ESCUELA DE DOCTORADO
INTERNACIONAL DE LA USC

Saleta
Fernández Castro

Tesis doctoral

# Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta

Santiago de Compostela, 2024

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

ESCOLA DE DOUTORAMENTO
INTERNACIONAL DA USC

TESIS DOCTORAL

# DISEÑO Y SÍNTESIS DE NUEVOS POLIARENOS: ACENOS, AZULENOS Y DERIVADOS DE CAPA ABIERTA

Saleta Fernández Castro

Directores: Diego Peña Gil y Dolores Pérez Meirás

Tutor: Diego Peña Gil

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIA E TECNOLOXÍA QUÍMICA**

SANTIAGO DE COMPOSTELA / LUGO

**1. ABREVIATURAS: ..... 7**
**2. RESUMO, RESUMEN, ABSTRACT ..... 11**
**2.1. RESUMO ..... 11**
**2.2. RESUMEN ..... 12**
**2.3. ABSTRACT ..... 13**
**3. INTRODUCCIÓN ..... 15**
**3.1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) ..... 15**
3.1.1. Acenos ..... 17
3.1.1.1. Síntesis de acenos mediante química en disolución ..... 19
3.1.1.2. Síntesis de acenos mediante química sobre superficie ..... 22
3.1.2. Azulenos extendidos ..... 26
3.1.3. HPAs de capa abierta ..... 34
3.1.3.1. Radicales π de carbono ..... 34
3.1.3.2. Caracterización experimental de radicales ..... 37
3.1.3.3. Radicales π de carbono de tipo *Kekulé* ..... 39
3.1.3.4. Radicales π de carbono de tipo *no-Kekulé* ..... 47
**3.2. Ciencia de superficies ..... 52**
3.2.1. Microscopía de efecto túnel ' ' ..... 53
3.2.2. Microscopía de fuerza atómica ..... 54
**4. OBJETIVOS GENERALES ..... 59**
**5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ..... 61**
**5.1. Síntesis del dodecaceno ..... 61**
5.1.1. Objetivos específicos ..... 62
5.1.2. Síntesis de los precursores de arino y de isobenzofurano ..... 63
5.1.2.1. Síntesis del bistriflato **23**, precursor del bisnaftino **22** ..... 63
5.1.2.2. Síntesis del triflato **29** ..... 64
5.1.2.3. Síntesis del epoxinaftaleno **32** ..... 64
5.1.3. Síntesis del pentaepoxidodecaceno **159** ..... 66
5.1.3.1. Síntesis de los triflatos **175a,b** ..... 67
5.1.3.2. Síntesis de los triflatos **177a,b** ..... 67
5.1.3.3. Síntesis de los triflatos **179a,b** ..... 68
5.1.3.4. Síntesis del pentaepoxidodecaneno **159** ..... 68
5.1.4. Síntesis sobre superficie del dococaceno ..... 70
5.1.5. Estudio de la estructura electrónica del dodecaceno ..... 71

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**5.2. Azulenos extendidos ..... 75**
5.2.1. Objetivos específicos ..... 75
5.2.2. Síntesis de azulenos extendidos ..... 75
5.2.2.1. Benzo[*a*]azuleno (**50**) ..... 76
5.2.2.2. Nafto[*a*]azuleno (**181**) ..... 76
5.2.2.3. Antra[*a*]azuleno (**182**) ..... 77
5.2.3. Síntesis de azulenos extendidos funcionalizados ..... 80
5.2.3.1. Síntesis del tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) ..... 81
5.2.3.2. Síntesis de benzo[*a*]azulenos funcionalizados ..... 82
5.2.4. Estudio de las propiedades optoelectrónicas ..... 83
**5.3. Derivados del hidrocarburo de Chichibabin ..... 89**
5.3.1. Objetivos específicos ..... 90
5.3.2. Síntesis de los derivados de Chichibabin ..... 91
5.3.2.1. Síntesis del dirradical **122-OS** ..... 91
5.3.2.2. Síntesis del monorradical **210-OS** ..... 92
5.3.2.3. Síntesis del dirradical **211-OS** ..... 93
5.3.3. Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los derivados de Chichibabin. . 96
5.3.4. Estudio de los derivados de Chichibabin mediante ESR ..... 99
5.3.4.1. cwESR de los derivados de Chichibabin ..... 99
5.3.4.2. ESR pulsado y ENDOR de los derivados de Chichibabin ..... 101
5.3.4.3. Generación *in situ* de los derivados de Chichibabin **122-OS** y **210-OS** ..... 106
5.3.5. Estudios de transporte de moléculas individuales mediante técnicas *break junction* 110
5.3.6. Síntesis de precursores estables para la generación de radicales sobre superficie 113
**5.4. Derivados del truxeno ..... 117**
5.4.1. Objetivos específicos ..... 118
5.4.2. Síntesis de truxeno (**231**) ..... 119
5.4.3. Generación de truxeno-5,10,15-triilo (**230**) sobre superficies metálicas ..... 119
5.4.4. Estudio de la estructura electrónica de truxeno-5,10,15-triilo (**230**) ..... 121
5.4.5. Síntesis del truxeno monobromado (**235**) ..... 123
**6. CONCLUSIONES ..... 125**
**7. CONCLUSIONS ..... 126**
**8. METODOLOGÍA ..... 127**
**8.1. Procedimientos generales ..... 127**

**8.2. Procedimientos experimentales de la sección 5.1 ..... 128**
8.2.1. Preparación del bistriflato **23** ..... 128
8.2.2. Preparación del bistriflato **165** ..... 129
8.2.3. Preparación del triflato **29** ..... 129
8.2.4. Preparación triflato **170** ..... 130
8.2.5. Preparación de epoxinaftaleno **32** ..... 130
8.2.6. Preparación del bistriflato **175a,b** ..... 131
8.2.7. Preparación bistriflatos **177a,b** ..... 131
8.2.8. Preparación triflatos **179a,b** ..... 132
8.2.9. Preparación pentaepoxidodecaceno **159** ..... 133
**8.3. Procedimientos experimentales de la sección 5.2 ..... 134**
8.3.1. Preparación benzo[*a*]azuleno (**50**) ..... 134
8.3.2. Preparación del triflato **183** precursor del naftino **184** ..... 135
8.3.3. Preparación nafto[*a*]azuleno (**181**) ..... 136
8.3.4. Síntesis triflato (**194**) precursor del arino **190** ..... 137
8.3.5. Síntesis epoxiantra[*a*]azuleno (**192**) ..... 137
8.3.6. Preparación del derivado **193** ..... 138
8.3.7. Preparación antra[*a*]azuleno **182** ..... 139
8.3.8. Preparación de los triflatos **201a,b** ..... 139
8.3.9. Preparación de 1,2,3,4-tetrafenilnafto[2,3-*a*]azuleno (**195**) ..... 139
8.3.10. Preparación del triflato **204a** ..... 140
8.3.11. Preparación del 2,3-dihydro-1H-indeno[*a*]azuleno (**196**) ..... 141
8.3.12. Preparación del ciclohepta[1,2]indeno[5,6-d][1,3]dioxol (**197**) ..... 142
**8.4. Procedimientos experimentales de la sección 5.3 ..... 143**
8.4.1. Preparación del 9,9'-bisantraceno (**214**) ..... 143
8.4.2. Preparación del 10,10'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**123**) ..... 143
8.4.3. Preparación del precursor de tipo diol **124** ..... 143
8.4.4. Preparación del derivado de Chichibabin **122-OS** ..... 144
8.4.5. Preparación del 10-bromo-9,9'-bisantraceno (**215**) ..... 145
8.4.6. Preparación del alcohol **216** ..... 145
8.4.7. Preparación del derivado de Chichibabin **210-OS** ..... 146
8.4.8. Preparación del 2.2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**) ..... 146
8.4.8.1. Preparación del ácido 2-(4-bromobenzoil)benzoico (**221**) ..... 146
8.4.8.2. Preparación del ácido 2-(4-bromobencil)benzoico (**222**) ..... 147
8.4.8.3. Preparación de la 2-bromoantracen-9(10H)-ona (**223**) ..... 147

8.4.8.4. Peraparación del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**) ..... 147
8.4.9. Preparación del diol **218** ..... 148
8.4.10. Preparación del dirradical **211-OS** ..... 149
8.4.11. Preparación del 2-fenilbenzaldehido (**227**) ..... 149
8.4.12. Preparación de los 9-Arilfuorenos **225** y **226** ..... 149
**8.5. Procedimiento experimental de la sección 5.4 ..... 151**
8.5.1. Preparación del truxeno (**231**) ..... 151
8.5.2. Preparación del truxeno monobromado **235** ..... 151
**9. BIBLIOGRAFÍA ..... 153**
**ANEXO I: Espectros de RMN ..... 159**
**ANEXO II: Espectrometría de masas ..... 187**
**ANEXO III: Espectros de UV-visible y emisión ..... 199**
**ANEXO IV: Voltamperometría cíclica ..... 203**
**ANEXO V: Parámetros de las simulaciones de los espectros de ESR207**
**ANEXO VI: Lista de publicaciones ..... 209**
**ANEXO VII: Permisos de reproducción ..... 211**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 1. ABREVIATURAS:

| | |
|---|---|
| Å | Ángstrom |
| *A* | Desdoblamiento hiperfino |
| Abs | Absorbancia |
| AFM | Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*) |
| APCI | Ionización química a presión atmosférica (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization)* |
| AR | Alta resolución |
| atm | Atmósfera |
| *B* | Campo magnético externo |
| $B_2(pin)_2$ | Bis(pinacolato)diboro |
| Bu | Butilo |
| °C | Grados centígrados |
| CCF | Cromatografía en capa fina |
| CDH | Ciclodeshidrogenación |
| cod | Ciclooctadieno |
| CS | Capa cerrada (*Closed Shell*) |
| CV | Voltamperometría cíclica (*Cyclic Voltammetry*) |
| cwESR | Resonancia de espín electrónico de onda continua (*continuous-wave Electron Spin Resonance*) |
| δ | Desplazamiento químico expresado en ppm |
| d | Doblete |
| dba | *trans*,*trans*-Dibencilidenacetona |
| DBU | 1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno |
| dd | Doble doblete |
| ddd | Doble doblete de dobletes |
| DDQ | 2,3-Dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona |
| DFT | Teoría funcional de la densidad (*Density Functional Theory*) |
| DMAD | Acetilendicarboxilato de dimetilo |
| DMSO | Dimetilsulfóxido |
| DMF | *N,N*-Dimetilformamida |
| DOS | Densidad de estados (*Density Of States*) |
| dt | Doble triplete |
| E | Energía (*E*), electrófilo |
| EM | Espectro de masas |
| ENDOR | Doble resonancia nuclear de electrones (*Electron Nuclear Double Resonance*) |
| em | Emisión |
| eq | Equivalente |
| ESR | Resonancia de espín electrónico (*Electron Spin Resonance*) |
| Et | Etilo |
| eV | Electronvoltio |
| *F* | Fuerza |
| FID | Decaimiento por inducción libre (*Free-Induction Decay*) |
| $g_e$ | Factor g del electrón |
| GC-MS | Cromatografía de gases/espectrometría de masas (*Gas Chromatography/Mass Spectrometry*) |
| GPC | Cromatografía de permeación en gel (*Gel Permeation Chromatography*) |
| h | Hora |
| HMDS | 1,1,1,3,3,3-Hexametildisililazano |
| HOMO | Orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*) |
| HPA | Hidrocarburo policíclico aromático |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | |
|---|---|
| HPLC | Cromatografía líquida de alta eficacia (*High-Performance Liquid Chromatography*) |
| HRMS | Espectrometría de masas de alta resolución (*High Resolution Mass Spectrometry*) |
| Hz | Hercio |
| I | Intensidad |
| i | Iso |
| i.e | Por ejemplo |
| IE | Impacto electrónico |
| IQ | Ionización química |
| IR | Infrarrojo |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry)* |
| *J* | Interacción de intercambio de electrón, constante de acoplamiento expresada en Hz |
| LDOS | Densidad local de los Estados (*Local Density of States*) |
| LUMO | Orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) |
| λ | Longitud de onda |
| M | Molar |
| m | Multiplete, meta (*m*) |
| MALDI | Ionización por desorción láser asistida por matriz (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*) |
| max | Máximo |
| Me | Metilo |
| MHz | Megahercio |
| min | Minuto |
| ML | Monocapa (*Monolayer*) |
| *ms* | Momento magnético del electrón |
| m/z | Relación masa/carga |
| NBS | *N*-Bromosuccinimida |
| *n*-BuLi | *n*-Butillitio |
| nm | Nanómetro |
| Nu | Nucleófilo |
| *o* | orto |
| *o*-DCB | *o*-Diclorobenceno |
| OFET | Transistor de efecto campo orgánico (*Organic Field-Effect Transistor*) |
| OLED | Diodo emisor de luz orgánico (*Organic Ligth-Emitting Diode*) |
| OS | Capa abierta (*Open Shell*) |
| OTf | Trifluorometanosulfonato (triflato) |
| ox | Oxidación |
| p | para |
| p. ej. | Por ejemplo |
| pA | Picoamperio |
| PCC | Clorocromato de piridinio |
| Ph | Fenilo |
| ppm | Partes por millón |
| Pr | Propilo |
| Py | Piridina |
| red | Reducción |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| s | Singlete, segundo |
| S | Orbital excitado, número cuántico de espín (*S*) |
| SPM | Microscopía de sonda de barrido (*Scanning Probe Microscopy*) |
| STM | Microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*) |

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

| | |
|---|---|
| STS | Espectroscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Spectroscopy*) |
| t | Triplete, tiempo o tert (t) |
| t.a. | Temperatura ambiente |
| TBA | *tert*-Butilamina |
| TBAF | Fluoruro de tetrabutilamonio |
| td | Triple doblete |
| Tf | Trifluorometanosulfonilo |
| $Tf_2O$ | Anhídrido trifluorometanosulfónico (anhídrido tríflico) |
| THF | Tetrahidrofurano |
| TIPS | Triisopropilsililo |
| TMEDA | *N,N,N',N'*-Tetrametiletilendiamina |
| TMS | Trimetilsililo |
| TPC | 2,4,6-Triclorofenilo |
| UC | Acoplamiento de Ullmann (*Ullmann Coupling*) |
| UHV | Ultra alto vacío (*Ultra-High Vacuum*) |
| UV | Ultravioleta |
| V | Voltaje, voltio |
| Vis | Visible |
| *vs* | Versus |

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 2. RESUMO, RESUMEN, ABSTRACT

## 2.1. RESUMO

Esta tese doutoral titulada “Deseño e síntese de novos poliarenos: acenos, azulenos e derivados de capa aberta” céntrase na preparación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA) estruturalmente relevantes mediante síntese química. Ao longo dos catro capítulos, detállase o deseño e a preparación de catro familias de HPAs, así como o estudo das súas propiedades estruturais e electrónicas.

No primeiro capítulo, descríbese unha ruta sintética para a preparación dun precursor do dodecaceno, o pentaepoxidodecaceno, mediante reaccións de cicloadición [4+2] entre arinos e isobenzofuranos. Este precursor usouse para xerar o dodecaceno mediante química sobre superficie, e o estudio da súa estrutura electrónica.

No segundo capítulo preséntase unha ruta sintética para obter HPAs que conteñen unha unidade de azuleno na súa estrutura, empregando novamente cicloadicións [4+2] de arinos. Ademais, descríbese un estudo preliminar das propiedades optoelectrónicas dos compostos obtidos.

No terceiro capítulo, preséntanse os resultados relacionados co deseño e síntese en disolución de HPAs de capa aberta derivados do hidrocarburo de Chichibabin. Ademais, descríbese o estudo dos compostos obtidos máis relevantes mediante resonancia de espín electrónico.

O cuarto capítulo describe a síntese dun HPA de capa aberta derivado do truxeno con estado fundamental cuartete, empregando un protocolo sintético que combina a síntese en disolución dun precursor estable, coa súa deshidroxenación inducida por pulsos de voltaxe mediante microscopía de efecto túnel (STM) sobre diversas superficies metálicas.

Cabe indicar que esta tese doctoral desenvolveuse en estreita colaboración con grupos especializados en STM, microscopía de forza atómica (AFM) e ESR, o que permitiu abordar obxectivos científicos especialmente ambiciosos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 2.2. RESUMEN

Esta tesis doctoral titulada “Diseño y Síntesis de Nuevos Poliarenos: Acenos, Azulenos y Derivados de Chichibabin” se centra en la preparación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) estructuralmente relevantes mediante síntesis química. A lo largo de cuatro capítulos, se detalla el diseño y la preparación de cuatro familias de HPAs, así como el estudio de sus propiedades estructurales y electrónicas.

En el primer capítulo, se describe una ruta sintética para la preparación de un precursor del dodecaceno, el pentaepoxidodecaceno, mediante reacciones de cicloadición [4+2] entre arinos e isobenzofuranos. Este precursor se utilizó para generar el dodecaceno mediante química sobre superficie, y el estudio de su estructura electrónica.

En el segundo capítulo se presenta una ruta sintética para obtener HPAs que contienen una unidad de azuleno en su estructura, utilizando nuevamente reacciones de cicloadición [4+2] de arinos. Se describe además un estudio preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los compuestos obtenidos.

En el tercer capítulo, se presentan los resultados relacionados con el diseño y la síntesis en disolución de HPAs de capa abierta derivados del hidrocarburo de Chichibabin. Se describe además el estudio de los compuestos obtenidos más relevantes mediante resonancia de espín electrónico (ESR).

El cuarto capítulo describe la síntesis de un HPA de capa abierta derivado del truxeno con estado fundamental cuartete, empleando un protocolo sintético que combina la síntesis en disolución de un precursor estable, con su deshidrogenación inducida por pulsos de voltaje mediante microscopía de efecto túnel (STM) sobre diversas superficies metálicas.

Cabe indicar que esta tesis doctoral se ha desarrollado en estrecha colaboración con grupos especializados en STM, microscopía de fuerza atómica (AFM) y ESR, lo que permitió abordar objetivos científicos especialmente ambiciosos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 2.3. ABSTRACT

This PhD thesis entitled "Design and Synthesis of New Polyarenes: Acenes, Azulenes and Chichibabin Derivatives" focuses on the preparation of structurally relevant polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by chemical synthesis. Through four chapters the design and preparation of four families of PAHs is described, together with the study of their structural and electronic properties.

In the first chapter, a synthetic route is described for the preparation of a dodecacene precursor, pentaepoxydodecacene, via [4+2] cycloaddition reactions between arynes and isobenzofurans. This precursor was used to generate dodecacene by on-surface chemistry and the study of its electronic structure.

The second chapter presents a synthetic route to obtain PAHs containing an azulene unit in their structure, again using [4+2] arynes cycloaddition reactions. A preliminary study of the optoelectronic properties of the obtained compounds is also described.

In the third chapter, the results related to the design and synthesis in solution of open shell PAHs derived from the Chichibabin hydrocarbon are presented. The study of the most relevant compounds obtained by electron spin resonance (ESR) is also described.

The fourth chapter describes the synthesis of a truxene-based open shell PAH with a quartet ground state, using a synthetic protocol that combines the synthesis in solution of a stable precursor with its dehydrogenation induced by voltage pulses using tunneling microscopy (STM) on different metal surfaces.

It should be noted that this doctoral thesis has been developed in close collaboration with groups specialised in STM, atomic force microscopy (AFM) and electron spin resonance (ESR), which allowed us to address particularly ambitious scientific objectives.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 3. INTRODUCCIÓN

## 3.1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs)

Los Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos (HPAs) o poliarenos son una extensa familia de moléculas caracterizadas por su estructura basada en la fusión de, al menos, dos anillos bencénicos.[1,2,3] Los HPAs se encuentran ampliamente distribuidos en todo el planeta y sus principales fuentes naturales son el petróleo, el carbón y sus derivados. Además, se generan mediante la combustión parcial de la materia orgánica, lo que significa que también se producen durante procesos como los incendios. Debido al extenso uso de combustibles fósiles a lo largo de la historia humana, se puede considerar que los HPAs tienen, en gran medida, un origen antropogénico.[4] Por otro lado, los HPAs también se han detectado en el espacio interestelar, en cometas y meteoritos.[5] Históricamente, los HPAs han sido considerados contaminantes ambientales comunes, e incluso se ha descrito que algunos de ellos, como el benzo[*a*]pireno, el dibenz[*a*,*h*]antraceno o el benzo[*k*]fluoranteno, poseen propiedades carcinogénicas (Figura 1).[6]

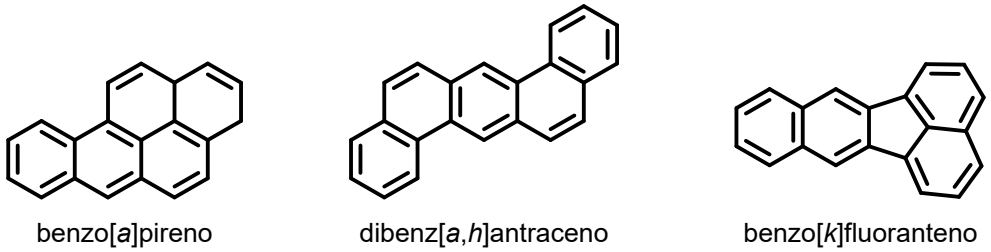



**Figura 1**. Ejemplos de HPAs carcinogénicos

Debido a la gran diversidad estructural que presentan los HPAs, se han definido diferentes criterios para la clasificación de este tipo de compuestos. Uno de los criterios de clasificación se basa en la disposición de los átomos de carbono del núcleo aromático y la geometría de su periferia. De esta manera, se diferencia entre compuestos *peri*- o *cata*-fusionados. Los HPAs *peri*-fusionados son aquellos que presentan algún átomo de carbono en el interior de la estructura (marcados en azul en Figura 2), como por ejemplo el perileno o el benzo[*g*,*h*,*i*]perileno. Por el contrario, en los HPAs *cata*-fusionados todos los carbonos presentes en la molécula se encuentran en la periferia del poliareno. Éste es el caso, por ejemplo, del pentaceno y del benzo[*a*]antraceno (Figura 2).

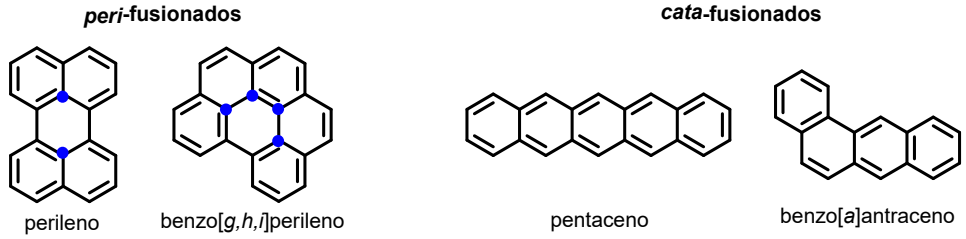



**Figura 2.** Ejemplos de poliarenos *peri*- y *cata*-fusionados

[1] Clar, E.; Schoental, R. *Polycyclic Hydrocarbons*; Springer, **1964**.
[2] Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; New York, Wiley, **1997**.
[3] Fetzer, J. C. *Large (C= 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemistry and Analysis*; Wiley, **2000**.
[4] Grimmer, G. *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; CRC Press, **2018**.
[5] Richter, H.; Howard, J. B. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565-608.
[6] Luch, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Imperial College Press, **2005**.

Por lo que se refiere a la geometría de los HPAs, se definen periferias *zig-zag*, como aquellas en las que los anillos aromáticos están fusionados de manera lineal, o bien periferias tipo *armchair*, en las que se identifican regiones cóncavas, que están delimitadas por 3 anillos aromáticos con una fusión angular (región *bahía*). Por otro lado, si la región cóncava está formada por 4 anillos se denomina región *ensenada* y si está formada por 5 anillos región *fiordo* (Figura 3).

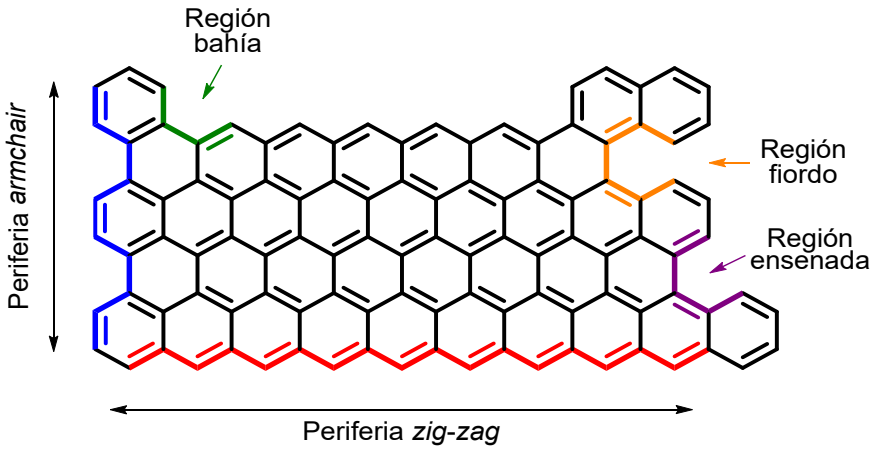



**Figura 3.** Periferias y regiones moleculares de los poliarenos

La estabilidad y las propiedades de los HPAs están directamente relacionadas con su estructura. De hecho, algunas características significativas pueden predecirse cualitativamente siguiendo unas sencillas reglas. En 1931, Hückel, definió el concepto de aromaticidad, que permite predecir la estabilidad de este tipo de moléculas en función del número de electrones π que posean en un sistema cíclico, conjugado y plano.[7] Aquellas moléculas con [4n+2] electrones π en este tipo de sistema son más estables y se consideran aromáticas. Por el contrario, aquellas moléculas con 4n electrones π en un sistema cíclico conjugado son denominadas antiaromáticas. Por otro lado, en 1964, Erich Clar enunció unas reglas cualitativas que establecen una relación directa entre la estructura de los HPAs y su estabilidad. Para ello, se tiene en cuenta el número de anillos de seis miembros con tres dobles enlaces conjugados, *sextetes de Robinson*, que componen una molécula determinada. En 1972, Clar formuló la regla que hoy en día lleva su nombre, según la cual, la forma resonante más representativa de un HPA es aquella que se puede representar con el mayor número de sextetes.[8] Las formas resonantes del trifenileno son un ejemplo claro de las reglas de Clar: la forma resonante A presenta tres sextetes por lo que es más representativa que la forma resonante B, en la que solo se identifica un sextete (Figura 4).

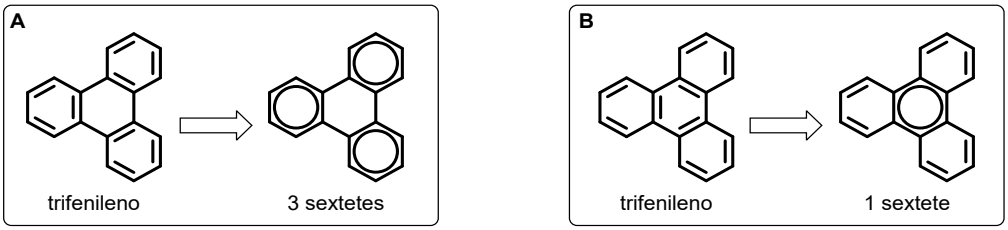



**Figura 4**. Estructuras resonantes del trifenileno y representación de sus sextetes

Por otro lado, la estabilidad y aromaticidad de los HPAs se pueden relacionar con el número de sextetes posibles en sus estructuras. Concretamente, a mayor número de sextetes, mayor es la estabilidad del HPA correspondiente. En la Figura 5 se muestran tres isómeros estructurales

[7] Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204-286.
[8] Clar, E. *The Aromatic Sextet*; London, Wiley, **1972**.

constituidos por 4 anillos bencénicos *cata*-fusionados con diferente geometría. El tetraceno cuenta con un único sextete de Clar, el tetrafeno (benzo[*a*]antraceno) tiene dos sextetes y tres dobles enlaces distribuidos en dos anillos adicionales. El trifenileno ([4]estarfeno), presenta tres sextetes de Clar en su estructura. Por lo tanto, el según la regla de Clar, el trifenileno presenta la mayor estabilidad termodinámica, mientras que el tetraceno la menor de los tres compuestos, lo que de hecho se puede comprobar experimentalmente.




**Figura 5**. Relación entre el número de sextetes y la estabilidad relativa de tres HPAs isoméricos formados por cuatro anillos bencénicos *cata*-fusionados

Además, la regla de Clar se puede relacionar con la energía de los orbitales moleculares. Por un lado, cuanto menor es el número relativo de sextetes de Clar en un HPA, mayor es la energía del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO), lo que disminuye su estabilidad en condiciones ambientales. Por tanto, la diferencia de energía entre el HOMO y orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO), denominado *gap energético*, se reduce al disminuir el número relativo de sextetes presentes en la estructura.

### 3.1.1. Acenos

Los acenos son una familia de HPA que se caracterizan por estar formados por la unión de dos o más anillos bencénicos *cata*-fusionados de forma lineal y que presentan una periferia de tipo *zig-zag*. Los acenos son en general moléculas planas y rígidas que presentan propiedades electrónicas únicas dependientes de su tamaño: un *gap* HOMO-LUMO pequeño, carácter dirradicalario y considerable reactividad en condiciones ambientales. Estructuralmente los acenos pueden considerarse nanocintas de grafeno ultra-estrechas con topología de borde *zig-zag* (Figura 6).[9,10,11] Dadas sus propiedades electrónicas únicas, los acenos son compuestos empleados en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos, como diodos emisores de luz (OLEDs),[12] transistores orgánicos de efecto campo (OFETs)[13,14] o células fotovoltaicas.[15]

[9] Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
[10] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
[11] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
[12] Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248.
[13] Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267.
[14] Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
[15] Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821-3838.

