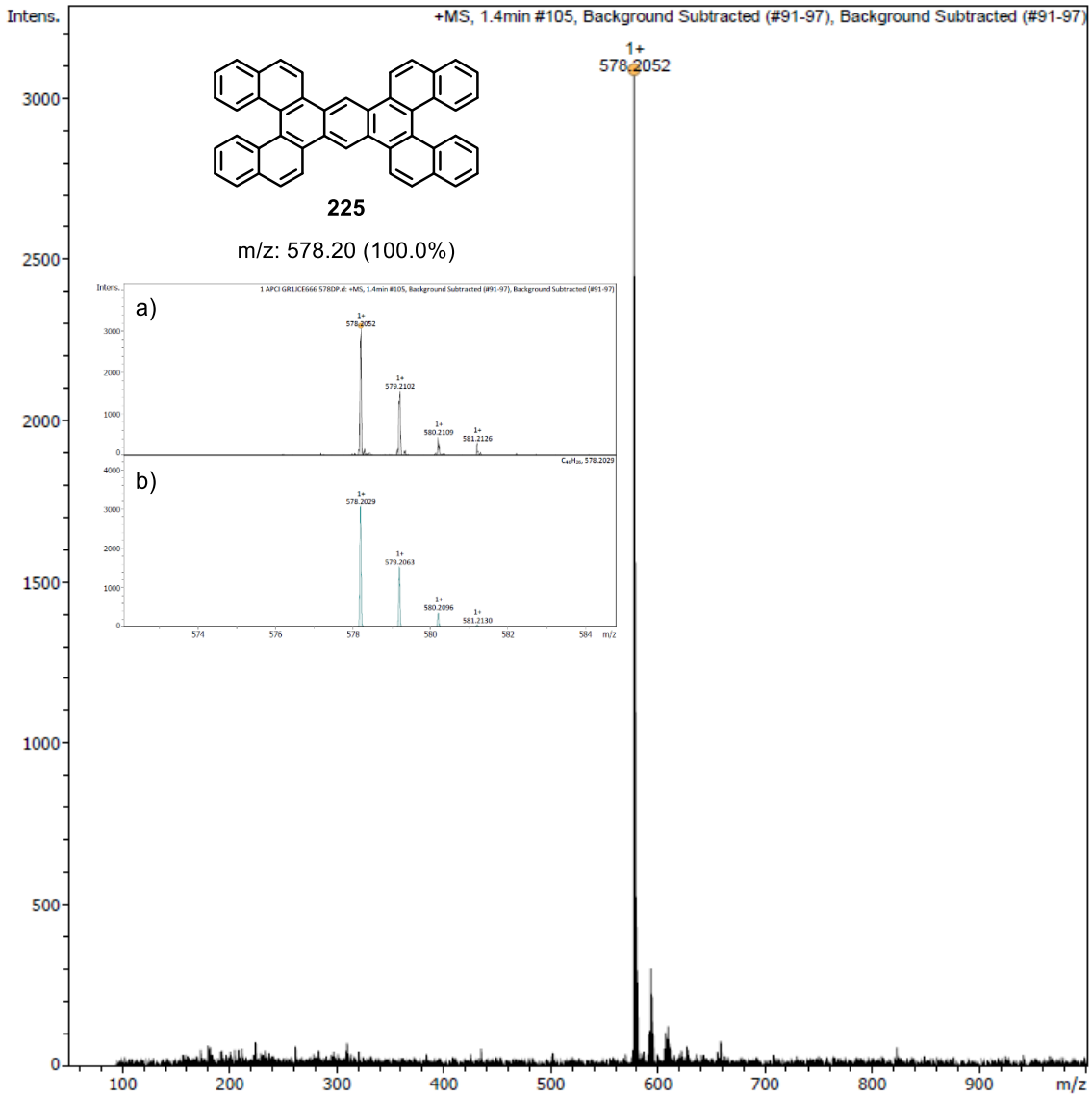
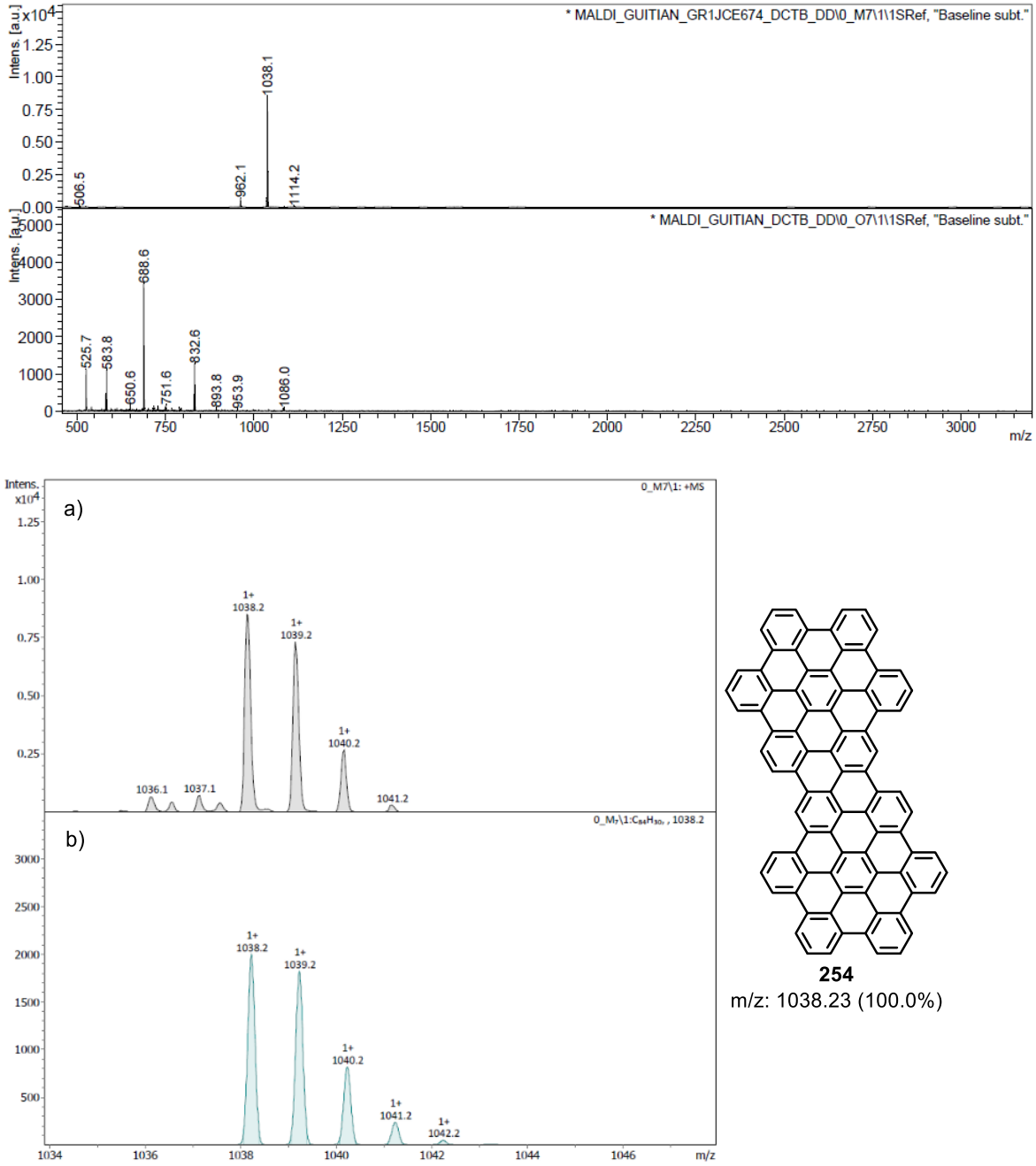



***Figura A1.*** Espectro de APCI del compuesto **255**. a) Experimental. b) Simulación.

## 2.2. Nanografeno 254









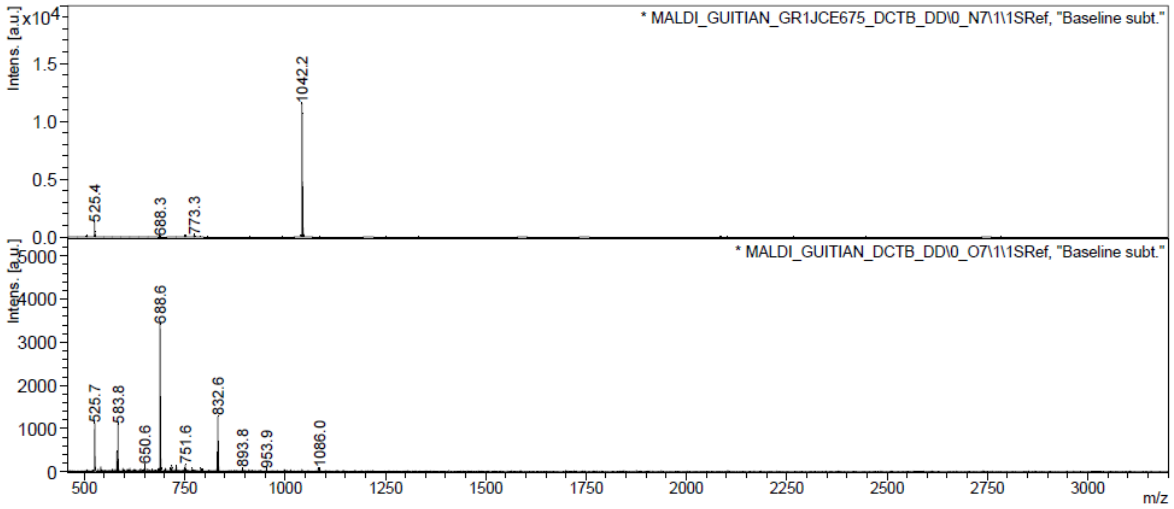
**254**

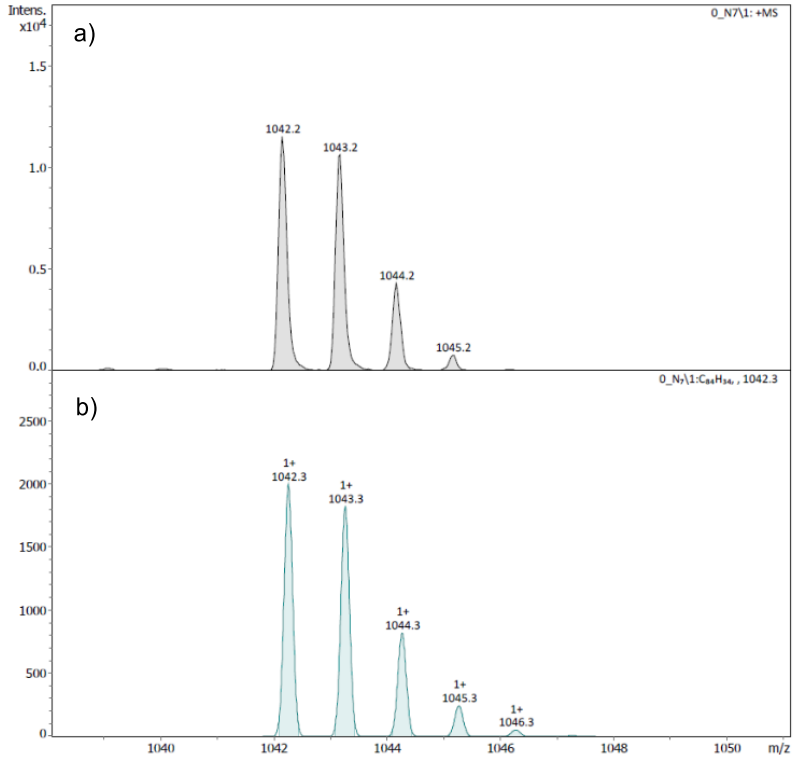
m/z: 1038.23 (100.0%)

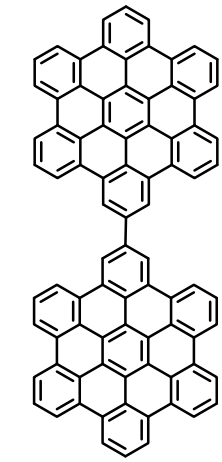
***Figura A2.*** Espectro de MALDI del compuesto **254**. a) Experimental. b) Simulación.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 2.3. Nanografeno 255



**255**
m/z: 1042.27 (100.0%)

***Figura A3.*** Espectro de MALDI del compuesto **255**. a) Experimental. b) Simulación.

## 2.4. Mezcla de polímeros 175

Para la separación de la mezcla de polímeros, se usó la técnica GPC con columnas de exclusión por tamaño empleando $CHCl_3$ como fase móvil. Se preparó una disolución de la mezcla de polímeros (6 mg/mL) y esta se filtró a través de un tamiz de 0.45 µm. La parte soluble se inyectó en el equipo y se separaron los polímeros más pequeños, desde 2 hasta 6 unidades.

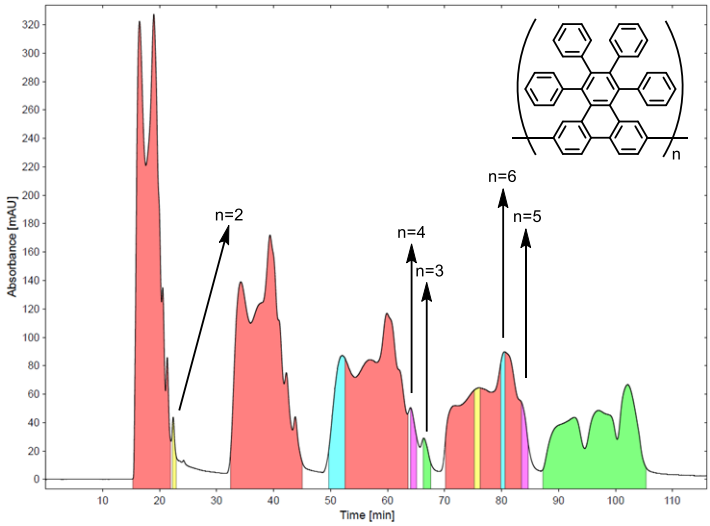
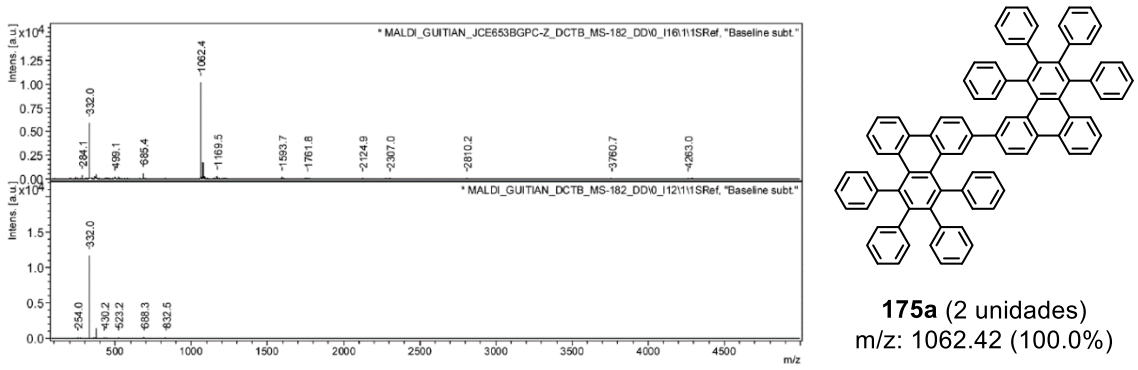



***Figura A4.*** Espectro de GPC de la mezcla de polímeros.

### *2.4.1. Polímero **175a** (2 unidades)*




**175a** (2 unidades)
m/z: 1062.42 (100.0%)

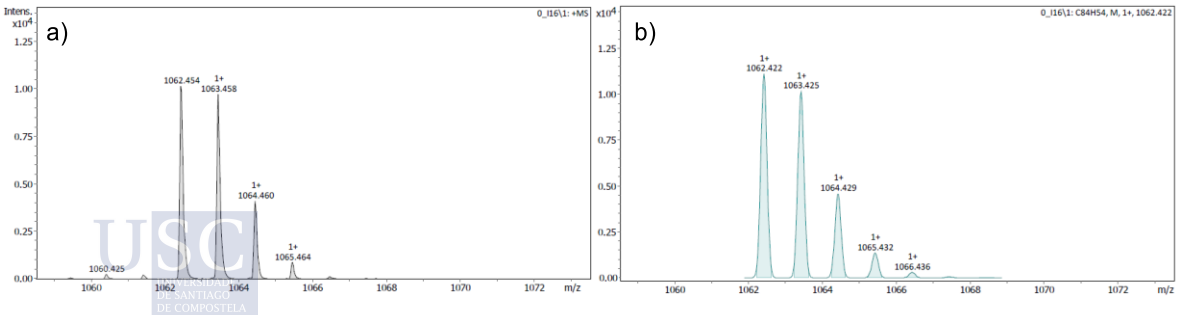



***Figura A5.*** Espectro de MALDI del polímero **175a**. a) Experimental. b) Simulación.

### 2.4.2. Polímero ***175b*** *(3 unidades)*

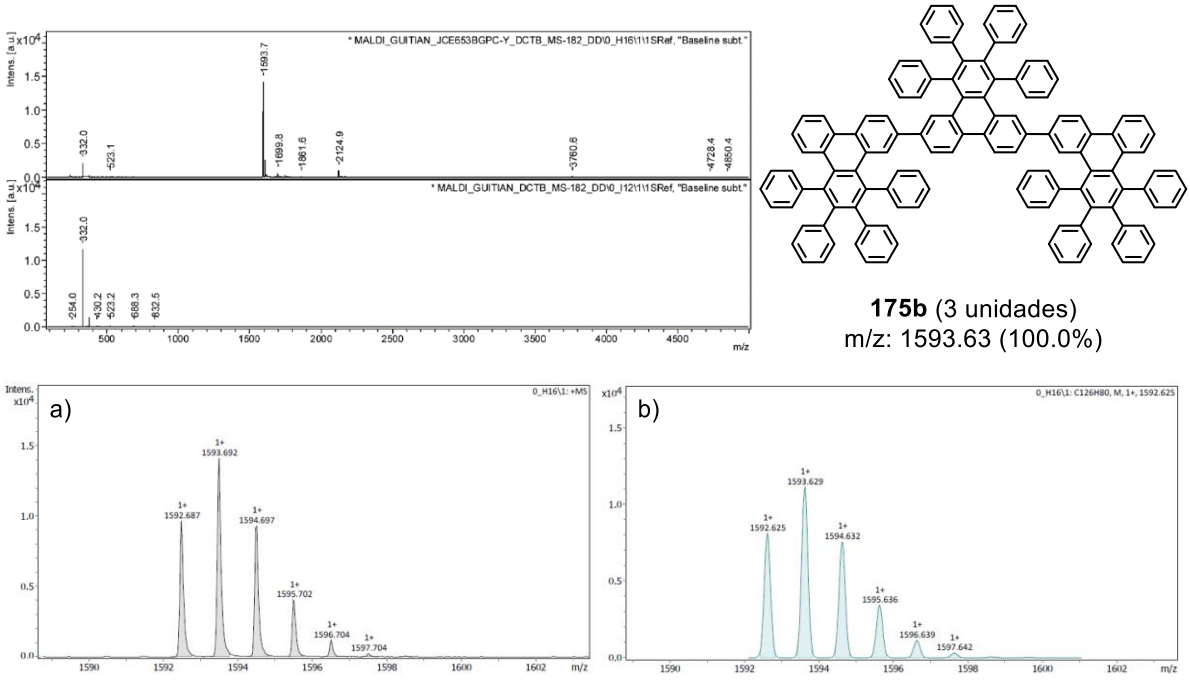



***Figura A6.*** Espectro de MALDI del polímero **175b**. a) Experimental. b) Simulación.

### 2.4.3. Polímero ***175c*** *(4 unidades)*

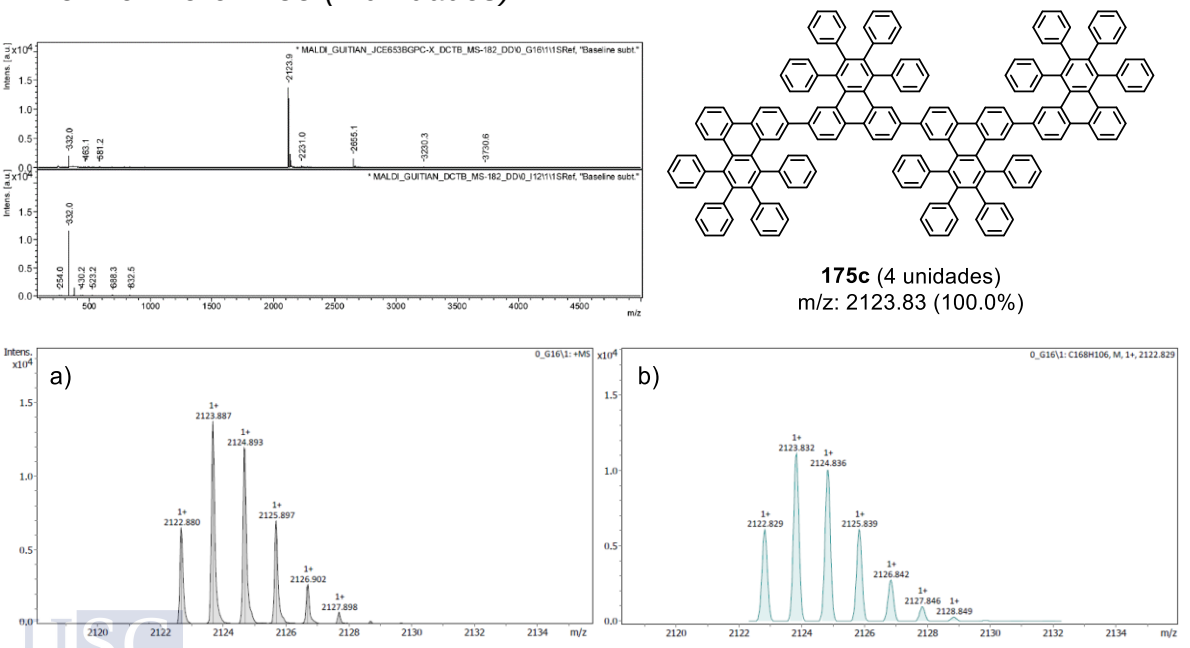
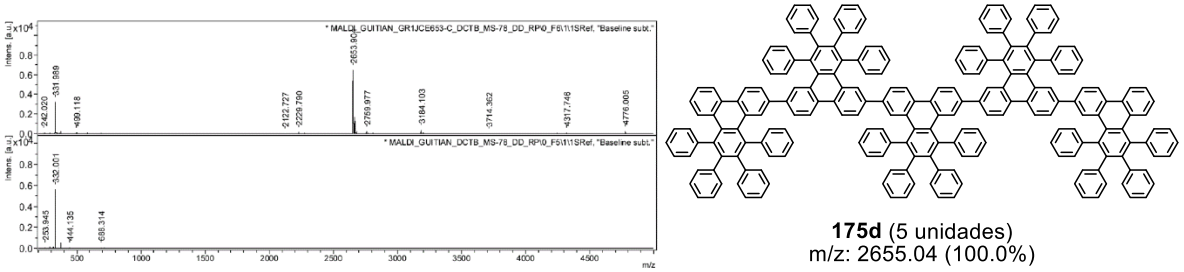



***Figura A7.*** Espectro de MALDI del polímero **175c**. a) Experimental. b) Simulación.

### 2.4.4. Polímero ***175d*** *(5 unidades)*



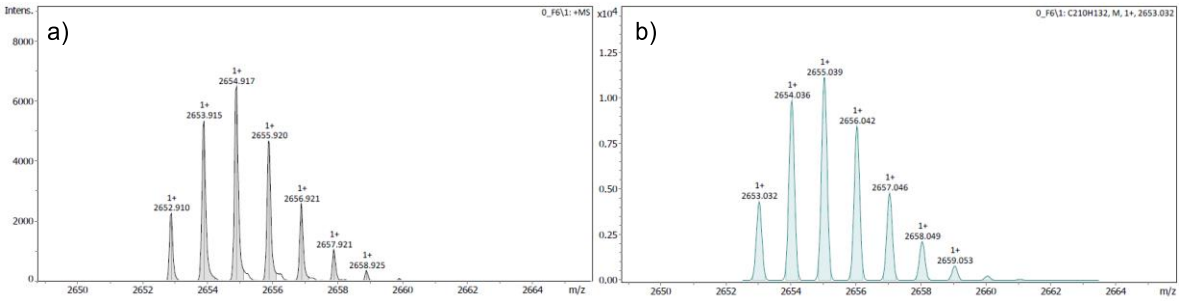
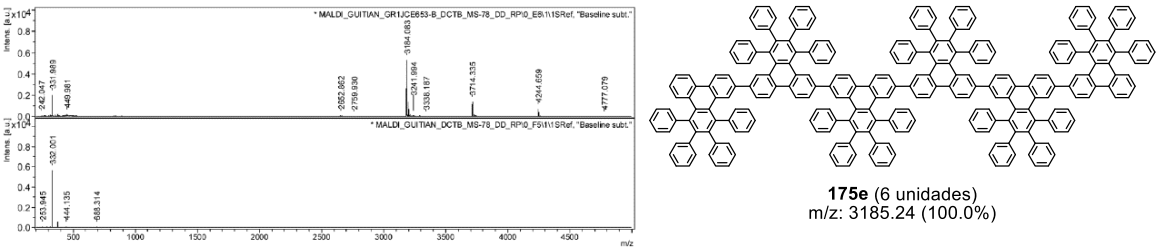