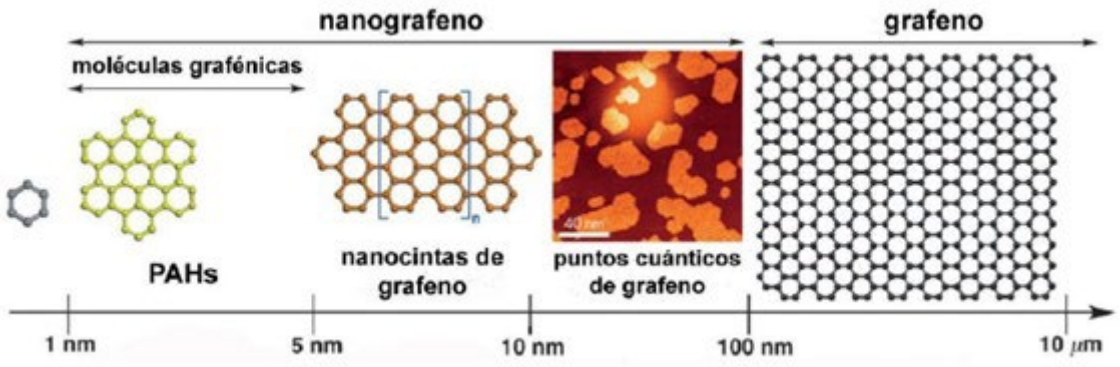



**Figura 6.** Clasificación de los derivados de grafeno según su tamaño (imagen adaptada de la referencia 9)

Los acenos formados por pocos anillos bencénicos, como el naftaleno o el antraceno, se pueden aislar a partir del petróleo y derivados por destilación fraccionada. Sin embargo, los acenos con mayor número de anillos, como el tetraceno y el pentaceno, no están presentes en fuentes naturales, por lo que se obtienen mediante síntesis química.[16] Acenos mayores que el pentaceno (**1**) son compuestos inestables en condiciones ambientales. Como se indicó anteriormente, la naturaleza inestable de los acenos más grandes se puede explicar mediante las reglas de Clar, teniendo en cuenta que cualquier aceno presenta solo un sextete, independientemente del número de anillos linealmente fusionados que contenga (Figura 7). En consecuencia, la energía del HOMO aumenta a medida que lo hace el tamaño del aceno y, por tanto, su reactividad se ve incrementada, principalmente en los anillos centrales con un mayor carácter radicalario. Los procesos de degradación más frecuentes en este tipo de compuestos son las reacciones de oxidación y la fotodimerización.[17,18] Por ejemplo, el pentaceno puede dimerizar por cicloadición [4+4] en su anillo central, o bien reaccionar con oxígeno formando un endoperóxido. En ambos casos, la especie resultante presenta un nuevo sextete de Clar en la molécula, contribuyendo a la estabilización termodinámica de los productos de reacción (Figura 7).[19]

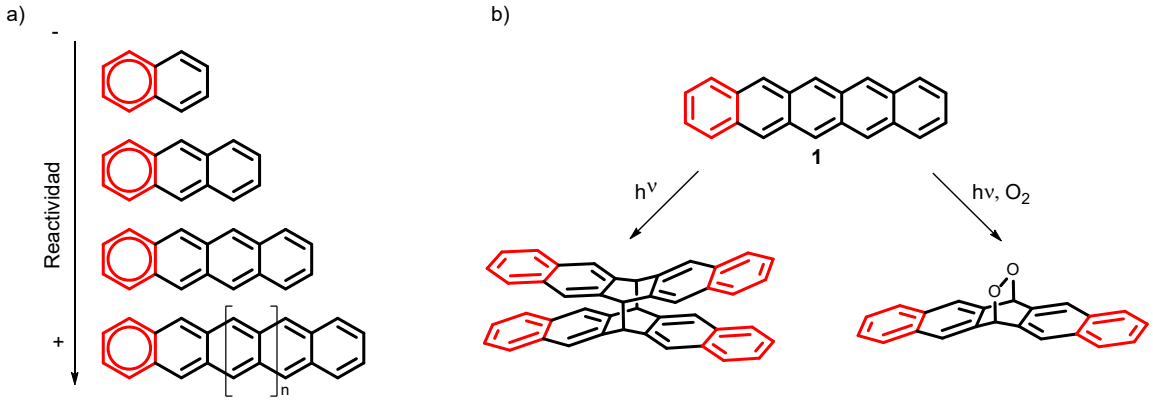



**Figura 7.** a) Incremento de la reactividad en la serie de los n-acenos. b) Oxidación y dimerización del pentaceno (**1**)

[16] Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
[17] Zade, S. S.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012-4015.
[18] Zade, S. S.; Bendikov, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 452-461.
[19] Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.

Por otro lado, los acenos han cautivado el interés de los químicos durante años debido a sus propiedades únicas,[20,21,22] que los hacen muy atractivos para su uso en electrónica molecular,[13,23] y tienen aplicaciones potenciales en espintrónica[24] y plasmónica.[25] Sin embargo, la dificultad para obtener y manipular en condiciones ambientales acenos más largos que el pentaceno, ha limitado su integración en dispositivos. En los últimos años se han seguido principalmente dos metodologías para la síntesis de este tipo de compuestos:

- Síntesis en disolución, empleando etapas clave basadas en retrocicloadiciones o extrusiones, inducidas térmica- o fotoquímicamente.
- Síntesis sobre superficie, principalmente mediante procesos de deshidrogenación, de extrusión de CO o de desoxigenación.

En la Figura 8 se muestran algunas de las estrategias sintéticas mencionadas, que presentan una idea común: la obtención de acenos nanométricos a partir de precursores estables que presenten grupos fácilmente eliminables.

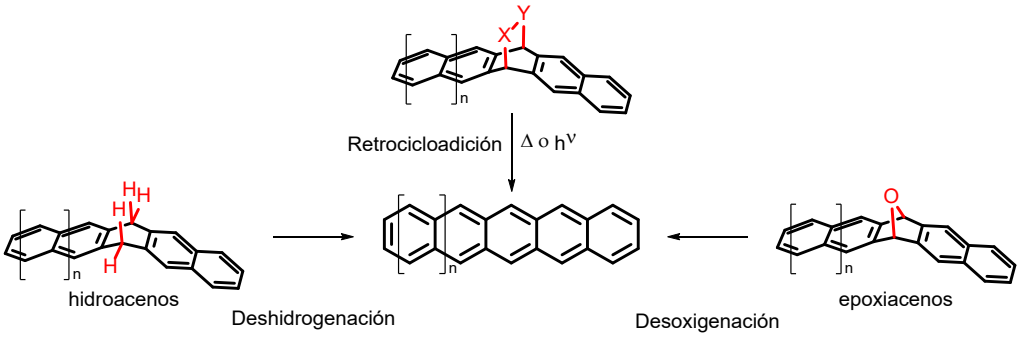



**Figura 8.** Ejemplos de metodologías de preparación de acenos

## 3.1.1.1. Síntesis de acenos mediante química en disolución

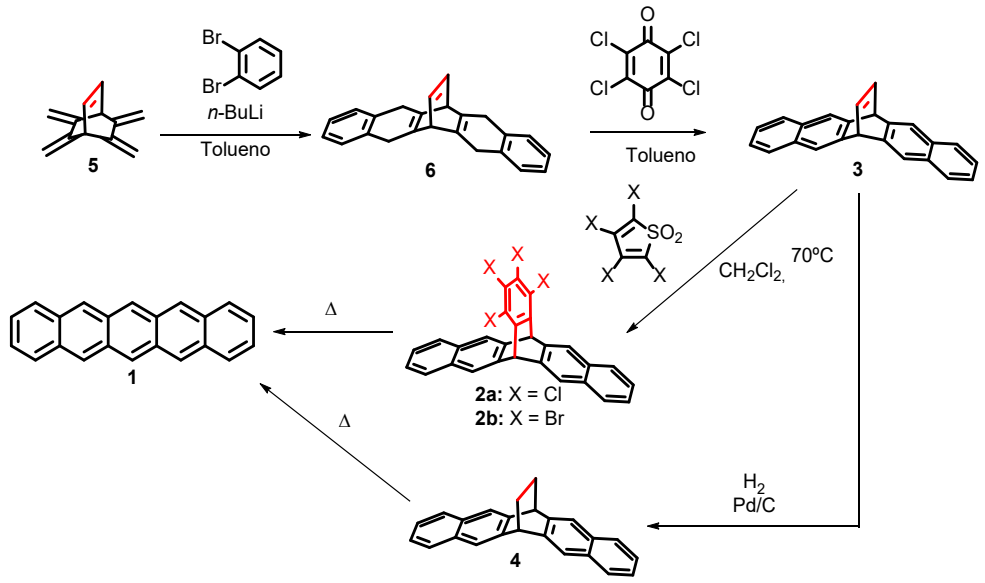
Siguiendo el esquema presentado en la Figura 8, este apartado se centra en la síntesis de acenos a través de reacciones de retrocicloadición o de extrusiones inducidas térmica- o fotoquímicamente.

### 3.1.1.1.1. Acenos generados térmicamente

Un trabajo pionero desarrollando esta metodología fue el llevado a cabo por Müllen y colaboradores en 1996 para la obtención del pentaceno (**1**).[26] En este trabajo, los autores diseñaron una ruta sintética que les permitió obtener el pentaceno a partir de dos precursores diferentes, en solo cuatro pasos de reacción (Esquema 1). Por un lado, emplearon el precursor tetraclorado **2a** para crear películas finas por *spin-coating* que se trataron térmicamente. Este tratamiento promovió la eliminación del bencino tetrasubstiuido mediante una reacción de retro-Diels-Alder. Por otro lado, estos autores generaron el pentaceno en estado sólido por tratamiento térmico del precursor tetrabromado **2b**. Además, en 1999 el mismo grupo realizó una modificación de la ruta previamente descrita. Concretamente, prepararon el pentaceno tras la hidrogenación del

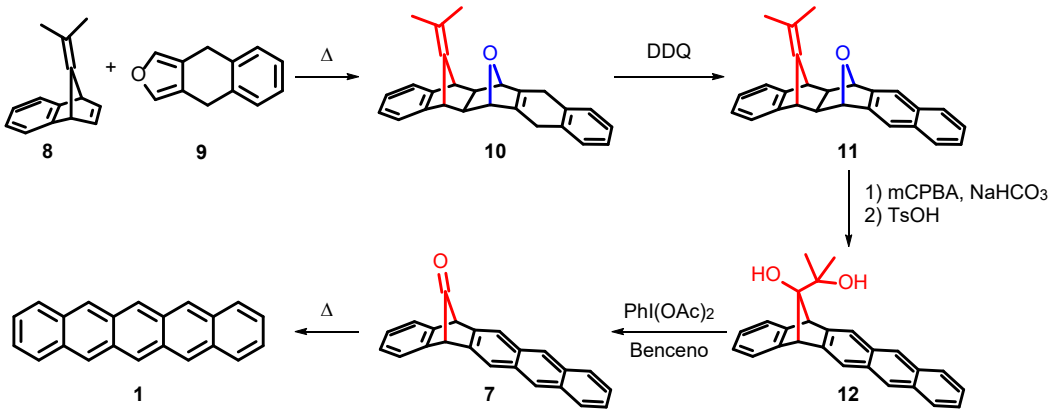
[20] Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
[21] Watanabe, M.; Chen, K.-Y.; Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606-1615.
[22] Yang, Y.; Davidson, E. R.; Yang, W. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, E5098-E5107.
[23] Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318-4440.
[24] Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 794-807.
[25] Bursi, L.; Calzolari, A.; Corni, S.; Molinari, E. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 1049-1058.
[26] Brown, A. R.; Pomp, A.; de Leeuw, D. M.; Klaassen, D. B. M.; Havinga, E. E.; Herwig, P.; Müllen, K. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2136-2138.

compuesto **3** catalizada por Pd/C, seguida de la eliminación térmica de eteno del compuesto **4** (Esquema 1).[27]




**Esquema 1.** Síntesis del pentaceno (**1**) por retrocicloadiciones inducidas térmicamente

Otra aproximación interesante para la síntesis de acenos por calentamiento es la transformación de precursores con estructura biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-ona (que se abrevian a continuación como precursores monocetonas). Estos precursores presentan un puente formado por un grupo carbonilo (i.e. **7**), por lo que el tratamiento térmico produce la extrusión de CO. Un ejemplo característico de esta metodología es el trabajo desarrollado por Chow y colaboradores,[28] en el cual describen la preparación del pentaceno a partir del derivado de benzobornadieno **8**. Los pasos clave de esta ruta sintética son la reacción de Diels-Alder entre el biciclo **8** y el derivado de furano **9**, la aromatización de los compuestos **10** y **11**, junto con la transformación de la unidad biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno (marcada en rojo) en una cetona (Esquema 2).




**Esquema 2.** Síntesis del pentaceno por extrusión de CO a partir de un precursor de tipo monocetona

Es importante destacar que el compuesto **7** es estable al aire y puede almacenarse a temperatura ambiente. Además, es soluble, lo que permite preparar películas finas por *spin-coating*. Estas películas finas presentan color blanco y, tras ser sometidas a calentamiento, experimentan un

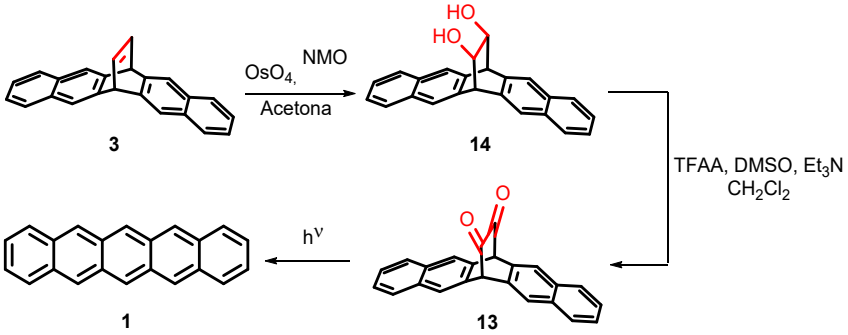
[27] Herwig, P. T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480-483.
[28] Chuang, T.-H.; Hsieh, H.-H.; Chen, C.-K.; Wu, C.-C.; Lin, C.-C.; Chou, P.-T.; Chao, T.-H.; Chow, T. J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2869-2872.

cambio de color, de blanco a violeta. Esto es indicativo de que la descarbonilación térmica de **7** tiene lugar de manera efectiva, transformándose en una película de pentaceno.[28] Años más tarde, Chow y colaboradores llevaron a cabo una modificación de la síntesis anterior para poder llegar a obtener acenos más largos, como el hexaceno[29] y el heptaceno.[30]

A pesar de los buenos resultados obtenidos en la síntesis de acenos mediante tratamientos térmicos, el uso de altas temperaturas puede limitar su empleo en la fabricación de dispositivos. Por esta razón, se desarrollaron alternativas para preparar acenos mediante conversión fotoquímica de los correspondientes precursores.[31]

### 3.1.1.1.2. Acenos generados fotoquímicamente

Chow y colaboradores, también emplearon los precursores monocetona comentados anteriormente para obtener los correspondientes acenos mediante la irradiación de luz.[28,29,30] Cabe indicar que no son el único tipo de precursores empleados en la generación fotoquímica de acenos. En 1969, Strating y colaboradores estudiaron la preparación de acenos a partir de los derivados de biciclo[2.2.2]octa-2,3-diona (i.e. **13**, que se abrevian como precursores dicetonas). Este tipo de derivados son térmicamente estables y pueden sufrir una doble eliminación de CO cuando se irradian con luz para dar lugar al aceno, reacción conocida con el nombre de Strating-Zwanenburg.[32] El primer ejemplo de este tipo fue publicado en 2005, por Ono y colaboradores.[33] En este trabajo, los autores prepararon el pentaceno a partir del precursor **13** (Esquema 3), mediante la doble descarbonilación inducida por irradiación de luz. Esta transformación se llevó a cabo en tolueno, bajo atmósfera inerte, y se observó la formación del pentaceno como un precipitado azul-violeta. Por otro lado, estos autores estudiaron la posibilidad de obtener el pentaceno por tratamiento térmico del compuesto **13**, aunque solo detectaron la descomposición del precursor.[33]




**Esquema 3.** Síntesis del pentaceno por tratamiento fotoquímico del precursor de tipo dicetona **13**

En 2006, se empleó este método para generar por primera vez heptaceno en matrices poliméricas.[34] Concretamente, se crearon láminas finas de una matriz de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) que contenían el precursor dicetona adecuado. Estas láminas se irradiaron mediante una lámpara LED-UV mientras se registraba el espectro de UV-Vis, observándose una

[29] Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; Islam, M. M.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574-578.
[30] Miyazaki, T.; Watanabe, M.; Matsushima, T.; Chien, C.-T.; Adachi, C.; Sun, S.-S.; Furuta, H.; Chow, T. J. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10677-10684.
[31] Suzuki, M.; Aotake, T.; Yamaguchi, Y.; Noguchi, N.; Nakano, H.; Nakayama, K.-i.; Yamada, H. *J. Photochem. Photobiol. C* **2014**, *18*, 50-70.
[32] Strating, J.; Zwanenburg, B.; Wagenaar, A.; Udding, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 125-128.
[33] Uno, H.; Yamashita, Y.; Kikuchi, M.; Watanabe, H.; Yamada, H.; Okujima, T.; Ogawa, T.; Ono, N. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981-1983.
[34] Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612-9613.

nueva banda de absorción que se extendía de 600 a 825 nm, con un máximo de absorción a 760 nm, característico del heptaceno. Mediante este método y en condiciones de temperatura criogénica, fue posible la generación y caracterización de acenos más largos como el octaceno, el nonaceno[35] y el undecaceno.[36]

## 3.1.1.2. Síntesis de acenos mediante química sobre superficie

Como se detalla en el apartado 4.2, el desarrollo del microscopio de efecto túnel (STM) y el microscopio de fuerza atómica (AFM), permite la visualización y manipulación de moléculas depositadas sobre diferentes superficies. En 2009, investigadores de IBM emplearon por primera vez puntas metálicas de AFM funcionalizadas con CO, obteniendo imágenes de alta resolución de una única molécula de pentaceno sobre una bicapa de NaCl sobre cobre, a temperatura de 5 K y en condiciones de ultra alto vacío (Figura 9).[37]

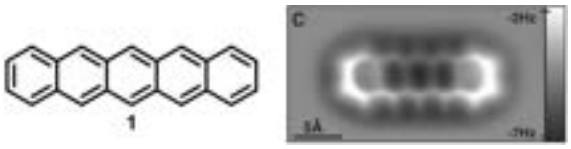



**Figura 9.** Imagen de AFM con punta funcionalizada con CO de una molécula de pentaceno (**1**) (imagen adaptada de la referencia 37)

Además, estas técnicas de caracterización (AFM y STM) han permitido estudiar reacciones inducidas sobre superficie, principalmente por calentamiento de moléculas depositadas sobre superficies metálicas o bien mediante pulsos de voltaje desde la punta del STM. Gracias a estos avances se han logrado obtener distintos acenos por tratamiento sobre superficie de los correspondientes precursores estables. Como se indicó en la Figura 8, en el caso de la síntesis de acenos sobre superficie se han empleado principalmente dos tipos de precursores: los hidroacenos preparados por ciclaciones catalizadas por oro y los epoxiacenos sintetizados mediante cicloadiciones [4+2] entre arinos e isobenzofuranos.

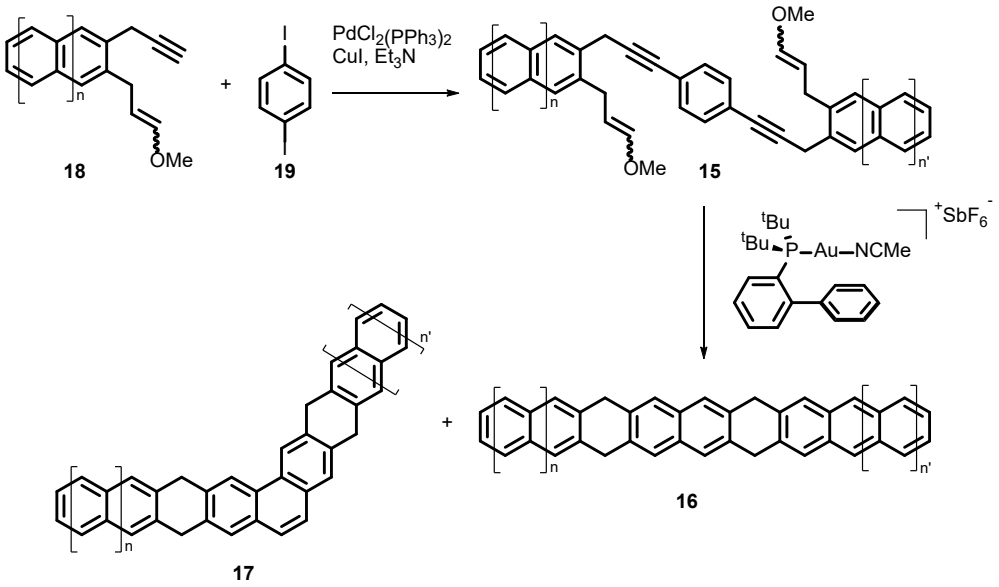
### 3.1.1.2.1. Acenos generados a partir de hidroacenos

Los hidroacenos, o acenos parcialmente saturados, fueron descritos como acenos protegidos por hidrogeno por primera vez hace más de una década.[38] Los hidroacenos presentan mayor solubilidad y son más estables que los correspondientes acenos, lo que permite almacenarlos por largos períodos de tiempo sin descomponerse. Además, estos derivados de acenos se pueden desproteger mediante deshidrogenación de forma sencilla. Concretamente, para las ciclodeshidrogenaciones en disolución se utilizan oxidantes comunes como la 2,3-dicloro-5,6-dicianobenzoquinona (DDQ), mientras que sobre superficie simplemente se calienta el precursor sobre un metal en condiciones UHV.

En los últimos años, el grupo del Prof. Echavarren, en colaboración con el grupo del Prof. Godlewski experto en STM/AFM, desarrollaron una metodología para la obtención de acenos a partir de hidroacenos. Esta metodología combina la síntesis en disolución de hidroacenos con su deshidrogenación sobre superficie.[39] La etapa clave de la síntesis de estos compuestos en disolución consiste en la ciclación catalizada por oro de los 1,7-eninos unidos a anillos aromáticos

[35] Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125-4128.
[36] Shen, B.; Tatchen, J.; Sanchez-Garcia, E.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10506-10509.
[37] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110-1114.
[38] Athans, A. J.; Briggs, J. B.; Jia, W.; Miller, G. P. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2636-2641.
[39] Zuzak, R.; Dorel, R.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Godlewski, S.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10500-10505.

(i.e. **15**).[40] Como resultado de la ciclación se obtienen dos productos: los tetrahidroacenos **16**, precursores de los acenos correspondientes, y los isómeros angulares de tipo **17** (Esquema 4).




**Esquema 4.** Síntesis de hidroacenos mediante catálisis de Au

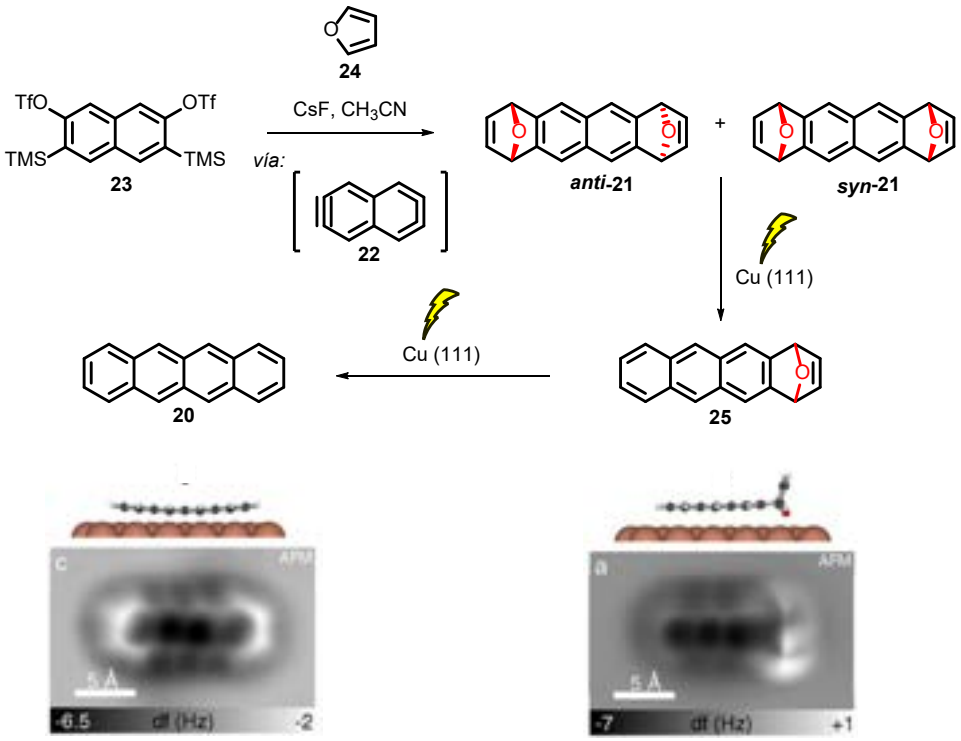
Estos tetrahidroacenos **16** resultaron ser muy útiles para llevar a cabo las correspondientes deshidrogenaciones sobre superficie de Au (111),[39] bien mediante la eliminación de hidrógeno inducida por pulsos de voltaje desde la punta de STM, o bien por calentamiento de la muestra sobre una superficie metálica. El método de deshidrogenación inducido por la punta de STM es más controlado y se emplea en el caso de estudios con moléculas individuales. El proceso puede seguirse mediante AFM de alta resolución en modo de altura constante. Por otro lado, el método basado en el calentamiento permite la preparación de mayor número de acenos sobre superficie. En este caso el resultado depende de la temperatura empleada en el proceso, pero normalmente la deshidrogenación compite con reacciones no deseadas como reagrupamientos o fusiones intermoleculares. Esta metodología, que combina síntesis en disolución con síntesis sobre superficie, permitió obtener acenos superiores al pentaceno, desde el heptaceno al tridecaceno.[39,41,42,43]

### 3.1.1.2.2. Acenos generados a partir de epoxiacenos

Por otro lado, nuestro grupo de investigación, en colaboración con el grupo de la Prof. Moresco, experta en STM/AFM, diseñó una ruta sintética para la generación de los acenos a partir de epoxiacenos. Estos compuestos se caracterizan por presentar puentes de oxígeno en su estructura, los cuales son fácilmente eliminables, bien por pulsos de voltaje mediante la punta de STM, o bien mediante calentamiento sobre superficies metálicas en condiciones UHV.

[40] Dorel, R.; McGonigal, P. R.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11120-11123.
[41] Colazzo, L.; Mohammed, M. S. G.; Dorel, R.; Nita, P.; García Fernández, C.; Abufager, P.; Lorente, N.; Echavarren, A. M.; de Oteyza, D. G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10260-10263.
[42] Zuzak, R.; Dorel, R.; Krawiec, M.; Such, B.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Echavarren, A. M.; Godlewski, S. *ACS Nano* **2017**, *11*, 9321-9329.
[43] Zuzak, R.; Kumar, M.; Stoica, O.; Soler-Polo, D.; Brabec, J.; Pernal, K.; Veis, L.; Blieck, R.; Echavarren, A. M.; Jelinek, P.; Godlewski, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202317091.

En 2016 se publicó el primer trabajo de esta línea de investigación, en el cual se generó el tetraceno (**20**) a partir de una mezcla de los isómeros *syn*/*anti* del diepoxitetraceno **21**.[44] Esta mezcla se preparó mediante una doble reacción de Diels-Alder entre el sintón bisarino **22**, generado a partir del bistriflato **23** y el furano (**24**). La mezcla de isómeros *syn*- y *anti*-**21** se depositó sobre una superficie de Cu (111) y se aplicaron pulsos de voltaje mediante la punta de STM para promover la eliminación de los oxígenos de forma secuencial. La aplicación de un primer pulso de voltaje promovió la eliminación de uno de los oxígenos del diepoxitetraceno, dando lugar al intermedio **25**. Finalmente, tras aplicar un segundo pulso de voltaje, se favoreció la eliminación del oxígeno presente en **25** dando lugar al tetraceno (**20**) (Esquema 5).




**Esquema 5.** Representación esquemática de la síntesis de tetraceno (**20**) sobre superficie. Imágenes de AFM del epoxitetraceno intermedio **25** y del tetraceno (imágenes adaptadas de la referencia 44)

Posteriormente, nuestro grupo de investigación desarrolló una modificación de la metodología sintética para la preparación de epoxiacenos más largos, mediante una secuencia iterativa de reacciones de cicloadición [4+2] entre arinos e isobenzofuranos. De esta manera se logró generar el hexaceno (**26**)[45] y el decaceno (**27**)[46] sobre superficie de Au(111) (Figura 10).

[44] Krüger, J.; Pavliček, N.; Alonso, J. M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Lehmann, T.; Cuniberti, G.; Gourdon, A.; Meyer, G.; Gross, L.; Moresco, F.; Peña, D. *ACS Nano* **2016**, *10*, 4538-4542.
[45] Krüger, J.; Eisenhut, F.; Alonso, J. M.; Lehmann, T.; Guitián, E.; Pérez, D.; Skidin, D.; Gamaleja, F.; Ryndyk, D. A.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F.; Cuniberti, G. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1583-1586.
[46] Krüger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945-11948.

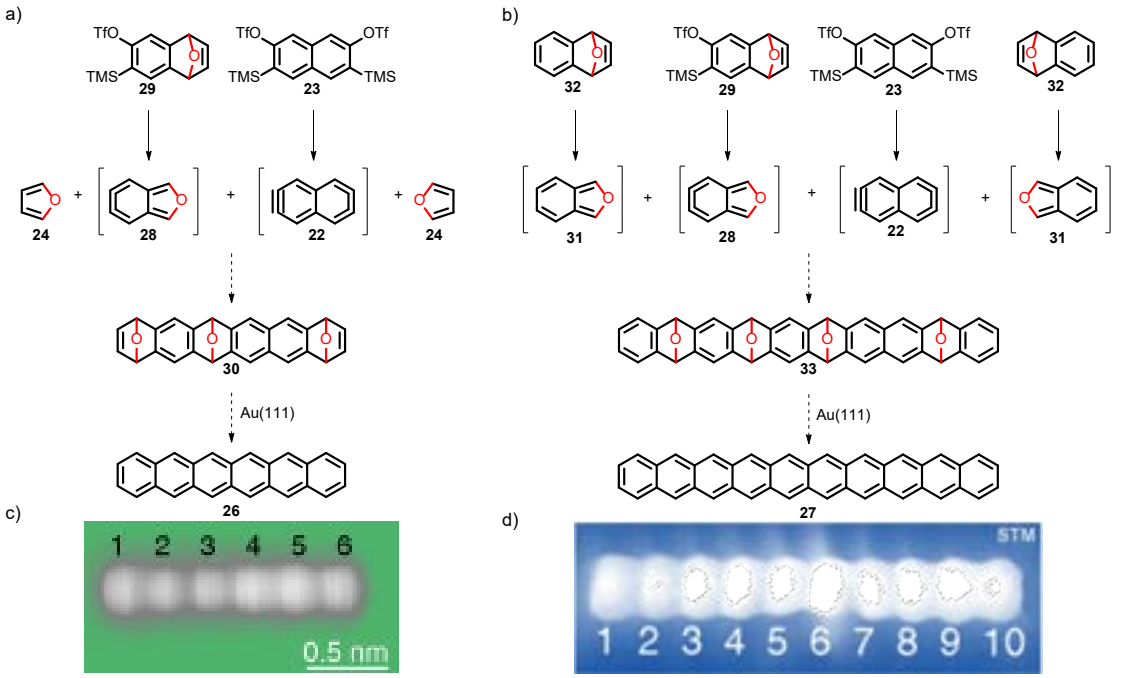



**Figura 10.** a) Representación esquemática de la síntesis del hexaceno (**26**) combinando química en disolución y sobre superficie. b) Representación esquemática de la síntesis del decaceno (**27**). c) Imagen de STM con punta funcionalizada con CO del hexaceno a altura constante y $V_{bias}$ = - 5 mV. d) Imagen de STM del decaceno; parámetros de la imagen: $I$ = 60 pA y $V_{bias}$ = - 0.4 V (imágenes adaptadas de las referencias 45 y 46, respectivamente)

Los avances en la síntesis de acenos nanométricos han permitido estudiar de manera detallada las propiedades de estos compuestos, como la evolución del HOMO-LUMO *gap* con el tamaño del aceno, determinado mediante espectroscopía de efecto túnel (STS). De esta manera, se ha observado un decaimiento del *gap* a medida que aumenta el número de anillos bencénicos fusionados de forma lineal en el aceno (Figura 11).