***Figura A8.*** Espectro de MALDI del polímero **175d**. a) Experimental. b) Simulación.

### 2.4.5. Polímero ***175e*** *(6 unidades)*



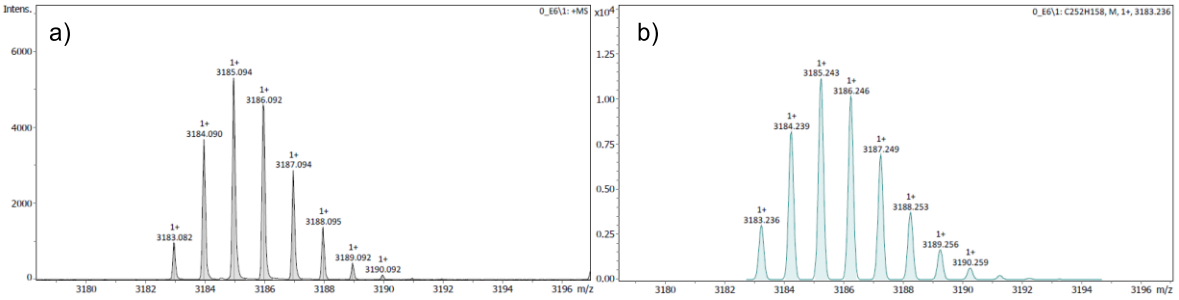
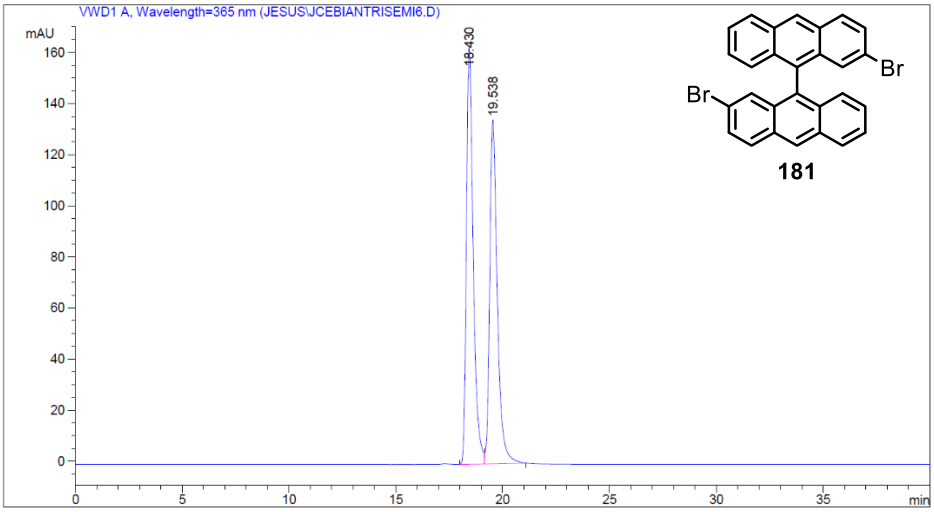




***Figura A9.*** Espectro de MALDI del polímero **176e**. a) Experimental. b) Simulación.

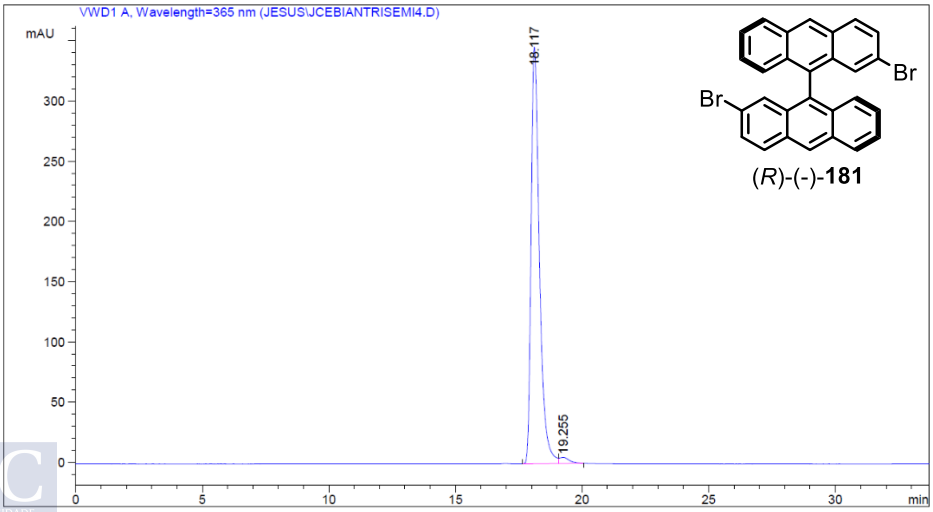
## 3. Separación de los enantiómeros de los biantracenos 181 y 275

Para la separación de los enantiómeros del biantraceno **181** se utilizó un HPLC con una columna semipreparativa quiral (CHIRALPAK IA). Las condiciones óptimas para la separación se obtuvieron empleando un gradiente isocrático de hexano/isopropanol (99:1) con un flujo de 1.8 mL/min. Se realizaron inyecciones de 100 µL de una disolución del compuesto racémico **181** en $CH_2Cl_2$ (1.95 mM).




| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU ] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18.430 | BV | 0.3366 | 3627.93066 | 163.15115 | 52.0521 |
| 2 | 19.538 | VB | 0.3754 | 3341.88037 | 134.66521 | 47.9479 |

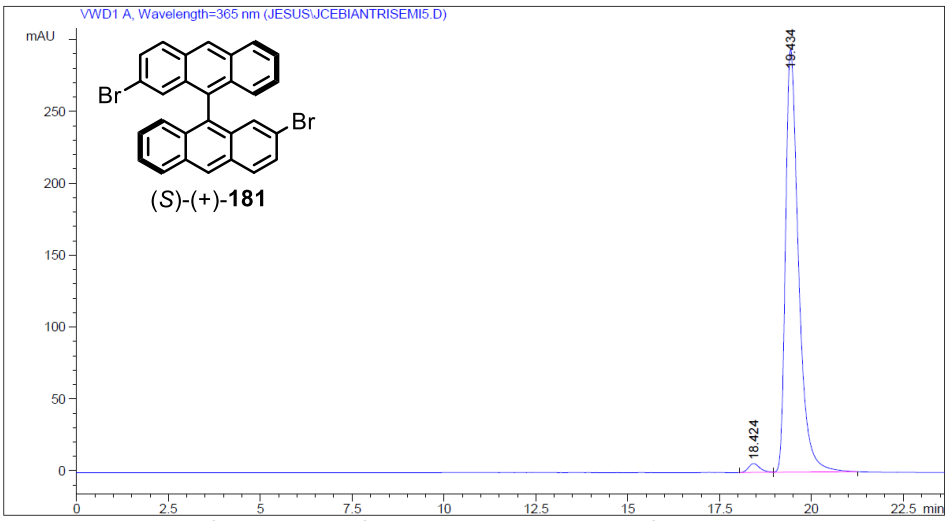
***Figura A10.*** Cromatograma de la mezcla racémica del biantraceno **181**.




| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU ] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18.117 | BV | 0.3467 | 7903.48486 | 345.77829 | 98.2654 |
| 2 | 19.255 | VB | 0.3978 | 139.51141 | 5.09947 | 1.7346 |

***Figura A11.*** Cromatograma del enantiómero *(R)*-(-)-**181**.

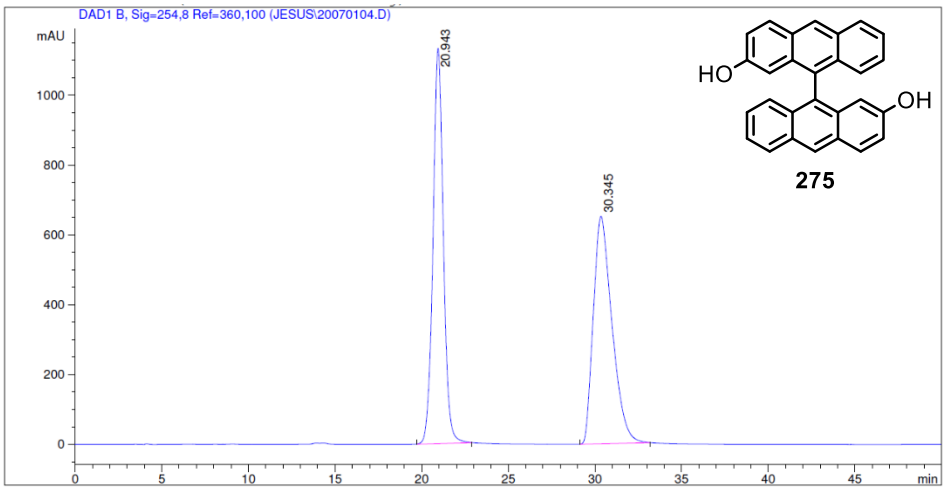
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18.424 | BV | 0.3235 | 134.40610 | 6.25593 | 1.8225 |
| 2 | 19.434 | VB | 0.3731 | 7240.31982 | 294.09241 | 98.1775 |

***Figura A12.*** Cromatograma del enantiómero *(S)*-(+)-**181**.

Para encontrar las condiciones óptimas para la separación de los enantiómeros del biantraceno **275** se utilizó un HPLC con una columna analítica quiral (CHIRALPAK IA). Se obtuvieron los mejores resultados empleando un gradiente isocrático de hexano/isopropanol (90:10) con un flujo de 1.0 mL/min mediante inyecciones de 2 µL de una disolución del compuesto racémico **275** en $Et_2O$ (2.6 mM).



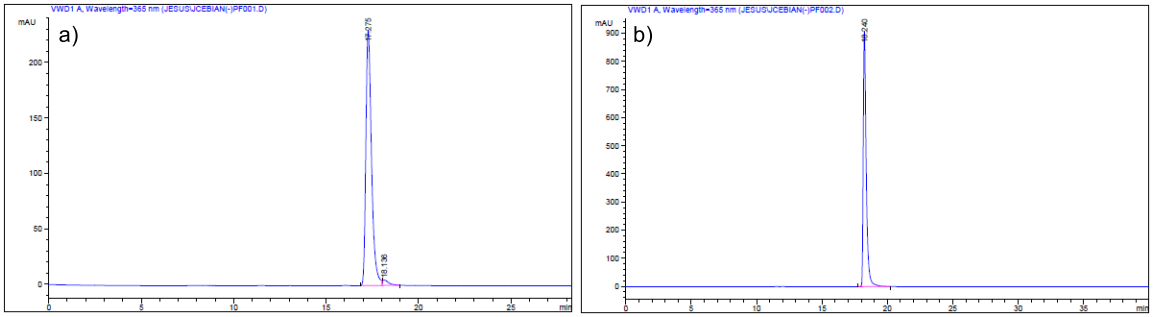

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area [mAU*s] | Height [mAU] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 20.943 | BB | 0.6267 | 4.70417e4 | 1132.21680 | 49.1002 |
| 2 | 30.345 | BB | 1.0791 | 4.87658e4 | 651.62305 | 50.8998 |

***Figura A13.*** Cromatograma de la mezcla racémica del biantraceno **275**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 4. Estabilidad configuracional del biantraceno 181

Para los estudios de la estabilidad configuracional del biantraceno **181**, se realizaron dos experimentos. El primero mediante el calentamiento del enantiómero *(R)*-(-)-**181** a 240 ºC en estado sólido, sin observar cambios en el exceso enantiomérico.

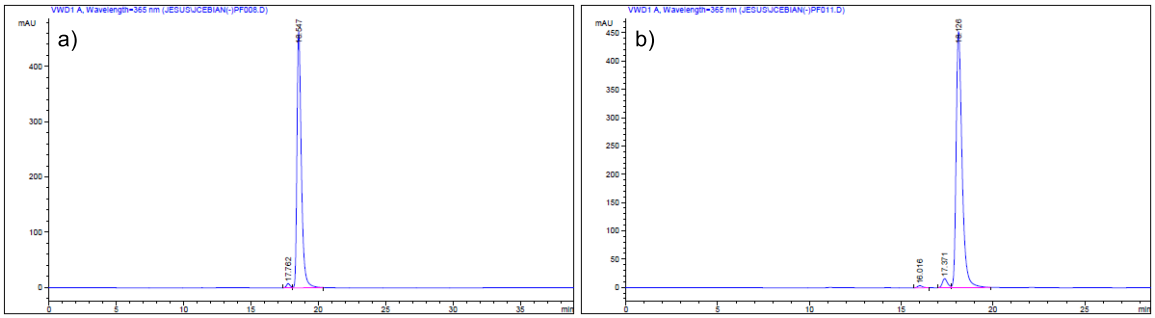



| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17.275 | BV | 0.3225 | 4870.63184 | 230.27663 | 97.6620 |
| 2 | 18.136 | VB | 0.3470 | 116.60001 | 4.78407 | 2.3380 |

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 18.240 | BB | 0.2407 | 1.45481e4 | 908.61908 | 100.0000 |

***Figura A14.*** Cromatogramas del enantiómero *(R)*-(-)-**181**: a) antes y b) después de calentamiento a 240 ºC en estado sólido tras 5 min.

El segundo estudio se realizó mediante calentamiento del enantiómero *(R)*-(-)-**181** a 220 ºC en $Ph_2O$, observando una ligera racemización tras 18 h (de 97 % ee hasta 93 % ee).




| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 17.762 | BV | 0.2999 | 150.77742 | 7.74554 | 1.4248 |
| 2 | 18.547 | VB | 0.3410 | 1.04315e4 | 463.91031 | 98.5752 |

| Peak # | RetTime [min] | Type | Width [min] | Area mAU *s | Height [mAU] | Area % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 16.016 | BB | 0.2738 | 67.57747 | 3.81209 | 0.6444 |
| 2 | 17.371 | BV | 0.2988 | 314.55832 | 16.03369 | 2.9997 |
| 3 | 18.126 | VB | 0.3376 | 1.01041e4 | 452.72293 | 96.3558 |

***Figura A15.*** Cromatogramas del enantiómero *(R)*-(-)-**181**: a) antes y b) después de calentamiento a 220 ºC en $Ph_2O$ durante 18 h.

## 5. Cambio conformacional del confórmero cinético $C_2$-191-IV al confórmero termodinámico $D_3$-191-II

Este estudio cinético se realizó mediante experimentos de $^1$H RMN (400 MHz) utilizando 1,1,2,2-tetracloroetano-$d_2$ como disolvente y calentando muestras del confórmero $C_2$-**191**-IV a diferentes temperaturas (70, 75, 80, 86 ºC). Para ajustar mejor la integración se utilizó mesitileno (5 µL) como patrón interno. Conociendo la concentración del patrón interno (0.012 mmol por señal de H) fue posible obtener el valor de las concentraciones del confórmero $C_2$ (8.75 ppm) y del confórmero $D_3$ (8.52 ppm). De esta manera, se determinaron las constantes de velocidad para cada temperatura a partir de la ecuación de velocidad de primer orden teniendo en cuenta las concentraciones del confórmero $C_2$.[174]

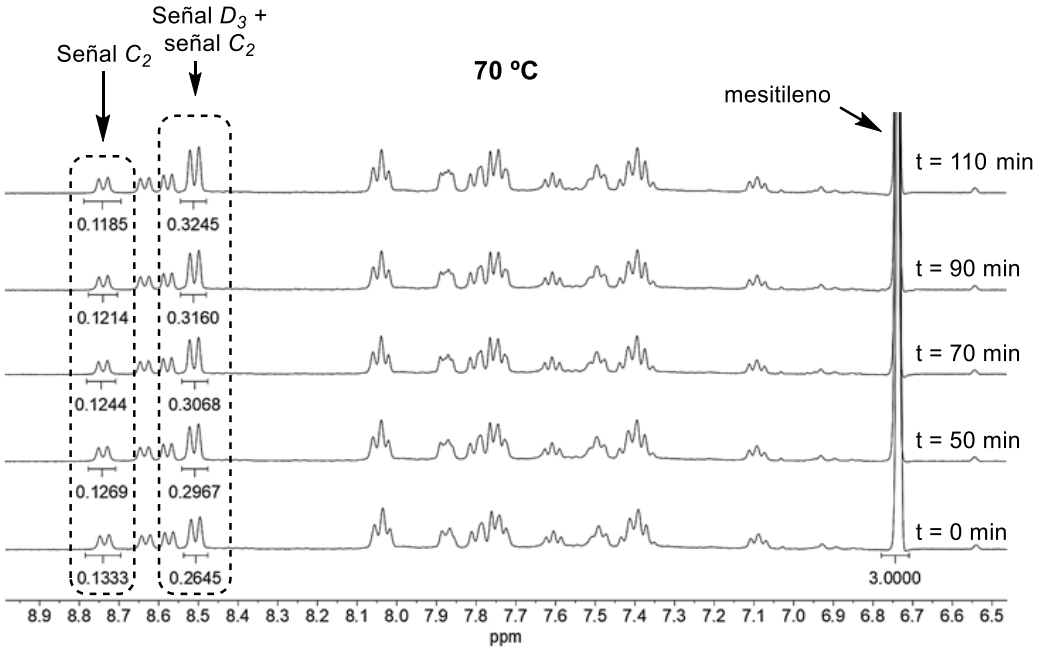



***Figura A16.*** Espectros obtenidos durante el estudio cinético del compuesto **191** tras calentamiento a 70 ºC.

***Tabla A1.*** Cálculos de la constante de velocidad de primer orden a 70 ºC.

| t (min) | Integral $C_2$ | Integral $C_2$ + $D_3$ | Integral $D_3$ | [$C_2$] | ln = ([$C_2$]$_0$/[$C_2$]) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.1333 | 0.2645 | 0.1312 | 0.0031992 | - |
| 50 | 0.1269 | 0.2967 | 0.1698 | 0.0030456 | 0.049202852 |
| 70 | 0.1244 | 0.3068 | 0.1824 | 0.0029856 | 0.069100047 |
| 90 | 0.1214 | 0.3160 | 0.1946 | 0.0029136 | 0.093511349 |
| 110 | 0.1185 | 0.3245 | 0.2060 | 0.0028440 | 0.117689267 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[174] ln $[C_2]_0/[C_2]_t = k \cdot t$

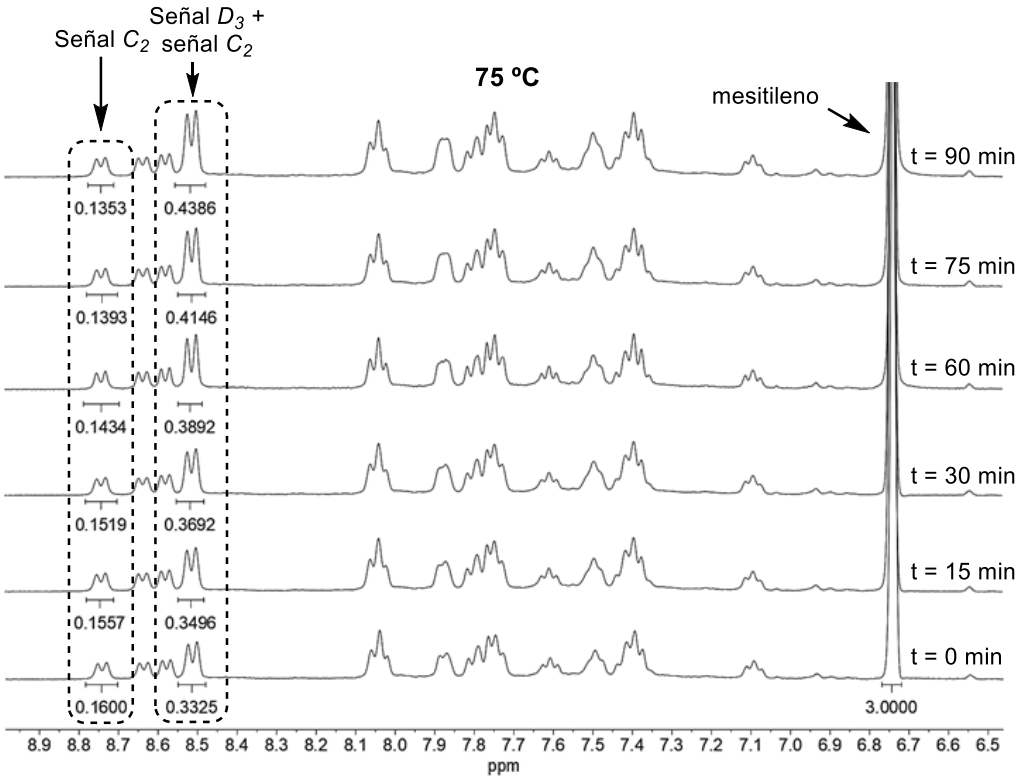



***Figura A17.*** Espectros obtenidos durante el estudio cinético del compuesto **191** tras calentamiento a 75 ºC.

***Tabla A2.*** Cálculos de la constante de velocidad de primer orden a 75 ºC.

| t (min) | Integral $C_2$ | Integral $C_2$ + $D_3$ | Integral $D_3$ | [$C_2$] | ln = ([$C_2$]$_0$/[$C_2$]) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.16 | 0.3325 | 0.1725 | 0.0038400 | - |
| 15 | 0.1557 | 0.3496 | 0.1939 | 0.0037368 | 0.027242736 |
| 30 | 0.1519 | 0.3692 | 0.2173 | 0.0036456 | 0.051951406 |
| 60 | 0.1434 | 0.3892 | 0.2458 | 0.0034416 | 0.109535887 |
| 75 | 0.1393 | 0.4146 | 0.2753 | 0.0033432 | 0.138543934 |
| 90 | 0.1353 | 0.4386 | 0.3033 | 0.0032472 | 0.167679280 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

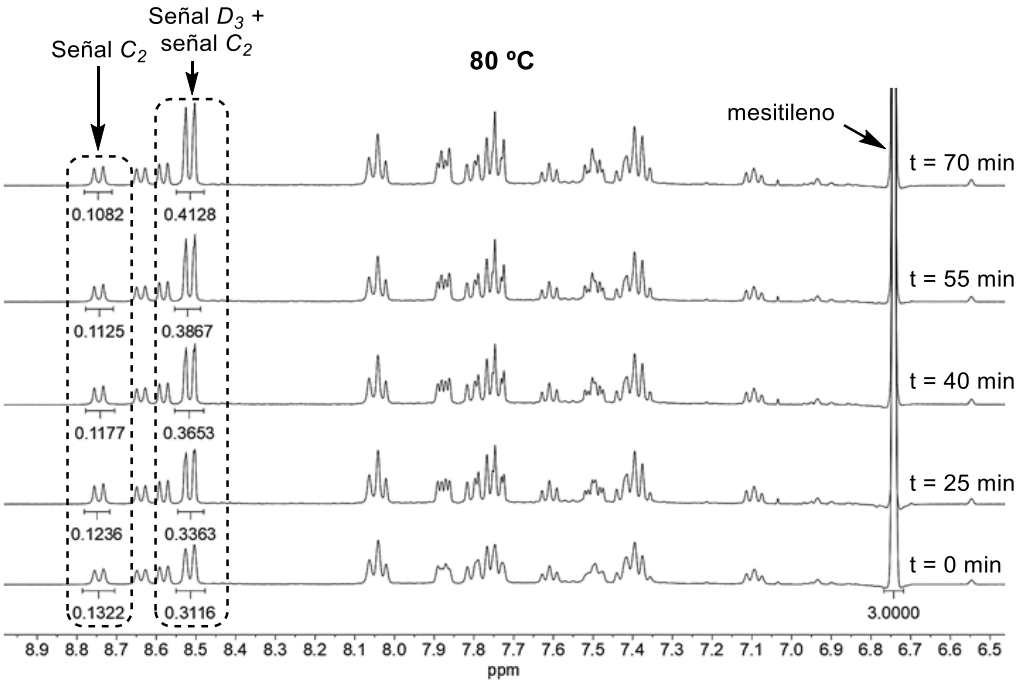



***Figura A18.*** Espectros obtenidos durante el estudio cinético del compuesto **191** tras calentamiento a 80 ºC.

***Tabla A3.*** Cálculos de la constante de velocidad de primer orden a 80 ºC.

| t (min) | Integral $C_2$ | Integral $C_2 + D_3$ | Integral $D_3$ | $[C_2]$ | ln = $([C_2]_0/[C_2])$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.1322 | 0.3116 | 0.1794 | 0.0031728 | - |
| 25 | 0.1236 | 0.3363 | 0.2127 | 0.0029664 | 0.067265382 |
| 40 | 0.1177 | 0.3653 | 0.2476 | 0.0028248 | 0.116176913 |
| 55 | 0.1125 | 0.3867 | 0.2742 | 0.0027000 | 0.161362706 |
| 70 | 0.1082 | 0.4128 | 0.3046 | 0.0025968 | 0.200334561 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