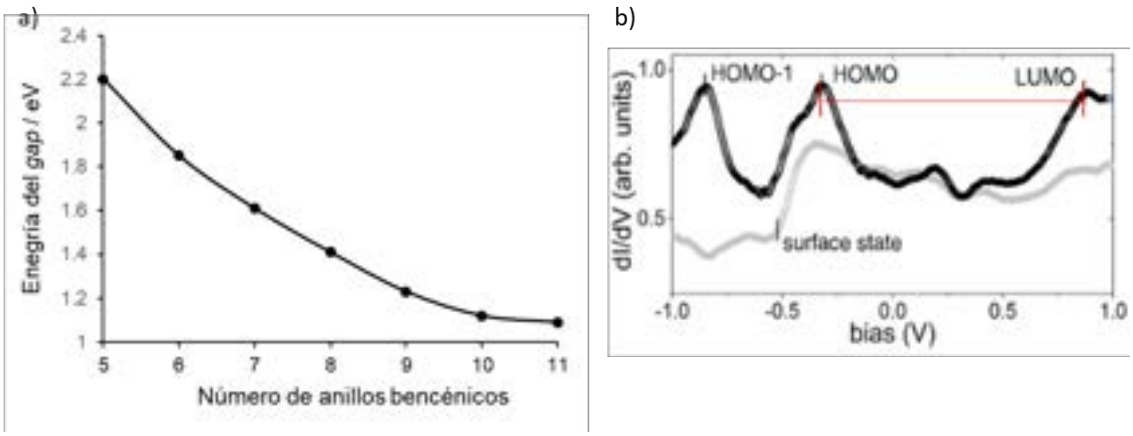



**Figura 11.** a) Evolución del HOMO-LUMO *gap* de acenos en función del número de anillos fusionados (valores obtenidos de la referencia 36). b) Espectro de STS de una molécula de decaceno sobre Au(111) (trazo negro). El trazo gris corresponde a un espectro del metal desnudo (imagen adaptada de la referencia 46)

Cabe destacar que en la Figura 11a se observa una estabilización en el *gap* a partir del decaceno, siendo de 1.12 eV para esta molécula, mientras que es de 1.09 eV para el undecaceno. Esta estabilización motivó la síntesis de acenos superiores al undecaceno en esta tesis doctoral, para estudiar así la evolución del *gap* con el tamaño molecular (ver sección 6.1).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 3.1.2. Azulenos extendidos

Los acenos, introducidos en la sección anterior, presentan propiedades optoelectrónicas muy interesantes y han encontrado aplicación como semiconductores orgánicos. Sin embargo, son compuestos relativamente reactivos e inestables, lo que dificulta su manipulación en condiciones ambientales.[47,20] A lo largo de los años, se han investigado distintas alternativas para mejorar las propiedades y estabilidad de los acenos, especialmente mediante la introducción de sustituyentes en el núcleo aromático. Otra alternativa interesante consiste en la introducción de anillos no bencenoides de cinco y siete miembros, como por ejemplo el azuleno, para formar nuevos sistemas π conjugados que son análogos isoelectrónicos a los acenos.[48,49]

El azuleno (**34**) es un isómero del naftaleno (**35**), considerado un hidrocarburo no-alternante y no-bencenoide. El azuleno fue descrito por primera vez por Piesse en 1863 como un compuesto orgánico peculiar por su característico color azul.[50] Este compuesto posee 10 electrones π conjugados en un sistema plano, por lo que de acuerdo con la regla de Hückel se puede considerar como un compuesto aromático.[7] Por otro lado, el azuleno presenta un momento dipolar de 1.08 D, resultante de la deslocalización electrónica entre un anillo de cinco miembros rico en electrones y un anillo de siete miembros pobre en electrones (Figura 12).[51]

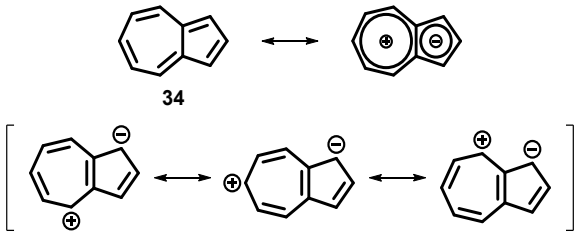



**Figura 12.** Principales estructuras resonantes del azuleno

El azuleno, por tanto, presenta una estructura similar a un sistema "dador-aceptor" (D-A), lo que lo distingue de los HPAs bencenoides convencionales y lo hace especialmente interesante para su aplicación en el desarrollo de materiales optoelectrónicos avanzados. Además, presenta un *gap* energético relativamente pequeño, de 3.35 eV frente a 4.83 eV para el naftaleno.[51] Los orbitales frontera de estos dos isómeros son relativamente diferentes (Figura 13). El naftaleno presenta unos orbitales HOMO y LUMO simétricos. Por el contrario, el azuleno muestra una geometría de orbital molecular frontera (FMO) no simétrica, con la densidad HOMO localizada principalmente en las posiciones impares y la densidad LUMO ubicada en las posiciones pares (Figura 13a).[52]

[47] Bettinger, H. F.; Tönshoff, C.; Doerr, M.; Sanchez-Garcia, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 305-312.
[48] Konishi, A.; Yasuda, M. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 195-212.
[49] Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585-5588.
[50] Piesse, S. *Chem. News* **1863**, *8*, 245.
[51] Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205-209.
[52] Xin, H.; Gao, X. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945-956.

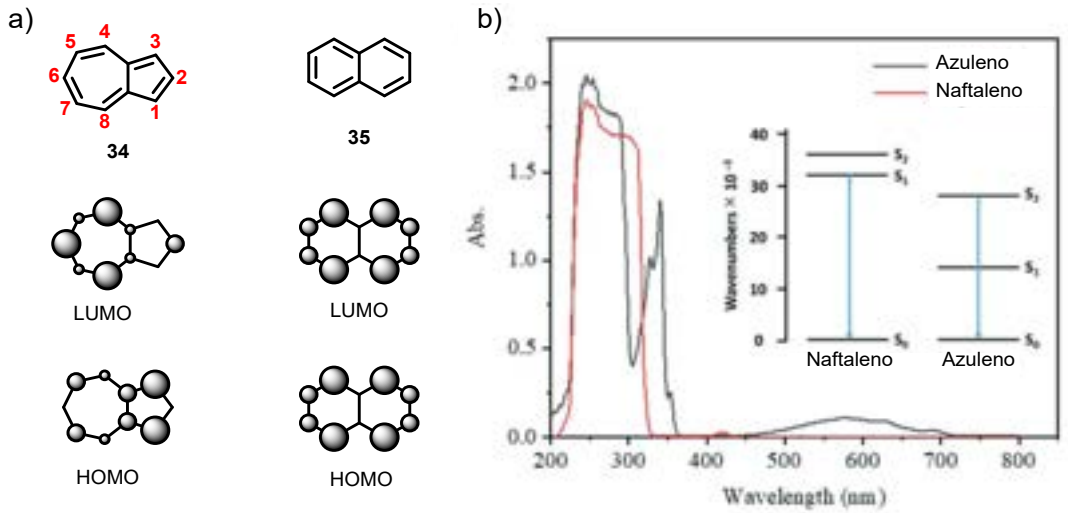



**Figura 13.** a) Orbitales HOMO y LUMO del azuleno (izquierda) y del naftaleno (derecha). b) Espectros UV-vis del azuleno y el naftaleno. Transiciones de emisión para el azuleno y el naftaleno (imagen adaptada de la referencia 53)

Por otro lado, el azuleno tiene una energía de emisión anómala. Como se muestra en la Figura 13b,[53] la emisión de azuleno tiene su origen en el segundo nivel excitado (S2), en lugar del primer nivel excitado S1, lo cual viola las reglas de Kasha.[54] Esto es debido a la geometría no simétrica los FMOs que dotan al azuleno de un orbital excitado S1 bajo en energía, aumentando la brecha energética entre el S1 y el S2, y por tanto una emisión anti-Kasha del S2 al S0 (Figura 13).[55]

Dadas las propiedades ópticas y electrónicas únicas del azuleno, en los últimos años ha aumentado la investigación relacionada con la síntesis y estudio de las propiedades de los derivados del azuleno. Estos compuestos se han utilizado como materiales electrocrómicos,[56] sensores de aniones,[57] complejos de transferencia de carga,[58] conductores orgánicos,[59] materiales ópticos no lineales[60] y materiales de resonancia del infrarrojo cercano.[61] Además, los derivados del azuleno también se han empleado para la fabricación de dispositivos OFET[62] y células solares.[63,64] Aunque existen ejemplos significativos de materiales basados en el azuleno, la incorporación de este núcleo a los HPAs se ve limitada, en parte, por la dificultad en la síntesis de derivados π-extendidos del azuleno.[56] Existen dos aproximaciones principales para obtener este tipo de compuestos: mediante la combinación de química en disolución con química sobre superficie o empleando únicamente química en disolución. Un ejemplo del primer método es el trabajo

[53] Huang, J.; Huang, S.; Zhao, Y.; Feng, B.; Jiang, K.; Sun, S.; Ke, C.; Kymakis, E.; Zhuang, X. *Small Methods* **2020**, *4*, 2000628.
[54] Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
[55] Sidman, J. W.; McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 757-763.
[56] Ito, S.; Morita, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4567-4579.
[57] Salman, H.; Abraham, Y.; Tal, S.; Meltzman, S.; Kapon, M.; Tessler, N.; Speiser, S.; Eichen, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2207-2212.
[58] Schmitt, S.; Baumgarten, M.; Simon, J.; Hafner, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1077-1081.
[59] Wang, F.; Lai, Y.-H.; Han, M.-Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3222-3230.
[60] Cristian, L.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Donnadieu, B.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Razus, A. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3543-3551.
[61] Muranaka, A.; Yonehara, M.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7844-7845.
[62] Yamaguchi, Y.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Ohba, Y.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19095-19098.
[63] Puodziukynaite, E.; Wang, H.-W.; Lawrence, J.; Wise, A. J.; Russell, T. P.; Barnes, M. D.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11043-11049.
[64] Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656-15659.

descrito por Shiotari, Nakae y colaboradores,[65] en el cual, mediante una combinación de síntesis en disolución y ciclodeshidrogenaciones inducidas por calentamiento sobre superficie se preparó el diazuleno[1,2,3-*cd*:1′,2′,3′-*fg*]pireno (**36**), un compuesto que se caracteriza por presentar dos unidades de azuleno (Figura 14).

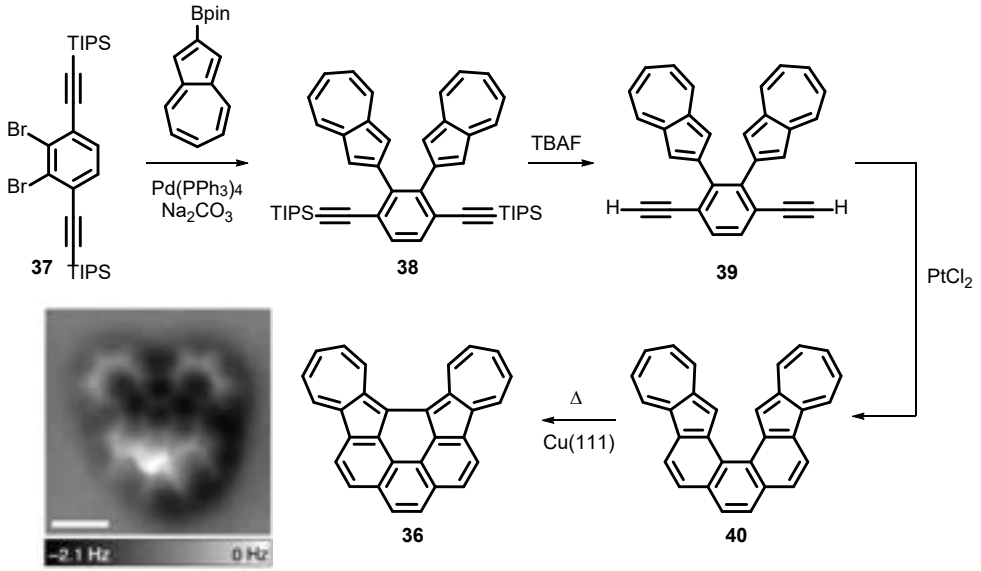



**Figura 14.** Síntesis del bisazuleno **36** e imagen de AFM sobre superficie de Cu(111) (imagen de AFM adaptada de la referencia 65)

Recientemente, nuestro grupo de investigación, en colaboración con el grupo del Prof. Pascual (nanoGUNE), describió la síntesis de un nanografeno poroso (nanografeno **41** en la Figura 15),[66] que incorpora seis unidades de azuleno. Para su preparación, se empleó una estrategia que combina reacciones de acoplamiento de tipo Ullmann con ciclodeshidrogenaciones (CDH) en cascada, llevadas a cabo sobre Au(111). En concreto, se unieron covalentemente tres unidades del HPA dibromado **42** formando el trímero **43**, que presenta un poro central de [18]anuleno. Posteriormente, este trímero se transformó en el nanografeno **41** mediante ciclodeshidrogenaciones inducidas por calentamiento, promoviendo la formación de seis unidades de azuleno en la estructura del nanografeno.

[65] Shiotari, A.; Nakae, T.; Iwata, K.; Mori, S.; Okujima, T.; Uno, H.; Skaguchi, H.; Sugimoto, Y. *Nat. Comm.* **2017**, *8*, 16089-16096.
[66] Hieulle, J.; Carbonell-Sanromà, E.; Vilas-Varela, M.; García-Lekue, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Pascual, J. I. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 418-423.

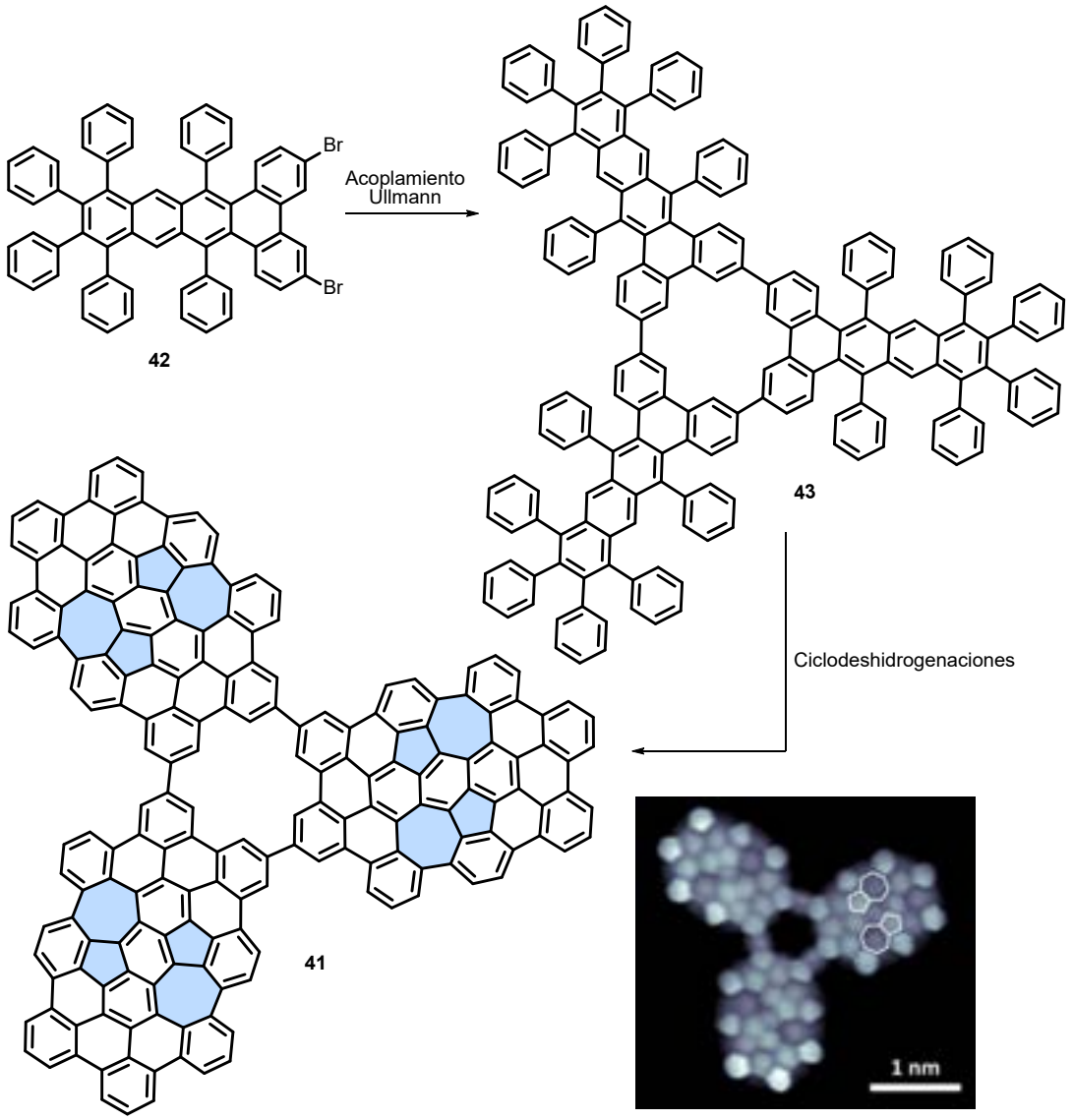



**Figura 15.** Síntesis sobre superficie del nanografeno **41** con seis unidades de azuleno (en azul) y su imagen de STM (imagen adaptada de la referencia 66)

En 2018, Feng, Fasel y colaboradores, describieron la síntesis del dibenzo[*a,m*]diciclohepta[*bcde,nopq*]rubiceno (**44**), un compuesto que contiene en su estructura dos unidades de azuleno, mediante reacciones CDH sobre superficie a partir del compuesto **45**, preparado a su vez mediante química en disolución a partir de **46** como se describe en la Figura 16.[67]

[67] Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *ACS Nano*, **2018**, *12*, 11917-11927.

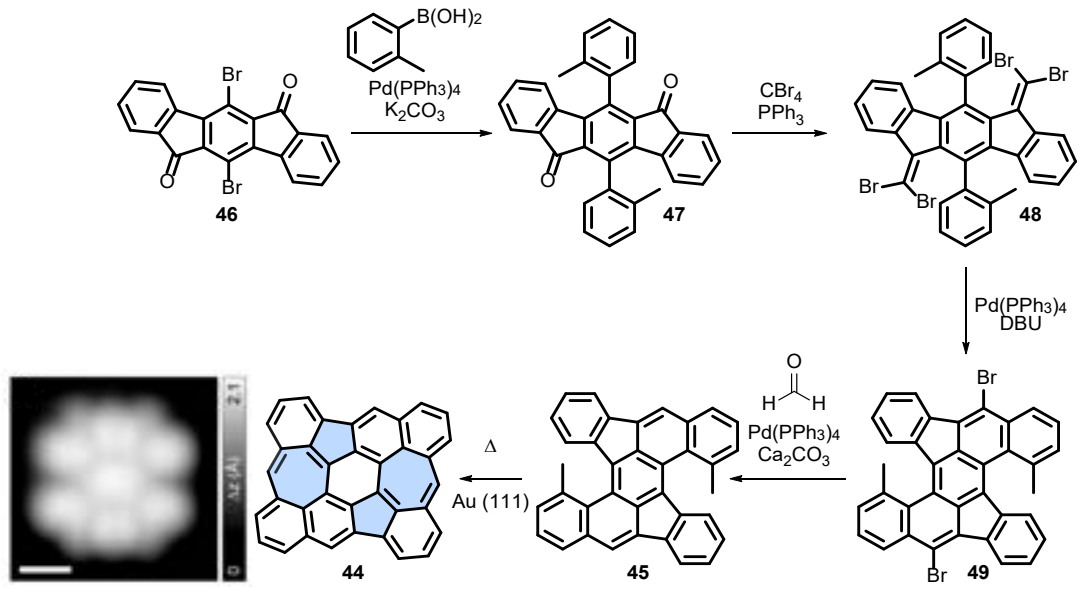
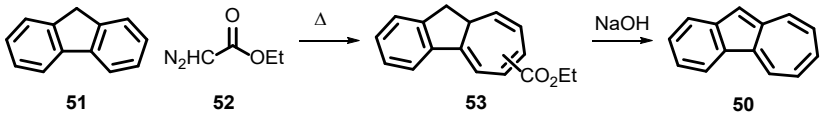



**Figura 16.** Síntesis del bisazuleno **44** y su imagen de STM (imagen adaptada de la referencia 67)

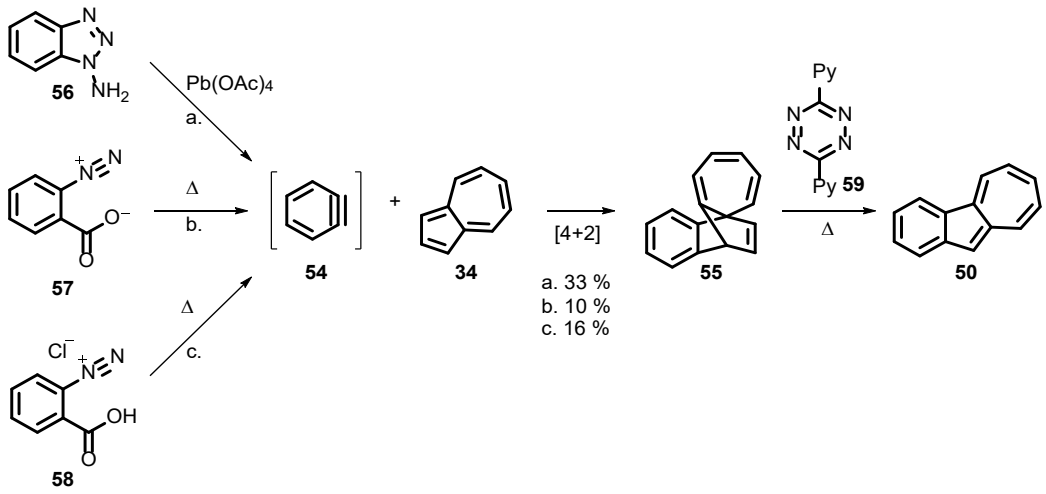
A continuación, se describen ejemplos de síntesis de HPAs con unidades de azulenos empleando únicamente química en disolución. En 1948, de forma independiente, Platter y Treibs publicaron la primera síntesis de un azuleno extendido, el benzo[*a*]azuleno (**50**), isómero del antraceno, mediante la reacción del fluoreno (**51**) con diazoacetato de etilo (**52**), seguido del tratamiento en medio básico.[68,69]




**Esquema 6.** Síntesis del benzo[*a*]azuleno **50**

En 1986, Cresp y Wege, describieron la síntesis del benzo[*a*]azuleno (**50**), por reacción del bencino (**54**) con el azuleno (**34**), seguido de la extrusión de acetileno del intermedio **55** (Esquema 7).[70] La generación del arino se llevó a cabo a partir de tres precursores distintos, los compuestos **56**, **57** y **58**. El mejor resultado de cicloadición se obtuvo al emplear el método de generación de arino basado en la oxidación del 1-aminobenzotriazol (**56**)[71] con tetraacetato de plomo en presencia de azuleno, obteniéndose el aducto **55** con un rendimiento del 33%. Sin embargo, se observaron rendimientos más bajos (10% y 16%) al utilizar el benzodiazonio-2-carboxilato (**57**)[72] o su correspondiente hidrocloruro (compuesto **58**) como precursores del bencino.

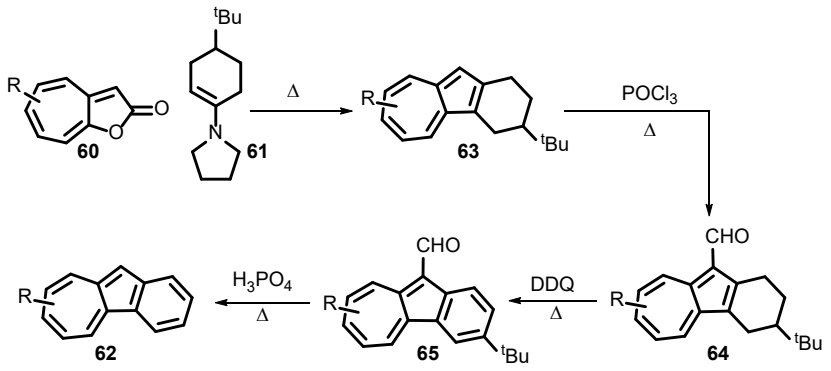
[68] Plattner, P. A.; Fürst, A.; Chpin, J.; Winteler, G. *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 501-504.
[69] Treibs, W. *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 38-41.
[70] Cresp, T. M.; Wege, D. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6713-6718.
[71] Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C.* **1969**, 742-747.
[72] Logullo, F. M.; Seitz, A. H.; Friedman, L. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 54.




**Esquema 7.** Ruta sintética desarrollada por Cresp y Wege para la síntesis del benzo[*a*]azuleno (**50**)

El segundo paso consiste en la extrusión de acetileno por tratamiento del compuesto **55** con la tetrazina **59**. Este último paso supone una primera reacción de Diels-Alder entre el puente eteno del compuesto **55** y la tetrazina **59**. A continuación, tiene lugar una extrusión de nitrógeno molecular y finalmente una retro Diels-Alder, obteniéndose el benzo[*a*]azuleno (**50**) con un rendimiento del 98%. global de 31%.[70]

Recientemente, Shoji y colaboradores detallaron una síntesis de derivados del benzo[*a*]azuleno en cuatro pasos *via* cicloadición [8+2] de 2H-ciclohepta[*b*]furano-2-onas **60** con enaminas **61** (Esquema 8).[73] Este método sintético permitió obtener el benzo[*a*]azuleno (**50**) con un rendimiento global de 60%, junto con sus derivados funcionalizados (**62**).

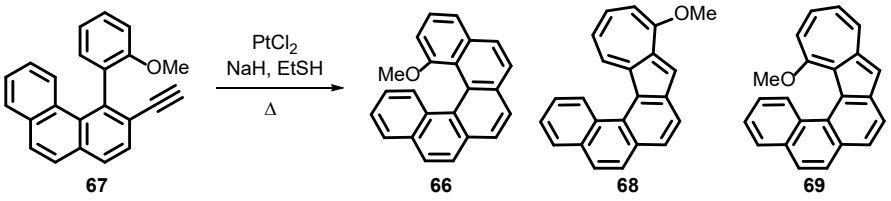



**Esquema 8.** Ruta sintética empleada por Shoji en la preparación de derivados de benzo[*a*]azuleno

Por otro lado, se han publicado otros trabajos que describen la síntesis de HPAs que contienen la unidad de azuleno. Por ejemplo, en 2013, Suemune, Usui y colaboradores describieron la obtención de [5]helicenos funcionalizados como **66**, mediante reacciones de cicloisomerización catalizadas por platino de los correspondientes alquinos (i.e. **67**).[74] Durante el proceso de optimización de la reacción de cicloisomerización se observó la formación de los helicenos **68** y **69** que incorporaban una unidad de azuleno en su estructura (Esquema 9).

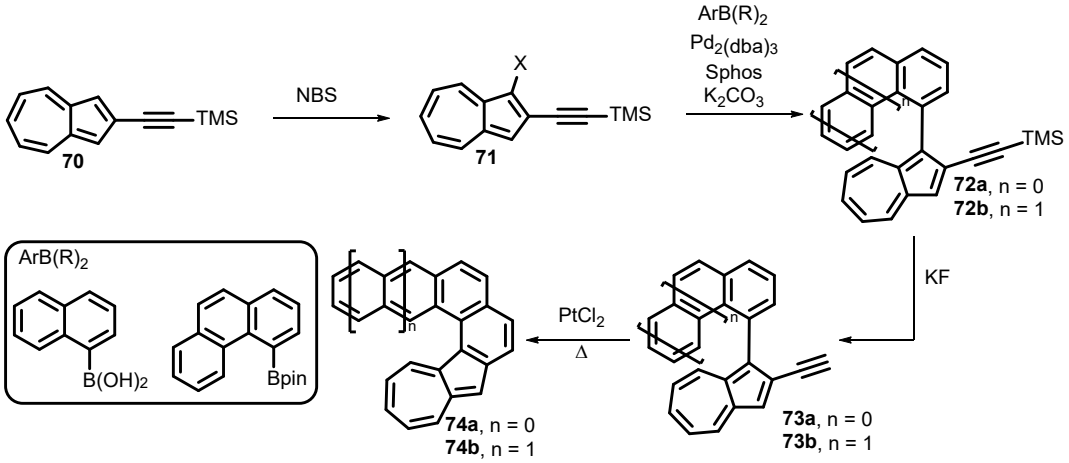
USC

[73] Shoji, T.; Yamazaki, A.; Katoh, R.; Shimamura, K.; Shakai, R.; Yasunami, M.; Okujima, T.; Ito, S. *J. Org. Chem.* **2022**, *9*, 5827-5845.
[74] Yamamoto, K.; Okazumi, M.; Suemune, H.; Usui, K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1806-1809.




**Esquema 9.** Formación de un [5]heliceno funcionalizado y de azulenos extendidos relacionados

Posteriormente, Yang, Gao y colaboradores optimizaron la síntesis de helicenos fusionados a azuleno mediante el método descrito en el Esquema 10.[75] Estos nuevos azuleno[2,1-*c*]helicenos están dotados de nuevas propiedades, gracias a la introducción de la subunidad del azuleno. Por ejemplo, presentan un primer nivel excitado bajo en energía, un *gap* óptico reducido y emisión que viola las reglas de Kasha.

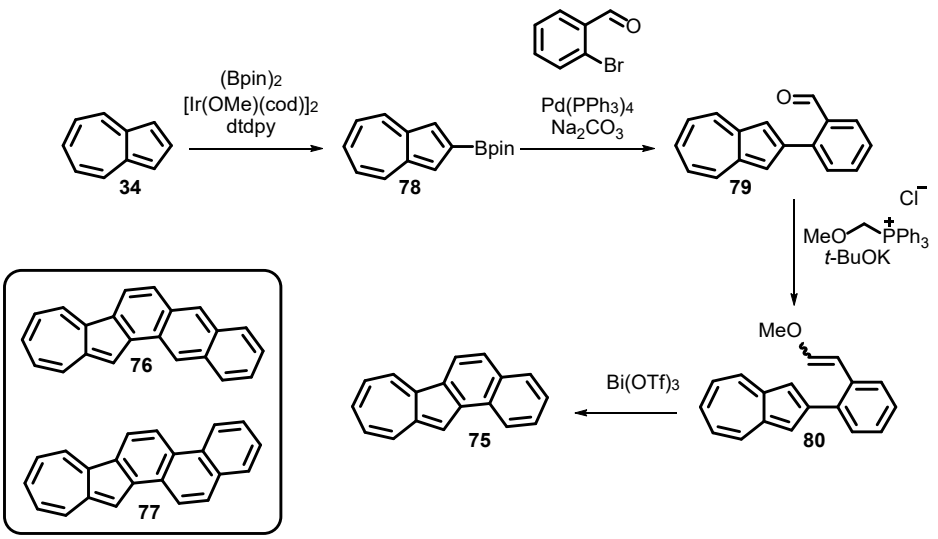



**Esquema 10.** Ruta para la preparación de los azuleno[2,1-*c*]helicenos **74a-b**

Otro ejemplo destacable sobre la generación de HPAs que incorporan la unidad de azuleno en su estructura fue el descrito por Murai, Takai y colaboradores.[76] En este trabajo, los autores describieron la síntesis del azuleno[2,1-*a*]naftaleno (**75**), el azuleno[2,1-*a*]antraceno (**76**) y el azuleno[2,1-*a*]fenantreno (**77**), mediante reacciones catalizadas por Ir, Pd y Bi a partir del azuleno (Esquema 11).