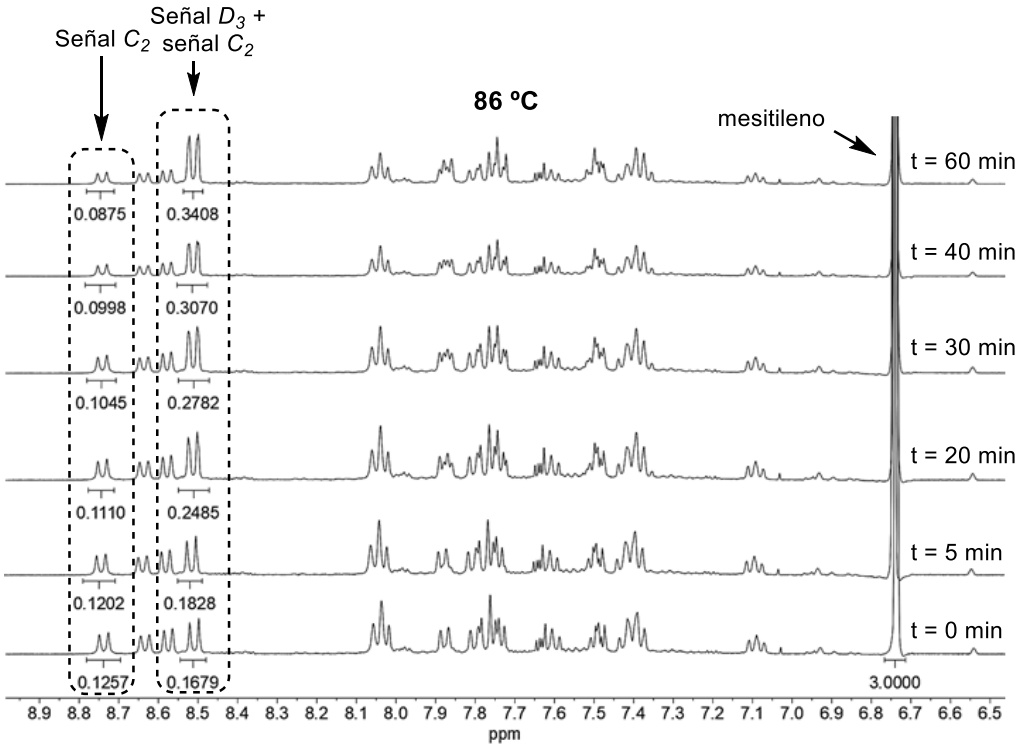



***Figura A19.*** Espectros obtenidos durante el estudio cinético del compuesto **191** tras calentamiento a 86 ºC.

***Tabla A4.*** Cálculos de la constante de velocidad de primer orden a 86 ºC.

| t (min) | Integral $C_2$ | Integral $C_2$ + $D_3$ | Integral $D_3$ | [$C_2$] | ln = ([$C_2$]$_0$/[$C_2$]) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0.1257 | 0.1679 | 0.0422 | 0.0030168 | - |
| 5 | 0.1202 | 0.1828 | 0.0626 | 0.0028848 | 0.044741093 |
| 20 | 0.1110 | 0.2485 | 0.1375 | 0.0026640 | 0.124367914 |
| 30 | 0.1045 | 0.2782 | 0.1737 | 0.0025080 | 0.184711044 |
| 40 | 0.0998 | 0.3070 | 0.2072 | 0.0023952 | 0.230729932 |
| 60 | 0.0875 | 0.3408 | 0.2533 | 0.0021000 | 0.362259322 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tras obtener el valor de la constante de velocidad para cada temperatura, se calculó el valor de la energía de activación del cambio conformacional del confórmero $C_2$ al confórmero $D_3$ mediante la representación de la ecuación de Arrhenius (utilizando la constante R = 1.987 cal/molK).[175]

***Tabla A5.*** Cálculos para obtener la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius.

| k ($min^{-1}$) | k ($s^{-1}$) | T (ºC) | T (K) | 1/T | ln k |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.0011 | $1.83 \cdot 10^{-5}$ | 70 | 343 | 0.002915452 | -10.9067897 |
| 0.0019 | $3.16 \cdot 10^{-5}$ | 75 | 348 | 0.002873563 | -10.3602460 |
| 0.003 | $5.00 \cdot 10^{-5}$ | 80 | 353 | 0.002832861 | -9.90348755 |
| 0.0057 | $9.50 \cdot 10^{-5}$ | 86 | 359 | 0.002785515 | -9.26163367 |

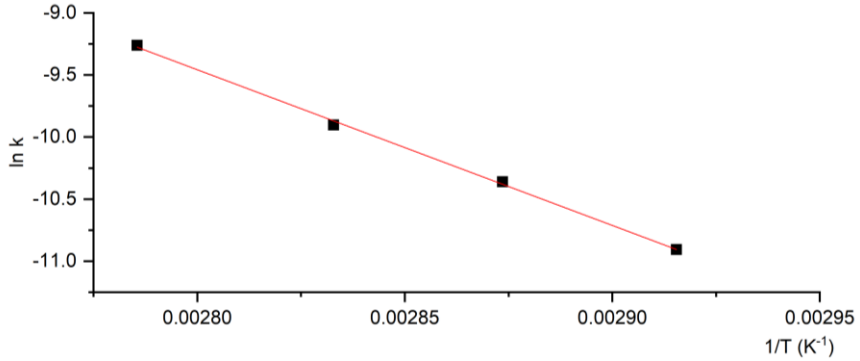
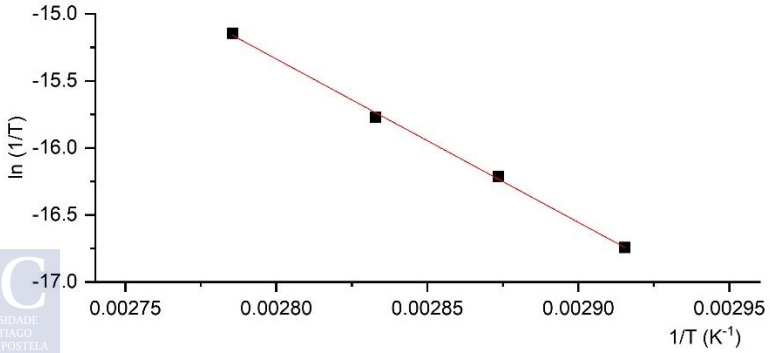



***Figura A20.*** Representación de la ecuación de Arrhenius.

Finalmente se calcularon los parámetros de activación mediante la representación de la ecuación de Eyring (utilizando las constantes R = 1.987 cal/molK, $k_b = 1.38 \cdot 10^{-23}$ y $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$).[176]

***Tabla A6.*** Cálculos para obtener los parámetros de activación mediante la ecuación de Eyring.

| k ($min^{-1}$) | k ($s^{-1}$) | T (ºC) | T (K) | 1/T | ln (k/T) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0.0011 | $1.83 \cdot 10^{-5}$ | 70 | 343 | 0.002915452 | -16.7445201 |
| 0.0019 | $3.16 \cdot 10^{-5}$ | 75 | 348 | 0.002873563 | -16.2124484 |
| 0.003 | $5.00 \cdot 10^{-5}$ | 80 | 353 | 0.002832861 | -15.7699556 |
| 0.0057 | $9.50 \cdot 10^{-5}$ | 86 | 359 | 0.002785515 | -15.1449561 |




USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***Figura A21.*** Representación de la ecuación de Eyring.

[175] $\ln k = \ln A - E_a/RT$
[176] $\ln (k/T) = \ln (K_b/h) + (\Delta S^{\neq}/R) - (\Delta H^{\neq}/RT)$

# 6. Datos computacionales

Los cálculos DFT (Teoría del funcional de la densidad) se realizaron utilizando el paquete Gaussian 09,[220] en las instalaciones del CESGA (Centro de supercomputación de Galicia). Las geometrías de todos los mínimos y estados de transición se localizaron usando la funcional B3lyp,[221] y la base 6-31G(d). Los puntos estacionarios se caracterizaron mediante el análisis de las frecuencias de vibración: para los mínimos se obtuvieron todas las frecuencias de vibración con valores reales y para los estados de transición se obtuvo una frecuencia imaginaría que correspondía a la coordenada de reacción. Además, se realizaron cálculos IRC (coordenada de reacción intrínseca) para verificar que los estados de transición conectaban con los reactivos y los productos apropiados.

## 6.1. Energías zero-point calculadas y correcciones térmicas optimizadas al nivel B3lyp/6-31G(d)

| Confórmero | Corrección zero-point | Corrección térmica (E) | Corrección térmica ($\Delta H^{\neq}$) | Corrección térmica ($\Delta G^{\neq}$) |
|---|---|---|---|---|
| $C_1$-**191**-I (MPPMMM) | 0.802738 | 0.847124 | 0.848068 | 0.727252 |
| $C_1$-**191**-II (MPMPPM) | 0.803045 | 0.847457 | 0.848401 | 0.727591 |
| $C_2$-**191**-I (MPMMMM) | 0.802896 | 0.847229 | 0.848173 | 0.727832 |
| $C_2$-**191**-II (MMMMPM) | 0.803059 | 0.847365 | 0.848309 | 0.728307 |
| $C_2$-**191**-III (MPMPMM) | 0.802903 | 0.847314 | 0.848258 | 0.727397 |
| $C_2$-**191**-IV (MPMMPM) | 0.802976 | 0.847396 | 0.848340 | 0.727631 |
| $C_2$-**191**-V (MMPMPM) | 0.803172 | 0.847560 | 0.848504 | 0.728084 |
| $C_2$-**191**-VI (MPPPMM) | 0.802757 | 0.847089 | 0.848033 | 0.727395 |
| $D_3$-**191**-I (MMMMMM) | 0.802855 | 0.847120 | 0.848064 | 0.728047 |
| $D_3$-**191**-II (MPMPMP) | 0.803210 | 0.847670 | 0.848614 | 0.728007 |
| *TS1* | 0.802490 | 0.846327 | 0.847272 | 0.728291 |
| *TS2* | 0.802626 | 0.846326 | 0.847271 | 0.728644 |
| *TS3* | 0.802231 | 0.846095 | 0.847039 | 0.727363 |

Valores en Hartree

[220] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.

[221] a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785. b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.

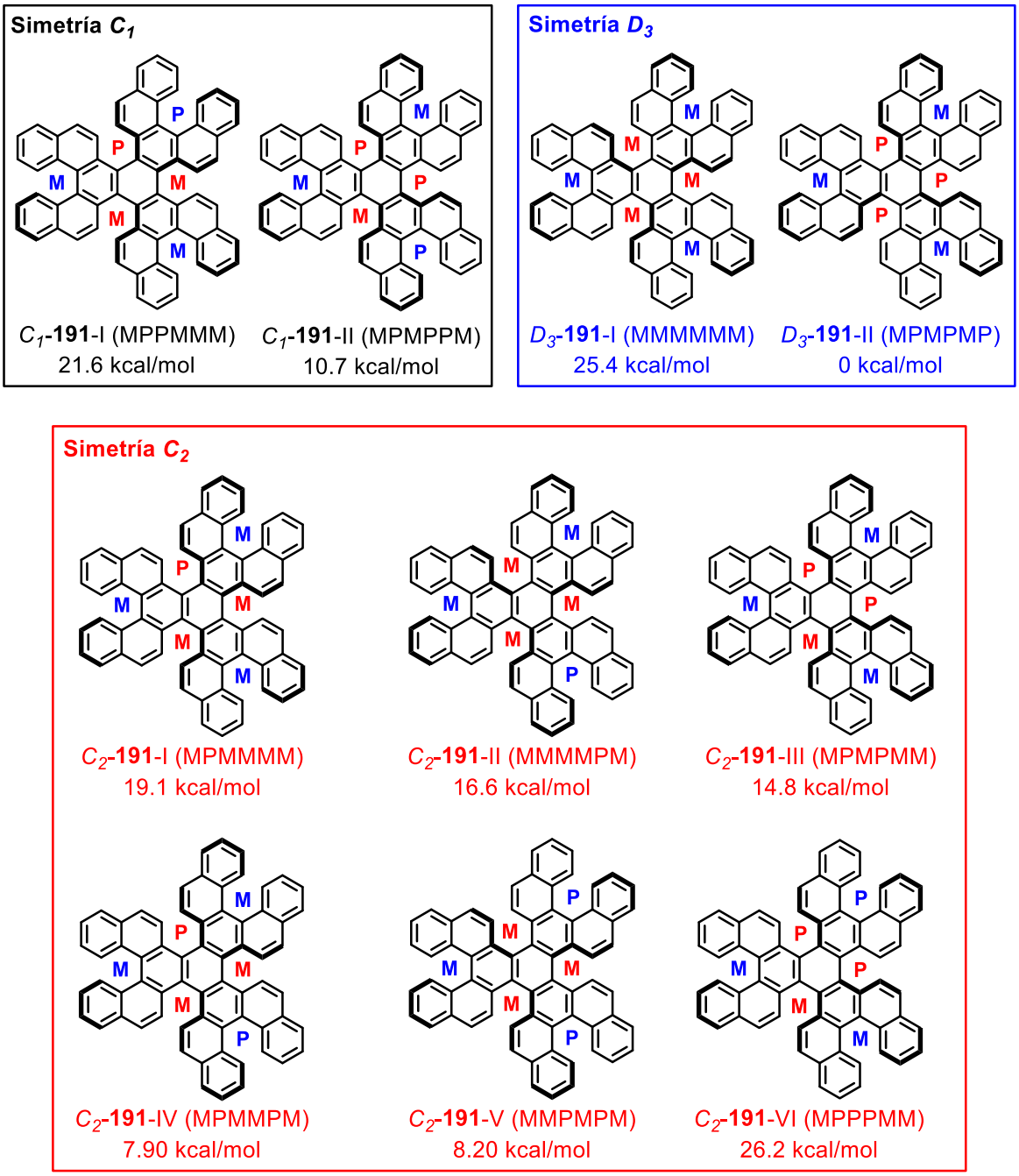



***Figura A22.*** Conformaciones del trímero **191** con simetría $C_1$, $D_3$ y $C_2$.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

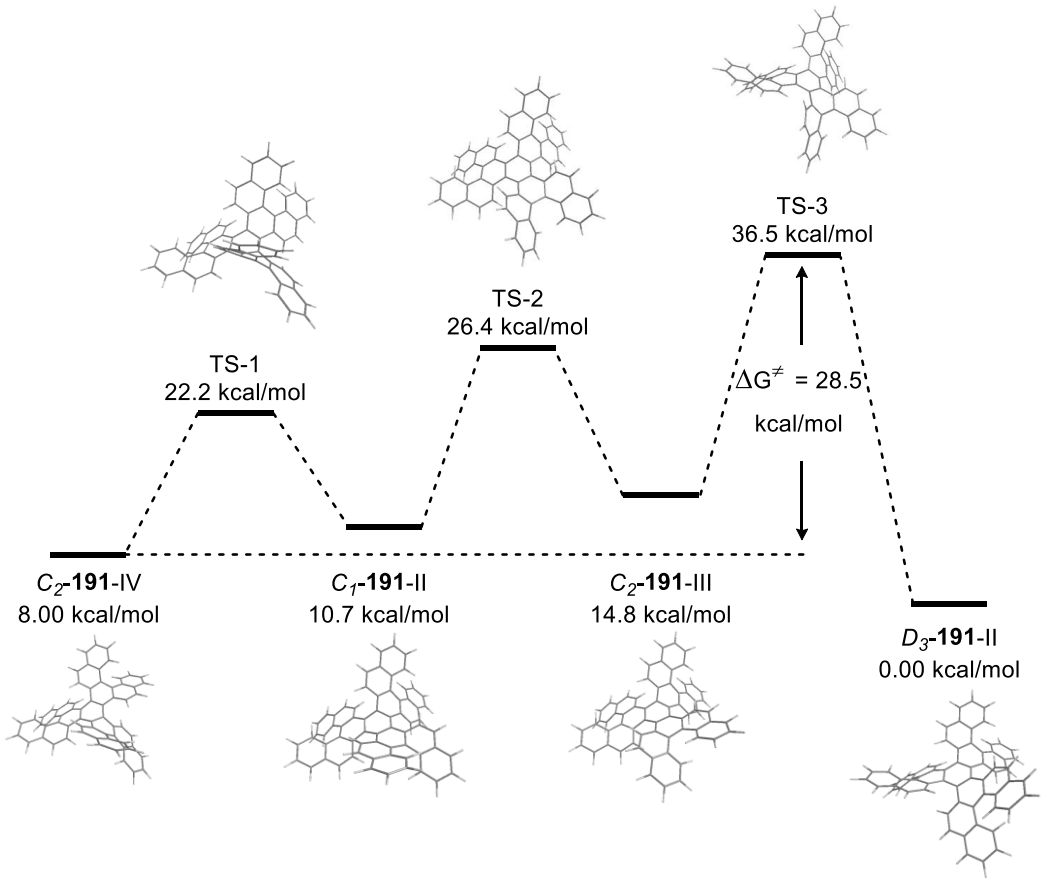
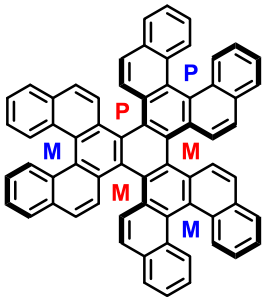



***Figura A23.*** Diagrama de energías para el cambio conformacional de $C_2$-**191**-IV a $D_3$-**191**-II.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C1-191-I (MPPMMM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -3.63301500 | -0.65803400 | 0.73480400 |
| C | -3.31009900 | -1.79887400 | -0.10273400 |
| C | -2.02013600 | -1.86284900 | -0.69353400 |
| C | -0.94237900 | -1.01055500 | -0.23164000 |
| C | -1.32912300 | 0.21847500 | 0.33105400 |
| C | -2.59944200 | 0.27421100 | 1.01471000 |
| C | -2.76434500 | 1.22549300 | 2.07542100 |
| C | -3.94147000 | 1.34002000 | 2.74890200 |
| C | -5.10145600 | 0.65724300 | 2.27216800 |
| C | -4.97094300 | -0.29047900 | 1.20704500 |
| C | -4.16946900 | -2.96152300 | -0.33807800 |
| C | -3.94261300 | -3.77705000 | -1.49091600 |
| C | -2.80031600 | -3.51995700 | -2.30895000 |
| C | -1.83156700 | -2.67237800 | -1.86354700 |
| C | -6.38375800 | 0.98968700 | 2.77269900 |
| C | -7.52845800 | 0.49587200 | 2.18342100 |
| C | -7.41381100 | -0.32894200 | 1.04771100 |
| C | -6.17151000 | -0.71023100 | 0.57706800 |
| C | -5.14046000 | -3.41410400 | 0.59138600 |
| C | -5.91749400 | -4.53013100 | 0.34350200 |
| C | -5.77168000 | -5.25176900 | -0.85745700 |
| C | -4.78947000 | -4.88125800 | -1.75239600 |
| C | 0.48279900 | -1.33405900 | -0.21411500 |
| C | 1.38079600 | -0.27320000 | 0.04332800 |
| C | 0.90983200 | 1.09280900 | -0.13496600 |
| C | -0.45226000 | 1.36069400 | 0.09466400 |
| C | 1.79875300 | 2.17450300 | -0.49521700 |
| C | 1.35614700 | 3.51245700 | -0.37764200 |
| C | -0.06744000 | 3.76325800 | -0.48362100 |
| C | -0.96632800 | 2.69358900 | -0.21321800 |
| C | 3.13010700 | 1.94960500 | -0.98618900 |
| C | 4.03773800 | 2.96171300 | -1.08017100 |
| C | 3.72551600 | 4.25381200 | -0.55602400 |
| C | 2.37758900 | 4.52970100 | -0.17386900 |
| C | 1.03690900 | -2.67985500 | -0.28404000 |
| C | 2.44625600 | -2.85522900 | -0.24489000 |
| C | 3.22200800 | -1.88113100 | 0.49523400 |
| C | 2.67272300 | -0.58228600 | 0.62362500 |
| C | 4.41441000 | -2.22265200 | 1.27121300 |
| C | 5.10438800 | -1.18759200 | 1.97821900 |
| C | 4.53544700 | 0.11693700 | 2.03675400 |
| C | 3.34588000 | 0.38889700 | 1.43468800 |

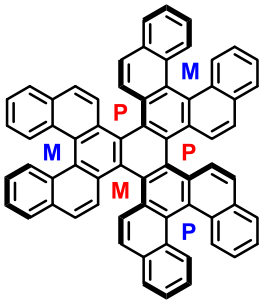
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -0.60019800 | 5.00556800 | -1.04641600 |
| C | -2.01180100 | 5.22624800 | -1.04987000 |
| C | -2.87361200 | 4.15737600 | -0.68159700 |
| C | -2.37213500 | 2.93262500 | -0.36137200 |
| C | 0.18941100 | 5.97522700 | -1.72390800 |
| C | -0.35757200 | 7.13641700 | -2.23276100 |
| C | -1.73668300 | 7.39906900 | -2.10790700 |
| C | -2.54904000 | 6.44232900 | -1.54156400 |
| C | 0.25605900 | -3.88516700 | -0.35059100 |
| C | 0.79844900 | -5.08376600 | -0.71184800 |
| C | 2.15989400 | -5.16031300 | -1.13263700 |
| C | 2.99736400 | -4.02978900 | -0.89786200 |
| C | 2.68925600 | -6.30182400 | -1.78074100 |
| C | 3.98796700 | -6.31128500 | -2.24749500 |
| C | 4.79960400 | -5.16936900 | -2.08105200 |
| C | 4.31795000 | -4.05973400 | -1.41461600 |
| C | 4.72413200 | 5.23869300 | -0.36279300 |
| C | 4.43003800 | 6.43375500 | 0.26112900 |
| C | 3.11859800 | 6.67623200 | 0.71983900 |
| C | 2.11738400 | 5.75065500 | 0.49975300 |
| C | 4.87827000 | -3.54965900 | 1.48234900 |
| C | 6.01071500 | -3.81794100 | 2.22605500 |
| C | 6.74612900 | -2.77415200 | 2.82137600 |
| C | 6.28098900 | -1.48243900 | 2.71070900 |
| H | -1.90756800 | 1.82747500 | 2.35901700 |
| H | -4.03577100 | 2.01811900 | 3.59312600 |
| H | -2.66953200 | -4.07800200 | -3.23239100 |
| H | -0.90501000 | -2.56028200 | -2.41596700 |
| H | -6.44775900 | 1.68350300 | 3.60767200 |
| H | -8.50783300 | 0.77310200 | 2.56362300 |
| H | -8.30700900 | -0.66190600 | 0.52603400 |
| H | -6.11846100 | -1.32242500 | -0.31267100 |
| H | -5.26105800 | -2.88792200 | 1.52977000 |
| H | -6.63875500 | -4.85556900 | 1.08824900 |
| H | -6.40126300 | -6.11447700 | -1.05744200 |
| H | -4.61783000 | -5.46241300 | -2.65546100 |
| H | 3.40521200 | 0.94819900 | -1.29431400 |
| H | 5.03246900 | 2.77633000 | -1.47714200 |
| H | 5.03030500 | 0.87581000 | 2.63784100 |
| H | 2.88175800 | 1.35357600 | 1.58951000 |
| H | -3.94876800 | 4.30211400 | -0.75421800 |
| H | -3.06601200 | 2.11777800 | -0.23238000 |
| H | 1.24458700 | 5.79890800 | -1.87292000 |
| H | 0.28472400 | 7.84550200 | -2.74806000 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | -2.15688000 | 8.32391400 | -2.49364800 |
| H | -3.62627700 | 6.58486500 | -1.49746900 |
| H | -0.78800700 | -3.84613100 | -0.07995400 |
| H | 0.18075400 | -5.97777300 | -0.73727400 |
| H | 2.04260700 | -7.16347100 | -1.92957100 |
| H | 4.37941000 | -7.18611300 | -2.75959400 |
| H | 5.80881700 | -5.15936900 | -2.48361000 |
| H | 4.95014900 | -3.18651900 | -1.29529800 |
| H | 5.73929000 | 5.01995800 | -0.68581700 |
| H | 5.20869900 | 7.17448400 | 0.42163700 |
| H | 2.89310400 | 7.59482900 | 1.25466400 |
| H | 1.11496300 | 5.95031000 | 0.86135400 |
| H | 4.32690100 | -4.38274300 | 1.07212000 |
| H | 6.32548100 | -4.84912500 | 2.36206500 |
| H | 7.64515400 | -2.99116400 | 3.39176200 |
| H | 6.79286400 | -0.66495700 | 3.21325200 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C1-191-II (MPMPPM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -3.61039500 | -0.97730600 | 0.30079900 |
| C | -3.59432000 | -0.23963200 | -0.96177200 |
| C | -2.48452000 | 0.60956800 | -1.16443400 |
| C | -1.28507200 | 0.44625900 | -0.35607600 |
| C | -1.12511400 | -0.82496700 | 0.23105500 |
| C | -2.35217400 | -1.36527700 | 0.81326700 |
| C | -2.28451100 | -2.08658100 | 2.04641700 |
| C | -3.41323100 | -2.41851500 | 2.73831500 |
| C | -4.69447800 | -1.97862800 | 2.30199600 |
| C | -4.79723400 | -1.20767500 | 1.09967500 |
| C | -4.57057800 | -0.37578500 | -2.01994500 |
| C | -4.51504000 | 0.51065700 | -3.14321200 |
| C | -3.45356600 | 1.45668200 | -3.23183000 |
| C | -2.45368300 | 1.47579000 | -2.30257100 |
| C | -5.84975000 | -2.22158100 | 3.08783600 |
| C | -7.06776500 | -1.67610600 | 2.74881600 |
| C | -7.15999200 | -0.84107500 | 1.61448900 |
| C | -6.05775300 | -0.61195000 | 0.81761700 |
| C | -5.53076100 | -1.42397700 | -2.05970500 |
| C | -6.42936200 | -1.53816800 | -3.09956500 |
| C | -6.41994700 | -0.60940400 | -4.16305900 |
| C | -5.47085300 | 0.38878000 | -4.18345200 |
| C | -0.22822500 | 1.41454900 | -0.14106400 |
| C | 1.06193700 | 0.91360600 | 0.13301900 |
| C | 1.28846800 | -0.51597000 | -0.01055500 |
| C | 0.20714600 | -1.39461200 | 0.23732600 |
| C | 2.51574900 | -1.07238500 | -0.54967600 |
| C | 2.80013800 | -2.45226800 | -0.40598900 |
| C | 1.84767800 | -3.25472100 | 0.33884100 |
| C | 0.49914900 | -2.81530800 | 0.36524300 |
| C | 3.38263700 | -0.25683600 | -1.34792800 |
| C | 4.50546200 | -0.76060900 | -1.92918600 |
| C | 4.80122800 | -2.15210700 | -1.86505000 |
| C | 3.90882000 | -3.02592400 | -1.16704200 |
| C | -0.50085700 | 2.83205700 | 0.07399000 |
| C | 0.56087900 | 3.72915400 | 0.37218400 |
| C | 1.92095800 | 3.22605300 | 0.34635300 |
| C | 2.11607600 | 1.83335900 | 0.49855800 |
| C | 3.11385500 | 4.04544300 | 0.18133900 |
| C | 4.37488400 | 3.54389400 | 0.62602100 |
| C | 4.43389100 | 2.22436300 | 1.17029000 |
| C | 3.36741900 | 1.38572200 | 1.04403100 |

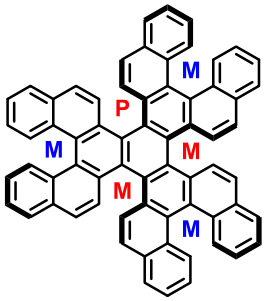
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 2.16496400 | -4.49805100 | 1.01815700 |
| C | 1.12384500 | -5.43578900 | 1.28964000 |
| C | -0.20472300 | -5.10244100 | 0.89091100 |
| C | -0.50663400 | -3.83241300 | 0.49318600 |
| C | 3.45978900 | -4.77661500 | 1.52744100 |
| C | 3.72163100 | -5.94358900 | 2.21715300 |
| C | 2.70354500 | -6.89995300 | 2.41759300 |
| C | 1.42676000 | -6.64466300 | 1.96177700 |
| C | -1.84486200 | 3.32907400 | 0.09529700 |
| C | -2.13238900 | 4.63606000 | 0.34800300 |
| C | -1.11687000 | 5.53638400 | 0.77296500 |
| C | 0.22741300 | 5.06240900 | 0.87549000 |
| C | -1.45365200 | 6.84232800 | 1.20930200 |
| C | -0.51983300 | 7.64893200 | 1.82049300 |
| C | 0.77650100 | 7.14360300 | 2.04628300 |
| C | 1.13466300 | 5.88965400 | 1.59292900 |
| C | 5.90310800 | -2.67938000 | -2.58341100 |
| C | 6.09950000 | -4.03851400 | -2.68895800 |
| C | 5.16239200 | -4.91213700 | -2.10218300 |
| C | 4.09901100 | -4.41989300 | -1.37164000 |
| C | 3.10313600 | 5.28250300 | -0.51325700 |
| C | 4.25979900 | 6.01573800 | -0.69203900 |
| C | 5.48655500 | 5.55521700 | -0.17063300 |
| C | 5.53844100 | 4.33594000 | 0.47306800 |
| H | -1.31153500 | -2.34294900 | 2.44788600 |
| H | -3.33824300 | -2.96533400 | 3.67510100 |
| H | -3.41288400 | 2.11863000 | -4.09338900 |
| H | -1.60076500 | 2.13253600 | -2.43337100 |
| H | -5.74636800 | -2.82947300 | 3.98371100 |
| H | -7.94458700 | -1.86128500 | 3.36322000 |
| H | -8.10524500 | -0.36383800 | 1.37010800 |
| H | -6.15332900 | 0.05059600 | -0.03285700 |
| H | -5.54490100 | -2.15773300 | -1.26300300 |
| H | -7.14414300 | -2.35665900 | -3.10336600 |
| H | -7.14028400 | -0.69947700 | -4.97151600 |
| H | -5.42191400 | 1.08734800 | -5.01557300 |
| H | 3.12136700 | 0.77963200 | -1.51260400 |
| H | 5.15100900 | -0.11615100 | -2.52086100 |
| H | 5.36344700 | 1.87321900 | 1.61091100 |
| H | 3.44945500 | 0.35617400 | 1.37060200 |
| H | -0.98722000 | -5.85320900 | 0.96626400 |
| H | -1.53129200 | -3.58685100 | 0.25396500 |
| H | 4.25005100 | -4.04781100 | 1.38465900 |
| H | 4.71775200 | -6.12287800 | 2.61248100 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 2.92161000 | -7.82291300 | 2.94801900 |
| H | 0.62442600 | -7.35729700 | 2.13816700 |
| H | -2.66354400 | 2.65042600 | -0.08659300 |
| H | -3.16288100 | 4.98204600 | 0.32257200 |
| H | -2.48055300 | 7.17828100 | 1.08564800 |
| H | -0.78849200 | 8.64430900 | 2.16354700 |
| H | 1.50151000 | 7.73758000 | 2.59618700 |
| H | 2.12736100 | 5.52734700 | 1.81749100 |
| H | 6.57492200 | -1.98293000 | -3.07983800 |
| H | 6.94280400 | -4.43332800 | -3.24898600 |
| H | 5.26499700 | -5.98579100 | -2.23503700 |
| H | 3.38613700 | -5.12327500 | -0.96702600 |
| H | 2.16939900 | 5.64870800 | -0.92454300 |
| H | 4.22286200 | 6.95119500 | -1.24363200 |
| H | 6.38925700 | 6.14619800 | -0.29949300 |
| H | 6.48410400 | 3.94709400 | 0.84352500 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C2-191-1 (MPMMMM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 0.60406600 | 3.68076800 | 0.40117000 |
| C | -0.60486600 | 3.68064100 | -0.40118800 |
| C | -1.13426500 | 2.43058500 | -0.81864500 |
| C | -0.65624900 | 1.18690200 | -0.25347900 |
| C | 0.65599100 | 1.18704200 | 0.25343500 |
| C | 1.13373600 | 2.43082200 | 0.81861400 |
| C | 2.04745600 | 2.38997600 | 1.92431900 |
| C | 2.54277100 | 3.52937300 | 2.48134800 |
| C | 2.32849600 | 4.78413600 | 1.83394300 |
| C | 1.41149900 | 4.85642000 | 0.73800500 |
| C | -1.41255700 | 4.85612000 | -0.73800700 |
| C | -2.32954000 | 4.78365000 | -1.83394400 |
| C | -2.54354100 | 3.52884800 | -2.48136500 |
| C | -2.04797700 | 2.38955200 | -1.92435000 |
| C | 3.08437600 | 5.92395900 | 2.20049400 |
| C | 3.03333600 | 7.08225700 | 1.45341800 |
| C | 2.23397900 | 7.11785400 | 0.29439100 |
| C | 1.44458300 | 6.03626900 | -0.04892900 |
| C | -1.44589600 | 6.03595200 | 0.04894200 |
| C | -2.23553000 | 7.11736900 | -0.29436400 |
| C | -3.03488000 | 7.08161300 | -1.45339100 |
| C | -3.08566800 | 5.92331300 | -2.20048000 |
| C | -1.43090700 | -0.04034300 | -0.09341300 |
| C | -0.71501300 | -1.23384200 | 0.13038700 |
| C | 0.71527600 | -1.23368900 | -0.13043800 |
| C | 1.43091200 | -0.04003500 | 0.09336800 |
| C | 1.38770200 | -2.36543100 | -0.73280900 |
| C | 2.80256400 | -2.41895300 | -0.77371600 |
| C | 3.53079900 | -1.34690600 | -0.12662700 |
| C | 2.88297400 | -0.09095100 | 0.01218000 |
| C | 0.62568200 | -3.39638400 | -1.37448600 |
| C | 1.22579000 | -4.44326500 | -2.00338800 |
| C | 2.64148600 | -4.48760600 | -2.15976400 |
| C | 3.44024200 | -3.43649800 | -1.60934200 |
| C | -2.88295700 | -0.09156900 | -0.01220700 |
| C | -3.53051100 | -1.34766100 | 0.12661900 |
| C | -2.80203700 | -2.41954900 | 0.77370200 |
| C | -1.38718700 | -2.36572700 | 0.73277000 |
| C | -3.43948300 | -3.43722800 | 1.60934300 |
| C | -2.64049100 | -4.48816700 | 2.15975000 |
| C | -1.22480800 | -4.44352600 | 2.00334600 |
| C | -0.62493600 | -3.39651600 | 1.37443400 |

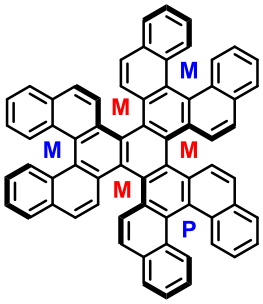
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 4.89649300 | -1.45561300 | 0.36133800 |
| C | 5.68131700 | -0.27504600 | 0.52076700 |
| C | 5.07995800 | 0.98040800 | 0.20569000 |
| C | 3.73262600 | 1.06896900 | 0.01402000 |
| C | 5.45103400 | -2.68578600 | 0.79848800 |
| C | 6.73255900 | -2.75221900 | 1.30912700 |
| C | 7.52999600 | -1.59165600 | 1.39236400 |
| C | 7.00733800 | -0.37442900 | 1.00586300 |
| C | -3.73285500 | 1.06816900 | -0.01404000 |
| C | -5.08017100 | 0.97931900 | -0.20568900 |
| C | -5.68126900 | -0.27626400 | -0.52074700 |
| C | -4.89618900 | -1.45666300 | -0.36132300 |
| C | -7.00727600 | -0.37593400 | -1.00582200 |
| C | -7.52968100 | -1.59327500 | -1.39230400 |
| C | -6.73199700 | -2.75366800 | -1.30907000 |
| C | -5.45047700 | -2.68695700 | -0.79845400 |
| C | 3.23938400 | -5.50248300 | -2.94719800 |
| C | 4.57979800 | -5.46173400 | -3.26248300 |
| C | 5.35335200 | -4.36980400 | -2.82156100 |
| C | 4.79822300 | -3.38710100 | -2.02561400 |
| C | -4.79746500 | -3.38811800 | 2.02564500 |
| C | -5.35236800 | -4.37093600 | 2.82160600 |
| C | -4.57857500 | -5.46270400 | 3.26251200 |
| C | -3.23815900 | -5.50316900 | 2.94719800 |
| H | 2.29950000 | 1.42135400 | 2.34169700 |
| H | 3.18035500 | 3.48644200 | 3.36050900 |
| H | -3.18111500 | 3.48578900 | -3.36052600 |
| H | -2.29981000 | 1.42088000 | -2.34174000 |
| H | 3.74483600 | 5.85098400 | 3.06140800 |
| H | 3.63372400 | 7.94402500 | 1.73184400 |
| H | 2.24257900 | 7.99685200 | -0.34442400 |
| H | 0.85846200 | 6.08523600 | -0.95711600 |
| H | -0.85978500 | 6.08503600 | 0.95712900 |
| H | -2.24432000 | 7.99635700 | 0.34446200 |
| H | -3.63545500 | 7.94325400 | -1.73180600 |
| H | -3.74611300 | 5.85020500 | -3.06139500 |
| H | -0.45403000 | -3.33030300 | -1.36672300 |
| H | 0.62455500 | -5.22082100 | -2.46831400 |
| H | -0.62339900 | -5.22095300 | 2.46825900 |
| H | 0.45476200 | -3.33020500 | 1.36664700 |
| H | 5.69597000 | 1.87560700 | 0.18163400 |
| H | 3.29305200 | 2.03853100 | -0.16936200 |
| H | 7.12533100 | -3.70485200 | 1.65395400 |
| H | 8.54299300 | -1.65453300 | 1.78053500 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 7.59786100 | 0.53421700 | 1.09720000 |
| H | -3.29348500 | 2.03782700 | 0.16932600 |
| H | -5.69637500 | 1.87438800 | -0.18163000 |
| H | -7.59799400 | 0.53258600 | -1.09715500 |
| H | -8.54267200 | -1.65637000 | -1.78045600 |
| H | -7.12457300 | -3.70638700 | -1.65388200 |
| H | -4.84616200 | -3.58575800 | -0.74561200 |
| H | 2.60574100 | -6.30053500 | -3.32717600 |
| H | 5.02721900 | -6.23989300 | -3.87480700 |
| H | 6.39510400 | -4.28785000 | -3.11967600 |
| H | 5.41750300 | -2.55064600 | -1.73561900 |
| H | -5.41692700 | -2.55179300 | 1.73566400 |
| H | -6.39413100 | -4.28920300 | 3.11974500 |
| H | -5.02581800 | -6.24095600 | 3.87484700 |
| H | -2.60434000 | -6.30108700 | 3.32716300 |
| H | 4.84691000 | -3.58471500 | 0.74564300 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C2-191-II (MMMMPM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 2.44589900 | 2.89854900 | -0.02032500 |
| C | 1.20726200 | 3.59484600 | -0.30712800 |
| C | 0.02883100 | 2.82771400 | -0.48189100 |
| C | -0.01308600 | 1.42052800 | -0.12358900 |
| C | 1.20479700 | 0.72621700 | 0.02429000 |
| C | 2.39262100 | 1.51896300 | 0.30430700 |
| C | 3.48655200 | 0.95858200 | 1.04870900 |
| C | 4.64506400 | 1.64468000 | 1.25357200 |
| C | 4.87146900 | 2.87712900 | 0.57054900 |
| C | 3.78045500 | 3.49131500 | -0.11777300 |
| C | 1.04749300 | 5.05032500 | -0.31875500 |
| C | -0.10278100 | 5.62327200 | -0.94539000 |
| C | -1.12179400 | 4.75808700 | -1.44360600 |
| C | -1.09402200 | 3.43005700 | -1.14311000 |
| C | 6.16314600 | 3.45294300 | 0.50507500 |
| C | 6.41144400 | 4.55025100 | -0.29307500 |
| C | 5.36598700 | 5.09167800 | -1.06720700 |
| C | 4.08590400 | 4.57869600 | -0.97637800 |
| C | 1.90586200 | 5.93672100 | 0.38274100 |
| C | 1.70546000 | 7.30385600 | 0.36911100 |
| C | 0.63591300 | 7.86509200 | -0.35630200 |
| C | -0.25821200 | 7.03003100 | -0.99226800 |
| C | -1.25430900 | 0.70205300 | 0.04551600 |
| C | -1.25409900 | -0.70246900 | -0.04550700 |
| C | -0.01265300 | -1.42056500 | 0.12360400 |
| C | 1.20501200 | -0.72588600 | -0.02431600 |
| C | 0.02971000 | -2.82772800 | 0.48195400 |
| C | 1.20837000 | -3.59450600 | 0.30717300 |
| C | 2.44678500 | -2.89783600 | 0.02030400 |
| C | 2.39306800 | -1.51827700 | -0.30436300 |
| C | -1.09292600 | -3.43038900 | 1.14325000 |
| C | -1.12027600 | -4.75841500 | 1.44380400 |
| C | -0.10102800 | -5.62330700 | 0.94556800 |
| C | 1.04903800 | -5.05003400 | 0.31885100 |
| C | -2.50046400 | 1.29770700 | 0.54114600 |
| C | -3.71125100 | 0.57834200 | 0.44485900 |
| C | -3.71107300 | -0.57947200 | -0.44488700 |
| C | -2.50007300 | -1.29848400 | -0.54115900 |
| C | -4.82732500 | -0.95226800 | -1.28940000 |
| C | -4.76358000 | -2.16910100 | -2.03839800 |
| C | -3.56182300 | -2.92986300 | -2.01503300 |
| C | -2.46220800 | -2.48771300 | -1.33749800 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

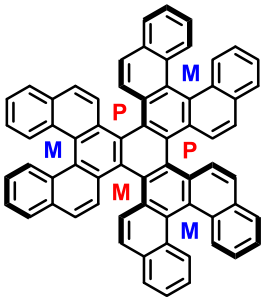
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 3.78153400 | -3.49017400 | 0.11772700 |
| C | 4.87232400 | -2.87567600 | -0.57066900 |
| C | 4.64550600 | -1.64332200 | -1.25372600 |
| C | 3.48679300 | -0.95757500 | -1.04882600 |
| C | 4.08736900 | -4.57740500 | 0.97638400 |
| C | 5.36761800 | -5.08997700 | 1.06718500 |
| C | 6.41286900 | -4.54826400 | 0.29297200 |
| C | 6.16418700 | -3.45107800 | -0.50522500 |
| C | -2.46295200 | 2.48695800 | 1.33746900 |
| C | -3.56270500 | 2.92879400 | 2.01498200 |
| C | -4.76424300 | 2.16768400 | 2.03833400 |
| C | -4.82762800 | 0.95082700 | 1.28934600 |
| C | -5.85581800 | 2.55141900 | 2.85833500 |
| C | -6.95844900 | 1.73825100 | 2.99782700 |
| C | -6.99089400 | 0.49339200 | 2.33228300 |
| C | -5.95584000 | 0.11152400 | 1.50473000 |
| C | -0.25602900 | -7.03011300 | 0.99251000 |
| C | 0.63830800 | -7.86492700 | 0.35652300 |
| C | 1.70763900 | -7.30339400 | -0.36898000 |
| C | 1.90762800 | -5.93619900 | -0.38267100 |
| C | -5.95576900 | -0.11328100 | -1.50480000 |
| C | -6.99069600 | -0.49543300 | -2.33238000 |
| C | -6.95788700 | -1.74027700 | -2.99793400 |
| C | -5.85502900 | -2.55313500 | -2.85842600 |
| H | 3.35602900 | -0.01780100 | 1.49851900 |
| H | 5.43595600 | 1.22231800 | 1.86786200 |
| H | -1.95724000 | 5.18308200 | -1.99393600 |
| H | -1.91658000 | 2.79399300 | -1.44619800 |
| H | 6.96819400 | 2.98423700 | 1.06624500 |
| H | 7.41111000 | 4.97194000 | -0.35288900 |
| H | 5.56557100 | 5.91369000 | -1.74927500 |
| H | 3.30501400 | 5.00215900 | -1.59511500 |
| H | 2.72306500 | 5.53460100 | 0.96657500 |
| H | 2.37557400 | 7.94735500 | 0.93269400 |
| H | 0.49676300 | 8.94244100 | -0.38121400 |
| H | -1.12568000 | 7.43745400 | -1.50621600 |
| H | -1.91566600 | -2.79456600 | 1.44635200 |
| H | -1.95556800 | -5.18364300 | 1.99418800 |
| H | -3.50332900 | -3.83578900 | -2.61346900 |
| H | -1.52976400 | -3.02662000 | -1.43829300 |
| H | 5.43624100 | -1.22073200 | -1.86806200 |
| H | 3.35594800 | 0.01875800 | -1.49865200 |
| H | 3.30664200 | -5.00108000 | 1.59518300 |
| H | 5.56749500 | -5.91188500 | 1.74929300 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 7.41266900 | -4.96963300 | 0.35276400 |
| H | 6.96906100 | -2.98214500 | -1.06645500 |
| H | -1.53066500 | 3.02613500 | 1.43826500 |
| H | -3.50448400 | 3.83474400 | 2.61341000 |
| H | -5.79067200 | 3.49266300 | 3.39931600 |
| H | -7.78502500 | 2.03662400 | 3.63693600 |
| H | -7.83381900 | -0.17642300 | 2.47977900 |
| H | -5.99677900 | -0.85607000 | 1.02075200 |
| H | -1.12334400 | -7.43777800 | 1.50652400 |
| H | 0.49948600 | -8.94231700 | 0.38148300 |
| H | 2.37790800 | -7.94671100 | -0.93258500 |
| H | 2.72466900 | -5.53385600 | -0.96657600 |
| H | -5.99699100 | 0.85429600 | -1.02081100 |
| H | -7.83380800 | 0.17414400 | -2.47988800 |
| H | -7.78436500 | -2.03887800 | -3.63706400 |
| H | -5.78960400 | -3.49435500 | -3.39941600 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C2-191-III (MPMPMM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -3.68778900 | -0.33877900 | 0.64757700 |
| C | -3.68779300 | 0.33870400 | -0.64759200 |
| C | -2.47080600 | 0.94536700 | -1.02982200 |
| C | -1.23890400 | 0.62546600 | -0.32210800 |
| C | -1.23889200 | -0.62549400 | 0.32210700 |
| C | -2.47079200 | -0.94541500 | 1.02981600 |
| C | -2.40634100 | -1.70866500 | 2.23833100 |
| C | -3.49189700 | -1.83008100 | 3.05612200 |
| C | -4.70039600 | -1.12969000 | 2.77519100 |
| C | -4.79328300 | -0.34201800 | 1.58287700 |
| C | -4.79328000 | 0.34192200 | -1.58289800 |
| C | -4.70040400 | 1.12960200 | -2.77520800 |
| C | -3.49192000 | 1.83002400 | -3.05612700 |
| C | -2.40636500 | 1.70862700 | -2.23833000 |
| C | -5.77845100 | -1.14485000 | 3.69589400 |
| C | -6.89686300 | -0.36643200 | 3.49424600 |
| C | -6.96027300 | 0.47666000 | 2.36394500 |
| C | -5.93798800 | 0.48892100 | 1.43798900 |
| C | -5.93796700 | -0.48904400 | -1.43802200 |
| C | -6.96024500 | -0.47680300 | -2.36398600 |
| C | -6.89684800 | 0.36629600 | -3.49428200 |
| C | -5.77845400 | 1.14474100 | -3.69591800 |
| C | -0.02533700 | 1.41708200 | -0.24292700 |
| C | 1.17761600 | 0.72985600 | 0.03446800 |
| C | 1.17762900 | -0.72983600 | -0.03447500 |
| C | -0.02530900 | -1.41708600 | 0.24292600 |
| C | 2.35993100 | -1.49646100 | -0.35878500 |
| C | 2.40545400 | -2.87917200 | -0.05988200 |
| C | 1.15491400 | -3.60827700 | -0.02970100 |
| C | -0.05251400 | -2.87364900 | 0.14038700 |
| C | 3.49555600 | -0.92940000 | -1.03387600 |
| C | 4.68149800 | -1.59413800 | -1.12387700 |
| C | 4.86995900 | -2.81400800 | -0.40295500 |
| C | 3.72572700 | -3.45450500 | 0.16151700 |
| C | -0.05257600 | 2.87364200 | -0.14037900 |
| C | 1.15483400 | 3.60829700 | 0.02971200 |
| C | 2.40539100 | 2.87922100 | 0.05987800 |
| C | 2.35990400 | 1.49650700 | 0.35877200 |
| C | 3.72564600 | 3.45458900 | -0.16152900 |
| C | 4.86990100 | 2.81411500 | 0.40292400 |
| C | 4.68147800 | 1.59423500 | 1.12383800 |
| C | 3.49555000 | 0.92946900 | 1.03384700 |