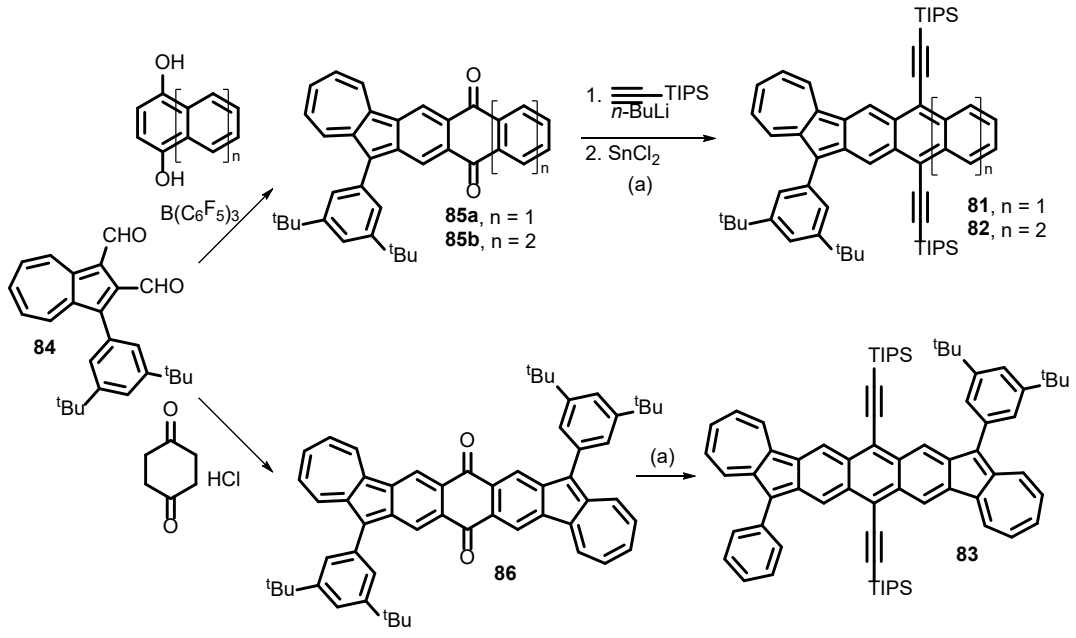
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[75] Duan, C.; Zhang, J.; Xiang, J.; Yang, X.; Gao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201494.
[76] Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585-5588.




**Esquema 11.** Ruta de síntesis de los azulenos extendidos **75**-**77**

Recientemente, Chi y colaboradores describieron la síntesis de los azulenos extendidos **81**, **82** y **83** (Esquema 12), que son análogos isoelectrónicos del pentaceno, el hexaceno y el heptaceno, respectivamente.[77] Estos compuestos fueron sintetizados a partir del mismo bisaldehído **84**, que fue sometido a una reacción de condensación para obtener las correspondientes dicetonas **85a,b** y **86**. A continuación, estas dicetonas se transformaron en los azulenos extendidos mediante la adición de un acetiluro, seguida de una reducción mediada por cloruro de estaño.




**Esquema 12.** Síntesis de los azulenos extendidos **81**, **82** y **83**

La síntesis de estos azulenos extendidos demuestra que la fusión de azulenos a una estructura de aceno proporciona una aromaticidad peculiar y propiedades que resultan de la fusión de ambos tipos de compuestos. Por ejemplo, presentan un primer nivel excitado bajo en energía, un *gap* óptico reducido y la emisión viola las reglas de Kasha. Cabe resaltar el aumento en la estabilidad de estos nuevos sistemas con respecto a los acenos equivalentes. Con estos resultados en mente,

[77] Ong, A.; Tao, T.; Jiang, Q.; Han, Y.; Ou, Y.; Huang, K. W.; Chi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209286.

nos propusimos obtener azulenos extendidos no sustituidos mediante cicloadiciones de arinos, tal y como se describe en la sección 3.2 (*Azulenos extendidos*).

## 3.1.3. HPAs de capa abierta

Los HPAs que presentan en su estructura uno o más electrones desapareados como radicales π, son conocidos de manera general como HPAs de capa abierta. La presencia de electrones desapareados en dichas moléculas genera especies paramagnéticas, con propiedades interesantes para su aplicación en el campo de la ciencia de materiales.[78,79] Por ejemplo, cabe destacar la absorción de doble fotón o los procesos de transferencia energética, como la fisión singlete, pudiendo utilizarse estos compuestos como cromóforos en óptica no lineal.[80,81,82] Los HPAs de capa abierta también muestran un comportamiento redox anfótero, lo que los convierte en materiales prometedores para la fabricación de transistores de efecto de campo y dispositivos de almacenamiento de energía.[83,84] Además, ciertos HPAs de capa abierta pueden considerarse como nanofragmentos de grafeno con propiedades magnéticas con posibles aplicaciones en espintrónica orgánica.[85,86] Por otro lado, el carácter radicalario hace que estos compuestos presenten una alta reactividad y, en consecuencia, una baja estabilidad en condiciones ambientales. A pesar de esto, y debido a sus propiedades únicas, en los últimos años estos compuestos han atraído un gran interés de la comunidad científica.

### 3.1.3.1. Radicales π de carbono

Los radicales π de carbono se pueden clasificar en función del número de electrones desapareados en monorradicales, birradicales/dirradicales o polirradicales. A continuación, se detallan brevemente las principales características de cada uno de ellos.

#### 3.1.3.1.1. Monorradicales

El término monorradical (o simplemente radical) hace referencia a aquellas moléculas que presentan un único electrón desapareado en su estructura.[87,88] Dicho electrón tiene un momento magnético y un número cuántico de espín (*S*), con valor $S = 1/2$, con unas componentes magnéticas energéticamente degeneradas (momentos magnéticos de electrón, $m_s$) con valores $m_s = +1/2$ y $m_s = -1/2$, resultantes de las dos posibles orientaciones del espín electrónico. La multiplicidad de espín viene dada por la expresión $(2S+1)$. Para un monorradical su multiplicidad será dos (doblete) por lo que en la bibliografía también se hace referencia a monorradicales como especies doblete.

[78] Sun, Z.; Wu, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4151-4160.
[79] Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 197-204.
[80] Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Yamane, T.; Ikezawa, T.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4452-4461.
[81] Kamada, K.; Ohta, K.; Kubo, T.; Shimizu, A.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Furukawa, S. I.; Takahashi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 3614-3616.
[82] Nakano, M. *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 27-62.
[83] Chikamatsu, M.; Mikami, T.; Chisaka, J.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 43506-43508.
[84] Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947-951.
[85] Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Nature* **2006**, *444*, 347-349.
[86] Bullard, Z.; Girao, E. C.; Owens, J. R.; Shelton, W. A.; Meunier, V. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7634-7640.
[87] Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 92-111.
[88] Borden, W. T. *Diradicals*; New York, Wiley-Interscience, **1982**.

### 3.1.3.1.2. Dirradicales

Las especies que poseen en su estructura dos electrones desapareados se denominan dirradicales o birradicales. A lo largo de los años se ha empleado indistintamente el término dirradical o birradical en la literatura científica. La *IUPAC*, en el libro *Compendium of Chemical Terminology*,[89] también conocido como *IUPAC Gold Book*, establece el término dirradical para aquellas moléculas en las que los electrones desapareados interaccionan entre sí. Cuando los electrones desapareados se comportan como dos radicales independientes el término recomendado por la IUPAC es birradical. La interacción entre dos electrones desapareados se denomina interacción de intercambio de electrón (*J*), la cual depende de la distancia que los separa en una misma molécula (*z*). Se emplea el término birradical cuando la distancia entre los electrones es grande, por lo que la interacción entre ellos es pequeña. Un birradical puede ser considerado como la suma de dos radicales, cada uno con multiplicidad de espín doblete. Se emplea el término dirradical cuando dicha distancia es corta, en consecuencia, la interacción de intercambio de electrón será mayor. Sin embargo, dado que normalmente en la bibliografía se emplean estos términos de manera similar, en esta Tesis Doctoral se ha decidido utilizar el término 'dirradical', independientemente de la interacción entre los dos radicales.

Por otro lado, es posible categorizar los dirradicales considerando dos factores: la multiplicidad y la deslocalización electrónica. De acuerdo con el primer criterio, un dirradical puede presentar dos posibles multiplicidades (Figura 17):[90,91,92]

A) Dirradical singlete: el número cuántico de espín total (*S*) es igual a cero y por tanto la multiplicidad $2S + 1$ es igual a uno. Básicamente, los dos electrones se encuentran en un mismo nivel energético presentando orientación antiparalela uno respecto al otro, es decir, uno de los electrones presentará orientación del momento magnético de electrón α ($m_s = + 1/2$) y el otro, orientación β ($m_s = - 1/2$). Al presentar orientaciones opuestas (α/β), la suma total de $m_s$ es igual a cero y su número cuántico de espín (*S*) es cero, resultando en una multiplicidad igual a uno (singlete). Por tanto, los dos electrones presentan un acoplamiento antiferromagnético.
B) Dirradical triplete: se presenta un conjunto de tres estados que tienen número cuántico de espín total igual a uno. Estos estados surgen de tres posibles orientaciones de los momentos magnéticos de espín de los electrones desapareados. Los dos electrones con ambos espines orientados para arriba (αα, $m_s = + 1$), con ambos orientados para abajo (ββ, $m_s = - 1$) o bien una combinación lineal de uno para arriba y otro para abajo (αβ o βα, $m_s = 0$).

[89] IUPAC; *Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*; International Union of Pure and Applied Chemistry, **2012**, 168.
[90] Gerson, F.; Huber, W.; *Physical Fundamentals of Electron Spin Resonances*; en *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Gerson; Huber, Eds., Wiley-VCH, **2003**.
[91] Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011-7088.
[92] Rajca, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871-893.

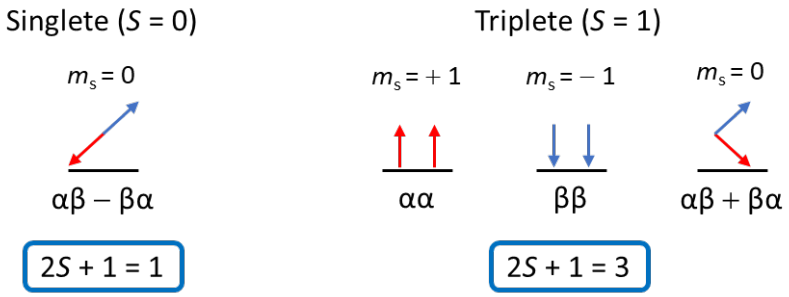



**Figura 17.** Posibles configuraciones electrónicas para un dirradical en función de la multiplicidad

Considerando la deslocalización electrónica,[91] los dirradicales π de carbono se pueden clasificar en dirradicales de tipo *Kekulé* o de tipo *no-Kekulé*.

A) Dirradicales de tipo *Kekulé*: aquellos compuestos conjugados que presentan estructuras resonantes con todos los electrones apareados (capa cerrada, CS) y otras en las que los dos electrones se encuentras desapareados (capa abierta, OS). Ejemplos típicos de este tipo de dirradicales son el *orto*-quinodimentano (*o*-QDM)[93] o derivados del *para*-quinodimetano (*p*-QDM)[91] como es el hidrocarburo de Chichibabin (**87**) (Figura 18).[94]

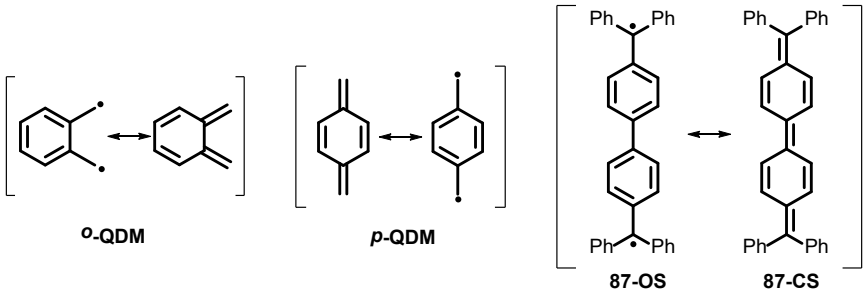



**Figura 18.** Estructuras resonantes del *o*-QDM, del *p*-QDM y del hidrocarburo de Chichibabin

B) Dirradicales de tipo *no-Kekulé*: aquellas moléculas conjugadas en las que, debido a su geometría, todas sus formas resonantes presentan necesariamente estructuras con dos electrones desapareados. Ejemplos de este tipo de dirradicales son el *meta*-quinodimetano (*m*-QDM)[95] o el [3]trianguleno [96] (Figura 19).

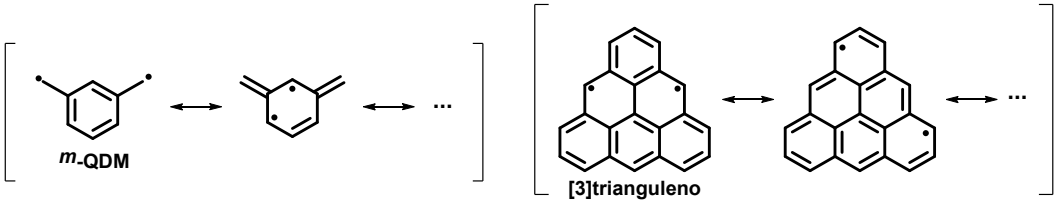



**Figura 19.** Ejemplos de estructuras resonantes del *m*-QDM y el [3]trianguleno

[93] Quinkert, G.; Wiersdorff, W. W.; Finke, M.; Opitz, K. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 2193-2200.
[94] Tschitschibabin, A. *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 1810-1819.
[95] Rule, M.; Matlin, A. R.; Hilinski, E. F.; Dougherty, D. A.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5098-5099.
[96] Pavliček, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J.; Gross, L. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308-311.

## 3.1.3.2. Caracterización experimental de radicales

La caracterización de los radicales π de carbono es esencial para comprender las propiedades únicas de este tipo de compuestos. En este contexto, la caracterización se puede llevar a cabo empleando técnicas como la espectroscopía de UV-Vis, que permite determinar el *gap* HOMO-LUMO óptico o el tiempo de vida medio. Por otro lado, la voltametría cíclica (CV, por sus siglas en inglés *Cyclic Voltammetry*) permite calcular el *gap* HOMO-LUMO electroquímico y caracterizar los posibles procesos de oxidación/reducción. Además, se puede emplear la Resonancia de Espín Electrónico, como se comenta con más detalle a continuación.

### 3.1.3.2.1. Resonancia de Espín Electrónico (ESR)

La Resonancia de Espín Electrónico (ESR, por sus siglas en inglés *Electron Spin Resonance*) [90,97] es una técnica muy empleada para la caracterización de especies moleculares radicalarias. Los principios básicos de ESR son muy similares a los propios de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN). Ambas técnicas se basan en la interacción de la radiación electromagnética con momentos magnéticos presentes en una muestra. En ESR, el origen fundamental del momento magnético, que ha de ser distinto de cero, proviene del momento angular del espín del electrón desapareado. La resonancia ocurre cuando la muestra que contiene electrones desapareados absorbe suficiente energía para inducir una transición de espín de un nivel de energía al siguiente nivel excitado.

En el caso de un monorradical, en presencia de un campo magnético externo ($B$) con una dirección determinada, los momentos magnéticos del electrón se alinean a favor o en contra del campo, dando lugar a un desdoblamiento de energía (Figura 20). Por tanto, los momentos magnéticos se alinean bien paralelamente ($m_s = -1/2$, β espín) o antiparalelamente ($m_s = +1/2$, α espín) a la dirección del campo magnético externo. Este desdoblamiento de energía es conocido como efecto Zeeman. Cada $m_s$ tiene una energía especifica ($E_\alpha$ y $E_\beta$), debida al efecto Zeeman en presencia de un campo magnético externo, que vienen dadas por la siguiente ecuación:

$$E = m_s g_e \mu_e B$$

Donde $m_s$ es el momento magnético del electrón, $g_e$ es el factor $g$ del electrón (para un electrón libre $g_e = 2.0023$), $\mu_e$ es el magnetón de Bohr ($9.274078 \times 10^{-24}$ J $T^{-1}$) y $B$ el campo magnético externo aplicado.

Como se ha indicado, el efecto Zeeman genera una diferencia energética entre el estado bajo en energía $E_\beta$ y el estado alto en energía $E_\alpha$, que se puede expresar como: $\Delta E = E_\alpha - E_\beta$. Al aplicar un campo magnético externo ($B$) y una radiación electromagnética de una frecuencia determinada, que coincida con $\Delta E$, tendrá lugar una transición en el momento magnético de electrón, haciendo posible medir la absorción energética del proceso (Figura 20).[90,97]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[97] Chechik, V.; Carter, E.; Murphy, D. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford, Oxford University Press, **2016**.

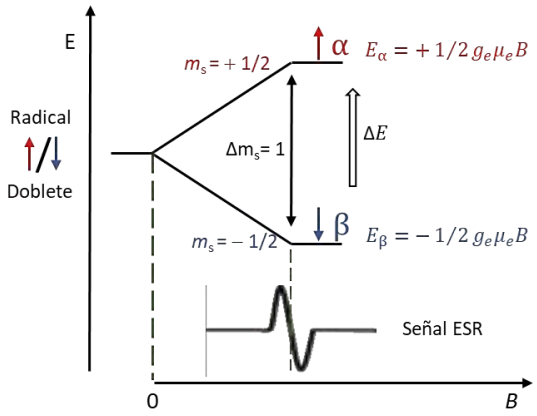



**Figura 20.** Niveles de energía y representación básica del espectro ESR para un radical

Cuando un espín nuclear está interaccionando con un átomo que contiene un electrón desapareado, se produce un desdoblamiento hiperfino ($A$) que se detecta en el espectro ESR. La señal de ESR para especies doblete puede llegar a ser más o menos compleja en función del entorno del electrón desapareado. Así, por ejemplo, el radical metilo presenta un desdoblamiento hiperfino cuartete, ya que el electrón presenta acoplamiento con los tres protones (Figura 21).

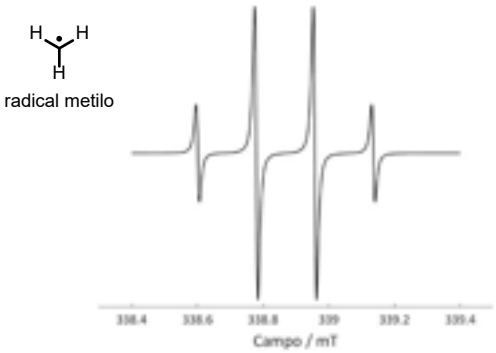



**Figura 21.** Simulación de espectro de ESR para el radical metilo

En el caso de dirradicales, en ausencia de un campo magnético externo ($B$) los estados indicados en la Figura 17 tienen la misma energía. Sin embargo, al aplicar un campo magnético se rompe esta degeneración dando lugar a un desdoblamiento de los niveles de energéticos. En el espectro ESR de dirradicales se pueden observar tres absorciones de resonancia (Figura 22).[91] Dos transiciones permitidas con $\Delta m_s = 1$, que corresponden a las transiciones de $m_s = -1$ a $m_s = 0$ y de $m_s = 0$ a $m_s = +1$. La tercera absorción de resonancia corresponde a la transición formalmente prohibida con $\Delta m_s = 2$, es decir, de $m_s = -1$ a $m_s = +1$. Esta tercera señal, correspondiente a la transición prohibida, es característica del estado triplete y se denomina señal a campo mitad, ya que aparece aproximadamente a mitad de campo con respecto a la transición $\Delta m_s = 1$.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

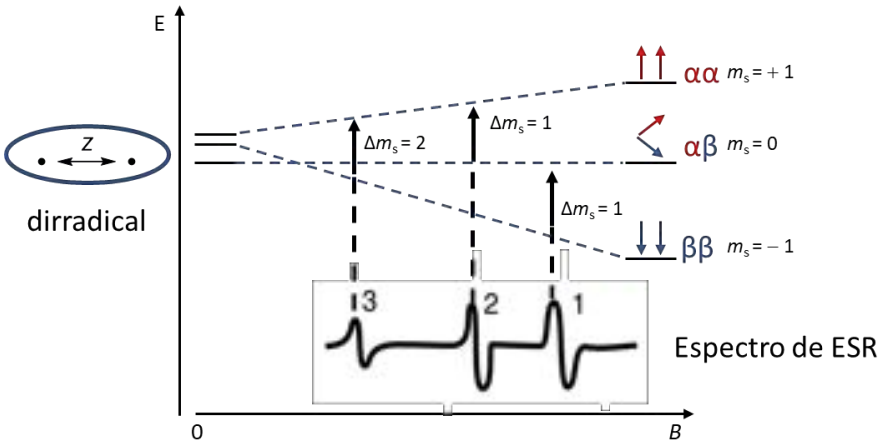



**Figura 22.** Niveles de energía y representación básica del espectro de ESR para un dirradical

El estudio de la transición prohibida nos permite distinguir entre estados fundamentales tripletes y dobletes. Sin embargo, la intensidad de la señal depende mayormente de la distancia (*z*) entre los dos electrones, lo que supone que, en ciertas ocasiones, sea difícil distinguir entre las señales que corresponden a estado doblete o triplete usando ESR de onda continua (cwESR, por sus siglas en inglés *continuous-wave Electron Spin Resonance*). Esta situación se puede resolver empleando técnicas más poderosas como ESR pulsado (*pulse Electron Spin Resonance*), en concreto, la técnica de decaimiento por inducción libre (FID, por sus siglas en inglés *Free-Induction Decay*) o la doble resonancia nuclear de electrones (ENDOR, por sus siglas en inglés *Electron Nuclear Double Resonance*).

### 3.1.3.3. Radicales π de carbono de tipo *Kekulé*

En este apartado nos centramos en los radicales bencenoides de tipo *Kekulé,* que se caracterizan por estar formados por sistemas π conjugados que pueden presentar dos tipos de estructuras resonantes, denominadas:

- Estructura de capa cerrada (CS por sus siglas en inglés *closed-shell*): aquella estructura en la que todos los electrones se encuentran apareados.
- Estructura de capa abierta (OS por sus siglas en inglés *open-shell*): aquella estructura que presenta electrones desapareados.

El primer dirradical descrito con una estructura de tipo *Kekulé*, fue el hidrocarburo de Thiele (**88**), sintetizado en 1904.[98] Este hidrocarburo se caracteriza por presentar un único anillo de benceno como núcleo central y dos grupos difenilmetilo en los extremos (compuesto **88**, Figura 23). En 1907, Chichibabin sintetizó un análogo que incorpora en su cuerpo central dos anillos de benceno (compuesto **87**).[94] Ambos compuestos son ejemplos de HPAs para los que se pueden representar las formas resonantes CS y OS (indicado con una flecha de dos puntas). Como se verá más adelante, en algunos casos estas dos estructuras son en realidad dos isómeros de valencia (indicado con dos flechas de equilibrio), es decir, existe una barrera energética entre ambas. En 1941, se describió un derivado con tres anillos bencénicos como núcleo central, denominado hidrocarburo de Müllen (compuesto **89**).[99] Este HPA presenta carácter radicalario, lo que confirma que la estructura predominante en el estado fundamental es la de capa abierta.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[98] Thiele, J.; Balhorn, H. *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 1463-1470.
[99] Müllen, E., Pfanz, H. *Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, *74*, 1051-1074.

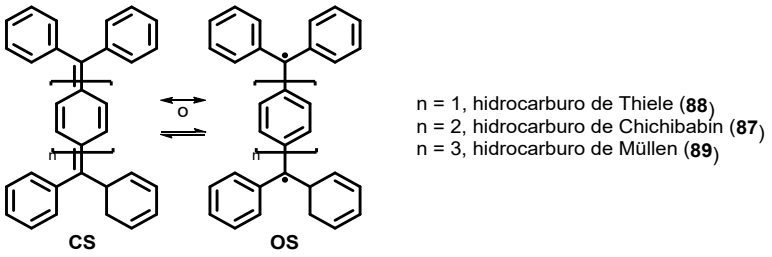



**Figura 23.** Estructuras de CS y OS de los hidrocarburos de Thiele (n = 1, **88**), de Chichibabin (n = 2, **87**) y Müllen (n = 3, **89**). Para la discusión sobre la posibilidad de estructuras resonantes o isómeros de valencia, ver el texto

Con la intención de estudiar la estructura predominante del estado fundamental de este tipo de HPAs, Montgomery y colaboradores prepararon los hidrocarburos de Thiele y Chichibabin en condiciones de atmosfera inerte.[100] Sin embargo, ninguno de ellos presentó señal de ESR, lo que podría ser indicativo de que la estructura predominante para el estado fundamental es la estructura de capa cerrada. Un estudio de difracción de rayos X,[101] confirmó que el hidrocarburo de Thiele presenta una estructura quinoidal (estructura resonante **88-CS**, Figura 23). Por el contrario, el hidrocarburo de Chichibabin presentó valores de longitud de enlace C-C entre los anillos bencénicos centrales, intermedios entre enlace doble y simple, por lo que se postula una forma semiquinoidal, la cual sugiere una combinación de las estructuras de capa abierta y de capa cerrada.

A lo largo de los años se han estudiado derivados con distintos grupos terminales que alberguen los electrones desapareados, como son los grupos fluorenilo, 10,10-dimetil-9-antrilo o dibenzocicloheptatrienilo (Figura 24).

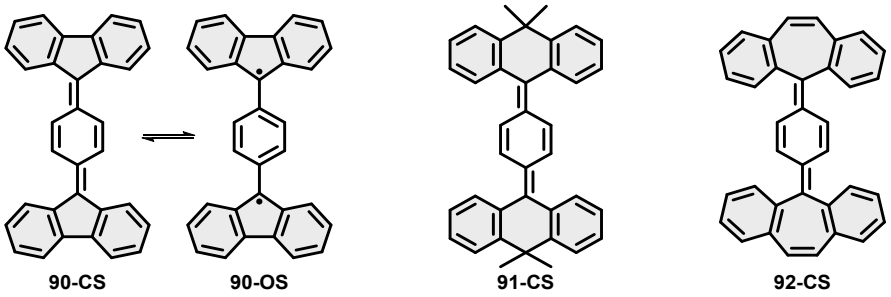



**Figura 24.** Ejemplos de derivados del hidrocarburo de Thiele con grupos terminales fluorenilo (compuesto **90**), 10,10-dimetil-9-antrilo (compuesto **91**) y dibenzocicloheptatrieno (compuesto **92**)

En 1969, Wittig y colaboradores estudiaron la síntesis del derivado **90-CS**, un derivado del HPA de Thiele con grupos fluorenilo en los extremos. Este proceso involucró la adición del compuesto de Grignard derivado del 1,4-dibromobenceno a la 9*H*-fluoren-9-ona, lo que resultó en la formación del 1,4-bis-[9-hidroxi-fluorenil-(*9*)]-benceno (**93**), seguido de bromación para formar **94** y, finalmente, deshalogenación mediante tratamiento con zinc.[102] Estos autores describieron la marcada reactividad del compuesto **90**, que tiene una marcada tendencia a formar el tetrámero **95** (Figura 23), lo que sugiere un cierto carácter radicalario.

[100] Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004-6011.
[101] Ravat, P.; Baumgarten, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 983-991.
[102] Wittig, G.; Dreher, E.; Reuther, W.; Weidinger, H.; Steinmetz, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *726*, 188-200.

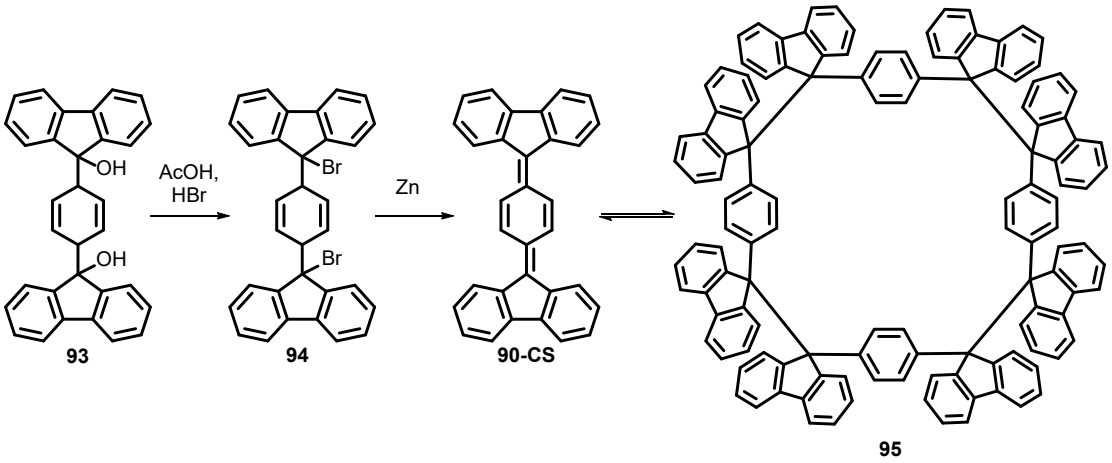
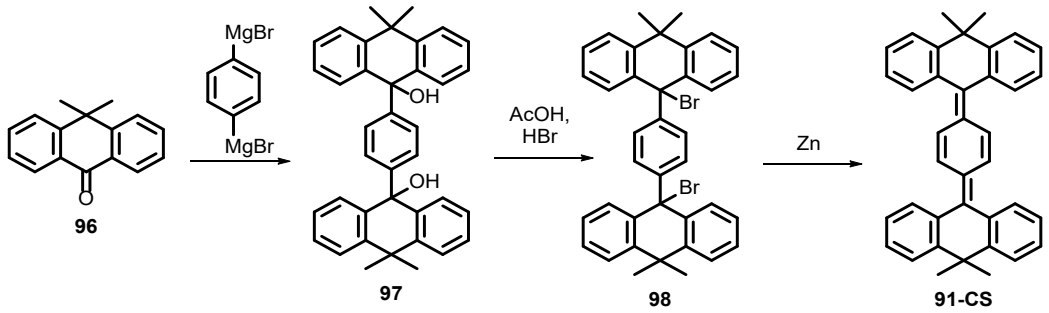



**Figura 25** Síntesis del hidrocarburo **90** y el tetrámero **95**

En ese mismo trabajo,[102] Wittig y colaboradores estudiaron la preparación de otro derivado con 10,10-dimetil-9-antrilos como grupos terminales, los cuales ofrecen mayor protección estérica sobre la posición con carácter radicalario. El compuesto **91-CS** se generó a partir de la 10,10-dimetilantrona (**96**) mediante reacción con el compuesto de Grignard derivado del *p*-dibromobenceno, dando lugar al diol **97**. Este diol fue transformado en el compuesto dibromado **98** que se trató con zinc para obtener el hidrocarburo **91** (Esquema 13). La ausencia de señal en el espectro de ESR, y la identificación de las señales esperadas en el espectro de $^{1}$H RMN, confirmaron que la estructura predominante del compuesto **91** en su estado fundamental es de tipo capa cerrada (CS).




**Esquema 13.** Síntesis del derivado de Thiele **91-CS** con 10,10-dimetil-9-antrilos como grupos terminales

En 2020, el grupo de la profesora Campaña describió la síntesis de un derivado del hidrocarburo de Thiele (**92**) que presenta, en los extremos de su estructura, grupos dibenzocicloheptatrieno.[103] La estrategia sintética empleada implica el intercambio Br/Li a partir del 1,4-dibromobenceno (**99**) y adición nucleófila del derivado dilitiado a la dibenzosuberenona (**100**), dando lugar al diol **101** (Figura 26). Finalmente, el tratamiento del diol **101** con cloruro de estaño dio lugar al compuesto **92**, que resultó ser estable en condiciones ambientales. Este compuesto fue estudiado por RMN y por difracción de rayos X, confirmando la estructura de capa de cerrada **92-CS**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[103] Jiménez, V. G.; Mayorga-Burrezo, P.; Blanco, V.; Lloveras, V.; Gómez-García, C. J.; Šolomek, T.; Cuerva, J. M.; Veciana, J.; Campaña, A. G. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12813-12816.