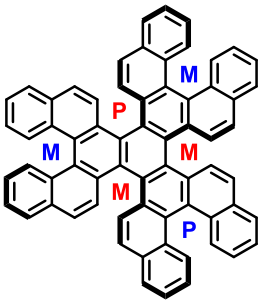
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 1.06802800 | -5.02998500 | -0.37633900 |
| C | -0.18433400 | -5.70733400 | -0.25306800 |
| C | -1.35400600 | -4.94409600 | 0.01206100 |
| C | -1.29470700 | -3.58773700 | 0.11351000 |
| C | 2.12679300 | -5.77467700 | -0.96525400 |
| C | 1.99963700 | -7.11706800 | -1.26328500 |
| C | 0.79610100 | -7.80270500 | -1.00441400 |
| C | -0.28377200 | -7.09457900 | -0.52654900 |
| C | -1.29478800 | 3.58769800 | -0.11349500 |
| C | -1.35412000 | 4.94405400 | -0.01202300 |
| C | -0.18446400 | 5.70731700 | 0.25311800 |
| C | 1.06791400 | 5.02999700 | 0.37637100 |
| C | -0.28393500 | 7.09455400 | 0.52662500 |
| C | 0.79592300 | 7.80269900 | 1.00449600 |
| C | 1.99947900 | 7.11708900 | 1.26334500 |
| C | 2.12666600 | 5.77470700 | 0.96528900 |
| C | 6.15529800 | -3.36977100 | -0.19691000 |
| C | 6.32791000 | -4.47742700 | 0.60853200 |
| C | 5.21074300 | -5.06153500 | 1.24016100 |
| C | 3.94075900 | -4.56689400 | 1.01368200 |
| C | 3.94064200 | 4.56699300 | -1.01368300 |
| C | 5.21061100 | 5.06166800 | -1.24017000 |
| C | 6.32780000 | 4.47758100 | -0.60856100 |
| C | 6.15522400 | 3.36991100 | 0.19687000 |
| H | -1.46447200 | -2.17221800 | 2.51025500 |
| H | -3.42455200 | -2.41090900 | 3.97275100 |
| H | -3.42458300 | 2.41086000 | -3.97275100 |
| H | -1.46450600 | 2.17220400 | -2.51024600 |
| H | -5.69194000 | -1.76821400 | 4.58287000 |
| H | -7.71258700 | -0.37900300 | 4.21189300 |
| H | -7.81673700 | 1.13094700 | 2.22506300 |
| H | -6.00151700 | 1.15952200 | 0.59016200 |
| H | -6.00148500 | -1.15965000 | -0.59019900 |
| H | -7.81669500 | -1.13111100 | -2.22511300 |
| H | -7.71256700 | 0.37885200 | -4.21193400 |
| H | -5.69195100 | 1.76811200 | -4.58289000 |
| H | 3.38475000 | 0.04215300 | -1.50027200 |
| H | 5.51725000 | -1.16167700 | -1.66764100 |
| H | 5.51724600 | 1.16178900 | 1.66758900 |
| H | 3.38477200 | -0.04208900 | 1.50024000 |
| H | -2.31620600 | -5.45004000 | 0.03338300 |
| H | -2.22226200 | -3.04138000 | 0.16808100 |
| H | 3.05473900 | -5.28308800 | -1.21619900 |
| H | 2.83575400 | -7.64184100 | -1.71754900 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 0.70977100 | -8.86360900 | -1.22281200 |
| H | -1.24765400 | -7.57893000 | -0.38857000 |
| H | -2.22232900 | 3.04131900 | -0.16807800 |
| H | -2.31633000 | 5.44997600 | -0.03333800 |
| H | -1.24783000 | 7.57888300 | 0.38866100 |
| H | 0.70956700 | 8.86359700 | 1.22291400 |
| H | 2.83558600 | 7.64187600 | 1.71761100 |
| H | 3.05462600 | 5.28313700 | 1.21621800 |
| H | 7.01212300 | -2.88420300 | -0.65826600 |
| H | 7.32188800 | -4.88318900 | 0.77630700 |
| H | 5.34762800 | -5.90375000 | 1.91291800 |
| H | 3.09056400 | -5.02572700 | 1.50621200 |
| H | 3.09043000 | 5.02581100 | -1.50619800 |
| H | 5.34746900 | 5.90389400 | -1.91292000 |
| H | 7.32176600 | 4.88336700 | -0.77634400 |
| H | 7.01206600 | 2.88435800 | 0.65821100 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C2-191-IV (MPMMPM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 2.96557800 | -2.16752500 | 0.62014200 |
| C | 3.35519900 | -1.49911400 | -0.62121500 |
| C | 2.62389000 | -0.33795900 | -0.95526400 |
| C | 1.37118500 | -0.04016100 | -0.26581200 |
| C | 0.71387900 | -1.17258000 | 0.25786200 |
| C | 1.59324700 | -2.11133800 | 0.94941200 |
| C | 1.11996000 | -2.78706500 | 2.11799100 |
| C | 1.97187200 | -3.47505900 | 2.93326000 |
| C | 3.37567200 | -3.46776200 | 2.69754400 |
| C | 3.88911300 | -2.76962000 | 1.55771200 |
| C | 4.33980100 | -2.00251900 | -1.55490300 |
| C | 4.69147500 | -1.21311500 | -2.69647300 |
| C | 3.99851400 | 0.00660400 | -2.93785700 |
| C | 2.97592000 | 0.40506600 | -2.12584600 |
| C | 4.27046000 | -4.06999400 | 3.61836800 |
| C | 5.63384000 | -3.94479800 | 3.46992300 |
| C | 6.14772300 | -3.18475800 | 2.39670200 |
| C | 5.30025600 | -2.61323600 | 1.47095100 |
| C | 4.90732000 | -3.30355700 | -1.46275300 |
| C | 5.82702000 | -3.75643400 | -2.38523400 |
| C | 6.23193300 | -2.93565100 | -3.46030100 |
| C | 5.66145300 | -1.69165500 | -3.61375400 |
| C | 0.70734000 | 1.23896000 | -0.12244800 |
| C | -0.68586300 | 1.22621700 | 0.11318300 |
| C | -1.40613800 | -0.01324700 | -0.11694700 |
| C | -0.72624800 | -1.22983000 | 0.11577300 |
| C | -2.73364200 | -0.04902100 | -0.69754200 |
| C | -3.47450500 | -1.25585500 | -0.71860900 |
| C | -2.90628000 | -2.40727900 | -0.04276100 |
| C | -1.49663800 | -2.46334400 | 0.10154700 |
| C | -3.26328600 | 1.11142800 | -1.35177600 |
| C | -4.47219400 | 1.09201200 | -1.97692500 |
| C | -5.19995300 | -0.12421800 | -2.12109500 |
| C | -4.66989000 | -1.32692800 | -1.55687200 |
| C | 1.39663600 | 2.51965200 | -0.10749400 |
| C | 0.64919600 | 3.71591200 | 0.03836400 |
| C | -0.63084200 | 3.63807900 | 0.71745000 |
| C | -1.15925200 | 4.71008800 | 1.55917400 |
| C | -2.46317400 | 4.57150900 | 2.13063800 |
| C | -3.15835800 | 3.33624000 | 1.98757000 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

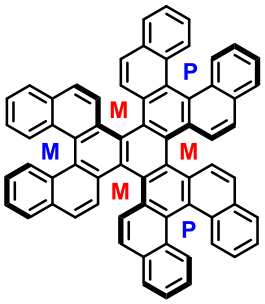
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -2.57872000 | 2.27874700 | 1.35649800 |
| C | -3.68105300 | -3.52248700 | 0.47616900 |
| C | -3.04202800 | -4.77929400 | 0.69803400 |
| C | -1.64557900 | -4.88626900 | 0.42625300 |
| C | -0.90165000 | -3.76739100 | 0.19059500 |
| C | -5.03370300 | -3.38669700 | 0.88345400 |
| C | -5.73139000 | -4.45107600 | 1.41891800 |
| C | -5.11514200 | -5.71228500 | 1.56070400 |
| C | -3.79061300 | -5.86761400 | 1.20835500 |
| C | 2.82414800 | 2.64988000 | -0.19594600 |
| C | 3.42680600 | 3.85083400 | -0.43134200 |
| C | 2.64119700 | 5.01014100 | -0.70361300 |
| C | 3.21445300 | 6.19963300 | -1.21519600 |
| C | 2.42230300 | 7.27231300 | -1.56801200 |
| C | 1.02160100 | 7.18207100 | -1.42491600 |
| C | -6.37702800 | -0.16275800 | -2.90897700 |
| C | -6.99023100 | -1.35811500 | -3.21343000 |
| C | -6.41062300 | -2.56002300 | -2.76013600 |
| C | -5.28415800 | -2.54318100 | -1.96166100 |
| C | -0.40781200 | 5.84802300 | 1.96025600 |
| C | -0.94912300 | 6.83342900 | 2.76191900 |
| C | -2.27704900 | 6.73756200 | 3.22372500 |
| C | -3.01038200 | 5.61087200 | 2.92322500 |
| C | -1.31117800 | 2.39605000 | 0.69718900 |
| C | 0.44390500 | 6.04873900 | -0.88801500 |
| C | 1.23304600 | 4.94178400 | -0.48094400 |
| H | 0.06914800 | -2.71701500 | 2.37236100 |
| H | 1.59219300 | -3.97864800 | 3.81893800 |
| H | 4.24744400 | 0.58343100 | -3.82528100 |
| H | 2.39193000 | 1.28018000 | -2.38452600 |
| H | 3.85426000 | -4.61302200 | 4.46378700 |
| H | 6.30984500 | -4.40215200 | 4.18717800 |
| H | 7.22046800 | -3.03863600 | 2.30285200 |
| H | 5.71886300 | -2.01857800 | 0.66877800 |
| H | 4.59865200 | -3.96024200 | -0.65908600 |
| H | 6.23471100 | -4.75901200 | -2.28742100 |
| H | 6.96672300 | -3.29612000 | -4.17498400 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 5.92661600 | -1.06290900 | -4.46062500 |
| H | -2.67816600 | 2.02128600 | -1.35695400 |
| H | -4.85870900 | 1.99146400 | -2.45000900 |
| H | -4.12854100 | 3.22422200 | 2.46550200 |
| H | -3.07845000 | 1.31930200 | 1.36162800 |
| H | -1.16853700 | -5.86200300 | 0.47163000 |
| H | 0.16586100 | -3.86483600 | 0.05159400 |
| H | -5.51945000 | -2.42224300 | 0.78734500 |
| H | -6.76069900 | -4.31276100 | 1.73843900 |
| H | -5.67592900 | -6.54912400 | 1.96810100 |
| H | -3.29072700 | -6.82353000 | 1.34642300 |
| H | 3.43815400 | 1.77128200 | -0.05645000 |
| H | 4.51068400 | 3.92058600 | -0.47633900 |
| H | 4.29234900 | 6.23975100 | -1.35394000 |
| H | 2.87049200 | 8.17397800 | -1.97651100 |
| H | 0.39071000 | 8.00698800 | -1.74458500 |
| H | -6.76749500 | 0.77451500 | -3.29863000 |
| H | -7.88674000 | -1.37847800 | -3.82703300 |
| H | -6.84330200 | -3.51359500 | -3.05058500 |
| H | -4.85229000 | -3.48689400 | -1.66056300 |
| H | 0.62375100 | 5.94350000 | 1.65310300 |
| H | -0.33569900 | 7.68340500 | 3.04847100 |
| H | -2.70175800 | 7.52493300 | 3.84042300 |
| H | -4.01529600 | 5.48284000 | 3.31884400 |
| H | -0.63435700 | 5.99193900 | -0.79062500 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C2-191-V (MMPMPM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 0.71134600 | 3.71894900 | 0.14299500 |
| C | -0.71131800 | 3.71895400 | -0.14299400 |
| C | -1.35010800 | 2.48120400 | -0.40264300 |
| C | -0.70016200 | 1.21900000 | -0.09041500 |
| C | 0.70017000 | 1.21899500 | 0.09041500 |
| C | 1.35012800 | 2.48119400 | 0.40264300 |
| C | 2.60708200 | 2.49172200 | 1.09613200 |
| C | 3.28707400 | 3.64783100 | 1.33334300 |
| C | 2.84619900 | 4.86803700 | 0.74016800 |
| C | 1.57349700 | 4.90009100 | 0.08992500 |
| C | -1.57346000 | 4.90010300 | -0.08992500 |
| C | -2.84616300 | 4.86806000 | -0.74016800 |
| C | -3.28704600 | 3.64785700 | -1.33334400 |
| C | -2.60706300 | 2.49174300 | -1.09613200 |
| C | 3.68035800 | 6.01221300 | 0.72059500 |
| C | 3.32941600 | 7.13463300 | 0.00053600 |
| C | 2.13188000 | 7.13096500 | -0.74219000 |
| C | 1.27762500 | 6.04606300 | -0.69355400 |
| C | -1.27757800 | 6.04607200 | 0.69355500 |
| C | -2.13182500 | 7.13098200 | 0.74219000 |
| C | -3.32936100 | 7.13465900 | -0.00053600 |
| C | -3.68031100 | 6.01224100 | -0.72059600 |
| C | -1.42035200 | -0.03033600 | -0.00793300 |
| C | -0.71042800 | -1.24495200 | -0.10708600 |
| C | 0.71041900 | -1.24495700 | 0.10708500 |
| C | 1.42035100 | -0.03034600 | 0.00793300 |
| C | 1.45607400 | -2.39110600 | 0.63059400 |
| C | 2.86683900 | -2.37051400 | 0.63036900 |
| C | 3.50245700 | -1.38360300 | -0.23890600 |
| C | 2.81869600 | -0.16122100 | -0.41996700 |
| C | 0.77502800 | -3.42302000 | 1.35136100 |
| C | 1.45855200 | -4.35971700 | 2.07227800 |
| C | 2.87158200 | -4.27966600 | 2.22025800 |
| C | 3.58407900 | -3.24762800 | 1.53174500 |
| C | -2.81869700 | -0.16120000 | 0.41996800 |
| C | -3.50246700 | -1.38357700 | 0.23890600 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

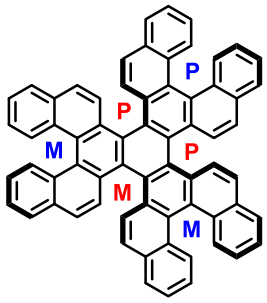
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -2.86685700 | -2.37049200 | -0.63036900 |
| C | -1.45609300 | -2.39109500 | -0.63059500 |
| C | -3.58410400 | -3.24760100 | -1.53174600 |
| C | -2.87161400 | -4.27964300 | -2.22025900 |
| C | -1.45858500 | -4.35970600 | -2.07227900 |
| C | -0.77505400 | -3.42301400 | -1.35136200 |
| C | 4.70922900 | -1.64246100 | -1.00020900 |
| C | 5.30391100 | -0.58182700 | -1.75350000 |
| C | 4.63426200 | 0.67069500 | -1.82623600 |
| C | 3.42055000 | 0.85477700 | -1.22993500 |
| C | 5.28713600 | -2.93553000 | -1.13395900 |
| C | 6.42742800 | -3.14328000 | -1.88168000 |
| C | 7.05815500 | -2.06957600 | -2.54664700 |
| C | 6.49326100 | -0.81507000 | -2.48973700 |
| C | -3.42054500 | 0.85480100 | 1.22993700 |
| C | -4.63425800 | 0.67072700 | 1.82623800 |
| C | -5.30391500 | -0.58178700 | 1.75350100 |
| C | -4.70924200 | -1.64242800 | 1.00020900 |
| C | -6.49326700 | -0.81502400 | 2.48973800 |
| C | -7.05817100 | -2.06952600 | 2.54664700 |
| C | -6.42745200 | -3.14323300 | 1.88167900 |
| C | -5.28715800 | -2.93549100 | 1.13395800 |
| C | 3.56474400 | -5.15146600 | 3.09818800 |
| C | 4.90811200 | -4.98307700 | 3.35054500 |
| C | 5.60057100 | -3.91359100 | 2.74153300 |
| C | 4.95698900 | -3.07169400 | 1.85908700 |
| C | -4.95701300 | -3.07165600 | -1.85908700 |
| C | -5.60060100 | -3.91354800 | -2.74153300 |
| C | -4.90815100 | -4.98303900 | -3.35054600 |
| C | -3.56478400 | -5.15143800 | -3.09818900 |
| H | 2.99624500 | 1.55325300 | 1.47159100 |
| H | 4.21057000 | 3.63859800 | 1.90647300 |
| H | -4.21054100 | 3.63863100 | -1.90647300 |
| H | -2.99623400 | 1.55327600 | -1.47159200 |
| H | 4.62782600 | 5.97120800 | 1.25287800 |
| H | 3.98625700 | 7.99986200 | -0.02474200 |
| H | 1.87888700 | 7.98277500 | -1.36763400 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 0.37468100 | 6.06307000 | -1.28991800 |
| H | -0.37463400 | 6.06307200 | 1.28991900 |
| H | -1.87882700 | 7.98279000 | 1.36763500 |
| H | -3.98619600 | 7.99989300 | 0.02474200 |
| H | -4.62777900 | 5.97124300 | -1.25287900 |
| H | -0.30730000 | -3.43900700 | 1.35209800 |
| H | 0.91802800 | -5.13410300 | 2.61110800 |
| H | -0.91806800 | -5.13409500 | -2.61111000 |
| H | 0.30727400 | -3.43900900 | -1.35210000 |
| H | 5.06613400 | 1.46106600 | -2.43534100 |
| H | 2.88329000 | 1.77664500 | -1.40610400 |
| H | 4.81387500 | -3.78133500 | -0.65222400 |
| H | 6.83605600 | -4.14665600 | -1.96657500 |
| H | 7.96391200 | -2.24023700 | -3.12211300 |
| H | 6.93529100 | 0.01590100 | -3.03466100 |
| H | -2.88327500 | 1.77666600 | 1.40610600 |
| H | -5.06612400 | 1.46110400 | 2.43534400 |
| H | -6.93529100 | 0.01595000 | 3.03466200 |
| H | -7.96392900 | -2.24018000 | 3.12211300 |
| H | -6.83608700 | -4.14660700 | 1.96657300 |
| H | -4.81390400 | -3.78129900 | 0.65222200 |
| H | 3.00411700 | -5.94188300 | 3.59183600 |
| H | 5.42725400 | -5.64963900 | 4.03381300 |
| H | 6.64810400 | -3.74478100 | 2.97619800 |
| H | 5.50506000 | -2.24831100 | 1.41815600 |
| H | -5.50507800 | -2.24826900 | -1.41815500 |
| H | -6.64813300 | -3.74473000 | -2.97619700 |
| H | -5.42729900 | -5.64959600 | -4.03381400 |
| H | -3.00416400 | -5.94185900 | -3.59183700 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***C2-191-VI (MPPPMM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 3.71765900 | 0.58159500 | 0.43540400 |
| C | 3.71765000 | -0.58163200 | -0.43541000 |
| C | 2.46763800 | -1.08241300 | -0.88515800 |
| C | 1.22443700 | -0.63485000 | -0.29895600 |
| C | 1.22444500 | 0.63485000 | 0.29895700 |
| C | 2.46765600 | 1.08239500 | 0.88515400 |
| C | 2.42042300 | 1.96890300 | 2.01171800 |
| C | 3.55759200 | 2.45576300 | 2.57980800 |
| C | 4.81382300 | 2.25980800 | 1.92893400 |
| C | 4.88984500 | 1.38021000 | 0.80237500 |
| C | 4.88982100 | -1.38026700 | -0.80238300 |
| C | 4.81378300 | -2.25986600 | -1.92894000 |
| C | 3.55754700 | -2.45580400 | -2.57981000 |
| C | 2.42038700 | -1.96892400 | -2.01171800 |
| C | 5.95127600 | 3.00588400 | 2.32251500 |
| C | 7.11063800 | 2.98397800 | 1.57595000 |
| C | 7.14919700 | 2.22608100 | 0.38942500 |
| C | 6.07035700 | 1.44630800 | 0.01759700 |
| C | 6.07033400 | -1.44638200 | -0.01760600 |
| C | 7.14916100 | -2.22617400 | -0.38943600 |
| C | 7.11058700 | -2.98407200 | -1.57595900 |
| C | 5.95122300 | -3.00596100 | -2.32252100 |
| C | 0.00167000 | -1.42507100 | -0.18537300 |
| C | -1.20072400 | -0.72873700 | 0.05840700 |
| C | -1.20071300 | 0.72876300 | -0.05842600 |
| C | 0.00168600 | 1.42508400 | 0.18537300 |
| C | -2.38871400 | 1.48071300 | -0.39571000 |
| C | -2.43875200 | 2.86740900 | -0.11788500 |
| C | -1.19327300 | 3.60387500 | -0.14867000 |
| C | 0.02360000 | 2.87468500 | -0.00980000 |
| C | -3.52900600 | 0.89910600 | -1.04990000 |
| C | -4.72097100 | 1.55508100 | -1.12824100 |
| C | -4.90769200 | 2.77693500 | -0.40960600 |
| C | -3.75878800 | 3.43161800 | 0.12837600 |
| C | 0.02357400 | -2.87466900 | 0.00981400 |
| C | -1.19330700 | -3.60384900 | 0.14867200 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

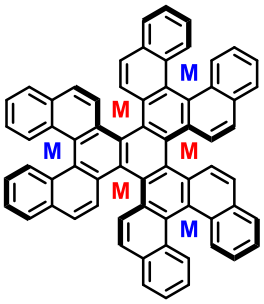
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -2.43878000 | -2.86737400 | 0.11787500 |
| C | -2.38873500 | -1.48067400 | 0.39568400 |
| C | -3.75881700 | -3.43158400 | -0.12837300 |
| C | -4.90772100 | -2.77688600 | 0.40959100 |
| C | -4.72099900 | -1.55501600 | 1.12820000 |
| C | -3.52902900 | -0.89905000 | 1.04985600 |
| C | -1.13067000 | 5.01690600 | -0.53787100 |
| C | 0.12709200 | 5.69515700 | -0.51697100 |
| C | 1.31215400 | 4.93433700 | -0.32719900 |
| C | 1.25909000 | 3.58346700 | -0.16923400 |
| C | -2.22487300 | 5.75135100 | -1.07298700 |
| C | -2.11817300 | 7.08737200 | -1.40618400 |
| C | -0.90031000 | 7.77681400 | -1.24346800 |
| C | 0.20902100 | 7.07587800 | -0.82683100 |
| C | 1.25905700 | -3.58345700 | 0.16927400 |
| C | 1.31211000 | -4.93432600 | 0.32724900 |
| C | 0.12703900 | -5.69513900 | 0.51699700 |
| C | -1.13072000 | -5.01688100 | 0.53787100 |
| C | 0.20895300 | -7.07586100 | 0.82685700 |
| C | -0.90039200 | -7.77679300 | 1.24346500 |
| C | -2.11825700 | -7.08734600 | 1.40614700 |
| C | -2.22494200 | -5.75132300 | 1.07295000 |
| C | -6.19343500 | 3.32206500 | -0.17929700 |
| C | -6.35923200 | 4.43167400 | 0.62517500 |
| C | -5.23481600 | 5.03021500 | 1.23004600 |
| C | -3.96512100 | 4.54700500 | 0.97831400 |
| C | -3.96515100 | -4.54699800 | -0.97827400 |
| C | -5.23484600 | -5.03021300 | -1.22999500 |
| C | -6.35926200 | -4.43165000 | -0.62514500 |
| C | -6.19346500 | -3.32201800 | 0.17929500 |
| H | 1.44818500 | 2.21450800 | 2.42592900 |
| H | 3.51306100 | 3.07600800 | 3.47126400 |
| H | 3.51300500 | -3.07604900 | -3.47126500 |
| H | 1.44814400 | -2.21451400 | -2.42592600 |
| H | 5.87505400 | 3.63638300 | 3.20531500 |
| H | 7.97040100 | 3.57665200 | 1.87617000 |
| H | 8.02841500 | 2.26010200 | -0.24825100 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 6.12160000 | 0.89381200 | -0.91121300 |
| H | 6.12158700 | -0.89388500 | 0.91120200 |
| H | 8.02838000 | -2.26020700 | 0.24823900 |
| H | 7.97034000 | -3.57676000 | -1.87618000 |
| H | 5.87498900 | -3.63646100 | -3.20532000 |
| H | -3.41803500 | -0.07684500 | -1.50737500 |
| H | -5.56183300 | 1.11233900 | -1.65551400 |
| H | -5.56186100 | -1.11226000 | 1.65546200 |
| H | -3.41805600 | 0.07690700 | 1.50731700 |
| H | 2.27432100 | 5.43387200 | -0.41002300 |
| H | 2.18745000 | 3.03726900 | -0.18380200 |
| H | -3.16757300 | 5.25805600 | -1.25341700 |
| H | -2.98329500 | 7.60327000 | -1.81396200 |
| H | -0.82867100 | 8.83291300 | -1.48887600 |
| H | 1.18102900 | 7.55992200 | -0.76673300 |
| H | 2.18742000 | -3.03726500 | 0.18385800 |
| H | 2.27427200 | -5.43386800 | 0.41009400 |
| H | 1.18095900 | -7.55991100 | 0.76678200 |
| H | -0.82876300 | -8.83289300 | 1.48887200 |
| H | -2.98339300 | -7.60324300 | 1.81389900 |
| H | -3.16764600 | -5.25802600 | 1.25335000 |
| H | -7.05541900 | 2.82691200 | -0.62040000 |
| H | -7.35332800 | 4.82863000 | 0.81223200 |
| H | -5.36581000 | 5.87489900 | 1.90086200 |
| H | -3.10764400 | 5.01764200 | 1.44699300 |
| H | -3.10767300 | -5.01765200 | -1.44693500 |
| H | -5.36584000 | -5.87491800 | -1.90078400 |
| H | -7.35335900 | -4.82861000 | -0.81219300 |
| H | -7.05544800 | -2.82685300 | 0.62038300 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***D3-191-I (MMMMMM)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 3.78410100 | -0.41511600 | -0.15234900 |
| C | 3.37123500 | -1.76934000 | 0.15429800 |
| C | 1.99780800 | -2.01820100 | 0.40441600 |
| C | 0.98192900 | -1.03305900 | 0.06741100 |
| C | 1.39058800 | 0.30644100 | -0.06450100 |
| C | 2.78293300 | 0.55733400 | -0.40226200 |
| C | 3.14947900 | 1.73837500 | -1.13344100 |
| C | 4.44832400 | 2.03822000 | -1.41031400 |
| C | 5.49686200 | 1.27685000 | -0.81355100 |
| C | 5.16679700 | 0.06624400 | -0.12945600 |
| C | 4.25057400 | -2.93984800 | 0.13094400 |
| C | 3.84947700 | -4.12948300 | 0.81379300 |
| C | 2.55456600 | -4.17720100 | 1.41048800 |
| C | 1.64375500 | -3.20351800 | 1.13483600 |
| C | 6.83427100 | 1.74123600 | -0.82523200 |
| C | 7.81641500 | 1.09603400 | -0.10371200 |
| C | 7.47498600 | -0.02931800 | 0.67204400 |
| C | 6.18772000 | -0.53124200 | 0.65412400 |
| C | 5.43185800 | -3.01205600 | -0.65180600 |
| C | 6.22086300 | -4.14626400 | -0.67029600 |
| C | 5.87627300 | -5.27181500 | 0.10380700 |
| C | 4.70069200 | -5.26076000 | 0.82451600 |
| C | -0.42783100 | -1.35926700 | -0.06302400 |
| C | -1.38311300 | -0.33524600 | 0.06808200 |
| C | -0.96090100 | 1.04834800 | -0.06336900 |
| C | 0.40357900 | 1.36417400 | 0.06635500 |
| C | -1.87503300 | 2.12865900 | -0.39953800 |
| C | -1.53234100 | 3.48191800 | -0.15108400 |
| C | -0.15255900 | 3.80141000 | 0.15287100 |
| C | 0.74995400 | 2.73650500 | 0.40193100 |
| C | -3.08296500 | 1.85561800 | -1.12780400 |
| C | -3.99225000 | 2.83082700 | -1.40330300 |
| C | -3.85494000 | 4.12017200 | -0.80829500 |
| C | -2.63977500 | 4.43948200 | -0.12725000 |
| C | -0.90819400 | -2.69031900 | -0.40033000 |
| C | -2.25176700 | -3.06956700 | -0.15137100 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

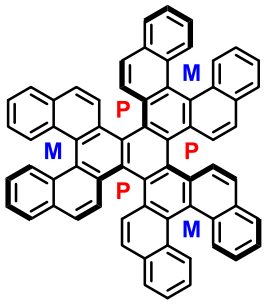
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -3.21734600 | -2.03377500 | 0.15451800 |
| C | -2.74458500 | -0.72066800 | 0.40482600 |
| C | -4.67105300 | -2.20714900 | 0.12954700 |
| C | -5.49973600 | -1.26349600 | 0.81172300 |
| C | -4.89223500 | -0.11927700 | 1.40906300 |
| C | -3.59297600 | 0.18055900 | 1.13412600 |
| C | 0.42147800 | 5.14813100 | 0.12772200 |
| C | 1.65388500 | 5.39580700 | 0.80760200 |
| C | 2.34371100 | 4.29847100 | 1.40362400 |
| C | 1.95509800 | 3.02270200 | 1.12964900 |
| C | -0.10855900 | 6.20695700 | -0.65414900 |
| C | 0.47939900 | 7.45720300 | -0.67491900 |
| C | 1.62850700 | 7.72177100 | 0.09602900 |
| C | 2.20821900 | 6.69853700 | 0.81607600 |
| C | -0.06971500 | -3.59908000 | -1.13176300 |
| C | -0.46071600 | -4.87331400 | -1.40921300 |
| C | -1.64541400 | -5.39943900 | -0.81356700 |
| C | -2.52820900 | -4.50736300 | -0.12990900 |
| C | -1.91404300 | -6.78947600 | -0.82652400 |
| C | -2.96597000 | -7.31636500 | -0.10727300 |
| C | -3.76973500 | -6.45732000 | 0.66780500 |
| C | -3.55815600 | -5.09194400 | 0.65163200 |
| C | -4.92488800 | 5.04733100 | -0.81867400 |
| C | -4.85429100 | 6.22157000 | -0.09912300 |
| C | -3.70694300 | 6.48862300 | 0.67355400 |
| C | -2.62973400 | 5.62344500 | 0.65459200 |
| C | -5.32560000 | -3.19212500 | -0.65458200 |
| C | -6.70258400 | -3.30527000 | -0.67474100 |
| C | -7.50418300 | -2.44291100 | 0.09894100 |
| C | -6.90542700 | -1.43210100 | 0.82091700 |
| H | 2.35912300 | 2.37167200 | -1.51703700 |
| H | 4.69907600 | 2.90496500 | -2.01646800 |
| H | 2.27923400 | -5.03706800 | 2.01575300 |
| H | 0.63467000 | -3.28862200 | 1.51863100 |
| H | 7.06207200 | 2.64686000 | -1.38278100 |
| H | 8.83611800 | 1.47161800 | -0.10334200 |
| H | 8.22534800 | -0.50409700 | 1.29853900 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 5.94876800 | -1.38496500 | 1.27498200 |
| H | 5.70976000 | -2.16934600 | -1.27146500 |
| H | 7.10903800 | -4.16963000 | -1.29603200 |
| H | 6.51342900 | -6.15209700 | 0.10285000 |
| H | 4.38457200 | -6.14022200 | 1.38089200 |
| H | -3.23767300 | 0.85431000 | -1.51031900 |
| H | -4.86979300 | 2.61457400 | -2.00721800 |
| H | -5.49866800 | 0.55036600 | 2.01352500 |
| H | -3.16097800 | 1.09678900 | 1.51719900 |
| H | 3.22725200 | 4.49013200 | 2.00705000 |
| H | 2.53389400 | 2.19152200 | 1.51295000 |
| H | -0.97883100 | 6.02617200 | -1.27164200 |
| H | 0.05413400 | 8.23781100 | -1.30001700 |
| H | 2.07253100 | 8.71358600 | 0.09331400 |
| H | 3.12919500 | 6.86469900 | 1.37025600 |
| H | 0.87420200 | -3.23220100 | -1.51534400 |
| H | 0.16417500 | -5.52429600 | -2.01524600 |
| H | -1.24399800 | -7.44017300 | -1.38380300 |
| H | -3.15242600 | -8.38691800 | -0.10829800 |
| H | -4.55787600 | -6.86891300 | 1.29258800 |
| H | -4.17796900 | -4.45767200 | 1.27196100 |
| H | -5.82466300 | 4.79206600 | -1.37382800 |
| H | -5.68866000 | 6.91776400 | -0.09794400 |
| H | -3.66848900 | 7.37683500 | 1.29849400 |
| H | -1.76903800 | 5.84318600 | 1.27290300 |
| H | -4.73579500 | -3.85517400 | -1.27406500 |
| H | -7.16781900 | -4.06126300 | -1.30162600 |
| H | -8.58534100 | -2.55228500 | 0.09667700 |
| H | -7.50796200 | -0.71756200 | 1.37707100 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***D3-191-II-(MPMPMPMP)***




| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -0.76447000 | -1.19758800 | 0.05435800 |
| C | -1.41763600 | 0.04802300 | -0.07552900 |
| C | -0.65366000 | 1.25852900 | 0.04850900 |
| C | 0.75344900 | 1.20192700 | -0.06468100 |
| C | -1.21154900 | 2.53187100 | 0.51132600 |
| C | -0.44203700 | 3.71175300 | 0.42661000 |
| C | 0.73926300 | 3.66611100 | -0.43266600 |
| C | 1.41105500 | 2.42816900 | -0.52395500 |
| C | -2.43554800 | 2.55280800 | 1.25317000 |
| C | -2.85817500 | 3.67557500 | 1.90441100 |
| C | -2.04026100 | 4.83840500 | 1.96152600 |
| C | -0.79542600 | 4.84614400 | 1.25683100 |
| C | -1.59179600 | -2.31186400 | 0.52477500 |
| C | -2.99810000 | -2.23376800 | 0.43356400 |
| C | -3.54305600 | -1.19861000 | -0.44238100 |
| C | -2.80482300 | -0.00018300 | -0.54446600 |
| C | -4.71861100 | -1.37517200 | -1.27100500 |
| C | -5.24050800 | -0.25735200 | -1.99558300 |
| C | -4.53719700 | 0.97885600 | -1.95834900 |
| C | -3.34312800 | 1.08634800 | -1.30557500 |
| C | 1.18342500 | 4.77295500 | -1.25659000 |
| C | 2.42300800 | 4.66777700 | -1.96292300 |
| C | 3.14401300 | 3.44218100 | -1.91273000 |
| C | 2.63278400 | 2.35393000 | -1.26627300 |
| C | 0.39592400 | 5.93368000 | -1.49319200 |
| C | 0.84449400 | 6.95732100 | -2.30154100 |
| C | 2.10870100 | 6.88012800 | -2.92569000 |
| C | 2.87455400 | 5.74709600 | -2.76436900 |
| C | -1.00205800 | -3.37503400 | 1.28086500 |
| C | -1.76750300 | -4.29060500 | 1.94357400 |
| C | -3.18334100 | -4.15896000 | 1.99532900 |
| C | -3.80819500 | -3.09464400 | 1.27177200 |
| C | -3.96564600 | -5.01496100 | 2.81159900 |
| C | -5.31739800 | -4.80438100 | 2.96978200 |
| C | -5.92760900 | -3.70498400 | 2.32728700 |
| C | -5.19414300 | -2.87515600 | 1.50525100 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

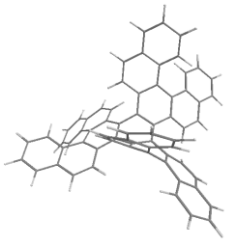
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -2.40311100 | 5.94564400 | 2.77002700 |
| C | -1.54642000 | 7.01029500 | 2.94089400 |
| C | -0.27908800 | 6.98722200 | 2.31884100 |
| C | 0.08477900 | 5.93633400 | 1.50292200 |
| C | -5.33306300 | -2.63881300 | -1.49342800 |
| C | -6.43989900 | -2.76978500 | -2.30584600 |
| C | -6.99827400 | -1.64347800 | -2.94895000 |
| C | -6.39702300 | -0.41331700 | -2.80132500 |
| C | 1.41837200 | -0.06593500 | 0.06105300 |
| C | 0.66661300 | -1.25526600 | -0.06361500 |
| C | 2.79700400 | -0.22416300 | 0.53197200 |
| C | 3.43678000 | -1.47831100 | 0.43464500 |
| C | 2.80931200 | -2.47018800 | -0.43618800 |
| C | 1.40154000 | -2.43454100 | -0.52745200 |
| C | 3.41962500 | 0.81770700 | 1.29063700 |
| C | 4.60037200 | 0.61697700 | 1.94561600 |
| C | 5.20243800 | -0.67150400 | 1.98765500 |
| C | 4.59330600 | -1.74659000 | 1.26640100 |
| C | 3.54704200 | -3.39964100 | -1.26819300 |
| C | 2.83820400 | -4.41601700 | -1.98289300 |
| C | 1.41640400 | -4.43174100 | -1.93122400 |
| C | 0.72791700 | -3.45174400 | -1.27609100 |
| C | 4.94607400 | -3.29373700 | -1.50390300 |
| C | 5.60942300 | -4.18555800 | -2.32062600 |
| C | 4.91234700 | -5.23730500 | -2.95432800 |
| C | 3.54838000 | -5.33835300 | -2.79294900 |
| C | 6.34105500 | -0.91730700 | 2.79654400 |
| C | 6.83936400 | -2.19159000 | 2.95193600 |
| C | 6.19198700 | -3.27184400 | 2.31336200 |
| C | 5.10180900 | -3.05498300 | 1.49668200 |
| H | -3.02338200 | 1.64707900 | 1.32516900 |
| H | -3.79307800 | 3.66455900 | 2.45949900 |
| H | -4.92488000 | 1.81976700 | -2.52827500 |
| H | -2.77393100 | 2.00309800 | -1.39075500 |
| H | 4.07448200 | 3.35862900 | -2.46902600 |
| H | 3.14597300 | 1.40424800 | -1.34208300 |
| H | -0.58612700 | 6.00848100 | -1.04368800 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 0.21269900 | 7.82612600 | -2.46562400 |
| H | 2.45846200 | 7.69637400 | -3.55186500 |
| H | 3.83018300 | 5.64831700 | -3.27412900 |
| H | 0.07601700 | -3.43446400 | 1.35425700 |
| H | -1.29442800 | -5.08900100 | 2.51013300 |
| H | -3.46782700 | -5.82820600 | 3.33461100 |
| H | -5.90581600 | -5.45927800 | 3.60662800 |
| H | -6.98303800 | -3.50253200 | 2.48854900 |
| H | -5.68220500 | -2.02698000 | 1.04220100 |
| H | -3.36459800 | 5.92215400 | 3.27771500 |
| H | -1.82843800 | 7.84801700 | 3.57287000 |
| H | 0.42214400 | 7.79938700 | 2.49094200 |
| H | 1.07074700 | 5.93327200 | 1.05585700 |
| H | -4.91355500 | -3.52213500 | -1.02878200 |
| H | -6.87865400 | -3.75213800 | -2.45891200 |
| H | -7.87738400 | -1.75471200 | -3.57784100 |
| H | -6.78428300 | 0.45781000 | -3.32465000 |
| H | 2.92544800 | 1.77716700 | 1.37143400 |
| H | 5.05310900 | 1.42559500 | 2.51430100 |
| H | 0.87975600 | -5.19324200 | -2.49193500 |
| H | -0.35159200 | -3.42380900 | -1.34962300 |
| H | 5.50111900 | -2.48441600 | -1.04669200 |
| H | 6.67734200 | -4.06907100 | -2.48474700 |
| H | 5.44561100 | -5.94165600 | -3.58695100 |
| H | 2.98619400 | -6.11313900 | -3.30907700 |
| H | 6.79650500 | -0.07810100 | 3.31721600 |
| H | 7.70482100 | -2.37102800 | 3.58397600 |
| H | 6.54853800 | -4.28595700 | 2.47259300 |
| H | 4.61166600 | -3.90297700 | 1.03541200 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

*TS1*



| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -1.55647300 | 3.02970800 | 0.53357200 |
| C | -2.16443000 | 2.91574600 | -0.78806000 |
| C | -1.94905700 | 1.70824100 | -1.50830300 |
| C | -0.99850700 | 0.70817400 | -0.94833200 |
| C | 0.05889200 | 1.32374400 | -0.23054700 |
| C | -0.30434600 | 2.40119300 | 0.67775600 |
| C | 0.45262100 | 2.62035200 | 1.87389300 |
| C | -0.04902600 | 3.36868700 | 2.90014600 |
| C | -1.37949000 | 3.87435100 | 2.85741300 |
| C | -2.16240600 | 3.66904100 | 1.67719400 |
| C | -2.82676600 | 4.04244500 | -1.41715600 |
| C | -3.43009000 | 3.88017900 | -2.70111300 |
| C | -3.23384900 | 2.65490600 | -3.38182100 |
| C | -2.48359200 | 1.64791100 | -2.83919100 |
| C | -1.96076200 | 4.50619500 | 3.98573000 |
| C | -3.28828600 | 4.87395800 | 3.98698300 |
| C | -4.08782400 | 4.60283100 | 2.85430800 |
| C | -3.54009500 | 4.01869900 | 1.73207100 |
| C | -2.82221300 | 5.35931400 | -0.87362600 |
| C | -3.46343300 | 6.40381200 | -1.50444400 |
| C | -4.14258100 | 6.20387200 | -2.72709900 |
| C | -4.10867400 | 4.96281600 | -3.31893600 |
| C | -1.04201100 | -0.75611600 | -0.82560800 |
| C | 0.05332400 | -1.39029600 | -0.19143700 |
| C | 1.34653500 | -0.74106500 | -0.29000300 |
| C | 1.34742000 | 0.65904600 | -0.23929900 |
| C | 2.57715300 | -1.44924400 | -0.56477400 |
| C | 3.80956600 | -0.74833100 | -0.59559800 |
| C | 3.82326400 | 0.63394300 | -0.14882000 |
| C | 2.60949200 | 1.36473600 | -0.19815600 |
| C | 2.54677700 | -2.83940000 | -0.91206900 |
| C | 3.67263300 | -3.50699100 | -1.28699400 |
| C | 4.89787700 | -2.80806800 | -1.49109800 |
| C | 4.95733000 | -1.40588800 | -1.21586500 |
| C | -2.16754800 | -1.65242700 | -1.10670300 |
| C | -2.34141000 | -2.86629900 | -0.40040600 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -1.48015900 | -3.10498600 | 0.74583000 |
| C | -1.87061600 | -3.83164800 | 1.93875800 |
| C | -0.87571000 | -4.17580600 | 2.90632800 |
| C | 0.45733600 | -3.70578000 | 2.72422400 |
| C | 0.76591900 | -2.85831900 | 1.70170500 |
| C | 4.99746100 | 1.32283800 | 0.36776300 |
| C | 5.01067200 | 2.75051800 | 0.41571800 |
| C | 3.84370400 | 3.46359800 | 0.00742200 |
| C | 2.67852000 | 2.79787200 | -0.23127700 |
| C | 6.09709200 | 0.63686600 | 0.94683400 |
| C | 7.17831100 | 1.31954500 | 1.46765900 |
| C | 7.22283400 | 2.72872000 | 1.42739500 |
| C | 6.15040500 | 3.42762600 | 0.91460400 |
| C | -3.03422300 | -1.36169300 | -2.19118600 |
| C | -4.04000800 | -2.19065500 | -2.58747100 |
| C | -4.18496400 | -3.46587300 | -1.97483600 |
| C | -5.12710100 | -4.40401200 | -2.47056100 |
| C | -5.15156300 | -5.69975800 | -2.00696000 |
| C | -4.20354100 | -6.10604600 | -1.04321400 |
| C | 6.01273700 | -3.46971000 | -2.06340000 |
| C | 7.13846500 | -2.77029800 | -2.43961500 |
| C | 7.16191200 | -1.36998300 | -2.28005400 |
| C | 6.10255900 | -0.71024500 | -1.68943400 |
| C | -3.22325000 | -4.12608700 | 2.26127800 |
| C | -3.55849200 | -4.79937100 | 3.41800000 |
| C | -2.55803300 | -5.21878500 | 4.32061100 |
| C | -1.24139500 | -4.89932400 | 4.06853000 |
| C | -0.20143500 | -2.50231100 | 0.70406100 |
| C | -3.30006500 | -5.20401000 | -0.52148700 |
| C | -3.28800700 | -3.83900000 | -0.92230300 |
| H | 1.41816800 | 2.14371400 | 1.98285800 |
| H | 0.53871700 | 3.51757700 | 3.80271300 |
| H | -3.61748500 | 2.54930800 | -4.39374900 |
| H | -1.34124000 | 4.66984000 | 4.86449900 |
| H | -3.72665100 | 5.34619900 | 4.86189300 |
| H | -5.14633400 | 4.84808300 | 2.86943800 |
| H | -4.17294800 | 3.80548600 | 0.87883700 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | -2.29021600 | 5.55455400 | 0.04741000 |
| H | -3.43327200 | 7.39488600 | -1.05972200 |
| H | -4.65627600 | 7.03157200 | -3.20836400 |
| H | -4.57697300 | 4.79567800 | -4.28612500 |
| H | 1.60068200 | -3.36444100 | -0.88089200 |
| H | 3.62900600 | -4.56728200 | -1.52364900 |
| H | 1.20904400 | -3.96253100 | 3.46672400 |
| H | 1.75298300 | -2.41624600 | 1.65799500 |
| H | 3.87742500 | 4.54906500 | -0.04158900 |
| H | 1.77843500 | 3.35605100 | -0.45714500 |
| H | 6.07712100 | -0.44531600 | 0.99743300 |
| H | 7.99667700 | 0.76459300 | 1.91827200 |
| H | 8.08475400 | 3.25852200 | 1.82371500 |
| H | 6.14839100 | 4.51515000 | 0.91589800 |
| H | -4.67714400 | -1.93050000 | -3.42916800 |
| H | -5.81202500 | -4.08327700 | -3.25214100 |
| H | -5.87012600 | -6.41301800 | -2.40147900 |
| H | -4.17469500 | -7.14183200 | -0.71573500 |
| H | 5.94505700 | -4.54168900 | -2.23363200 |
| H | 7.98321600 | -3.28494000 | -2.88924500 |
| H | 8.01466600 | -0.79823000 | -2.63605200 |
| H | 6.14295700 | 0.36724500 | -1.60924100 |
| H | -4.00981600 | -3.79755800 | 1.59347800 |
| H | -4.60381600 | -4.99808600 | 3.63847000 |
| H | -2.82924400 | -5.76243900 | 5.22148200 |
| H | -0.46177700 | -5.17072500 | 4.77660800 |
| H | -2.57096800 | -5.55153600 | 0.19864900 |
| H | -2.72999600 | -0.48730800 | -2.71844900 |
| H | -2.27257500 | 0.82753000 | -3.51119800 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

*TS2*

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 3.67335600 | -0.66001500 | -0.28259000 |
| C | 3.30269800 | -1.50972700 | 0.84699500 |
| C | 1.92852600 | -1.80697500 | 0.98390600 |
| C | 0.93563600 | -1.02341500 | 0.26150400 |
| C | 1.36041300 | 0.24858600 | -0.16535800 |
| C | 2.72616200 | 0.31236300 | -0.67580300 |
| C | 3.05265600 | 1.23346600 | -1.72038300 |
| C | 4.25331100 | 1.17700400 | -2.36637500 |
| C | 5.18702100 | 0.13967400 | -2.08544000 |
| C | 4.88047500 | -0.82071200 | -1.06917500 |
| C | 4.22266600 | -1.98044000 | 1.86276800 |
| C | 3.76572700 | -2.91921100 | 2.84188100 |
| C | 2.39370700 | -3.30209000 | 2.85136100 |
| C | 1.50278900 | -2.73292400 | 1.98884100 |
| C | 6.36960700 | 0.00038100 | -2.85540300 |
| C | 7.20428800 | -1.08198000 | -2.68691400 |
| C | 6.86339500 | -2.07993000 | -1.74860000 |
| C | 5.73478000 | -1.95283900 | -0.96581200 |
| C | 5.54221600 | -1.47242200 | 2.01234800 |
| C | 6.38205800 | -1.92751300 | 3.00754200 |
| C | 5.94997900 | -2.91833500 | 3.91529200 |
| C | 4.65948400 | -3.39337000 | 3.83513800 |
| C | -0.44451200 | -1.39292100 | 0.02351500 |
| C | -1.39672800 | -0.35872700 | -0.12050900 |
| C | -0.95457300 | 1.01264600 | 0.05364300 |
| C | 0.40374300 | 1.33066900 | -0.11774900 |
| C | -1.80295900 | 2.08243000 | 0.53209500 |
| C | -1.53290200 | 3.43296000 | 0.18072700 |
| C | -0.16585700 | 3.76055200 | -0.27334500 |
| C | 0.79282100 | 2.72747600 | -0.04356700 |
| C | -2.80772300 | 1.77135500 | 1.50656700 |
| C | -3.58577100 | 2.73141200 | 2.07732100 |
| C | -3.52747900 | 4.06550200 | 1.58390400 |
| C | -2.56137100 | 4.39735800 | 0.58545800 |
| C | -0.83175200 | -2.75987600 | -0.30608300 |
| C | -2.19887300 | -3.09129100 | -0.49629100 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