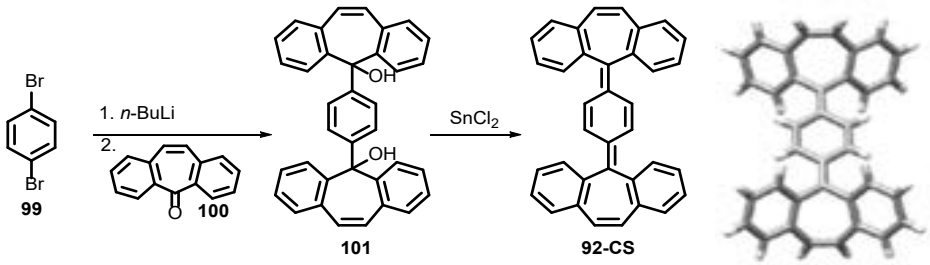



**Figura 26.** Generación del compuesto **92-CS**, derivado del hidrocarburo de Thiele con dibenzocicloheptatrienos como grupos terminales, y su estructura cristalina (imagen adaptada de la referencia 103)

Otro tipo de derivados estructuralmente relacionados son aquellos que presentan un antraceno como unidad central. El antraceno aporta impedimento estérico y aumenta la protección de las posiciones radicalarias. En la Figura 27 se muestran cuatro compuestos de este tipo.

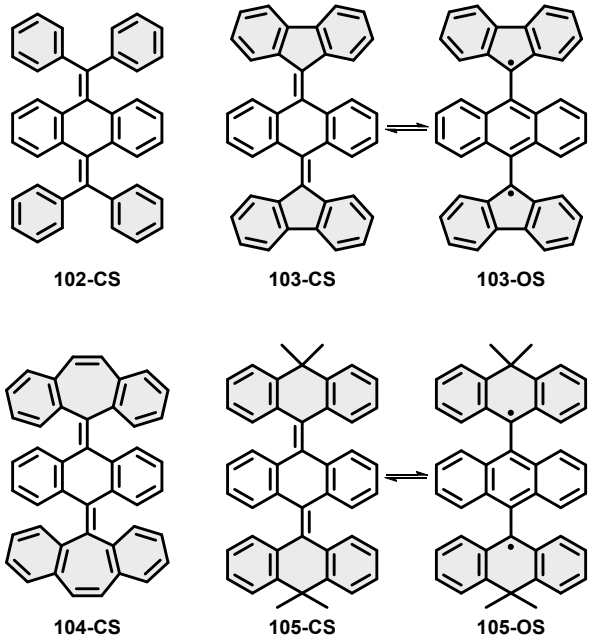



**Figura 27.** Derivados con una unidad de antraceno como espaciador presentando grupos terminales difenilmetilo (compuestos **102**), fluorenilo (compuestos **103**), dibenzocicloheptatrieno (compuestos **104**) y 10,10-dimetil-9-antrilo (compuestos **105**)

Por ejemplo, se ha descrito el compuesto **102**, que se puede considerar como un análogo del hidrocarburo de Thiele (**88**). Este hidrocarburo **102** fue sintetizado por primera vez por Tao y colaboradores, como un intermedio de reacción en el proceso de preparación del tetrabezocoroneno.[104] En 2015, Tang y colaboradores describieron una ruta alternativa de síntesis de **102-CS**,[105] obteniendo la estructura cristalina que confirmó su naturaleza de capa cerrada (Figura 28).

[104] Pola, S.; Kuo, C.-H.; Peng, W.-T.; Islam, M. M.; Chao, I.; Tao, Y.-T. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2566-2571.

[105] He, Z.; Shan, L.; Mei, J.; Wang, H.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Gu, X.; Miao, Q.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3538-3543.

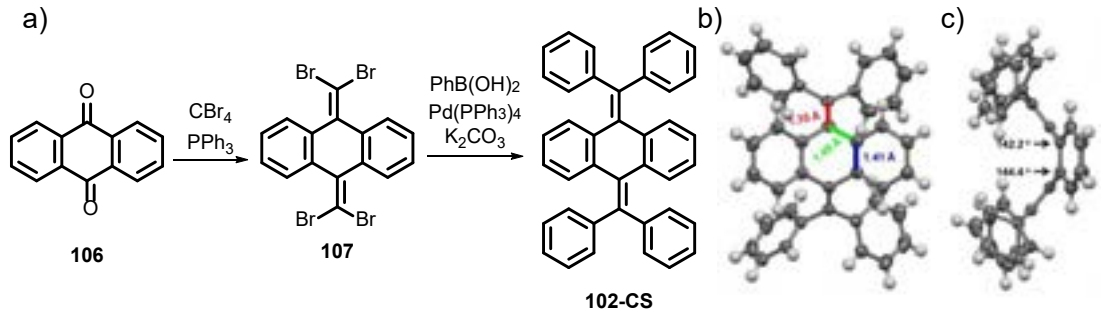



**Figura 28.** a) Esquema de síntesis del derivado **102-CS** con antraceno como espaciador. b) Estructura cristalina del derivado **102-CS**. c) Vista lateral de la estructura cristalina (imágenes b-c adaptadas de la referencia 105)

En el año 2019, Campos y colaboradores prepararon el compuesto **103-CS**, con la intención de estudiar sus propiedades optoelectrónicas.[106] Tras estudiar este compuesto mediante $^1$H RMN y ESR a distintas temperaturas, concluyeron que se puede acceder a la configuración de capa abierta por inducción térmica, siendo la barrera energética de dicho proceso de 18 kcal mol$^{-1}$ (Figura 29). Por tanto, **103-CS** y **103-OS** no serían estructuras resonantes, sino dos isómeros de valencia separados por una barrera energética.

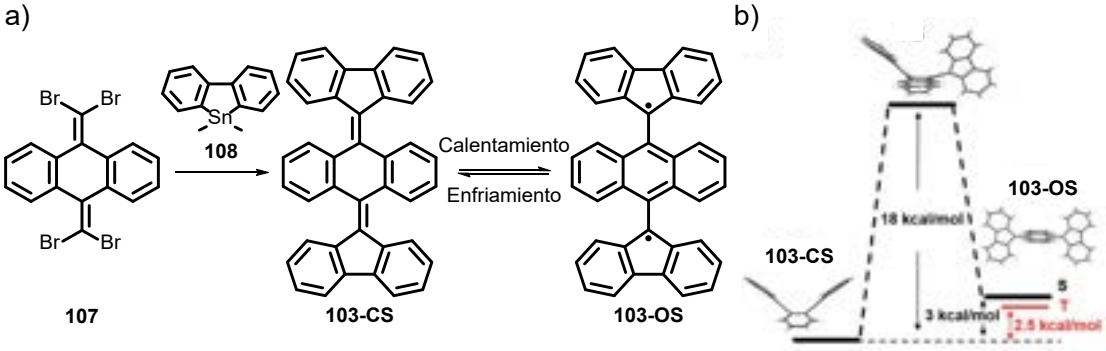



**Figura 29.** a) Interconversión entre la forma de capa cerrada **103-CS** y la forma de capa abierta **103-OS** por calentamiento. b) Diagrama de energía entre las dos estructuras basado en la rotación de una unidad de fluoreno (imagen adaptada de la referencia 106)

Un año más tarde, Yang y colaboradores investigaron la preparación de **103-CS** a partir del diol **109**, por tratamiento con cloruro de estaño (Figura 30).[107] Sin embargo, el compuesto obtenido resultó ser **110**, tal y como se confirmó por difracción de rayos X. La formación de este compuesto se debe posiblemente a un reordenamiento durante la reacción de aromatización reductora mediada por el cloruro de estaño.[107]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[106] Yin, X.; Low, J. Z.; Fallon, K. J.; Paley, D. W.; Campos, L. M. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10733-10739.
[107] Huo, G.-F.; Tu, Q.; Zhao, X.-L.; Shi, X.; Yang, H.-B. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1847-1850.

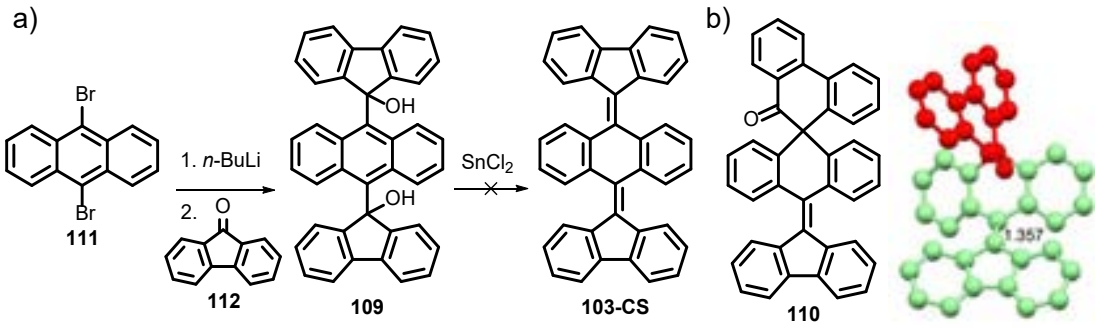
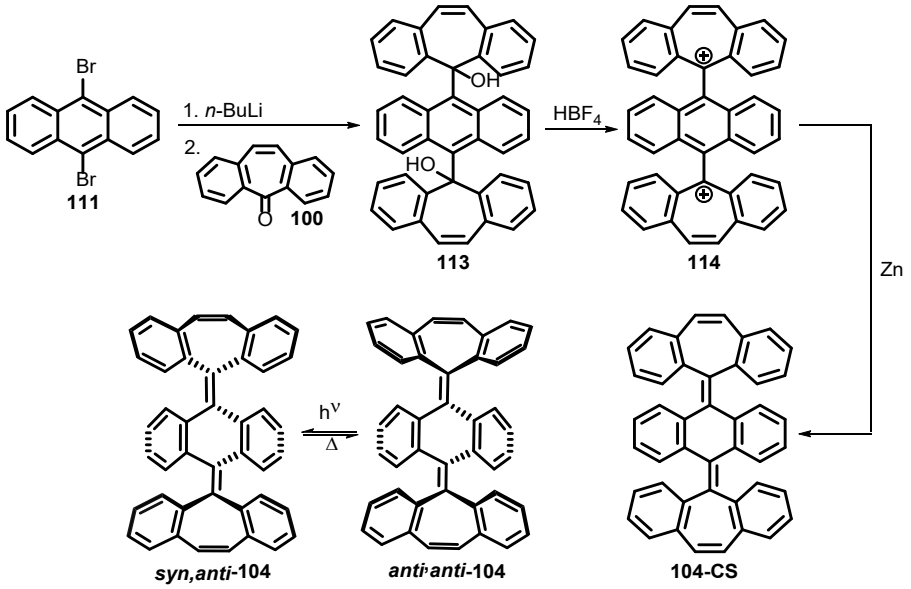



**Figura 30.** a) Intento de síntesis de **103-CS** a partir del diol **109**. b) Estructura cristalina del compuesto obtenido **110** (imagen adaptada de la referencia 107)

El derivado con grupos terminales dibenzocicloheptatrienilo **104-CS**, fue descrito por Suzuki y colaboradores en el año 2019.[108] La rigidez del anillo de siete miembros del grupo terminal aporta cierta curvatura. Además, estos grupos aumentan el impedimento estérico de forma que el compuesto **104-CS** no puede adoptar una geometría plana. En consecuencia, **104-CS** puede presentar dos isómeros conformacionales, *anti*,*anti* y *syn*,*anti* (Esquema 14), que pueden interconvertir mediante procesos térmicos o fotoquímicos.

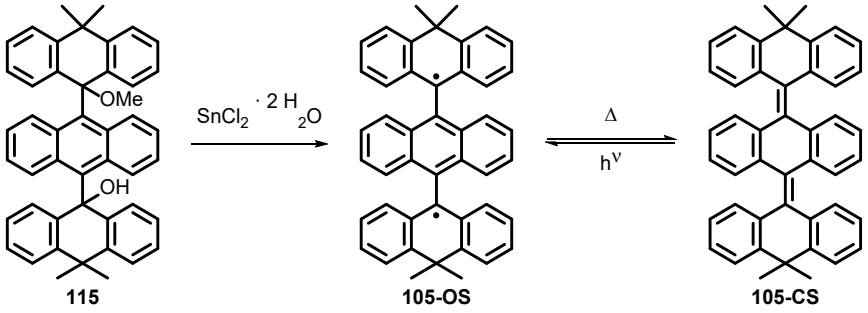



**Esquema 14.** Síntesis de **104-CS** e isómeros conformacionales de este compuesto

En el año 2020, Kubo y colaboradores describieron la síntesis del derivado **105** (Esquema 15).[109] El tratamiento del precursor **115** con cloruro de estaño dio lugar al dirradical **105-OS**, confirmándose por ESR que el estado fundamental es un estado triplete. Los autores postulan que la razón de obtener de la reacción la estructura de capa abierta, en lugar de la forma de capa cerrada, es debido a que la primera presenta una conformación casi ortogonal, como consecuencia del impedimento estérico entre los grupos terminales y el antraceno, similar a la conformación del precursor **115**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[108] Ishigaki, Y.; Hayashi, Y.; Suzuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293-18300.
[109] Nishiuchi, T.; Ito, R.; Stratmann, E.; Kubo, T. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 179-186.




**Esquema 15.** Síntesis del derivado **105** e interconversión inducida térmica y fotoquímicamente

Además, estos autores estudiaron la interconversión entre las formas OS y CS del derivado **105** mediante inducción térmica y fotoquímica. Observaron que la barrera energética de la conversión de **105-OS** a **105-CS** es relativamente elevada, de 23 kcal $mol^{-1}$. Los resultados de los experimentos realizados han permitido confirmar que la estructura más estable para este derivado es la estructura de capa cerrada, aunque en la reacción se obtiene inicialmente el isómero de valencia **105-OS**.

En resumen, la presencia de la unidad de antraceno, junto como el número de unidades presentes en los HPAs de tipo *Kekulé*, aporta impedimento estérico entre los grupos terminales y el espaciador. Además, este factor influye en la estabilización del carácter radicalario de dichos compuestos, como se comentó para los hidrocarburos de Thiele, Chichibabin y Müllen. Por ello, diversos grupos de investigación sen centraron en la síntesis de HPAs de capa abierta con más de una unidad de antraceno como espaciador. En concreto, Wu y colaboradores sintetizaron tres derivados de Chichibabin, con dos, tres y cuatro unidades de antraceno como espaciador (Figura 31).[110,111]

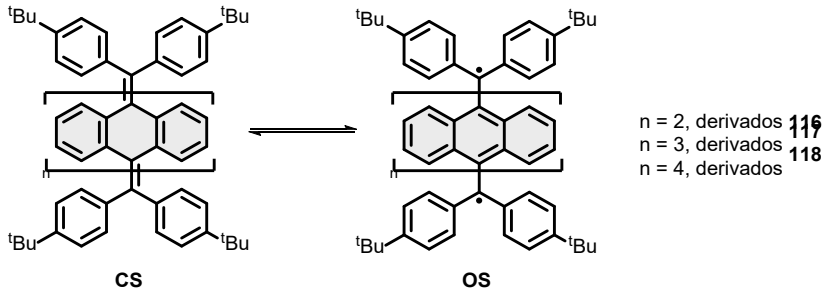
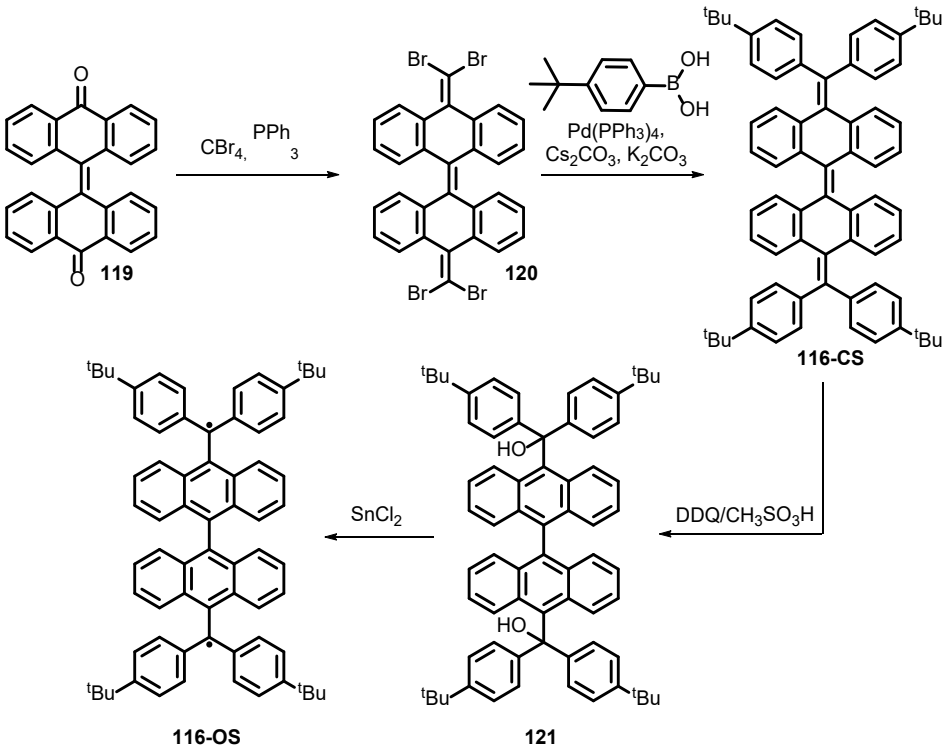



**Figura 31.** Derivados de Chichibabin con dos, tres y cuatro unidades de antraceno como espaciador

En 2012, estos autores describieron la síntesis del derivado **116-CS** con dos unidades de antraceno.[110] La preparación del HPA **116-CS** implicó la conversión de la biantrona **119** en el derivado **120**, seguido de cuatro reacciones de Suzuki con el correspondiente ácido borónico (Esquema 16). Se encontró que el derivado **116-CS** presenta una geometría torsionada debido al impedimento estérico aportado por las dos unidades de antraceno. Se intentó promover las ciclodeshidrogenaciones del derivado **116-CS** mediante reacciones de tipo Scholl, obteniendo sin embargo como resultado el aislamiento del diol **121**. Este compuesto se empleó para generar la forma de capa abierta **116-OS** mediante el tratamiento con cloruro de estaño, de forma que se pudieron obtener los dos isómeros de valencia en la misma ruta sintética.

[110] Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513-14525.
[111] Lim, Z.; Zheng, B.; Huang, K.-W.; Liu, Y.; Wu, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18724-18729.

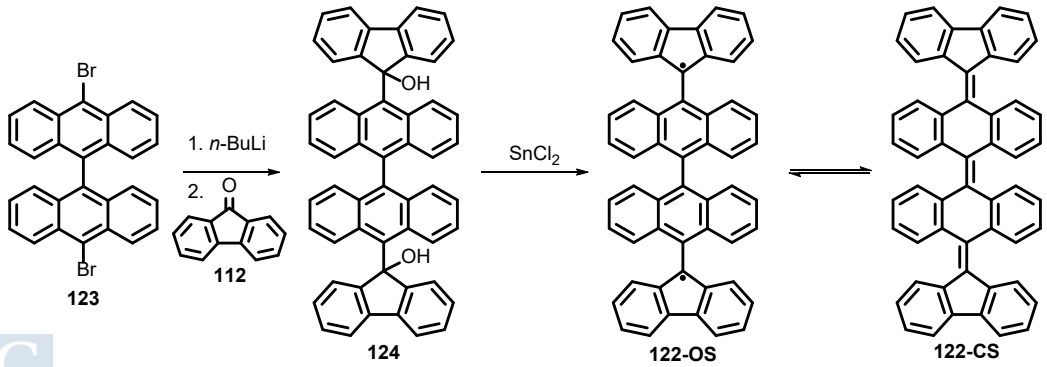



**Esquema 16.** Síntesis de los derivados **116-CS** y **116-OS**

El dirradical **116-OS** resultó ser inestable y se transformó en condiciones ambientales en la estructura de capa cerrada **116-CS**, aunque el proceso es relativamente lento, aproximadamente de dos días.[110]

En 2015, empleando una metodología similar, Wu y colaboradores describieron la síntesis de los derivados con tres y cuatro unidades de antraceno como espaciador (**117** y **118**, Figura 31).[111] En contraste con el derivado **116** que tiene un estado fundamental de capa cerrada, los derivados **117** y **118** muestran un estado fundamental con carácter diradicalario, confirmando la influencia del espaciador en la estabilización de la estructura de capa abierta.

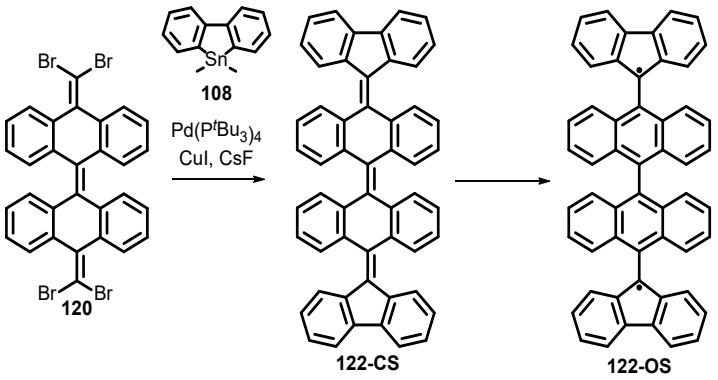
Por otro lado, Wu, Casado y colaboradores describieron la síntesis del derivado de Chichibabin **122** con dos unidades de antraceno como espaciador y grupos fluorenilo como grupos terminales (Esquema 17).[110] En este trabajo, los autores prepararon el derivado de capa abierta **122-OS** a partir del 10,10'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**123**), que fue transformado en el diol **124**. La reducción mediada por cloruro de estaño de este diol dio lugar a **122-OS** con buenos rendimientos.




USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

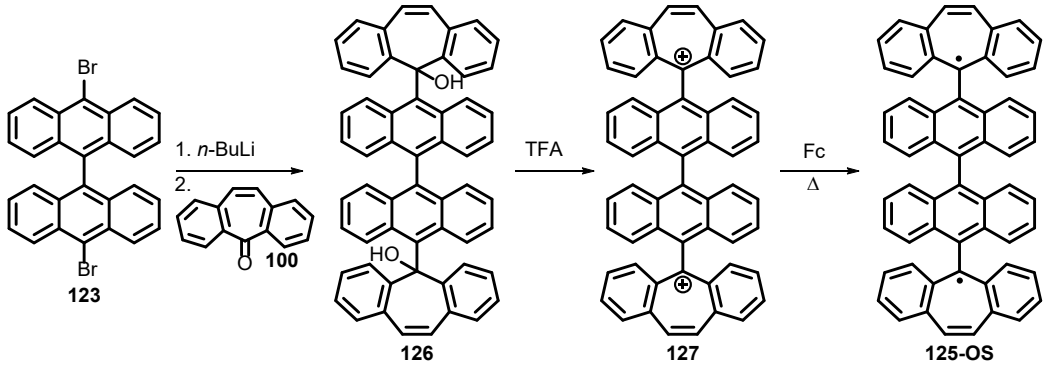
**Esquema 17.** Generación del HPA de capa abierta **122-OS**.

Los experimentos de ESR realizados confirmaron que el compuesto obtenido es el dirradical **122-OS**, con estado fundamental triplete, en lugar de la estructura quinoidal **122-CS**. Además, estos autores intentaron preparar la estructura CS del hidrocarburo **122**, mediante reacciones de Stille entre el compuesto tetrabromado **120** y el 9,9-dimetil-9-estanofluoreno (**108**) (Esquema 18), aislándose sin embargo el dirradical **122-OS**. Esto sugiere que la estructura CS se forma como compuesto intermedio, que evoluciona a la estructura OS más estable. La estabilidad relativamente alta del derivado **122-OS** lo convierte en un compuesto de capa abierta especialmente interesante para su estudio multidisciplinar y su posible implementación en dispositivos espintrónicos, como se comentará más adelante.




**Esquema 18.** Intento de síntesis del HPA de capa cerrada **122-CS**

Otro ejemplo de derivado de Chichibabin con dos unidades de antraceno como espaciador es el derivado **125**, con grupos terminales dibenzocicloheptatrienilo (Esquema 19), preparado por el grupo de la Prof. Campaña.[103] La síntesis del HPA **125** se llevó a cabo a partir del biasantraceno dibromado **123**, que se transformó en el diol **126**. El tratamiento de este compuesto con ácido trifluoroacético, seguido de la reducción de la especie dicationica **127** con ferroceno, dio lugar al compuesto **125-OS**.




**Esquema 19.** Síntesis del derivado de Chichibabin **125-OS**

En el caso de **125** no se obtuvo señal de ESR a temperatura ambiente, pero sí calentando a 400K. Estos resultados experimentales, apoyados por un estudio computacional, sugieren que el estado fundamental de este derivado de Chichibabin es de capa cerrada, pero que se puede acceder a la configuración de capa abierta por tratamiento térmico.

### 3.1.3.4. Radicales π de carbono de tipo *no-Kekulé*

En este apartado se describen ejemplos de síntesis de HPAs de capa abierta de tipo *no-Kekulé*. Estos compuestos se caracterizan por ser moléculas conjugadas donde todas sus formas

resonantes presentan electrones desapareados. Un ejemplo típico de este tipo de radicales es la familia de los [n]triangulenos, HPAs de capa abierta con forma triangular que contienen *n* anillos bencénicos en cada lado de su estructura.

En 1953, Clar y Stewart intentaron sintetizar por primera vez el [3]trianguleno, aunque no fue posible su aislamiento debido a la inestabilidad en condiciones ambientales.[112] Finalmente, en 2017, Leo Gross y colaboradores lograron obtener el [3]trianguleno sobre superficie, a partir de un compuesto relativamente estable en condiciones ambientales, el compuesto **128**, sintetizado a su vez a partir de **129** empleando química en disolución (Figura 32).[113]

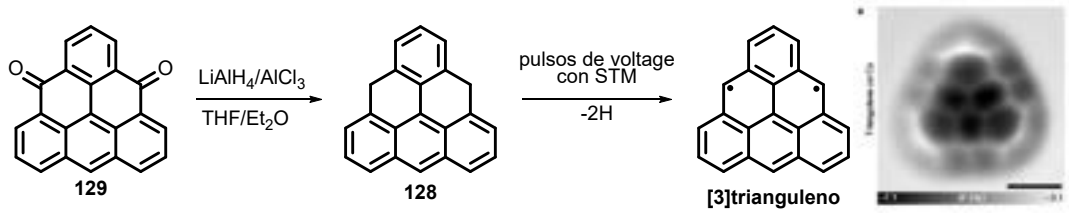



**Figura 32.** Representación esquemática de la síntesis e imagen de AFM de [3]trianguleno (imagen adaptada de la referencia 113)

Mediante esta combinación de química en disolución y síntesis sobre superficie, se han logrado sintetizar triangulenos de mayor tamaño como son el [4],[114] [5][115] y [7]trianguleno,[116] además de otros derivados comolos triangulenos dopados con nitrógeno.[117] En este sentido, un ejemplo destacado es el descrito por nuestro grupo de investigación en colaboración con el grupo del Prof. Pascual para la preparación del aza[5]trianguleno (**130**).[118] Para ello, se identificó el compuesto **131** como precursor para ser transformado en el aza[5]trianguleno (**130**) mediante ciclodeshidrogenaciones (CDH) y deshidrogenaciones (DH) sobre la superficie Au(111). El compuesto **131** se obtuvo en cuatro pasos a partir de la amina **132**, que se trató con hidruro de litio aluminio ($LiAlH_4$), seguido de oxidación con clorocromato de piridinio (PCC) para formar **133** (Figura 33). A continuación, se llevó a cabo la triple adición nucleófila del (2,6-dimetilfenil)litio (**134**) a **133**, seguida de la triple reacción de Friedel-Craft intramolecular promovida por $BF_3$, para obtener el precursor **131**, que finalmente se empleó para obtener el aza[5]trianguleno (**130**) por calentamiento sobre Au(111).

[112] Clar, E.; Stewart, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667-2672.
[113] Pavliček, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J.; Gross, L. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308-311.
[114] Mishra, S.; Beyer, D.; Eimre, K.; Liu, J.; Berger, R.; Gröning, O.; Pignedoli, C. A.; Müllen, K.; Fasel, R.; Feng, X.; Ruffieux, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10621-10625.
[115] Su, J.; Telychko, M.; Hu, P.; Macam, G.; Mutombo, P.; Zhang, H.; Bao, Y.; Cheng, F.; Huang, Z.-Q.; Qiu, Z.; Tan, S. J. R.; Lin, H.; Jelínek, P.; Chuang, F.-C.; Wu, J.; Lu, J. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav7717.
[116] Mishra, S.; Xu, K.; Eimre, K.; Komber, H.; Ma, J.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R.; Feng, X.; Ruffieux, P. *Nanoscale* **2021**, *13*, 1624-1628.
[117] Wang, T.; Berdonces-Layunta, A.; Friedrich, N.; Vilas-Varela, M.; Calupitan, J. P.; Pascual, J. I.; Peña, D.; Casanova, D.; Corso, M.; de Oteyza, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4522-4529.
[118] Vilas-Varela, M.; Romero-Lara, F.; Vegliante, A.; Calupitan, J. P.; Martínez, A.; Meyer, L.; Uriarte-Amiano, Friedrich, N.; Wang, D.; Schulz, F.; Koval, N. E.; Sandoval-Salinas, M. E.; Casanova, D.; Corso, M.; Artacho, E.; Peña, D.; Pascual, J. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307884.