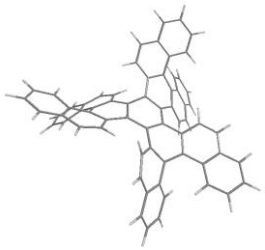
| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -3.19290100 | -2.05889600 | -0.27176100 |
| C | -2.77998500 | -0.70960200 | -0.38164400 |
| C | -4.59291700 | -2.30307800 | 0.03909700 |
| C | -5.55711000 | -1.28401500 | -0.22576700 |
| C | -5.10275100 | -0.03742800 | -0.75317100 |
| C | -3.77142100 | 0.25602100 | -0.76612500 |
| C | 0.42185200 | 5.06330100 | -0.67691400 |
| C | 1.74358200 | 5.37555000 | -0.20154900 |
| C | 2.51692300 | 4.37413600 | 0.45540800 |
| C | 2.10201500 | 3.08136000 | 0.41928400 |
| C | -0.11272000 | 6.00999100 | -1.60109300 |
| C | 0.51743900 | 7.20903600 | -1.89385200 |
| C | 1.73115800 | 7.55808700 | -1.28276000 |
| C | 2.33655800 | 6.63405800 | -0.45990800 |
| C | 0.16174500 | -3.76294600 | -0.55241000 |
| C | -0.16679700 | -5.03536000 | -0.90937600 |
| C | -1.51272300 | -5.38367600 | -1.21021800 |
| C | -2.53000900 | -4.38646500 | -1.09107300 |
| C | -1.81916500 | -6.66187300 | -1.74079800 |
| C | -3.07454000 | -6.94474300 | -2.23078600 |
| C | -4.05113300 | -5.92838600 | -2.23655900 |
| C | -3.78412500 | -4.68924900 | -1.68925000 |
| C | -4.44127200 | 5.05683000 | 2.01733500 |
| C | -4.46869300 | 6.31364400 | 1.44371300 |
| C | -3.59440900 | 6.61037400 | 0.37990600 |
| C | -2.67539800 | 5.66293000 | -0.01840500 |
| C | -5.03439900 | -3.47552500 | 0.70496500 |
| C | -6.36421600 | -3.65835100 | 1.02929400 |
| C | -7.32419300 | -2.68242700 | 0.68899800 |
| C | -6.92140700 | -1.51437500 | 0.07503000 |
| H | 2.31307600 | 1.96448800 | -2.02262400 |
| H | 4.48021800 | 1.88424800 | -3.16038600 |
| H | 2.05086600 | -4.00222500 | 3.60930000 |
| H | 0.44626700 | -2.95772100 | 2.07681800 |
| H | 6.58982000 | 0.75651200 | -3.60547000 |
| H | 8.10249200 | -1.18372400 | -3.28982600 |
| H | 7.48859400 | -2.96295800 | -1.64706000 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | 5.48594300 | -2.74244300 | -0.26825100 |
| H | 5.89054700 | -0.69856700 | 1.33976800 |
| H | 7.38160000 | -1.51071200 | 3.09737700 |
| H | 6.62265300 | -3.28112000 | 4.68764600 |
| H | 4.29416000 | -4.12324500 | 4.55393700 |
| H | -2.88719000 | 0.74311300 | 1.83943400 |
| H | -4.28483300 | 2.48255300 | 2.87163200 |
| H | -5.83227700 | 0.70284300 | -1.07125800 |
| H | -3.44381800 | 1.23563300 | -1.08947100 |
| H | 3.47686900 | 4.64240600 | 0.88793300 |
| H | 2.73747800 | 2.29876200 | 0.81288900 |
| H | 0.06090100 | 7.87700300 | -2.61919800 |
| H | 2.20486100 | 8.51267100 | -1.49353300 |
| H | 3.31600700 | 6.83336600 | -0.03175300 |
| H | 1.20647200 | -3.50486900 | -0.46505100 |
| H | 0.61282800 | -5.77788000 | -1.06121300 |
| H | -1.02583200 | -7.40428500 | -1.78715700 |
| H | -3.29834800 | -7.92352800 | -2.64619000 |
| H | -5.02207300 | -6.11234900 | -2.68853900 |
| H | -4.54930600 | -3.92870600 | -1.74432400 |
| H | -5.15070600 | 4.79615800 | 2.79944900 |
| H | -5.18707100 | 7.05450000 | 1.78410500 |
| H | -3.65538200 | 7.56624900 | -0.13309900 |
| H | -4.30769500 | -4.23239900 | 0.97797800 |
| H | -6.67028400 | -4.55845700 | 1.55547200 |
| H | -8.37128000 | -2.84087500 | 0.93245900 |
| H | -7.64386300 | -0.73571300 | -0.15830500 |
| H | -2.02772900 | 5.72950000 | -0.86111100 |
| H | -1.01998900 | 5.83352300 | -2.16850900 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

*TS3*



| | | | |
|---|---|---|---|
| C | -2.96457300 | -2.06976400 | 0.27071900 |
| C | -2.25808400 | -2.87020400 | -0.73044000 |
| C | -0.89248800 | -2.56757200 | -0.91298200 |
| C | -0.38497500 | -1.27535100 | -0.48545100 |
| C | -1.31132800 | -0.26579500 | -0.22201000 |
| C | -2.53928900 | -0.73245900 | 0.43796400 |
| C | -3.18208500 | 0.08836400 | 1.41697400 |
| C | -4.20906200 | -0.38334300 | 2.18182100 |
| C | -4.61751200 | -1.74303900 | 2.10179700 |
| C | -3.95501900 | -2.61580000 | 1.18112200 |
| C | -2.85609600 | -3.89187200 | -1.56012200 |
| C | -2.00951400 | -4.74239900 | -2.34177500 |
| C | -0.60335900 | -4.51238200 | -2.34609400 |
| C | -0.07078200 | -3.43508100 | -1.69740700 |
| C | -5.59995500 | -2.25662100 | 2.98640300 |
| C | -5.88838400 | -3.60231300 | 3.02404100 |
| C | -5.17273500 | -4.48486200 | 2.18695100 |
| C | -4.23357500 | -4.00614500 | 1.29706000 |
| C | -4.26153800 | -4.03324000 | -1.72390000 |
| C | -4.79562600 | -5.00321000 | -2.54576600 |
| C | -3.95326700 | -5.89123200 | -3.25024900 |
| C | -2.58621300 | -5.75267500 | -3.15263500 |
| C | 1.00254100 | -0.94166900 | -0.34894100 |
| C | 1.47439600 | 0.36283000 | -0.66873300 |
| C | 0.44817100 | 1.43484600 | -0.76345200 |
| C | -0.91076200 | 1.09153100 | -0.45654100 |
| C | 0.68350100 | 2.89136400 | -0.83624100 |
| C | -0.20123300 | 3.75897300 | -0.13657500 |
| C | -1.61843400 | 3.46222700 | -0.22834800 |
| C | -1.94186600 | 2.12198900 | -0.52618600 |
| C | 1.66482200 | 3.62223500 | -1.59714200 |
| C | 2.07441400 | 4.88523400 | -1.27579300 |
| C | 1.57190600 | 5.50180300 | -0.09076500 |
| C | 0.38587800 | 4.94057600 | 0.46866800 |
| C | 1.83454000 | -1.85858700 | 0.43336800 |
| C | 3.19944800 | -1.58256100 | 0.59666500 |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| C | 3.77080200 | -0.65447000 | -0.35677500 |
| C | 2.95283800 | 0.40106300 | -0.85021900 |
| C | 5.11383400 | -0.85008100 | -0.87072200 |
| C | 5.73485800 | 0.17306900 | -1.64522600 |
| C | 4.96042400 | 1.31399200 | -1.96127900 |
| C | 3.63605900 | 1.37900000 | -1.62939800 |
| C | -2.66570800 | 4.48178700 | -0.32268000 |
| C | -4.00672100 | 4.06605300 | -0.61680100 |
| C | -4.26541300 | 2.70847500 | -0.95119100 |
| C | -3.26344900 | 1.78559600 | -0.94823800 |
| C | -2.44859700 | 5.88556500 | -0.25426900 |
| C | -3.48508600 | 6.79408500 | -0.34179500 |
| C | -4.81284900 | 6.36182400 | -0.52608700 |
| C | -5.05688500 | 5.01634400 | -0.68121200 |
| C | 1.24936800 | -2.90159000 | 1.22652300 |
| C | 1.97525700 | -3.58146900 | 2.16104700 |
| C | 3.31231000 | -3.20343300 | 2.47042000 |
| C | 3.92268000 | -2.15698600 | 1.71382900 |
| C | 4.00867300 | -3.78764800 | 3.55814400 |
| C | 5.24663500 | -3.31866400 | 3.93947800 |
| C | 5.81964900 | -2.22794000 | 3.25014900 |
| C | 5.17633300 | -1.66430100 | 2.16783100 |
| C | 2.16051300 | 6.63482400 | 0.51530400 |
| C | 1.63457700 | 7.16612800 | 1.67715000 |
| C | 0.49456300 | 6.58016600 | 2.26553200 |
| C | -0.12420000 | 5.49875900 | 1.66676000 |
| C | 5.82371900 | -2.07737000 | -0.73376700 |
| C | 7.09174100 | -2.23711600 | -1.25040000 |
| C | 7.73145100 | -1.17967900 | -1.93581400 |
| C | 7.05402900 | 0.00075600 | -2.13809800 |
| H | -2.82163000 | 1.09589700 | 1.57591400 |
| H | -4.68028100 | 0.26226600 | 2.91899000 |
| H | 0.03230500 | -5.16459500 | -2.93986000 |
| H | 0.98438900 | -3.20598600 | -1.79719200 |
| H | -6.10251100 | -1.56410200 | 3.65773900 |
| H | -6.63631800 | -3.98711400 | 3.71190300 |
| H | -5.35273100 | -5.55476700 | 2.24943400 |

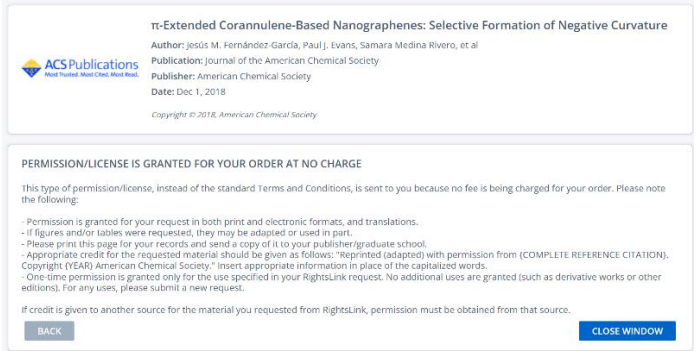
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | -3.68551700 | -4.71191700 | 0.68722100 |
| H | -4.92449700 | -3.35302200 | -1.20255300 |
| H | -5.87392300 | -5.07805300 | -2.65754000 |
| H | -4.38330200 | -6.66148700 | -3.88460000 |
| H | -1.92365100 | -6.40149100 | -3.72076200 |
| H | 2.78964600 | 5.40952300 | -1.90349100 |
| H | 5.40597000 | 2.11308900 | -2.54927600 |
| H | -5.26838600 | 2.42917600 | -1.26403800 |
| H | -3.46808400 | 0.77635800 | -1.28027800 |
| H | -1.44854900 | 6.27295900 | -0.14666600 |
| H | -3.26448200 | 7.85639000 | -0.27966600 |
| H | -5.62439200 | 7.08230900 | -0.57989100 |
| H | -6.06264100 | 4.65558600 | -0.88374700 |
| H | 0.20138200 | -3.13920000 | 1.11258100 |
| H | 1.50522800 | -4.36926700 | 2.74477100 |
| H | 3.53127100 | -4.59737500 | 4.10515000 |
| H | 5.76792900 | -3.76507200 | 4.78194100 |
| H | 6.77204200 | -1.82104100 | 3.57903100 |
| H | 5.62737000 | -0.81803000 | 1.66475400 |
| H | 3.05158500 | 7.06638200 | 0.06562600 |
| H | 2.10627600 | 8.02477800 | 2.14715400 |
| H | 0.10141200 | 6.97782000 | 3.19711100 |
| H | -1.00307800 | 5.05414800 | 2.12332000 |
| H | 5.35202000 | -2.91368700 | -0.23406200 |
| H | 7.59853700 | -3.19180700 | -1.13800200 |
| H | 8.73738900 | -1.31212300 | -2.32488300 |
| H | 7.50633500 | 0.81155300 | -2.70449700 |
| H | 1.97835700 | 3.20074000 | -2.54231500 |
| H | 3.09490900 | 2.21793500 | -1.99451500 |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 7. Permisos de reproducción

Figura 5, ref. 18: (J. M. Fernández-García, P. J. Evans, S. Medina Rivero, I. Fernández, D. García-Fresnadillo, J. Perles, J. Casado, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 17188.)



π-Extended Corannulene-Based Nanographenes: Selective Formation of Negative Curvature

**Author:** Jesús M. Fernández-García, Paul J. Evans, Samara Medina Rivero, et al
**Publication:** Journal of the American Chemical Society
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Dec 1, 2018

Copyright © 2018, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

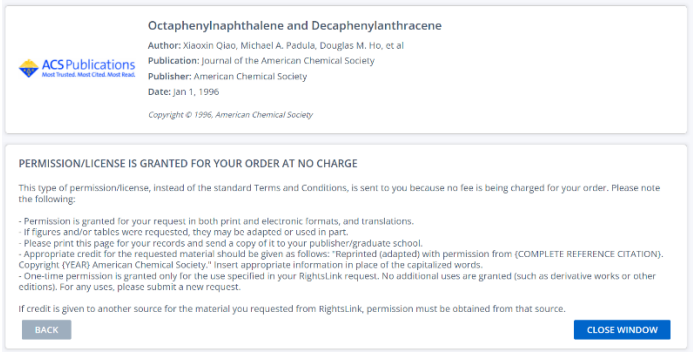
This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figura 6, ref. 20: (X. Qiao, M. A. Padula, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. E. Schutt, R. A. Pascal Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 741.)



Octaphenylnaphthalene and Decaphenylanthracene

**Author:** Xiaoxin Qiao, Michael A. Padula, Douglas M. Ho, et al
**Publication:** Journal of the American Chemical Society
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Jan 1, 1996

Copyright © 1996, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

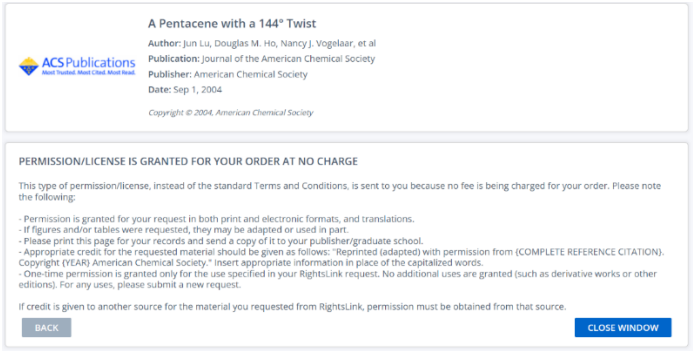
This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figura 6, ref. 21a: (J. Lu, D. M. Ho, N. J. Vogelaar, C. M. Kraml, R. A. Pascal Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11168.)



A Pentacene with a 144° Twist

**Author:** Jun Lu, Douglas M. Ho, Nancy J. Vogelaar, et al
**Publication:** Journal of the American Chemical Society
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Sep 1, 2004

Copyright © 2004, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

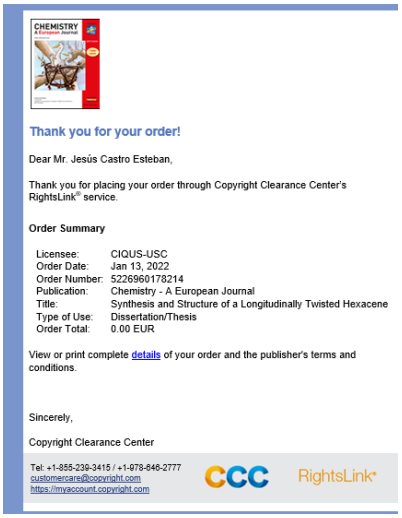
- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figura 6, ref. 21b: (R. G. Clevenger, B. Kumar, E. M. Menuey, K. V. Kilway, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 3113.)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226960178214 |
| Publication: | Chemistry - A European Journal |
| Title: | Synthesis and Structure of a Longitudinally Twisted Hexacene |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

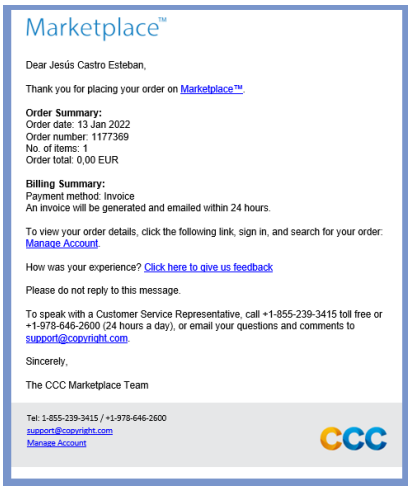
View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Figura 12, ref. 30: (J. Barroso, J. L. Cabellos, S. Pan, F. Murillo, X. Zarate, M. A. Fernandez-Herrera, G. Merino, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 188.)



Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177369
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order: Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

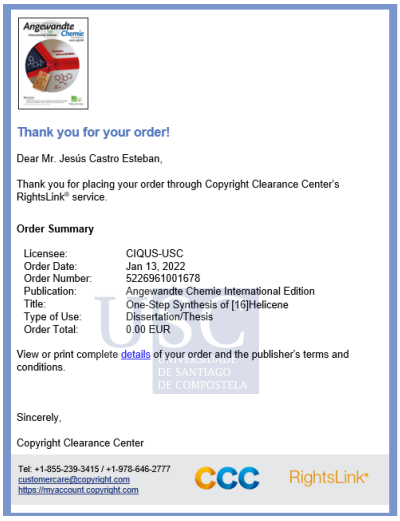
To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

Sincerely,

The CCC Marketplace Team

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

Esquema 3, ref. 39: (K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 6847.)



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226961001678 |
| Publication: | Angewandte Chemie International Edition |
| Title: | One-Step Synthesis of [16]Helicene |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

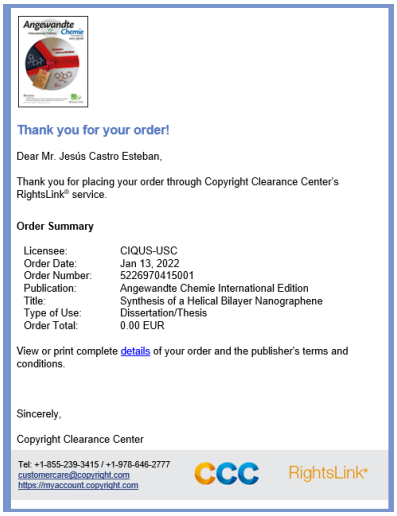
View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Esquema 9, ref. 47: (P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles Hernáez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 6774.)



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226970415001 |
| Publication: | Angewandte Chemie International Edition |
| Title: | Synthesis of a Helical Bilayer Nanographene |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

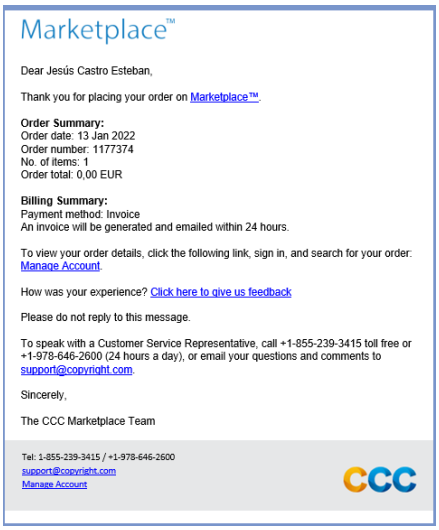
Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink®

Figura 18, ref. 110: (L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science*, **2009**, *325*, 1110.)



Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177374
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order:
Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

Sincerely,

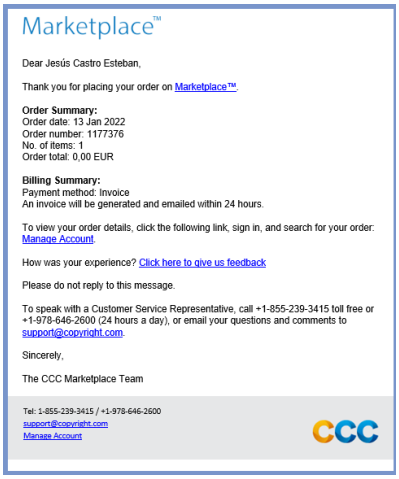
The CCC Marketplace Team

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

CCC

Figura 19, ref. 111: (L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitián, D. Peña, A. Gourdon, G. Meyer, *Science*, **2012**, *337*, 1326.)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177376
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order:
Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

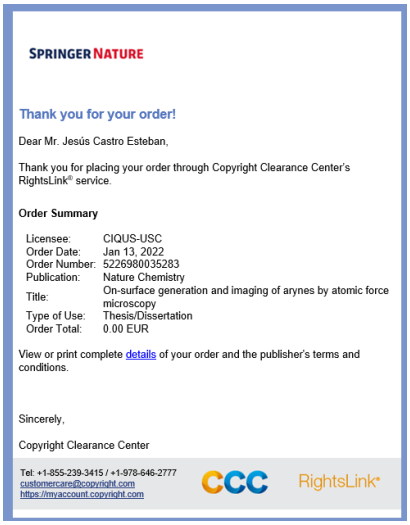
Sincerely,

The CCC Marketplace Team

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

CCC

Figura 20, ref. 112: (N. Pavlicek, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Pérez, E. Guitián, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nature Chem.*, **2015**, *7*, 623.)



SPRINGER NATURE

**Thank you for your order!**

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226980035283 |
| Publication: | Nature Chemistry |
| Title: | On-surface generation and imaging of arynes by atomic force microscopy |
| Type of Use: | Thesis/Dissertation |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

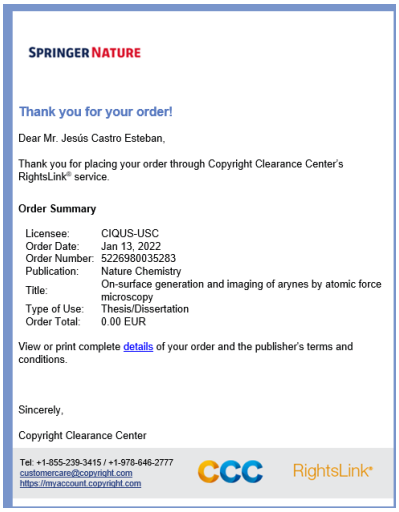
Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink

Figura 21, ref. 119: (L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nature Nanotechnol.*, **2007**, *2*, 687.)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



SPRINGER NATURE

Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226980035283 |
| Publication: | Nature Chemistry |
| Title: | On-surface generation and imaging of arynes by atomic force microscopy |
| Type of Use: | Thesis/Dissertation |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

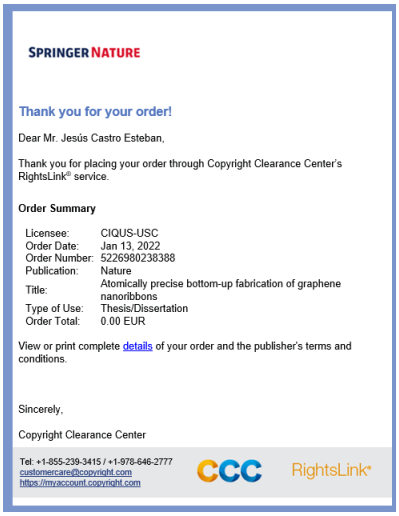
Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink®

Figura 23, ref. 123: (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.)



SPRINGER NATURE

Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226980238388 |
| Publication: | Nature |
| Title: | Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons |
| Type of Use: | Thesis/Dissertation |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

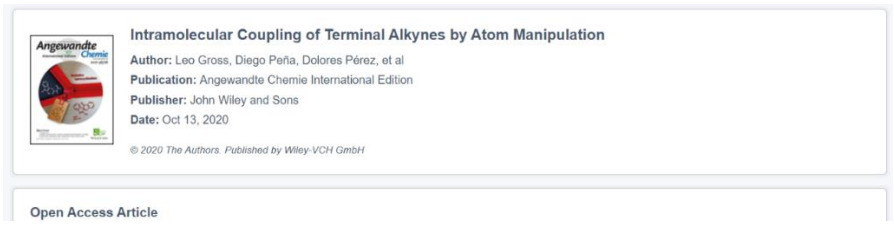
Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink®

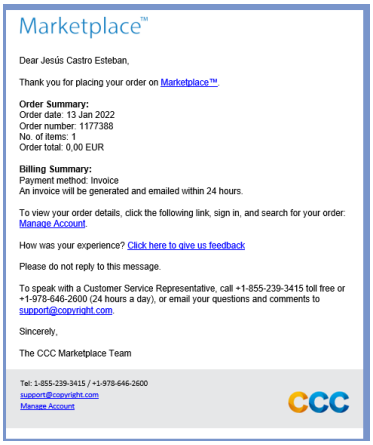
Figura 24, ref. 127: (F. Albrecht, D. Rey, S. Fatayer, F. Schulz, D. Pérez, D. Peña, L. Gross, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*, 22989.)





USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Figura 25, ref. 130: (E. Y. Andrei, G. Li, X. Du, *Rep. Prog. Phys.*, **2012**, *75*, 056501.)



Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177388
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order: Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

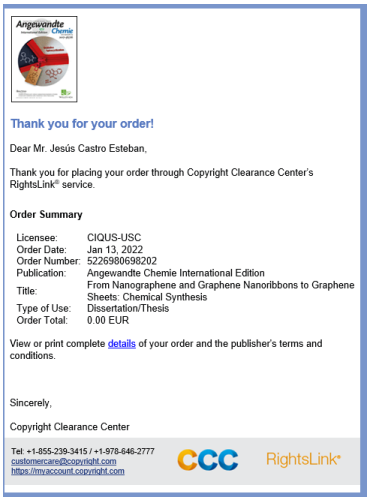
To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

Sincerely,

The CCC Marketplace Team

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

Figura 26, ref. 135: (L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 7640.)



**Thank you for your order!**

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226980698202 |
| Publication: | Angewandte Chemie International Edition |
| Title: | From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

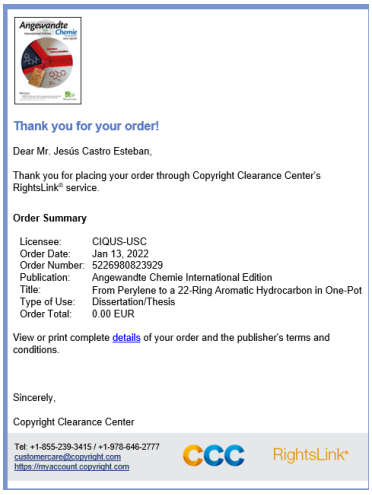
Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Figura 28, ref. 141: (B. Schuler, S. Collazos, L. Gross, G. Meyer, D. Pérez, E. Guitián, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, 9004.)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226980823929 |
| Publication: | Angewandte Chemie International Edition |
| Title: | From Perylene to a 22-Ring Aromatic Hydrocarbon in One-Pot |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

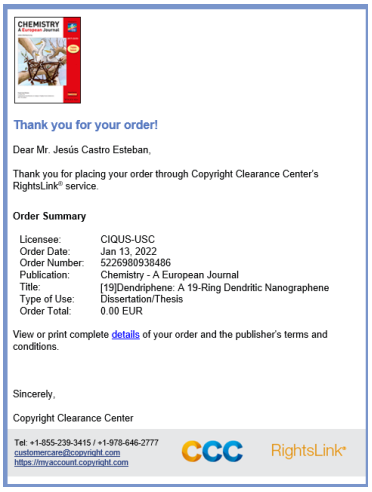
View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Figura 29, ref. 142: (M. Vilas-Varela, S. Fatayer, Z. Majzik, D. Pérez, E. Guitián, L. Gross, D. Peña, *Chem. Eur. J.*, **2018**, *24*, 17697.)



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226980938486 |
| Publication: | Chemistry - A European Journal |
| Title: | [19]Dendriphene: A 19-Ring Dendritic Nanographene |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Figura 30, ref. 146: (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.)

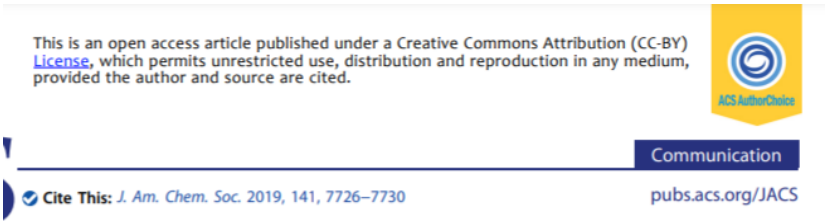



Figura 31, ref. 147: (R. Zuzak, I. Pozo, M. Engelund, A. Garcia-Lekue, M. Vilas-Varela, J. M. Alonso, M. Szymonski, E. Guitián, D. Pérez, S. Godlewski, D. Peña, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 10143.)

USC DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

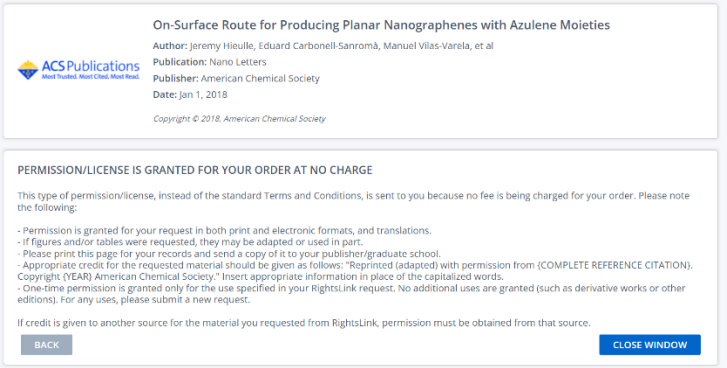
**Synthesis and reactivity of a trigonal porous nanographene on a gold surface**

R. Zuzak, I. Pozo, M. Engelund, A. Garcia-Lekue, M. Vilas-Varela, J. M. Alonso, M. Szymonski, E. Guitián, D. Pérez, S. Godlewski and D. Peña, *Chem. Sci.*, 2019, **10**, 10143 **DOI:** 10.1039/C9SC03404H

This article is licensed under a Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence. **You can use material from this article in other publications without requesting further permissions** from the RSC, provided that the correct acknowledgement is given.

Read more about how to correctly acknowledge RSC content.

Figura 32, ref. 148: (J. Hieulle, E. Carbonell-Sanromà, M. Vilas-Varela, A. Garcia-Lekue, E. Guitián, D. Peña, J. I. Pascual, *Nano Lett.*, **2018**, *18*, 418.)



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**On-Surface Route for Producing Planar Nanographenes with Azulene Moieties**

**Author:** Jeremy Hieulle, Eduard Carbonell-Sanromà, Manuel Vilas-Varela, et al
**Publication:** Nano Letters
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Jan 1, 2018

*Copyright © 2018, American Chemical Society*

**PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE**

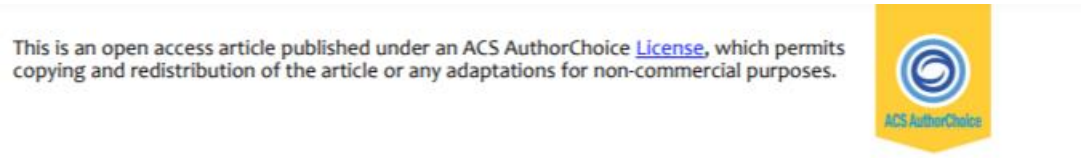
This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figura 34, ref. 163: (D. G. de Oteyza, A. García-Lekue, M. Vilas-Varela, N. Merino-Díez, E. Carbonell-Sanromà, M. Corso, G. Vasseur, C. Rogero, E. Guitián, J. I. Pascual, J. E. Ortega, Y. Wakayama, D. Peña, *ACS Nano*, **2016**, *10*, 9000.)

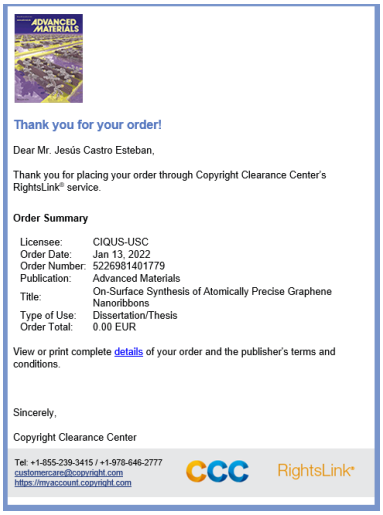


This is an open access article published under an ACS AuthorChoice License, which permits copying and redistribution of the article or any adaptations for non-commercial purposes.

ACS AuthorChoice

Figura 35, ref. 166: (L. Talirz, P. Ruffieux, R. Fasel, *Adv. Mater.*, **2016**, *28*, 6222.)

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226981401779 |
| Publication: | Advanced Materials |
| Title: | On-Surface Synthesis of Atomically Precise Graphene Nanoribbons |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

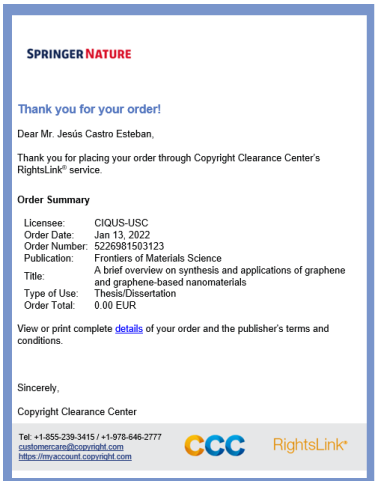
View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Figura 36, ref. 167: (M. Coros, F. Pogacean, L. Magerusan, C. Socaci, S. Pruneanu, *Front. Mater. Sci.*, **2019**, *13*, 23.)



SPRINGER NATURE

Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226981503123 |
| Publication: | Frontiers of Materials Science |
| Title: | A brief overview on synthesis and applications of graphene and graphene-based nanomaterials |
| Type of Use: | Thesis/Dissertation |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

Figura 37, ref. 169b: (J. Bai, X. Zhong, S. Jiang, Y. Huang, X. Duan, *Nature Nanotech.*, **2010**, *5*, 190.)

SPRINGER NATURE

Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226990115311 |
| Publication: | Nature Nanotechnology |
| Title: | Graphene nanomesh |
| Type of Use: | Thesis/Dissertation |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

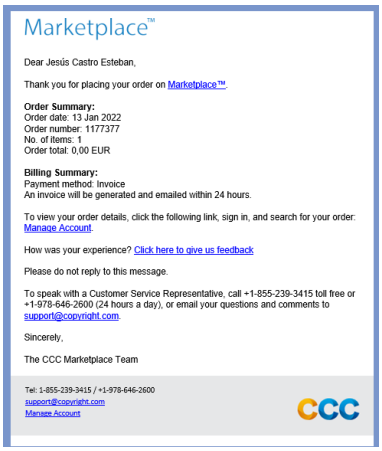
Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CIQUS
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Figuras 38 y 94, ref. 170: (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.)



Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177377
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order: Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

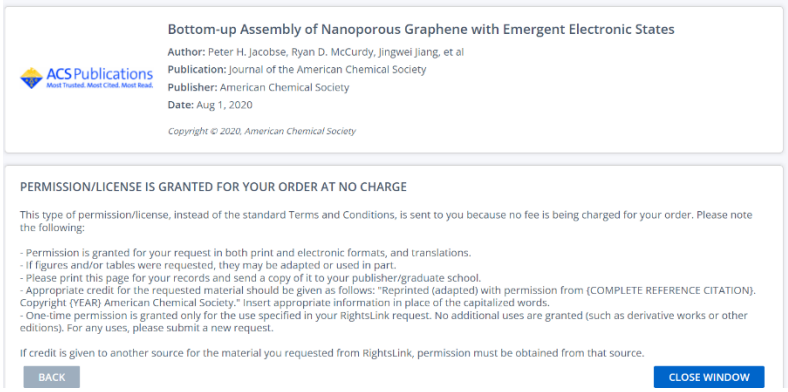
Sincerely,

The CCC Marketplace Team

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

CCC

Figura 39, ref. 171: (P. H. Jacobse, R. D. McCurdy, J. Jiang, D. J. Rizzo, G. Veber, P. Butler, R. Zuzak, S. G. Louise, F. R. Fisher, M. F. Crommie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*, 13507).



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**Bottom-up Assembly of Nanoporous Graphene with Emergent Electronic States**

**Author:** Peter H. Jacobse, Ryan D. McCurdy, Jingwei Jiang, et al
**Publication:** Journal of the American Chemical Society
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Aug 1, 2020

*Copyright © 2020, American Chemical Society*

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figuras 52, 53 y 54, ref. 178: (R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piatkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski, D. Peña, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 10256.)

**Building a 22-ring nanographene by combining in-solution and on-surface syntheses**

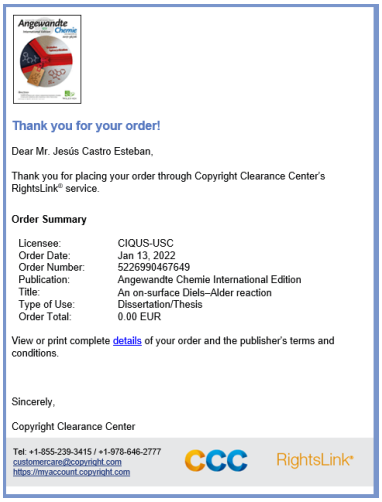
R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piątkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, D. Sánchez-Portal, S. Godlewski and D. Peña, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 10256 **DOI:** 10.1039/C8CC05353G

If you are **an author contributing to an RSC publication, you do not need to request permission** provided correct acknowledgement is given.

If you are **the author of this article, you do not need to request permission to reproduce figures and diagrams** provided correct acknowledgement is given. If you want to reproduce the whole article in a third-party publication (excluding your thesis/dissertation for which permission is not required) please go to the Copyright Clearance Center request page.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Figuras 66, 67 y 68, ref. 187: (J. Castro-Esteban, F. Albrecht, S. Fatayer, D. Pérez, L. Gross, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 26346.)



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5226990467649 |
| Publication: | Angewandte Chemie International Edition |
| Title: | An on-surface Diels–Alder reaction |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

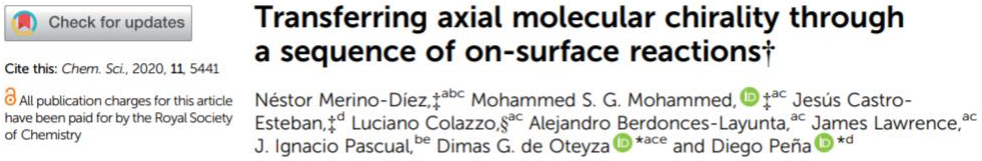
Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink®

Figura 78, ref. 191: (N. Merino-Díez, M. S. G. Mohammed, J. Castro-Esteban, L. Colazzo, A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, J. I. Pascual, D. G. de Oteyza, D. Peña, *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 5441.)



Check for updates

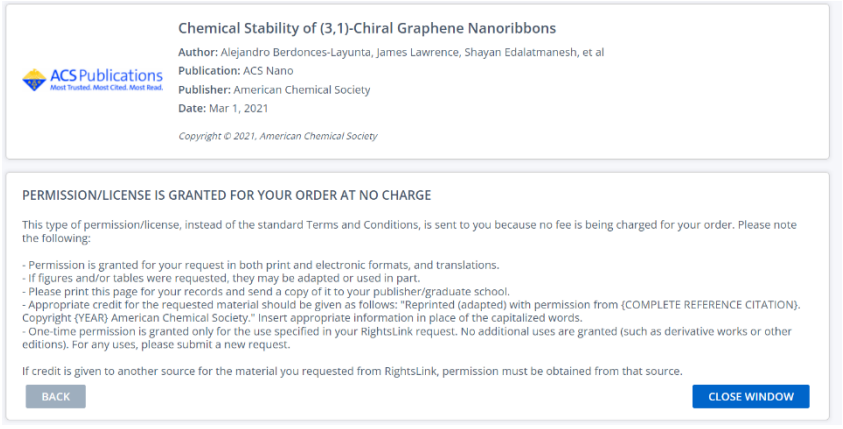
Cite this: *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 5441

All publication charges for this article have been paid for by the Royal Society of Chemistry

**Transferring axial molecular chirality through a sequence of on-surface reactions†**

Néstor Merino-Díez,‡[abc] Mohammed S. G. Mohammed,‡[ac] Jesús Castro-Esteban,‡[d] Luciano Colazzo,§[ac] Alejandro Berdonces-Layunta,[ac] James Lawrence,[ac] J. Ignacio Pascual,[be] Dimas G. de Oteyza *[ace] and Diego Peña *[d]

Figuras 81, 82 y 83, ref. 193: (A. Berdonces-Layunta, J. Lawrence, S. Edalatmanesh, J. Castro-Esteban, Tao Wang, M. S. G. Mohammed, L. Colazzo, D. Peña, P. Jelinek, D. G. de Oteyza, *ACS Nano*, **2021**, *15*, 5610.)



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

**Chemical Stability of (3,1)-Chiral Graphene Nanoribbons**

**Author:** Alejandro Berdonces-Layunta, James Lawrence, Shayan Edalatmanesh, et al
**Publication:** ACS Nano
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Mar 1, 2021

*Copyright © 2021, American Chemical Society*

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

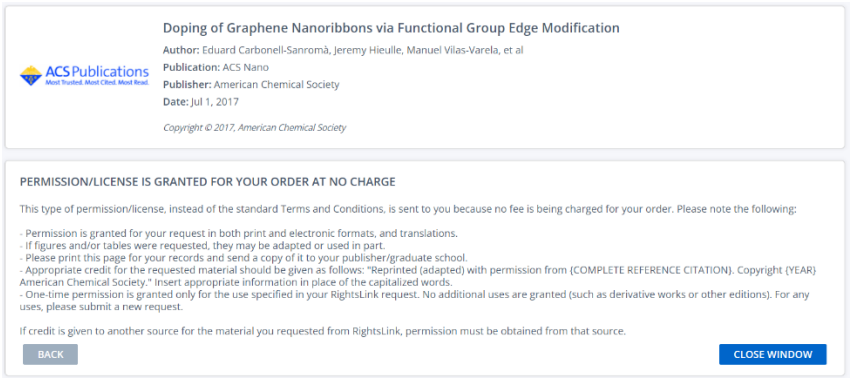
- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figura 85, ref. 195: (E.. Carbonell-Sanromà, J. Hieulle, M. Vilas-Varela, P. Brandimarte, M. Iraola, A. Barragán, J. Li, M. Abadia, M. Corso, D. Sánchez-Portal, D. Peña, J. I. Pascual, *ACS Nano*, **2017**, *11*, 7355.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Doping of Graphene Nanoribbons via Functional Group Edge Modification

**Author:** Eduard Carbonell-Sanromà, Jeremy Hieulle, Manuel Vilas-Varela, et al
**Publication:** ACS Nano
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Jul 1, 2017

*Copyright © 2017, American Chemical Society*

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

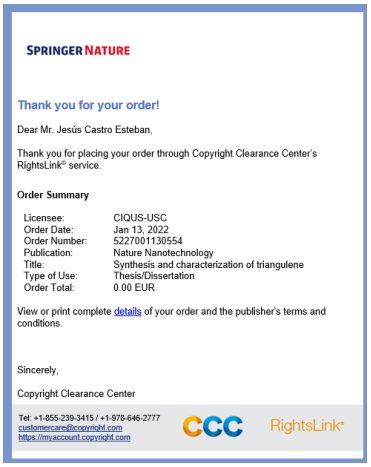
- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

Figura 87, ref. 197 – 202:

(N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross, *Nature Nanotechnol.*, **2017**, *12*, 308.)



SPRINGER NATURE

Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5227001130554 |
| Publication: | Nature Nanotechnology |
| Title: | Synthesis and characterization of triangulene |
| Type of Use: | Thesis/Dissertation |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink®

(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.)

Synthesis and Characterization of π-Extended Triangulene

**Author:** Shantanu Mishra, Doreen Beyer, Kristjan Eimre, et al
**Publication:** Journal of the American Chemical Society
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Jul 1, 2019

*Copyright © 2019, American Chemical Society*

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

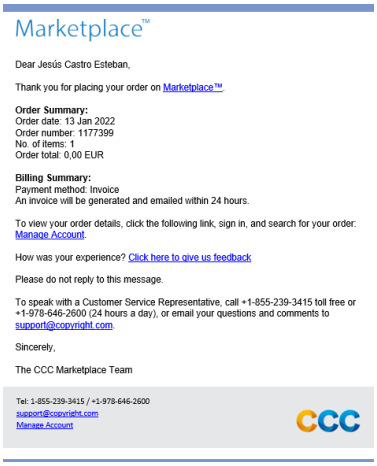
BACK CLOSE WINDOW

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

(J. Su, M. Telychko, P. Hu, G. Macam, P. Mutombo, H. Zhang, Y. Bao, F. Cheng, Z.-Q. Huang, Z. Qiu, S. J. R. Tan, H. Lin, P. Jelínek, F.-C. Chuang, J. Wu, J. Lu, *Sci. Adv.*, **2019**, *5*, eaav7717.)

It is my understanding that you would like to reuse a picture from the article, "Atomically precise bottom-up synthesis of ?-extended [5]triangulene". Kindly note, that this is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial license, which permits use, distribution, and reproduction in any medium, so long as the resultant use is **not** for commercial advantage and provided the original work is properly cited. In case you need to request permission to reuse the content for commercial purposes you will need to contact the rightsholder directly. You can contact **AAAS** at **permissions@aaas.org**.

(S. Mishra, K. Xu, K. Eimre, H. Komber, J. Ma, C. A. Pignedoli, R. Fasel, X. Feng, P. Ruffieux, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 1624.)



Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177399
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order: Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

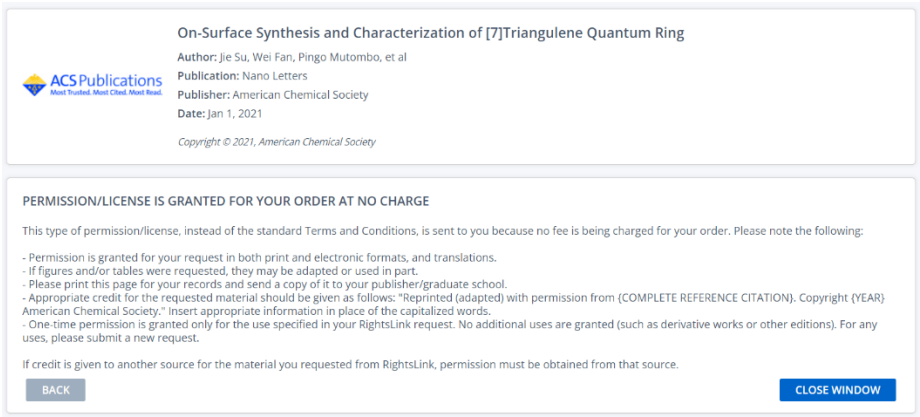
Sincerely,

The CCC Marketplace Team

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

CCC

(J. Su, W. Fan, P. Mutombo, X. Peng, S. Song, M. Ondráček, P. Golub, J. Brabec, L. Veis, M. Telychko, P. Jelínek, J. Wu, J. Lu, *Nano Lett.*, **2021**, *21*, 861.)



ACS Publications
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

On-Surface Synthesis and Characterization of [7]Triangulene Quantum Ring

**Author:** Jie Su, Wei Fan, Pingo Mutombo, et al
**Publication:** Nano Letters
**Publisher:** American Chemical Society
**Date:** Jan 1, 2021

*Copyright © 2021, American Chemical Society*

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

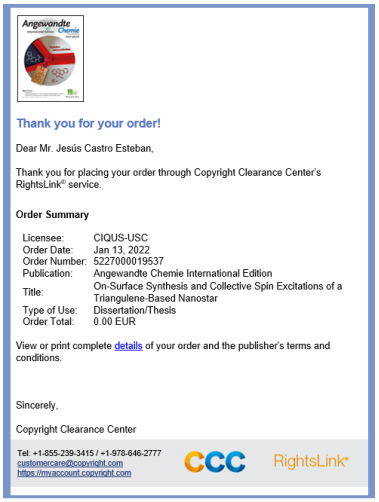
- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from {COMPLETE REFERENCE CITATION}. Copyright {YEAR} American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK CLOSE WINDOW

( J. Hieulle, S. Castro, N. Friedrich, A. Vegliante, F. Romero Lara, S Sanz, D. Rey, M. Corso, T. Frederiksen, J. I. Pascual, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 25224.)

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



Thank you for your order!

Dear Mr. Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

**Order Summary**

| | |
|---|---|
| Licensee: | CIQUS-USC |
| Order Date: | Jan 13, 2022 |
| Order Number: | 5227000019537 |
| Publication: | Angewandte Chemie International Edition |
| Title: | On-Surface Synthesis and Collective Spin Excitations of a Triangulene-Based Nanostar |
| Type of Use: | Dissertation/Thesis |
| Order Total: | 0.00 EUR |

View or print complete details of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
https://myaccount.copyright.com

CCC RightsLink®

Figuras 88, 89 y 91, ref. 204: (J. Li, S. Sanz, J. Castro-Esteban, M. Vilas-Varela, N. Friedrich, T. Frederiksen, D. Peña, J. I. Pascual, *Phys. Rev. Lett.*, **2020**, *124*, 177201.)

APS physics **American Physical Society**
**Reuse and Permissions License**

13-Jan-2022

This license agreement between the American Physical Society ("APS") and Jesús Castro Esteban ("You") consists of your license details and the terms and conditions provided by the American Physical Society and SciPris.

**Licensed Content Information**

| | |
|---|---|
| **License Number:** | **RNP/22/JAN/049036** |
| **License date:** | 13-Jan-2022 |
| **DOI:** | 10.1103/PhysRevLett.124.177201 |
| **Title:** | Uncovering the Triplet Ground State of Triangular Graphene Nanoflakes Engineered with Atomic Precision on a Metal Surface |
| **Author:** | Jingcheng Li et al. |
| **Publication:** | Physical Review Letters |
| **Publisher:** | American Physical Society |
| **Cost:** | USD $ 0.00 |

Figura 107, ref. 211: (C. Moreno, M. Paradinas, M. Vilas-Varela, M. Panighel, G. Ceballos, D. Peña, A. Mugarza, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 9402.)

Marketplace™

Dear Jesús Castro Esteban,

Thank you for placing your order on Marketplace™.

**Order Summary:**
Order date: 13 Jan 2022
Order number: 1177395
No. of items: 1
Order total: 0,00 EUR

**Billing Summary:**
Payment method: Invoice
An invoice will be generated and emailed within 24 hours.

To view your order details, click the following link, sign in, and search for your order: Manage Account.

How was your experience? Click here to give us feedback

Please do not reply to this message.

To speak with a Customer Service Representative, call +1-855-239-3415 toll free or +1-978-646-2600 (24 hours a day), or email your questions and comments to support@copyright.com.

Sincerely,

The CCC Marketplace Team

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Tel: 1-855-239-3415 / +1-978-646-2600
support@copyright.com
Manage Account

CCC

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

En esta tesis doctoral se describe el diseño y la síntesis de diferentes hidrocarburos policíclicos aromáticos mediante química en disolución. El primer capítulo se centra en la síntesis de poliarenos distorsionados de la planaridad con unidades de heliceno. Se describe la preparación de un precursor de arino derivado del pentaheliceno, el cual permitió acceder a diferentes nanografenos quirales distorsionados mediante reacciones de cicloadición. El segundo capítulo describe la síntesis de derivados del biantraceno, que se emplearon como precursores de nanografenos, nanocintas de grafeno y grafenos nanoporosos. Estos métodos sintéticos se enmarcan en las aproximaciones ascendentes para la preparación de derivados de grafeno a partir de moléculas aromáticas combinando química en disolución y síntesis sobre superficie.