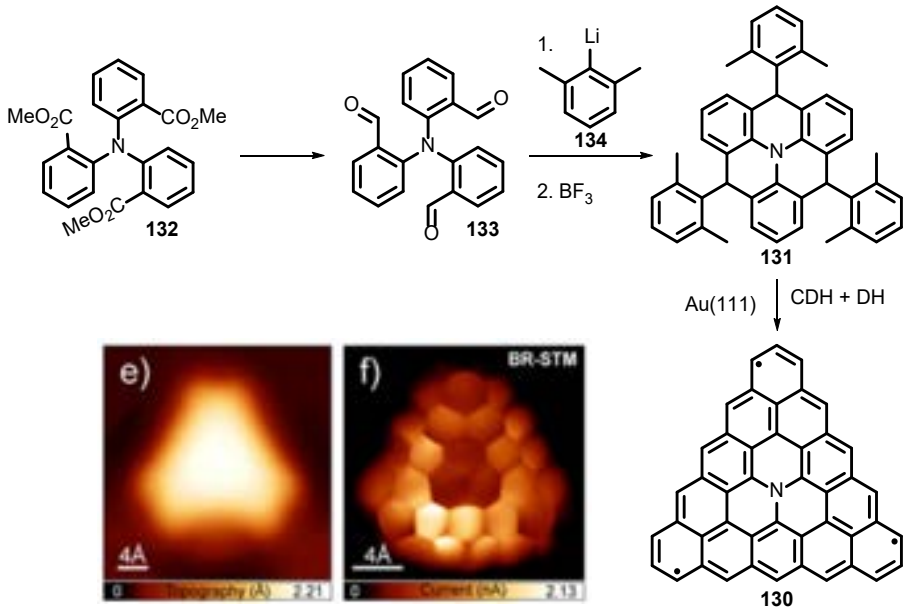
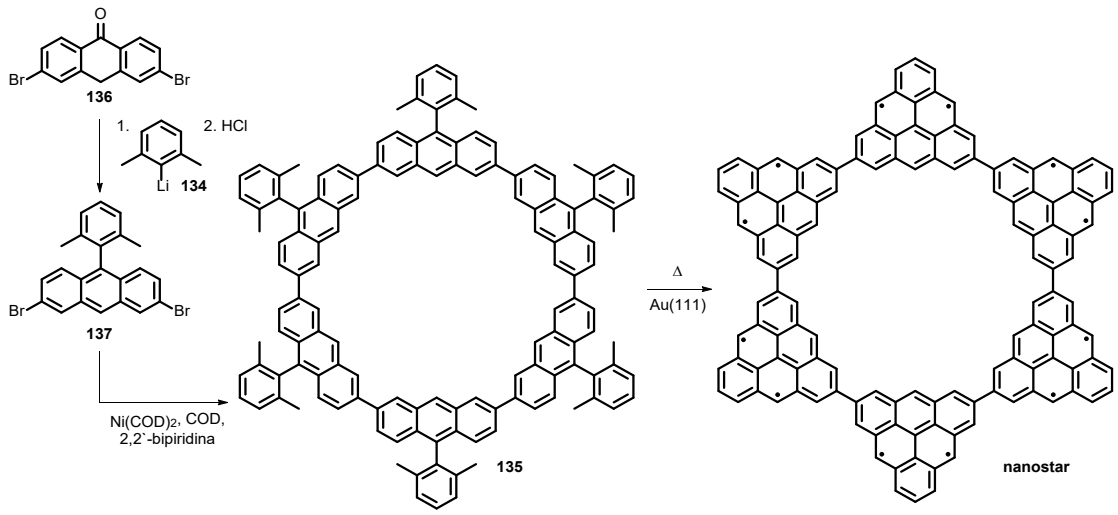



**Figura 33.** Síntesis del aza[5]trianguleno **130** e imágenes de STM (imagenes adaptadas de la referencia 118)

Otro ejemplo significativo de síntesis de HPAs de capa abierta con estructura basada en triangulenos, es el descrito por nuestro grupo de investigación en colaboración con investigadores de nanoGUNE, DIPC y CFM en San Sebastián (Esquema 20).[119] En este estudio se describió la síntesis y visualización sobre superficie de un macrociclo formado por seis [3]triangulenos, denominada *nanostar*, mediante reacciones CDH y DH, inducidas por calor, a partir del precursor **135**, sintetizado en disolución mediante acoplamientos de tipo Yamamoto. Esta *nanostar* presenta un estado de espín colectivo generado por la interacción de los 12 electrones desapareados presentes en su estructura, con una ordenación antiferromagnética de cada uno de los tripletes de las unidades de trianguleno.[119]

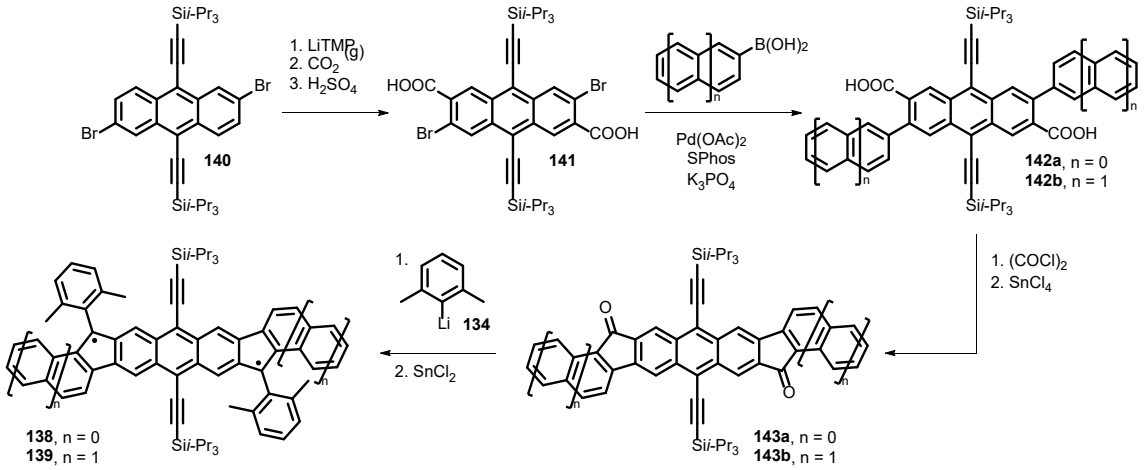



**Esquema 20.** Síntesis de la *nanostar* formada por seis unidades de [3]trianguleno

A pesar de la multitud de HPAs de capa abierta estudiados en disolución y/o sobre superficie, la mayoría de las especies son moléculas bencenoides. Sin embargo, hay menos ejemplos de

[119] Hieulle, J.; Castro, S.; Friedrich, N.; Vegliante, A.; Lara, F. R.; Sanz, S.; Rey, D.; Corso, M.; Frederiksen, T.; Pascual, J. I.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25224-25229.

moléculas de capa abierta de tipo no bencenoide, aunque este tipo de compuestos ofrecen nuevas oportunidades en el campo de la espintrónica. Ejemplos de HPAs de capa abierta no bencenoide son los basados en la unidad del indenofluoreno, cuyo esqueleto está formado por una secuencia de anillos fusionados con seis y cinco átomos de carbono. En 2020, Haley, Casado y colaboradores presentaron una familia de indenofluorenos, los diindeno[1,2-*b*:*1'*,*2'*-*g*]antracenos (compuestos **138** y **139** en el Esquema 21), diseñados de forma que se protegen estéricamente con grupos dimetilfenilo las posiciones con alta densidad radicalaria.[120] Para preparar esta familia de compuestos se partió del dibromoantraceno **140** sobre el cual se llevó a cabo la desprotonación selectiva de las posiciones *orto* a los bromos, seguida de adición de $CO_2$ y protonación para obtener el diácido **141**. A continuación, se llevó a cabo el acoplamiento cruzado sobre el diácido **141** empleando ácido fenilborónico o ácido naftilborónico, obteniéndose los compuestos **142a,b**. Estos derivados se transformaron en las correspondientes dicetonas **143a,b**. que se sometieron al doble ataque nucleófilo de dimetilfenillitio **134** para dar lugar a los correspondientes dioles, que se redujeron por tratamiento con cloruro de estaño, obteniéndose así los compuestos de capa abierta **138** y **139**.[120]




**Esquema 21.** Síntesis de los derivados de capa abierta **138** y **139**

Recientemente, nuestro grupo de investigación, en colaboración con IBM, describió la síntesis y caracterización sobre superficie del indeno[1,2-*a*]fluoreno (**144**) por la ruptura homolítica de enlaces C-H mediante pulsos de voltaje a partir del 7,12-dihidroindeno[1,2-*a*]fluoreno (**145**) sobre superficie de NaCl sobre Au(111).[121] El precursor **145** se preparó mediante química en disolución por reacciones de acoplamiento catalizadas por paladio, partiendo del 1,3-dibromo-2,4-dimetilbenceno (**146**) (Figura 34). Cuando el indeno[1,2-*a*]fluoreno (**144**) se generó sobre NaCl/Au(111), se encontró que puede presentar la forma de capa abierta o de cada cerrada, según sea la posición de su adsorción sobre la superficie, y que es posible transformar la una en la otra mediante manipulación atómica.

[120] Dressler, J. J.; Cárdenas Valdivia, A.; Kishi, R.; Rudebusch, G. E.; Ventura, A. M.; Chastain, B. E.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. *Chem* **2020**, *6*, 1353-1368.

[121] Mishra, S.; Vilas-Varela, M.; Lieske, L.-A.; Ortiz, R.; Fatayer, S.; Rončević, I.; Albrecht, F.; Frederiksen, T.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2024**, doi: 10.1038/s41557-023-01431-7.

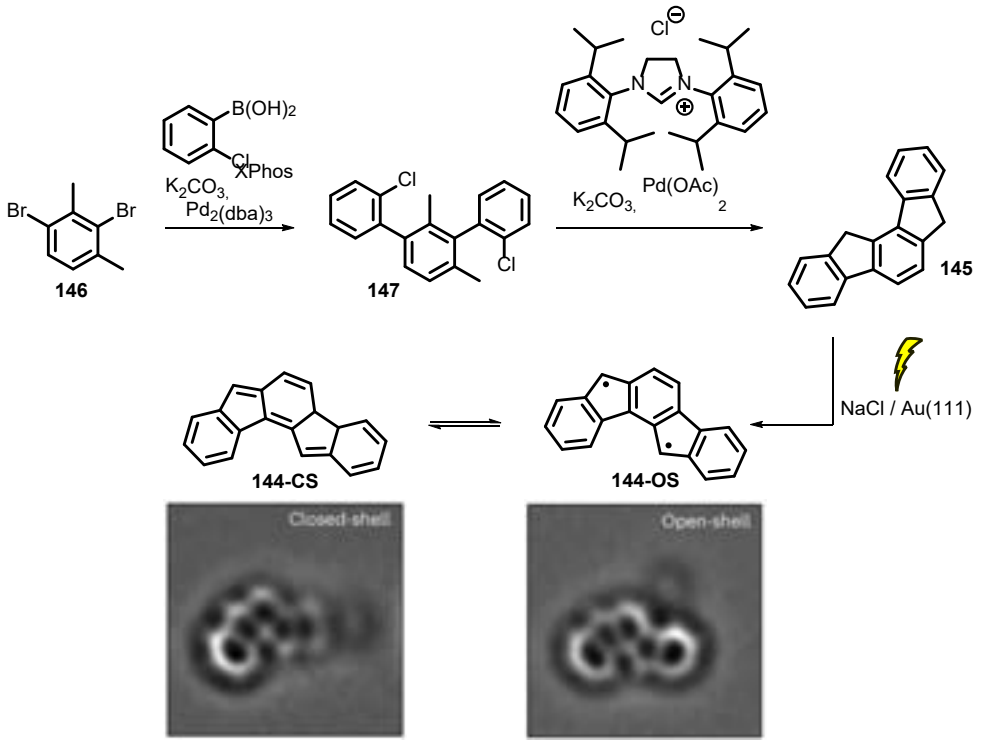
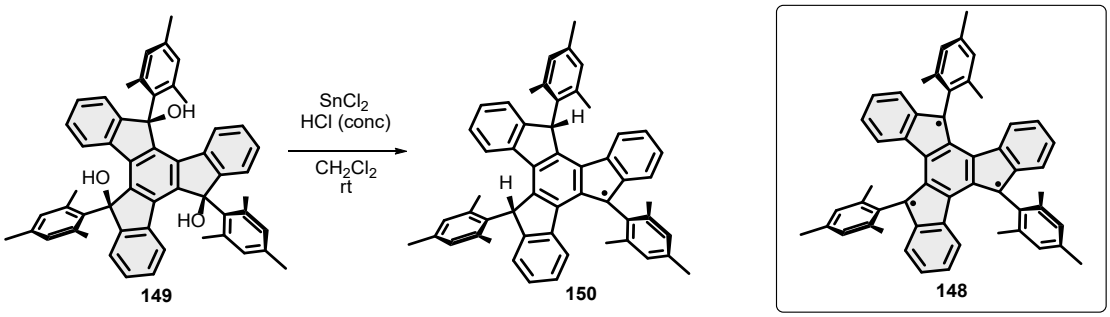



**Figura 34.** Síntesis del indeno[1,2-*a*]fluoreno (**144**) combinando síntesis en disolución y sobre superficie e imágenes de AFM de las estructuras CS y OS del compuesto **144** (imágenes adaptadas de la referencia 121)

Otros ejemplos de HPAs de capa abierta no bencenoide, de tipo *no-Kekulé*, son aquellos basados en la unidad de truxeno (señalado en gris en el Esquema 22). En 2013, Swager y colaboradores llevaron a cabo un intento de formación del trirradical **148**, a partir del truxeno funcionalizado con grupos mesitilo **149**, mediante tratamiento reductor en disolución con cloruro de estaño. Sin embargo, como resultado de la reacción, se generó únicamente el monorradical **150**.[122]

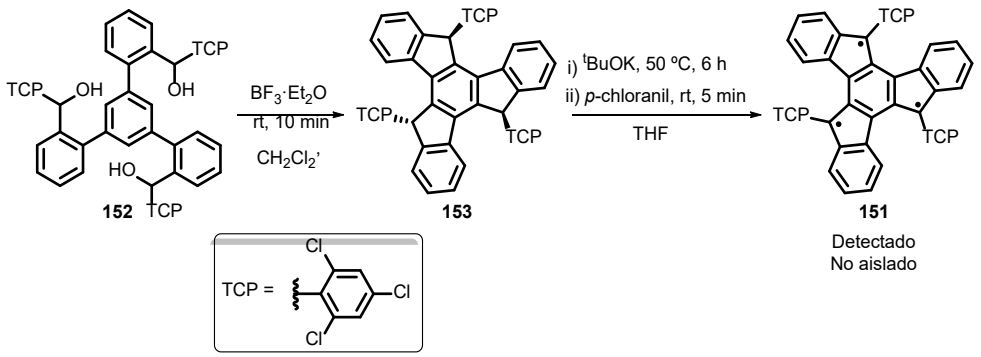



**Esquema 22.** Intento de síntesis del trirradical **148** basado en el núcleo de truxeno (marcado en gris)

Otro intento para obtener un trirradical basado en truxeno fue llevado a cabo por Zhao y colaboradores.[123] Concretamente, abordaron la síntesis del truxeno **151**, con los anillos de cinco miembros sustituidos con grupos 2,4,6-triclorofenilo (TCP), protegiendo las posiciones radicalarias. En este caso se partió del triol **152**, que se sometió a una triple reacción de Friedel-Crafts intramolecular, seguida de la oxidación mediante tratamiento secuencial con *terc*-butóxido potásico y *p*-cloranilo (Esquema 23). Aunque se confirmó la generación del trirradical **151** mediante espectrometría de masas y ESR, no fue posible aislar dicho compuesto.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[122] Frantz, D. K.; Walish, J. J.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4782-4785.
[123] Yang, X.; Zhang, D.; Liao, Y.; Zhao, D. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5761-5770.




**Esquema 23.** Intentos de preparación del trirradical **151** basado en el núcleo del truxeno

En relación con estos precedentes, en la sección 3.4 se exponen nuestros esfuerzos en la preparación de un trirradical basado en el truxeno.

## 3.2. Ciencia de superficies

La ciencia de superficies es una especialidad científica que se dedica al estudio de los fenómenos físicos y químicos que suceden en diversas interfases, como sólido-líquido o sólido-gas. Dentro de este campo, se encuentra la química sobre superficie, que se centra en el estudio de las reacciones químicas que tienen lugar en las interfases, como los fenómenos experimentados por las moléculas adsorbidas sobre una superficie sólida.[124]

En 2007, Gerhard Ertl recibió el Premio Nobel de Química por sus trabajos en este campo, como la adsorción de moléculas en monocristales de germanio o la determinación estructural del óxido de cobre.[125,126] Posteriormente, se llevaron a cabo experimentos más complejos, como el estudio de la orientación de los cristales empleados en reacciones selectivas de hidrocarburos,[127] o la disociación de nitrógeno molecular sobre wolframio que presenta zonas escalonadas.[128,129]

El desarrollo de sistemas de ultra alto vacío (UHV) y temperaturas criogénicas ha supuesto un gran progreso en la ciencia de superficies, dado que permite el estudio de superficies limpias. Cuando 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. En consecuencia, sólo en condiciones de UHV la superficie permanecerá limpia el tiempo suficiente para llevar a cabo un estudio adecuado.[124]

Tras el descubrimiento y desarrollo de las técnicas de microscopía de efecto túnel (STM, por sus siglas en inglés *Scanning Tunneling Microscopy*) y de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés *Atomic Force Microscopy*) en la década de los años 80, la ciencia de superficies ha experimentado una evolución formidable. La capacidad de registrar imágenes moleculares de alta resolución y de modificar la posición y naturaleza química de los compuestos adsorbidos sobre la superficie, han favorecido la creación de nuevos campos de investigación como la síntesis

[124] McCash, E. M. *Surface Chemistry*; Oxford, Oxford University press, **2004**.
[125] Ertl, G. *Phys. Chem.* **1965**, *5*, 49-62.
[126] Ertl, G. *Surf. Sci.* **1967**, *6*, 208-232.
[127] Davis, S. M.; Somorjai, G. A.; *Hydrocarbons conversion over metal catalyst*; en *Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*; King; Woodruff, Eds., Elsvier.
[128] King, D. A.; Wells, M. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1974**, *339*, 245-269.
[129] King, D. A. *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384-402.

orgánica sobre superficie.[130,131,132,133,134] Esta disciplina a medio camino entre la química y la física se centra en el estudio de las reacciones químicas que experimentan las especies orgánicas depositadas sobre determinadas superficies, así como la caracterización de los productos formados mediante las técnicas de STM y AFM.

## 3.2.1. Microscopía de efecto túnel [135,136,137]

El desarrollo del microscopio de efecto túnel (STM, Figura 35)[138] a principios de los años 80, por Binnig y Rohrer, revolucionó la química sobre superficies. De hecho, el STM se convirtió rápidamente en una herramienta indispensable para el estudio estructural y electrónico de superficies y de las moléculas depositadas sobre ellas. Esta técnica fue reconocida con el premio Nobel de Física en 1986, concedido a Binnig, Rohrer y Ruska, por la invención del STM y del microscopio electrónico. La característica común de la microscopia de sonda de barrido (SPM, por sus siglas en inglés *Scanning Probe Microscopy*, que engloba tanto STM como AFM) es la presencia de una sonda o punta extremadamente fina que rastrea la superficie con alta resolución espacial, llegando a alcanzar la escala atómica. Concretamente, el microscopio STM, permite estudiar la organización atómica a nivel local, así como la dinámica molecular superficial implicada en procesos de autoensamblaje y las propiedades electrónicas resultantes de las superficies moleculares.

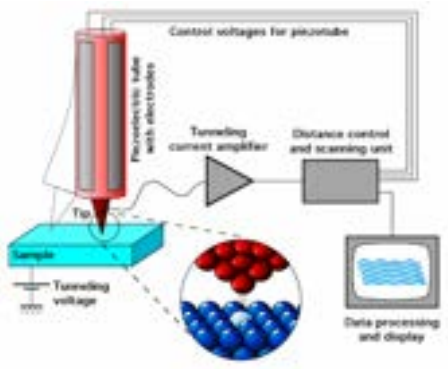



**Figura 35.** Funcionamiento esquemático del microscopio de efecto túnel (STM)[139]

Una de las características más importantes del STM es la combinación del efecto túnel con un registrador piezoeléctico. El STM consiste básicamente en una punta metálica de barrido (electrodo 1, *tip* en la figura 35) fijada sobre una pieza de material piezocerámico, que se sitúa sobre la superficie a investigar (electrodo 2, *sample* en la figura 35), generalmente a una distancia entre 0.5 y 1.0 nm. Una vez fijada la distancia, se aplica un voltaje de manera que la corriente circula desde la punta a la superficie mediante el efecto túnel, es decir, la corriente circula desde

[130] Clair, S.; de Oteyza, D. G. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717-4776.
[131] Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 295-309.
[132] Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222-6231.
[133] Peña, D.; Pavliček, N.; Schuler, B.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Gross, L.; *Addressing Long-Standing Chemical Challenges by AFM with Functionalized Tips*; en *On-Surface Synthesis II*; De Oteyza, Ed., Springer, **2016**.
[134] Gourdon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950-6953.
[135] Foster, A. S.; Hofer, W. A. *Scanning Probe Mycroscopy*; New York, Springer, **2006**.
[136] Della Pia, A.; Constantini, G.; *Surface Tunneling Microscopy*; in *Surf. Sci.*; Bracco; Holst, Eds., Springer-Verlag, **2013**.
[137] Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy*; Spinger-Verlag, **2015**.
[138] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
[139] Institute of Applied Physics. *The Scanning Tunneling Microscope*. Imagen recuperada en febrero de 2023 en: https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic

un estado electrónico ocupado de uno de los electrodos a uno desocupado del otro electrodo. A continuación, se realizan barridos de la superficie mediante dos posibles modos: 1) mediante altura constante (*constant height*), donde se mantiene constante la altura de la punta con respecto a la superficie, produciéndose variaciones en la corriente túnel; 2) mediante corriente constante (*constant current*), en el cual se varía la altura de la punta, manteniendo la corriente túnel constante (Figura 36). En ambos casos, las variaciones son registradas y mediante el uso de un software específico, se transforman en mapas topográficos de la superficie.[140]

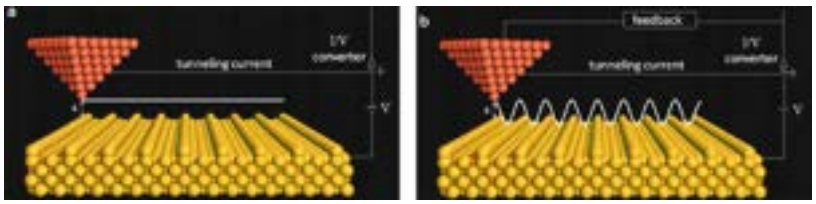



**Figura 36.** (a) Modo STM de altura constante y (b) modo STM de corriente constante. La línea sólida representa el desplazamiento en altura (*z*) de la punta a una distancia determinada (*s*) (imagen adaptada de la referencia 136)

A lo largo de los años, se han desarrollado diversos tipos de microscopios STM diseñados para funcionar en diferentes ambientes, como aire, atmósfera inerte ($N_2$, argón), alta presión, vacío, líquidos o celdas electroquímicas. Aunque las condiciones experimentales y los montajes pueden variar considerablemente, todos estos instrumentos comparten el principio fundamental común, comentado previamente. Los microscopios STM ambientales suelen ser sistemas compactos que prescinden de sistemas de amortiguación de vibraciones. En contraste, los STM que operan en condiciones UHV y temperatura criogénica necesitan ser colocados en una cámara de aislamiento vibracional y suelen requerir mecanismos avanzados para manipular tanto la muestra como la punta del microscopio. Estos STM a menudo incorporan sistemas de preparación *in situ* de la superficie a estudiar, lo que facilita la manipulación de las muestras sin exponerlas al aire.

La resolución del STM se encuentra estrechamente ligada al tipo de punta utilizada. Para lograr imágenes de alta resolución, es necesario que la punta metálica sea extremadamente delgada, idealmente con una terminación de un solo átomo. De hecho, a medida que aumenta el número de átomos metálicos en el extremo de la punta, la resolución disminuye debido a la posibilidad de que se generen múltiples corrientes de túnel.

Por lo general, las puntas se fabrican mediante técnicas de pulido mecánico o químico a partir de una amplia variedad de materiales, siendo el wolframio o las aleaciones de platino-iridio los más comunes.[141] El factor principal a considerar al seleccionar el material para la punta es su dureza, con el objetivo de prevenir daños irreparables en la punta en caso de choques accidentales. Además, se valora la naturaleza inerte de los materiales, como las puntas de platino-iridio, que se emplean en mediciones en entornos ambientales. Las puntas de wolframio tienden a tener formas más regulares, pero su pasivación al exponerlas a condiciones ambientales limita su uso a mediciones en UHV. Generalmente, antes de su uso, las puntas se someten a una caracterización mediante microscopía óptica o electrónica.

## 3.2.2. Microscopía de fuerza atómica[142]

La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) fue introducida en 1986 por Binnig para el estudio de fuerzas extremadamente pequeñas y para el registro de imágenes de superficies no

[140] Binnig, G.; Rohrer, H. *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236-244.
[141] Hoffmann, R.; Barth, C.; Foster, A. S.; Shluger, A. L.; Hug, H. J.; Güntherodt, H.-J.; Nieminen, R. M.; Reichling, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17863-17866.
[142] Giessibl, F. J. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949-983.

conductoras a escala atómica.[142, 143] En esta técnica, la punta, extremadamente fina, se aproxima a una superficie escaneándola para obtener un mapa de contornos. A diferencia del STM, en el cual la señal proviene de las variaciones en la corriente de efecto túnel, por lo que es preciso que las muestras sean eléctricamente conductoras, en AFM la señal se construye a partir de las variaciones en las fuerzas entre la punta y los átomos presentes en la superficie, pudiendo operar también sobre muestras aislantes. El conjunto de fuerzas que influyen en el AFM abarca diversas interacciones de larga distancia (como fuerzas de van de Waals) y de corta distancia (enlaces químicos y repulsión de Pauli).

En AFM, la fuerza entre la punta y la muestra es medida a partir del cambio de vibración del oscilador o *cantilever* donde la punta se encuentra montada. El oscilador actúa como un resorte y su desviación es directamente proporcional a la interacción existente con la superficie. Para una rigidez de resorte conocida ($k$), la fuerza entre la punta y la muestra se mide a partir de la curvatura producida en el oscilador siguiendo la ley de Hooke ($F = -kz$, donde $F$ es la fuerza y $z$ la distancia de desviación del oscilador con respecto a la posición de equilibro en ausencia de muestra). Dicha desviación es medida empleando un haz de luz láser que es reflejado desde la parte posterior del oscilador hacia un fotodiodo. Como en el caso del STM, mediante un software específico se generan imágenes a partir de las señales registradas (Figura 37).

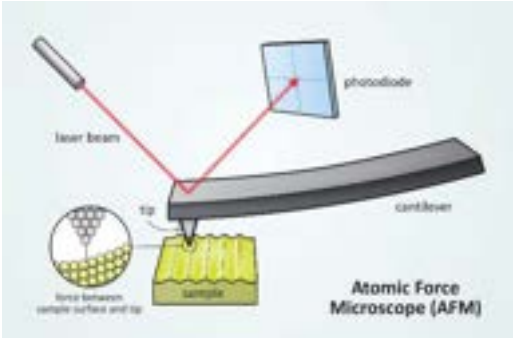



**Figura 37.** Representación esquemática del funcionamiento del AFM (imagen adaptada de la referencia 144)

Existen distintos modos de operación en el AFM, como son los modos estáticos (oscilador no excitado) y dinámicos (oscilador excitado). Por otro lado, en función del tipo de interacción entre punta y superficie, el AFM puede operar en modo repulsivo (modo de contacto) o atractivo (modo no contacto, nc-AFM). Finalmente, en función de los parámetros de medida se diferencia entre los modos de fuerza contante y de altura constante.[142] Por ejemplo, en el modo de contacto, la punta se mantiene en contacto constante con la muestra depositada sobre la superficie y, en determinadas condiciones, es posible obtener imágenes con resolución atómica. Por el contrario, en nc-AFM es necesario tener en cuenta la distancia entre la punta y la muestra. Si la punta está muy alejada de la muestra la fuerza no se detecta, mientras que si la punta está muy cerca de la superficie se generan fuerzas de repulsión. En consecuencia, la proximidad entre la punta y la muestra es determinante para realizar medidas de calidad. Con respecto al modo de fuerza constante, se ha de seleccionar un valor de fuerza mediante una cierta desviación del oscilador $\Delta z$, determinada por la señal en el sensor $\Delta V$.

Los avances en la técnica de AFM han posibilitado el estudio y la caracterización de una amplia gama de HPAs mediante nc-AFM, en condiciones UHV y a temperatura criogénica. La resolución submolecular obtenida mediante la funcionalización de las puntas de AFM ha permitido detectar

[143] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
[144] NISE Network
https://www.nisenet.org/sites/default/files/catalog/uploads/spanish/11071/toolsmystery_images_sp_15nov2012.pdf

diferencias mínimas en la densidad de carga o en la longitud de enlaces carbono-carbono en moléculas planas.[145,146,147] Por ejemplo, nuestro grupo de investigación, en colaboración con el grupo de Leo Gross en IBM,[148] ha empleado esta técnica para clarificar qué modelo estructural representa mejor la estructura electrónica de kekuleno (**154**). Para esta molécula se pueden considerar dos estructuras resonantes principales: una estructura *superaromática* basada en la fusión de dos anulenos con electrones π deslocalizados en toda la estructura (estructura **154a**, Figura 38)[149] y una estructura coherente con el modelo de Clar, es decir, con los electrones π localizados en los anillos centrales de las seis unidades de antraceno (estructura **154b**, Figura 38).[150,151] El estudio de la molécula de kekuleno mediante AFM, sugirió que la estructura más representativa en estas condiciones es la que cumple el modelo de Clar (estructura **154b**).

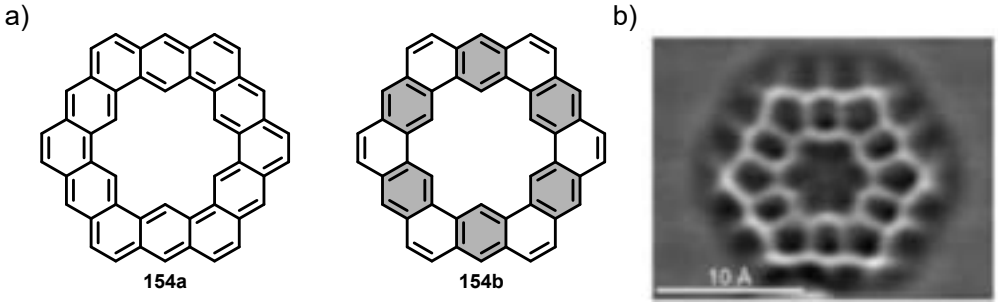



**Figura 38.** a) Representación de las estructuras resonantes principales propuestas para el kekuleno (**154**). b) Imagen de AFM del kekuleno (imagen adaptada de la referencia 148)

La combinación de AFM con STM ha supuesto un gran avance para investigar moléculas inestables e intermedios de reacción. Por ejemplo, nuestro grupo de investigación, en colaboración con IBM, estudió la generación y visualización de arinos sobre superficie, combinando STM y AFM. Como se muestra en la Figura 39, la ruptura homolítica de los enlaces C-I del *orto*-diiodoareno **155**, inducida por pulsos de voltaje empleando la punta del STM, generó el arino correspondiente sobre NaCl. Este arino se puede representar mediante tres formas resonantes: el dirradical **156**, el alquino **157** o el cumuleno **158**. La caracterización del arino mediante nc-AFM con punta funcionalizada de CO, permitió estudiar los órdenes de enlace e identificar la estructura resonante de tipo cumuleno **158** como la predominante en estas condiciones (Figura 39).[152]

[145] Fatayer, S.; Albrecht, F.; Zhang, Y.; Urbonas, D.; Peña, D.; Moll, N.; Gross, L. *Science* **2019**, *365*, 142-145.
[146] Gross, L.; Schuler, B.; Pavliček, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3888-3908.
[147] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326-1329.
[148] Pozo, I.; Majzik, Z.; Pavliček, N.; Melle-Franco, M.; Guitián, E.; Peña, D.; Gross, L.; Pérez, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15488-15493.
[149] McWeeny, R. *Proc. Phys. Soc. A* **1951**, *64*, 921-930.
[150] Aihara, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 865-868.
[151] Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem. Int. Ed* **1996**, *35*, 2383-2386.
[152] Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623-628.

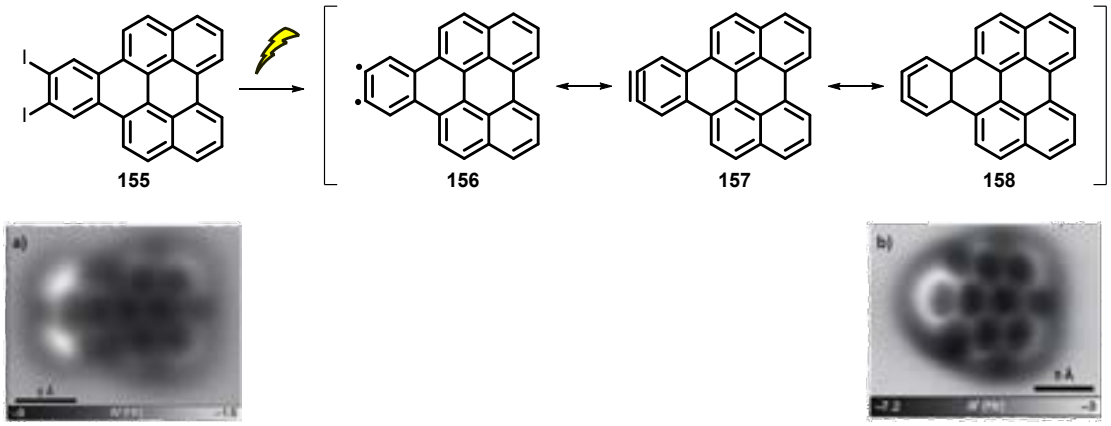



**Figura 39.** Generación de un arino mediante ruptura de dos enlaces C-I inducida por pulsos de voltaje desde la punta del STM. a) Imagen de AFM del *orto*-diiodoareno **155**, empleado como precursor del arino. b) Imagen de AFM del arino generado, coincidente con la estructura resonante **158** (imágenes adaptadas de la referencia 152)

En el ejemplo anterior se muestra el potencial del AFM/STM para romper enlaces concretos en moléculas orgánicas, generar intermedios reactivos y caracterizarlos con resolución submolecular. Además, recientemente se ha demostrado la posibilidad de emplear pulsos de voltaje para inducir la formación de enlaces C-C de forma selectiva, lo que supone un avance en el desarrollo de la química de moléculas individuales.[153]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[153] Albrecht, F.; Fatayer, S.; Pozo, I.; Tavernelli, I.; Repp, J.; Peña, D.; Gross, L. *Science* **2022**, *377*, 298-301.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 4. OBJETIVOS GENERALES

En esta tesis doctoral se planteó como **objetivo principal** la preparación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) especialmente relevantes en el campo de los materiales moleculares. A continuación, se describen los objetivos específicos de los distintos capítulos.

El objetivo de la sección 5.1 (*Síntesis del dodecaceno*) se centró en el diseño y síntesis de un pentaepoxidodecaceno mediante una ruta iterativa de cicloadiciones [4+2] entre arinos e isobenzofuranos. Este pentaepoxidodecaceno sirvió como precursor para la generación del dodecaceno sobre superficie.

El objetivo de la sección 5.2 (*Azulenos extendidos*) se centró en el diseño y síntesis de nuevos HPAs *cata*-fusionados que contienen en su estructura una unidad de azuleno, mediante reacciones de Diels-Alder entre arinos y el azuleno. Además, en este capítulo se estudiaron las propiedades optoelectrónicas de los azulenos extendidos sintetizados.

El objetivo de la sección 5.3 (*Derivados del hidrocarburo de Chichibabin*) se centró en la preparación de HPAs de capa abierta estables mediante química en disolución. Concretamente, se diseñaron, sintetizaron y caracterizaron HPAs de capa abierta derivados del hidrocarburo de Chichibabin que tienen como núcleo principal una unidad de bisantraceno.

El objetivo de la sección 5.4 (*Derivados del truxeno*) se centró en el diseño y síntesis de HPAs de capa abierta derivados del truxeno, mediante la combinación de química en disolución y manipulación molecular sobre superficie.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## 5.1. Síntesis del dodecaceno

Los resultados discutidos en esta sección han sido publicados en el siguiente artículo:

*Dodecacene Generated on Surface: Reopening of the Energy Gap*

Frank Eisenhut,[a,b] Tim Kühne,[a,b] Fátima García,[c] Saleta Fernández,[c] Enrique Guitián,[c] Dolores Pérez,[c] Georges Trinquier,[f] Gianaurelio Cuniberti,[b,d] Christian Joachim,[e] Diego Peña,[c] y Francesca Moresco[a]

*ACS Nano* **2020**, *14*, 1011–1017. DOI: 10.1021/acsnano.9b08456

[a] Center for Advancing Electronics Dresden, TU Dresden, 01069 Dresden, Germany

[b] Institute for Materials Science, TU Dresden, 01069 Dresden, Germany

[c] Centro de Investigación en Química Bioló xica e Materiais Moleculares (CiQUS) and Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, Santiago de Compostela 15782, España

[d] Dresden Center for Computational Materials Science (DCMS), TU Dresden, 01069 Dresden, Germany

[e] GNS & MANA Satellite, CEMES, CNRS, 29 rue J. Marvig, 31055 Toulouse Cedex, France

[f] Laboratoire de Chimie et Physique Quantiques, IRSAMC−CNRS-UMR5626, Université Paul-Sabatier (Toulouse III), 31062 Toulouse Cedex 4, France.

Información de la revista: ISSN 19360851. Factor de impacto: 15.881. Quartil 2020: Q1
Contribución personal: Procedimiento experimental en la síntesis del pentaepoxidodecaceno.

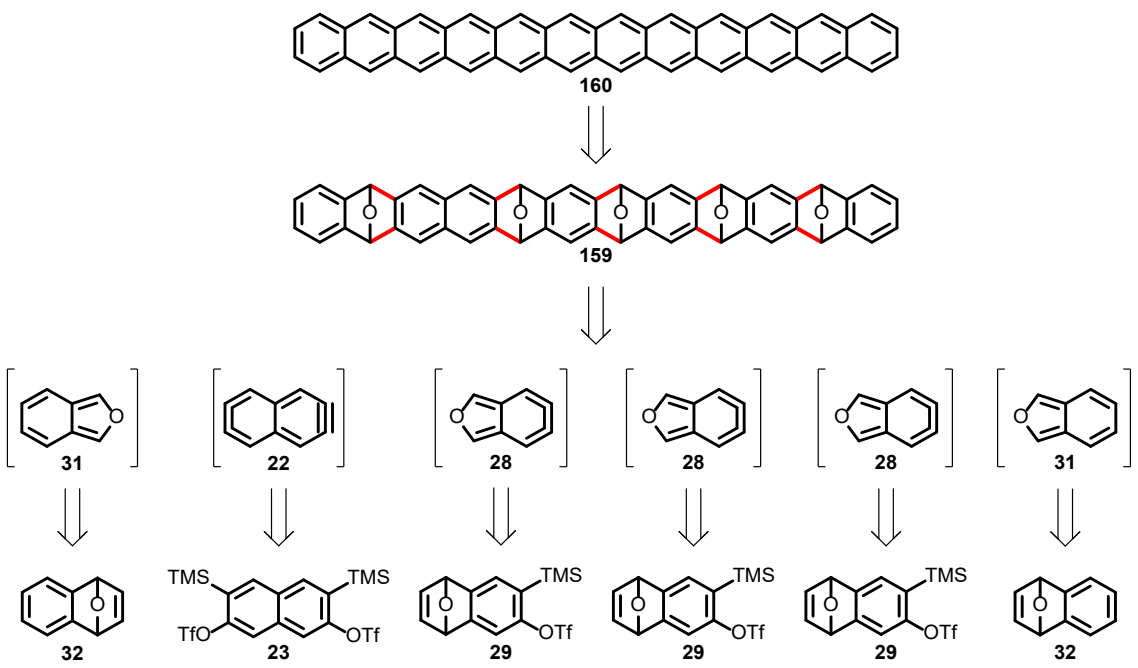
Este es un artículo distribuido bajo los términos de Copyright © 2020, American Chemical Society (Ver permiso de reproducción en ANEXO VII: Permisos de reproducción)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 5.1.1. Objetivos específicos

En este capítulo nos propusimos sintetizar el pentaepoxidodecaceno **159**, con el fin de emplearlo como precursor para generar el dodecaceno (**160**) y estudiar sus propiedades electrónicas sobre superficie.[154] Como se indicó en la introducción, este aceno sería el más largo de los descritos hasta ese momento, y permitiría conocer la evolución del HOMO-LUMO *gap* con el tamaño en esta familia de compuestos.

El pentaepoxidodecaceno **159** se preparó siguiendo una secuencia iterativa de cicloadiciones entre arinos e isobenzofuranos que se resume en el Esquema 24. Esta metodología había sido empleada previamente por el grupo para la obtención del hexaceno[45] y el decaceno.[46]




**Esquema 24.** Análisis retrosintético del dodecaceno (**160**) desarrollado en esta tesis

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[154] Eisenhut, F.; Kühne, T.; García, F.; Fernández, S.; Guitián, E.; Pérez, D.; Trinquier, G.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F. *ACS Nano* **2020**, *14*, 1011-1017.

La síntesis en disolución de los precursores de arino e isobenzofurano, junto con la del pentaepoxidodecaceno **159**, se realizó en colaboración con la Dra. Fátima García.

## 5.1.2. Síntesis de los precursores de arino y de isobenzofurano

De acuerdo con el análisis retrosintético del pentaepoxidodecaceno **159** que se presenta en el Esquema 24, se llevó a cabo la síntesis de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo (precursores de arino) y epoxiacenos (precursores de isobenzofurano) mostrados en la Figura 40, empleados como *building blocks*.

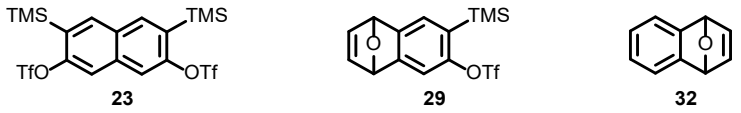
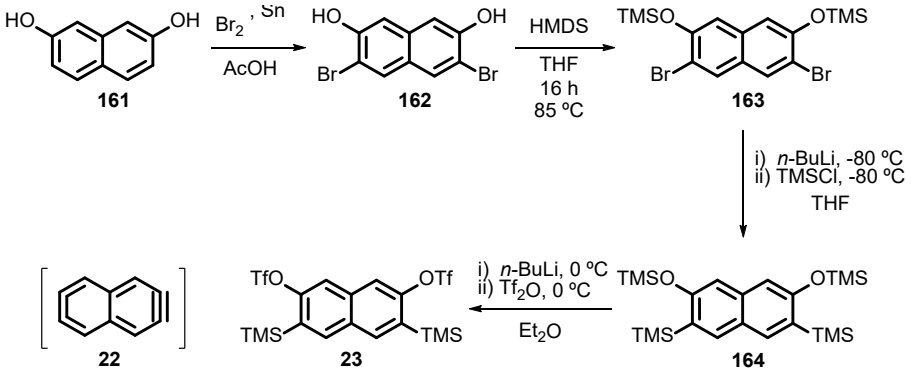



**Figura 40.** Precursores de arino y de isobenzofurano empleados como sustancias de partida

Para ello se empleó la metodología de síntesis de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo, a partir de los correspondientes *o*-bromofenoles, desarrollada por nuestro grupo de investigación en 2002.[155]

## 5.1.2.1. Síntesis del bistriflato 23, precursor del bisnaftino 22

La síntesis del dodecaceno (**160**) comenzó con la preparación del bistriflato **23**, precursor del sintón bisarino **22**, y se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por Kitamura y colaboradores en 2010, aunque ligeramente modificado (Esquema 25).[156]




**Esquema 25.** Preparación del bistriflato **23**

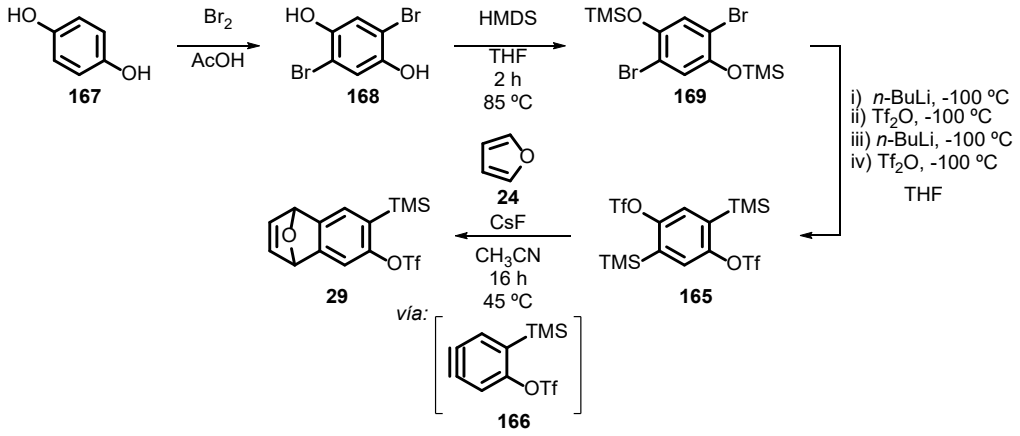
Con este objetivo en mente, se partió del 2,7-naftalenodiol (**161**) comercial, que se sometió a condiciones de dibromación mediante tratamiento con bromo molecular ($Br_2$) en ácido acético y en presencia de estaño.[157] A continuación, los grupos hidroxilo del compuesto **162** fueron transformados en los correspondientes sililéteres por reacción con hexametildisilazano (HMDS), dando lugar al bis-sililéter **163**. Este compuesto se trató con 2 equivalentes de *n*-butillitio (*n*-BuLi), seguido del tratamiento con cloruro de trimetilsililo (TMSCl) para obtener el compuesto **164**. El último paso en la síntesis implicó el tratamiento del compuesto **164** con otros 2 equivalentes de *n*-BuLi, seguido del tratamiento con 2 equivalentes de anhídrido tríflico ($Tf_2O$) a

[155] Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, *10*, 1454-1458.
[156] Kitamura, C.; Ohara, T.; Kawatsuki, N.; Yoneda, A.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T.; Kitamura, T. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 644-647.
[157] Tate, D. J.; Abdelbasit, M.; Kilner, C. A.; Shepherd, H. J.; Warriner, S. L.; Bushby, R. J. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 67-74.

0 ºC para formar el bistriflato **23**, que se aisló como un sólido amarillo con un 54 % de rendimiento [156]

## 5.1.2.2. Síntesis del triflato 29

La preparación del triflato **29**,[158] se llevó a cabo a través de la formación del bistriflato **165**, precursor del arino **166**, siguiendo el procedimiento optimizado por nuestro grupo de investigación, y que se describe en el siguiente esquema.[155]



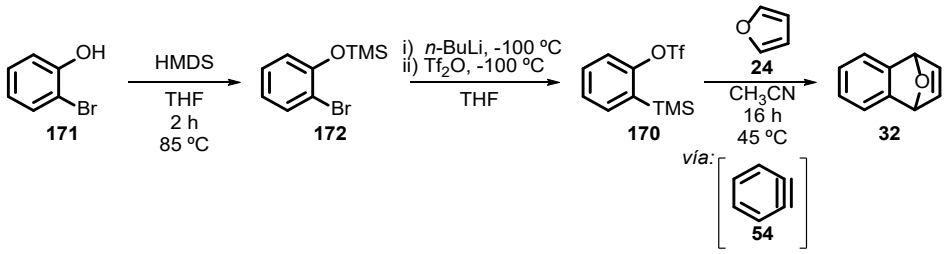

**Esquema 26.** Sintesis del triflato **29**

Se partió de la hidroquinona (**167**) comercial, que se sometió a una dibromación mediante tratamiento con $Br_2$ en disolución de ácido acético a 0 ºC, generándose el compuesto dibromado **168**.[159] Siguiendo un procedimiento similar al empleado en la síntesis del bistriflato **23**, se transformó el compuesto dibromado **168** en el bistriflato **165** mediante tratamiento con HMDS seguido de la adición secuencial de *n*-BuLi y $Tf_2O$ a – 100 ºC. De esta forma, se obtuvo el bistriflato **165** como un sólido blanco con un 53% de rendimiento.[160,161] A continuación, se procedió a la síntesis del triflato **29** a partir del bistriflato **165**. En este paso fue esencial controlar la estequiometría del CsF, con el fin de generar selectivamente el arino en una sola posición de las dos posibles (i.e. **166**). Por ello, el compuesto **165** fue tratado con 1 equivalente de CsF, en presencia de furano (**24**), dando lugar al triflato **29**, con un 79 % de rendimiento (Esquema 26).[158]

## 5.1.2.3. Síntesis del epoxinaftaleno 32

La tercera sustancia de partida necesaria para llevar a cabo la síntesis del pentaepoxidodecaceno **159** siguiendo la ruta propuesta es el epoxinaftaleno **32**. La preparación de este compuesto se llevó a cabo siguiendo el procedimiento desarrollado por nuestro grupo de investigación y descrito en el siguiente esquema.[155]

[158] Seliverstov, M. Y.; Afanas'ev, O. I.; Sosonyuk, S. E.; Temnov, V. V.; Proskurnina, M. V.; Zefirov, N. S. *Dokl. Chem* **2016**, *466*, 41-44.
[159] Liu, S.; Jin, Z.; Teo, Y. C.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17434-17437.
[160] Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433-4436.
[161] Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623-628.




**Esquema 27.** Síntesis del epoxinaftaleno **32**

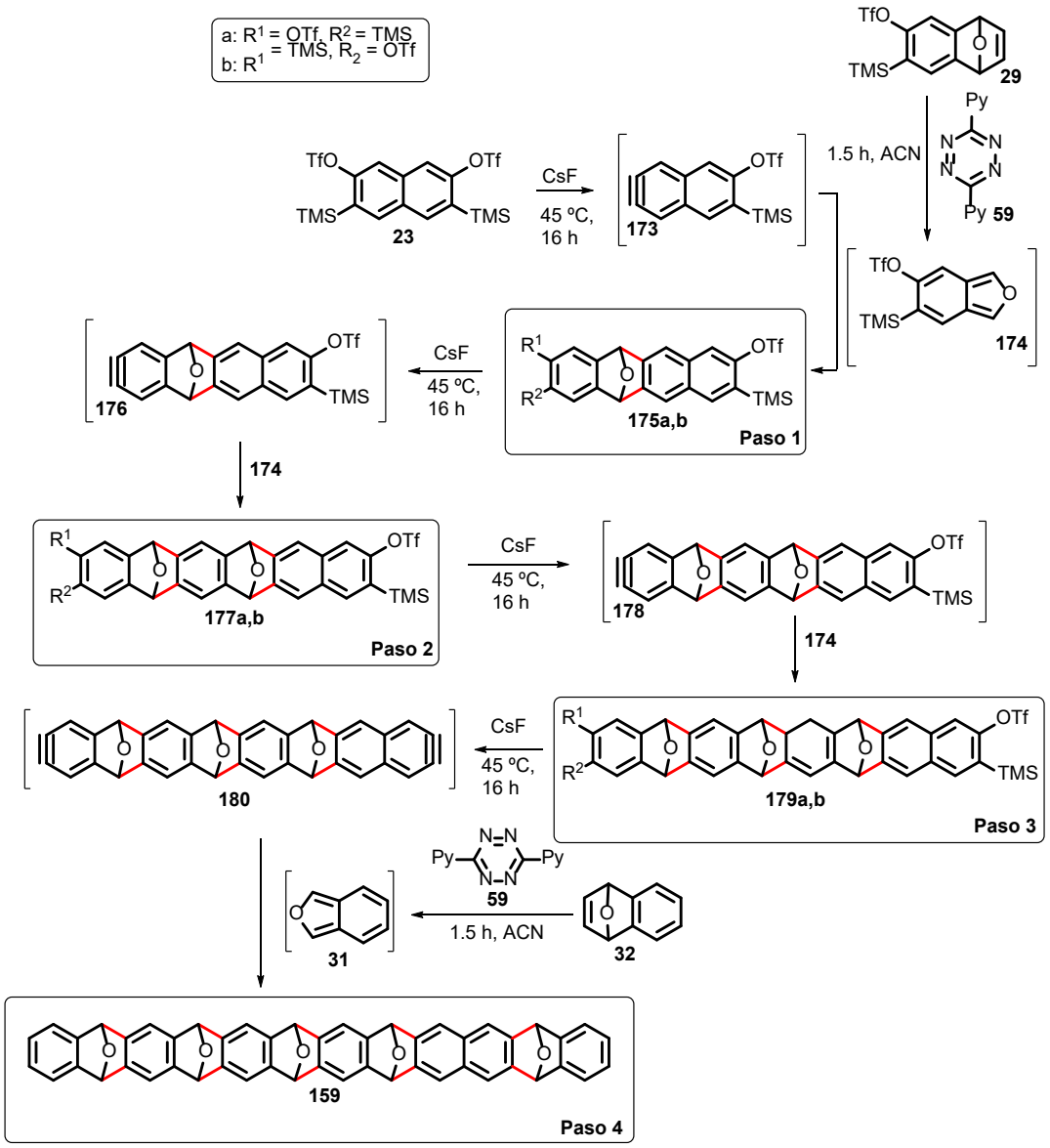
Primero se preparó el triflato de *orto*-trimetilsililfenilo (**170**), precursor del bencino (**54**). Para ello, se partió de *o*-bromofenol (**171**) comercial que se hizo reaccionar con HMDS, formándose el sililéter **172**. Este compuesto se trató secuencialmente con *n*-BuLi y $Tf_2O$, obteniéndose el triflato **170** como un aceite incoloro con un rendimiento del 80 %.[155,167] A continuación, el triflato **170** se hizo reaccionar con CsF en presencia de furano, aislándose el epoxinaftaleno **32** como un aceite incoloro con un rendimiento de 83 %.[162]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[162] Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674-11679.

## 5.1.3. Síntesis del pentaepoxidodecaceno 159

Una vez sintetizados los precursores de arino y de isobenzofurano necesarios, se procedió a su ensamblaje para obtener el pentaepoxidodecaceno **159**, siguiendo la ruta sintética que se muestra en el siguiente esquema.[154] En esta ruta iterativa, se construyó el precursor del dodecaceno a partir del bistriflato **23**, que presenta un núcleo de naftaleno, mediante cuatro pasos de reacción. Por cada paso de reacción, se añadieron dos anillos al núcleo de la molécula, excepto en el último paso donde se añadieron cuatro anillos. En total, se promovieron cinco cicloadiciones [4+2] entre los derivados de arino y de isobenzofurano.

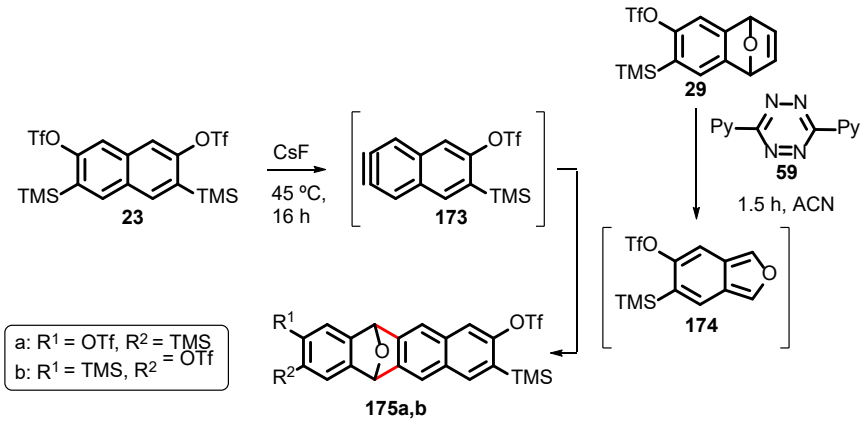



**Esquema 28.** Ruta sintética para la preparación del pentaepoxidodecaceno **159**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

### 5.1.3.1. Síntesis de los triflatos 175a,b

Siguiendo el Esquema 29, el primer paso de la ruta sintética fue la obtención de los triflatos **175,b**, que presentan un núcleo de epoxitetraceno. Estos compuestos se obtuvieron tras tratar el bistrifalto **23** con 1 equivalente de CsF, para formar selectivamente el arino en una de las dos posiciones posibles. De este modo, se generó *in situ* el arino **173**, que se atrapó mediante una cicloadición [4+2] con el derivado de isobenzofurano **174** (Esquema 29). A su vez, este compuesto también se generó *in situ* por tratamiento del triflato **29** con 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina (**59**).



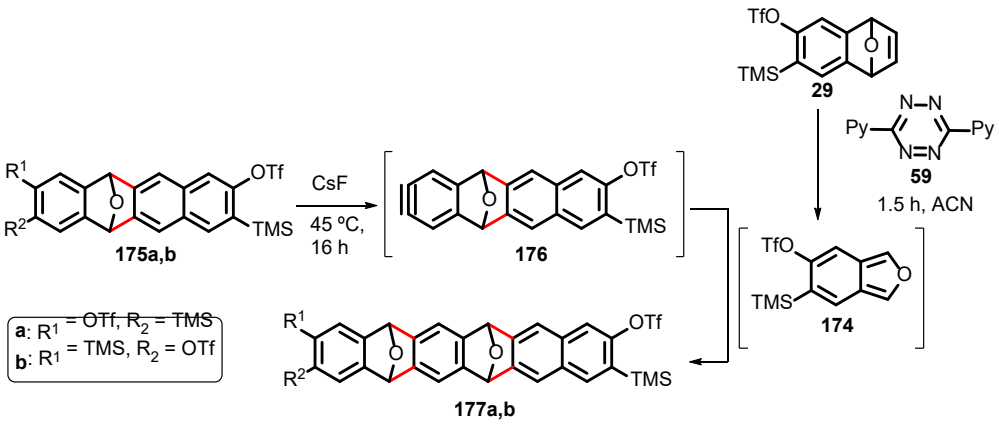

**Esquema 29.** Síntesis de los triflatos **175a,b**

Los triflatos **175a,b** se aislaron con un rendimiento del 71 % como una mezcla de dos regioisómeros,[45] aunque fue posible obtener una cantidad analítica de uno de los isómeros puro y registrar su espectro de $^{1}$H RMN. En este espectro se identificaron como señales diagnósticas las correspondientes a los hidrógenos cabeza de puente a 6.22 ppm y las señales de los grupos trimetilsililo (TMS) a 0.41 y a 0.32 ppm.[45]

### 5.1.3.2. Síntesis de los triflatos 177a,b

El segundo paso de la ruta mostrada en el Esquema 28, nos permitió pasar del núcleo de tetraceno al de hexaceno, presente en los triflatos **177a,b**. Estos compuestos se obtuvieron siguiendo un procedimiento sintético similar al explicado en al paso anterior. Es decir, se generó de forma selectiva el arino **176**, que fue atrapado *in situ* con el derivado de isobenzofurano **174** (Esquema 30). De esta forma, se obtuvieron los bistriflatos **177a,b** como una mezcla de regio- y diastereoisómeros con un rendimiento del 27 %.[46]

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

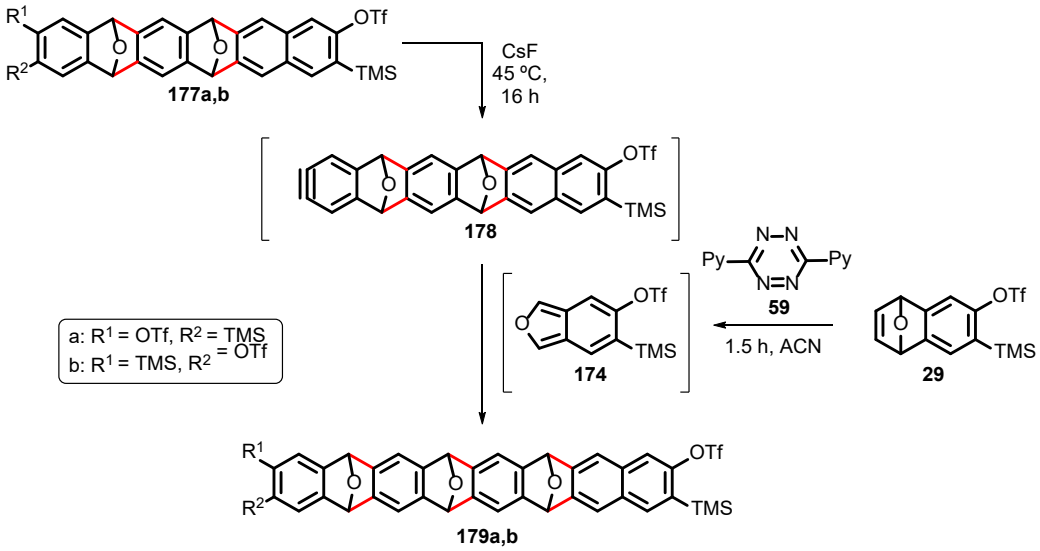



**Esquema 30.** Síntesis de los triflatos **177a,b**

La mezcla de isómeros **177a,b** se analizó por $^{1}$H RMN, donde se identificaron las señales diagnósticas de los hidrógenos cabeza de puente como un grupo de singletes a 6.12 ppm y a 5.97 ppm, y las señales de los grupos TMS como un conjunto de singletes a 0.38 ppm y a 0.25 ppm. La complejidad de este espectro se justifica por la formación de cuatro isómeros, ya que cada uno de los regioisómeros **177a** y **177b** puede presentar estereoisomería *syn* o *anti*.[46]

## 5.1.3.3. Síntesis de los triflatos 179a,b

A continuación, procedimos a convertir el núcleo de hexaceno en uno de octaceno, mediante una nueva cicloadición [4+2]. De manera análoga a lo descrito anteriormente, se adicionó 1 equivalente de CsF a la mezcla de los triflatos **177a,b**, generándose el monoarino **178**, que se atrapó *in situ* con el isobenzofurano **174**, dando lugar a los triflatos **179a,b** como una mezcla de isómeros no separables con 16 % de rendimiento (Esquema 31).[154]

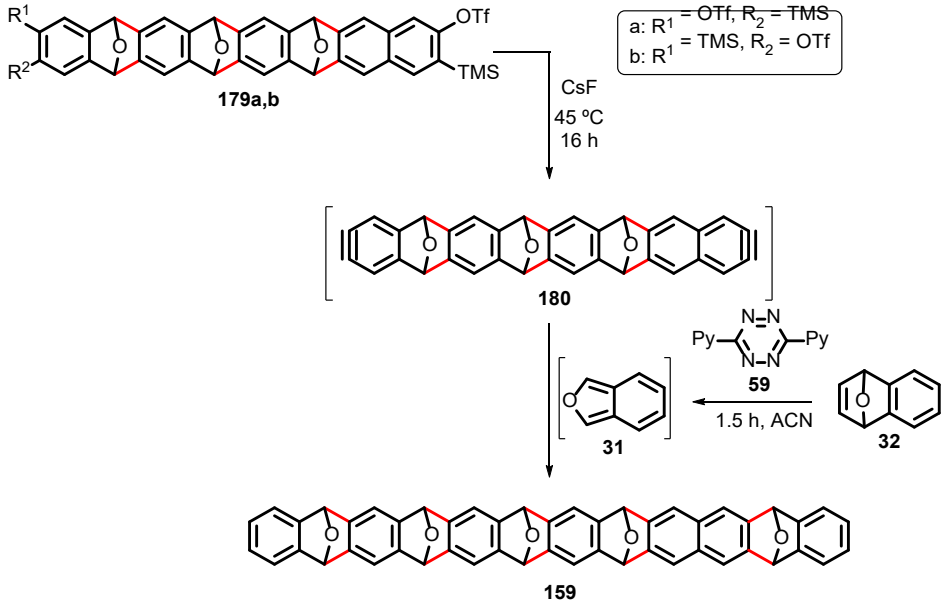



**Esquema 31.** Síntesis de los triflatos **179a,b**

## 5.1.3.4. Síntesis del pentaepoxidodecaneno 159

El último paso de la ruta sintética supuso dos nuevas cicloadiciones [4+2], que nos permitieron transformar el núcleo de octaceno en el de dodecaceno, añadiendo por tanto cuatro anillos al núcleo de la molécula (Esquema 32). En este caso se trató la mezcla de triflatos **179a,b** con exceso

de CsF y del isobenzofurano (**31**), que fue generado *in situ* a partir del epoxinaftaleno **32** por tratamiento con 3,6-dipiridil-1,2,4,5-tetrazina (**59**). De esta manera, se obtuvo el pentaepoxidodecaceno **159** como una mezcla de estereoisómeros con un 27 % de rendimiento.[154]




**Esquema 32.** Síntesis del pentaepoxidodecaceno **159**

Durante el proceso de purificación del pentaepoxidodecaceno **159**, se aislaron dos fracciones mediante columna cromatográfica, las cuales se estudiaron por $^{1}$H RMN y espectroscopía de masas (APCI). En particular, se prestó especial atención a las señales características de los hidrógenos cabeza de puente (entre 5.70 y 6.20 ppm). En el espectro de $^{1}$H RMN de la fracción más apolar, se detectaron dos conjuntos de singletes: uno compuesto por cinco singletes y otro por cuatro singletes de menor intensidad, ambos correspondientes a los hidrógenos cabeza de puente. Por otro lado, en la fracción más polar se identificaron al menos 15 singletes. Dado que cada isómero debería presentar cinco singletes para los hidrógenos cabeza de puente, estos espectros sugieren que la fracción más apolar estaría formada por dos isómeros en una proporción 3:1, mientras que la fracción más polar estaría compuesta por tres isómeros.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 5.1.4. Síntesis sobre superficie del dococaceno

La generación del dodecaceno (**160**) sobre superficie a partir del pentaepoxidodecaceno **159**, se estudió en el grupo de la profesora Francesca Moresco, de la Universidad Técnica de Dresden.[154]

En los laboratorios de nuestros colaboradores, la fracción más apolar del pentaepoxidodecaceno **159** de las descritas en el apartado anterior, fue depositada por sublimación sobre una superficie de Au(111), que se mantuvo a temperatura ambiente. Para evitar la descomposición del precursor durante la sublimación, ésta se realizó mediante calentamiento rápido desde una placa de silicio en condiciones UHV. En el análisis de la superficie mediante AFM se observó que el precursor se encontraba parcialmente desoxigenado. Concretamente, la mayoría de las moléculas presentaron solo dos de los cinco grupos epóxido iniciales. A continuación, se calentó la muestra a 200 ºC para inducir la completa desoxigenación. Después del calentamiento, se confirmó mediante AFM la generación del dodecaceno (**160**) sobre la superficie, aunque también se observaron algunas moléculas sin desoxigenar (Figura 41).

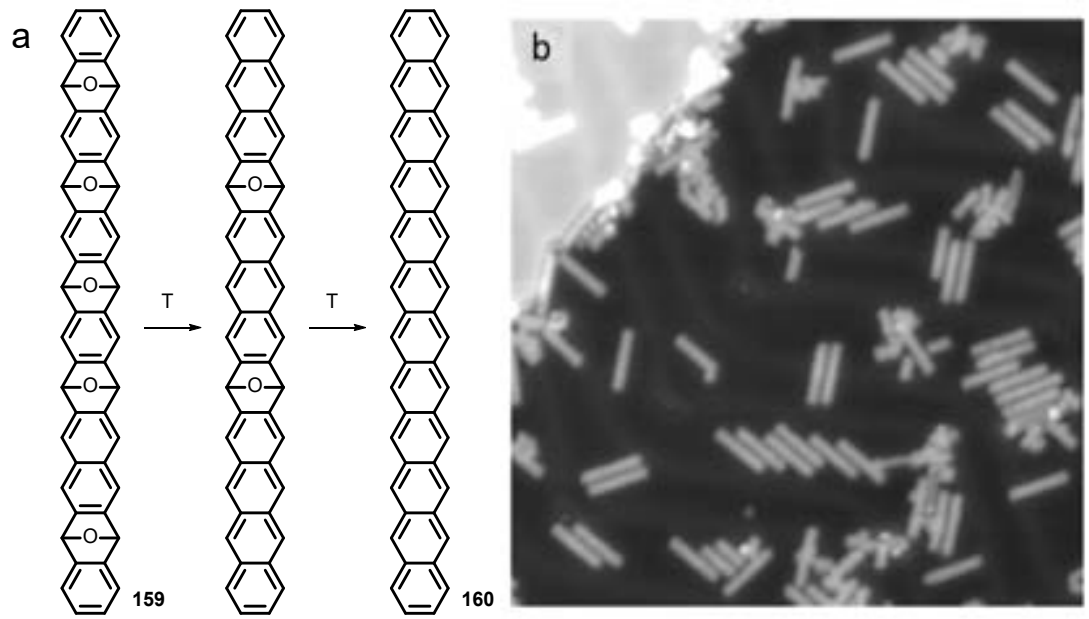



**Figura 41.** a) Representación esquemática de la síntesis sobre superficie de Au(111) del dodecaceno (**160**) a partir de pentaepoxidodecaceno **159**. b) Imagen de STM de la superficie, después de calentar a 200 ºC, donde se observan moléculas de dodecaceno y moléculas parcialmente desoxigenadas; parámetros de la imagen $V_{bias}$ = 500 nV, $I$ = 9 pA, tamaño = 33×33 nm$^2$

La eliminación de los grupos epóxido persistentes en las moléculas sobre la superficie fue inducida mediante pulsos de voltaje con la punta de STM. En la Figura 42 se muestran las imágenes STM del intermedio con dos oxígenos aun presentes en la estructura (Figura 42a-b) y del dodecaceno (Figura 42c-d). En la Figura 42d se presenta la imagen de STM de alta resolución de una única molécula de dodecaceno, obtenida a altura constante con punta funcionalizada con una molécula de CO. En esta imagen se pueden diferenciar claramente 12 lóbulos, correspondientes a los 12 anillos bencénicos linealmente fusionados que constituyen el dodecaceno, confirmando la formación de esta molécula.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

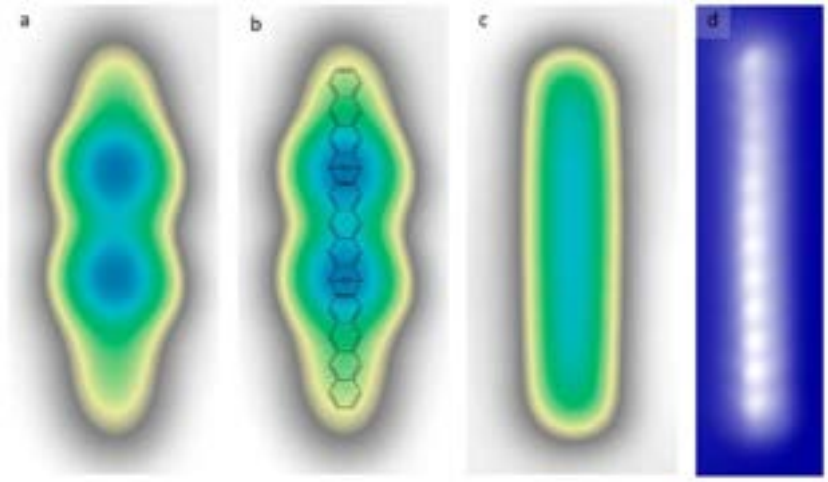



**Figura 42.** Imágenes de STM del dodecaceno (**160**) sobre superficie de Au(111). a) Imagen de STM del intermedio con dos oxígenos en la estructura, parámetros de la imagen: $V_{bias}$ = 2 V, *I* = 13 pA, tamaño = 2 nm × 4.5 nm. b) Superposición de la imagen de STM de a) con la estructura del intermedio parcialmente desoxigenado. c) Imagen de STM de una molécula del dodecaceno (**160**), parámetros de la imagen: $V_{bias}$ = -1 V, *I* = 10 pA, tamaño = 2 nm × 4.5 nm. d) Imagen de STM a altura constante del dodecaceno (**160**) usando punta funcionalizada con CO

## 5.1.5. Estudio de la estructura electrónica del dodecaceno

Una vez se confirmó la formación del dodecaceno (**160**) sobre superficie, se procedió al estudio de su estructura electrónica. Los datos obtenidos se compararon con los datos del nonaceno, el decaceno y el undecaceno previamente publicados, con la intención de continuar el estudio de decaimiento del *gap* energético con el incremento del tamaño en la familia de los acenos.[39]

La estructura electrónica del dodecaceno fue estudiada mediate experimentos de espectroscopía de efecto túnel (STS) de moléculas individuales. En particular, se estudió el espectro de conductancia diferencial (Figura 43a).[163,39] Además, se registraron mapas de conductancia diferencial, que muestran la distribución espacial de las resonancias moleculares (Figura 43b). Al igual que en acenos de menor tamaño, las variaciones en la conductancia vienen determinadas principalmente por las contribuciones de transferencia de un electrón a la corriente de efecto túnel, desde la punta de STS hasta la superficie a través de la molécula o viceversa.[163]

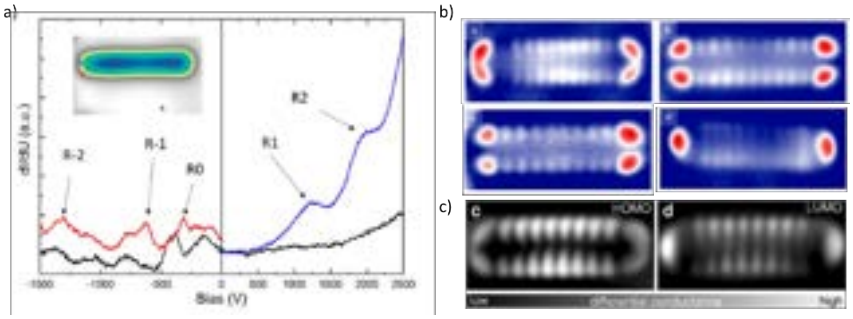



**Figura 43** a) Espectro STS d*I*/d*V* del dodecaceno en donde se indican las cinco resonancias observadas en la molécula. b) Mapas d*I*/d*V* de las resonancias electrónicas de dodecaceno (a) R0 a V = − 320 mV; (b) R-1 a V = − 620 mV; (c) R-2 a V = − 1220 mV; (d) R1 at V = 1070 mV; (e) R2 at V = 1815 mV. c) Mapas d*I*/d*V* de las resonancias electrónicas del decaceno (c) R0 a V = – 400 mV (HOMO); (d) R-1 a V = 800 mV (LUMO) (imágenes adaptadas de las referencias 46 y 154)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[163] Krüger, J.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Lehmann, T.; Ryndyk, D. A.; Cuniberti, G.; Garcia, F.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Perez, D. *ACS Nano* **2018**, *12*, 8506-8511.

Para determinar el gap del dodecaceno sobre Au(111), se procedió a asignar las resonancias R0 y R1. Esto se llevó a cabo mediante el análisis de los mapas de conductancia correspondientes a estas resonancias, donde se identificó el contraste característico de los orbitales HOMO y LUMO (Figura 43c), en base al número de nodos y a la similitud de energía de los mapas de d*I*/d*V* con respecto a lo observado para el decaceno. Se determinó que los valores de resonancia para los orbitales HOMO y LUMO del dodecaceno son de − 320 mV y 1070 mV, respectivamente. A partir de esto, se pudo establecer que el *gap* energético para el dodecaceno es de 1.4 eV.

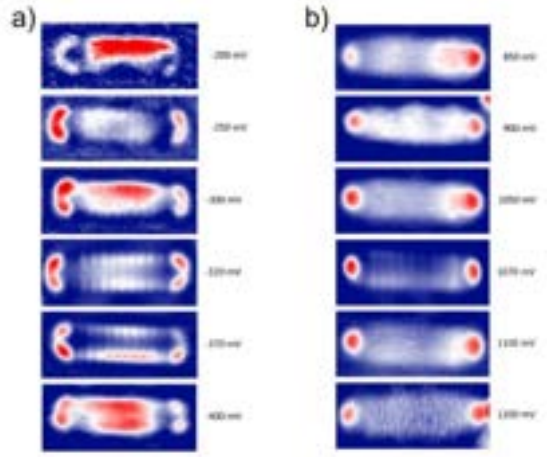
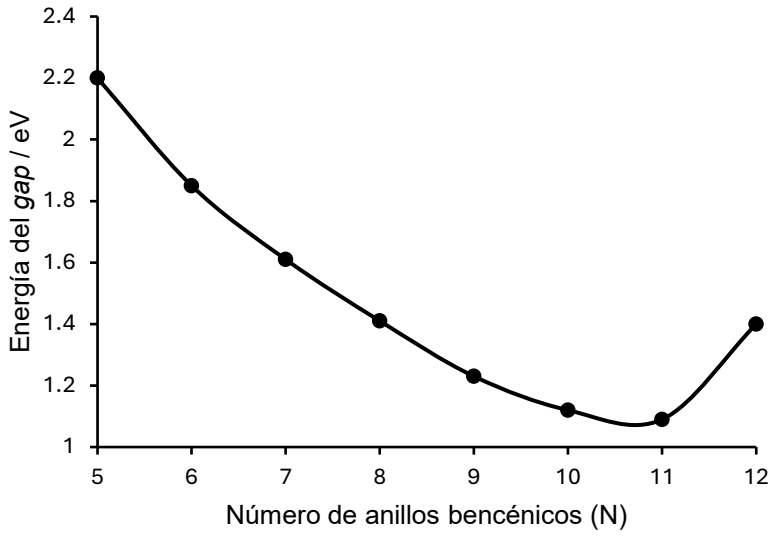



**Figura 44**. a) Mapas d*I*/d*V* de la resonancia R0 del dodecaceno medidos variando ligeramente el voltaje. La evolución de las características de resonancia muestra un máximo de contraste en V = –320 mV con los nodos y forma esperada para el orbital HOMO. b) Mapas d*I*/d*V* de la resonancia R1 del dodecaceno medidos variando ligeramente el voltaje. La evolución de las características de resonancia muestra un máximo de contraste en V = 1070 mV con los nodos y forma esperada para el orbital LUMO

Por último, para estudiar la evolución del *gap* electrónico al aumentar longitud de los acenos, se representó el *gap* en función del número de anillos fusionados. Como se puede ver en la Figura 45, en principio el *gap* energético decrece a medida que aumenta el número de anillos. Sin embargo, después de una estabilización alrededor de 1.0 eV entre los acenos N = 10 (decaceno) y N = 11 (undecaceno), el *gap* vuelve a aumentar a 1.4 eV para N = 12 (dodecaceno). Este aumento en el *gap* del dodecaceno se atribuye al mayor carácter polirradicalario de los acenos superiores.




USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Figura 45.** Evolución del *gap* energético de acenos en función del número de anillos bencénicos (N)

En 2024, dos equipos de investigación lograron de manera independiente la síntesis del tridecaceno, aceno compuesto por trece anillos bencénicos fusionados (N = 13) sobre Au(111). Uno de estos equipos, dirigido por el Prof. Echavarren y el Prof. Godlewski,[43] emplearon un hidroaceno como precursor, usando una metodología descrita con anterioridad para la preparación de otros precursores de acenos.[39,41,42] Este trabajo resulta particularmente significativo por la detección de excitaciones de espín en el tridecaceno, confirmando así su carácter radicalario con un estado fundamental de singlete abierto. Por otro lado, el equipo liderado por el Prof. Gottfried y el Prof. Bettinger,[164] también logró la obtención del tridecaceno sobre superficie, en este caso mediante la extrusión con pulsos de voltaje de los puentes eteno de un precursor estable. Curiosamente, los dos equipos llegaron a valores diferentes del *gap* para el tridecaneno, similar al del dodecaceno en el primer caso (1.4 eV) y similar al del undecaceno (1.09 eV) en el segundo. Esta aparente incongruencia requerirá de nuevos estudios experimentales sobre acenos nanométricos, así como estudios computacionales. Por otro lado, cabe indicar que estos avances no solo representan un progreso significativo en la síntesis de acenos de mayor tamaño, sino que también nos permite confirmar que el carácter radicalario se ve incrementado a medida que aumenta la longitud de los acenos.[165,166]

En resumen, en este capítulo se desarrolló una ruta iterativa basada en reacciones de cicloadición [4+2] entre arinos e isobenzofuranos que nos permitió preparar el pentaepoxidodecaceno **159**, el cual se empleó en la generación de dodecaceno sobre superficie de Au(111).[154] Este logro representa un avance significativo en la comprensión de la estructura y propiedades electrónicas de los poliarenos.

[164] Ruan, Z.; Schramm, J.; Bauer, J. B.; Naumann, T.; Bettinger, H. F.; Tonner-Zech, R.; Gottfried, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 3700-3709.
[165] Trinquier, G.; David, G.; Malrieu, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 6926-6933.
[166] Dai, Y.; Sancho-García, J.-C.; Negri, F. *Chemistry* **2023**, *5*, 616-632.

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 5.2. Azulenos extendidos

## 5.2.1. Objetivos específicos

El objetivo principal del trabajo descrito en este apartado de la tesis es el desarrollo de un método de síntesis de azulenos extendidos, mediante cicloadiciones [4+2] entre diferentes arinos y el azuleno. Concretamente, se abordó la síntesis de los azulenos **50**, **181** y **182**, que se pueden considerar isómeros estructurales del antraceno, el tetraceno y el pentaceno, respectivamente (Figura 46). Además, se realizó un estudio preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los nuevos azulenos extendidos, con el fin de determinar su potencial como semiconductores orgánicos.

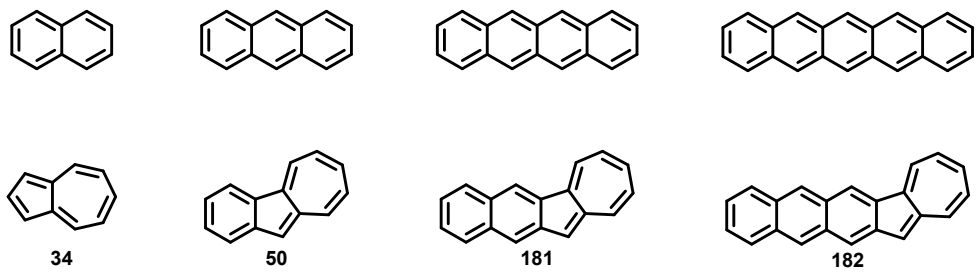
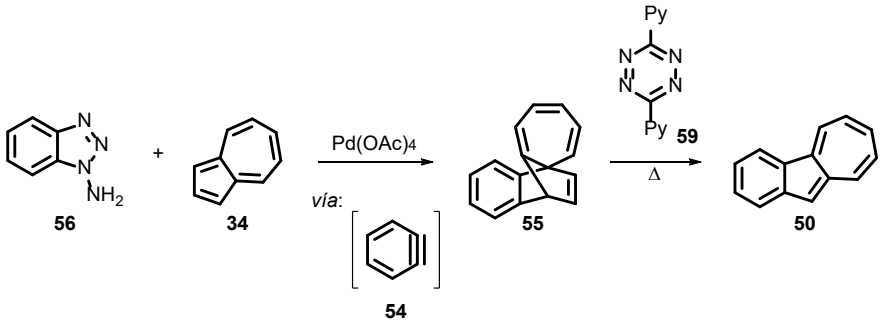



**Figura 46.** Acenos y sus correspondientes isómeros basados en azulenos extendidos

## 5.2.2. Síntesis de azulenos extendidos

Como ya se ha comentado en el apartado 1.1.2 de la introducción, uno de los ejemplos de síntesis de HPAs con unidades de azulenos fue el llevado a cabo por Cresp y Wege,[70] quienes describieron la síntesis del benzo[*a*]azuleno (**50**) por reacción entre el bencino (**54**) y el azuleno (**34**), seguido de la extrusión de acetileno del intermedio **55**.

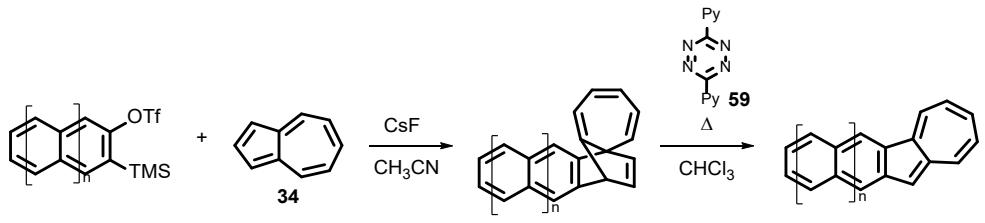



**Esquema 33.** Ruta sintética desarrollada por Cresp y Wege para la síntesis del benzo[*a*]azuleno (**50**)

Sin embargo, el compuesto **50** se aisló con un rendimiento global relativamente bajo, del 31 %, posiblemente debido a la reducida eficiencia del método de generación de bencino empleado, basado en la oxidación del 1-aminobenzotriazol (**56**) con tetraacetato de plomo. Como se ha comentado anteriormente, un método más eficaz y controlable para generar arinos es el descrito por Kobayashi y colaboradores en 1983, basado en la descomposición inducida por fluoruro de los triflatos de *orto*-trimetilsililarilo.[167] Teniendo en cuenta la experiencia de nuestro grupo en el empleo de este tipo de precursores de arino, nos propusimos emplear esta metodología en la síntesis de azulenos extendidos mediante reacciones de cicloadición [4+2] entre el azuleno y arinos (Esquema 34).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

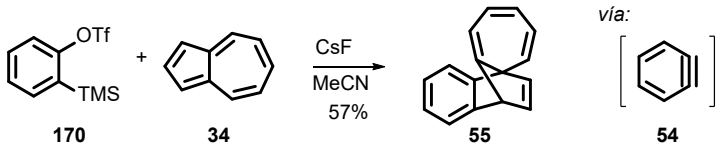
[167] Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211-1214.




**Esquema 34.** Ruta sintética seguida en esta tesis para la preparación de azulenos extendidos

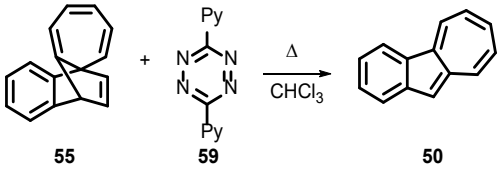
## 5.2.2.1. Benzo[*a*]azuleno (50)

Para comprobar la viabilidad de esta aproximación, primeramente, en colaboración con la Dra. Silvia Castro, se hizo un estudio de optimización de la reacción del azuleno (**34**) con el triflato **170** en presencia de CsF. Este estudio involucró el uso distintos disolventes, temperaturas y la adición de éter corona. Se encontró como condiciones óptimas de reacción el uso de 1.2 equivalentes del azuleno (**34**), reacción a temperatura ambiente, empleando $CH_3CN$ como disolvente. Bajo estas condiciones de reacción, se logró aislar el intermedio **55** con un 57 % de rendimiento (Esquema 35). Este resultado demostró que la generación del bencino mediante el método de Kobayashi es más eficiente en la síntesis del intermedio **55** que el método basado en la oxidación del 1-aminobenzatriazol (**56**), el cual daba lugar a un rendimiento del 33 %.[70]




**Esquema 35.** Síntesis de intermedio **55** mediante cicloadición del bencino con azuleno

A continuación, se procedió a confirmar la extrusión del acetileno del intermedio **55** siguiendo las condiciones descritas por Cresp y Wege.[70] El intermedio **55** se trató con 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetrazina (**59**) en condiciones de reflujo de cloroformo, generando el benzo[*a*]azuleno (**50**) como un sólido azul con un 90 % de rendimiento (Esquema 36).



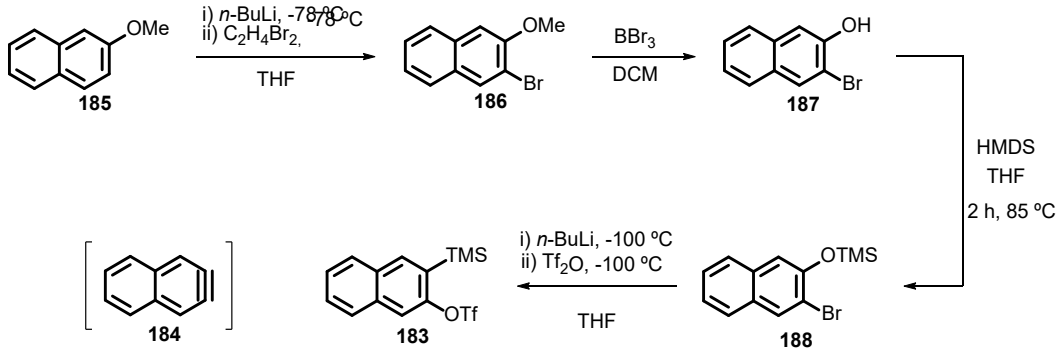

**Esquema 36.** Síntesis benzo[*a*]azuleno **50**

Dados los buenos resultados obtenidos al emplear bencino generado mediante la descomposición inducida por ion fluoruro, nos propusimos llevar a cabo la cicloadición [4+2] del azuleno con distintos arinos.

## 5.2.2.2. Nafto[*a*]azuleno (181)

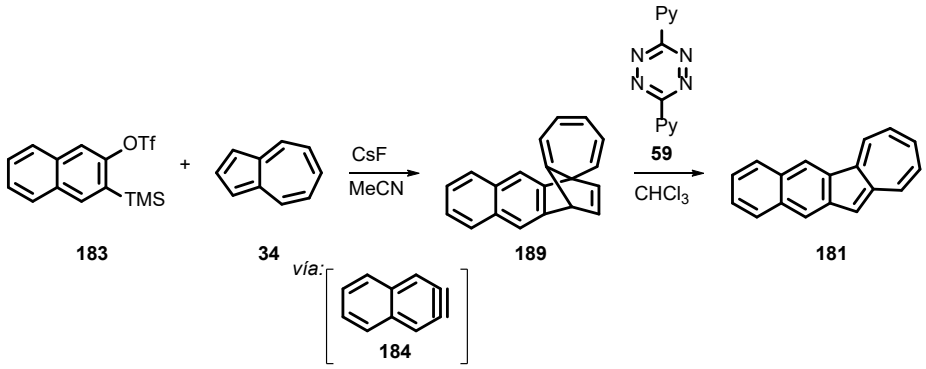
Teniendo en cuenta que el benzo[*a*]azuleno (**50**) es un isómero del antraceno, nos planteamos a continuación como objetivo preparar el nafto[*a*]azuleno (**181**), isómero del tetraceno (Figura 46). Para sintetizar el nafto[*a*]azuleno (**181**), en primer lugar fue necesario obtener el triflato de *o*-(trimetilsilil)naftilo **183**, precursor del naftino **184**. Para ello se siguió la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación para la síntesis de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo, a partir del correspondiente *o*-bromofenol (Esquema 37).[155] Partimos del 2-metoxinaftaleno (**185**)

comercial, que se trató secuencialmente con *n*-BuLi seguido de 1,2-dibromoetano, obteniéndose el 2-bromo-3-metoxinaftaleno (**186**).[168] Este compuesto se transformó en el 2-bromonaftol (**187**) mediante tratamiento con tribromuro de boro. A continuación, el 2-bromonaftol (**187**) se transformó en el triflato **183** por tratamiento secuencial con HMDS, *n*-BuLi y anhidrido tríflico, obteniéndose con un 86% de rendimiento.




**Esquema 37.** Síntesis de triflato **183**

Una vez aislado el triflato **183** se procedió a la síntesis de nafto[*a*]azuleno (**181**) siguiendo la misma metodología empleada para preparar benzo[*a*]azuleno (**50**). De este modo, el azuleno (**34**) reaccionó con el naftino **184**, generado a partir del triflato **183** por reacción con CsF, obteniéndose el intermedio **189** con un 46 % de rendimiento. Finalmente, el tratamiento de este compuesto con la tetrazina **59** en condiciones de reflujo de $CHCl_3$, dio lugar al nafto[*a*]azuleno (**181**) con un rendimiento del 92 % (Esquema 38).



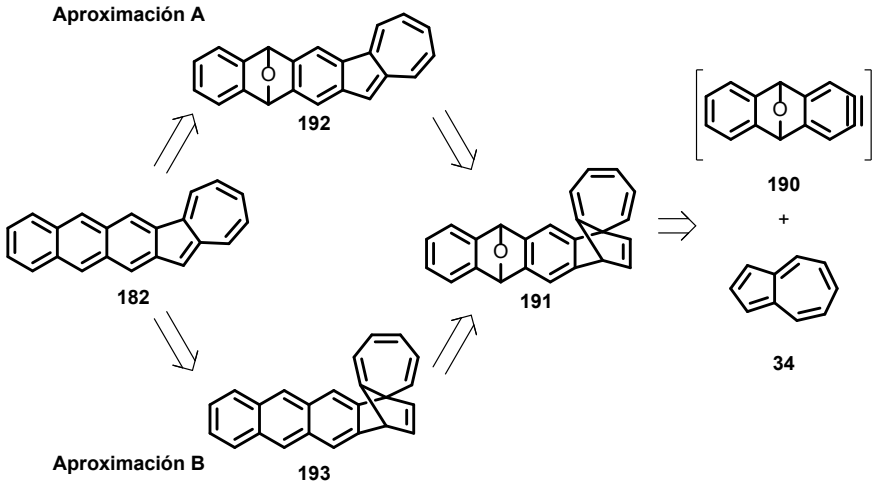

**Esquema 38.** Síntesis nafto[*a*]azuleno **181**

## 5.2.2.3. Antra[*a*]azuleno (182)

A continuación, empleamos esta metodología para la síntesis de un isómero del pentaceno, el antra[*a*]azuleno (**182**). Para la preparación de este compuesto se plantearon dos posibles aproximaciones, ambas iniciadas por la reacción entre el azuleno (**34**) y el arino **190** para formar el compuesto **191** (Esquema 39). En la ruta A, el último paso de reacción consiste en la desoxigenación del intermedio **192**, mientras que en la ruta B el último paso consiste en la extrusión de acetileno a partir de **193**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

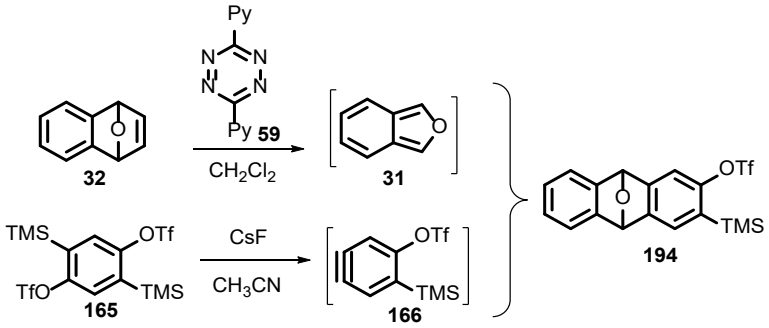
[168] Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5892-5894.




**Esquema 39.** Análisis retrosintético para la preparación del antra[*a*]azuleno (**182**)

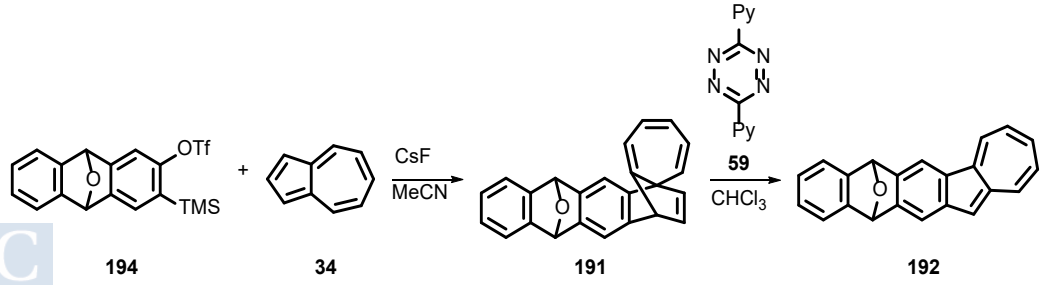
### 5.2.2.3.1. Síntesis del antra[*a*]azuleno (182) mediante la aproximación A

De acuerdo con la ruta planteada en el Esquema 39, primeramente, se sintetizó el triflato **194**, precursor del arino **190**, el cual se preparó mediante una reacción de Diels-Alder entre el arino **166** y el isobenzofurano (**31**, Esquema 40). Como ya se comentó anteriormente, ambos compuestos, **31** y **166**, se generaron *in situ* por tratamiento del epoxinaftaleno **32** con la tetrazina **59** y del bistriflato **165** con CsF, respectivamente (Esquema 40). El compuesto **194** se obtuvo con un rendimiento del 77 %.




**Esquema 40.** Síntesis del triflato **194**

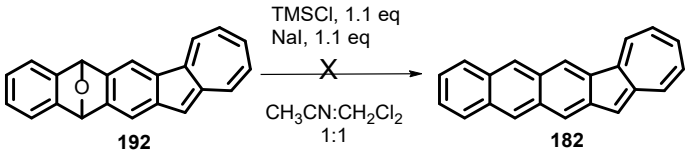
A continuación, se hizo reaccionar el azuleno (**34**) con el triflato **194**, en presencia de un exceso de CsF, obteniéndose el intermedio **191**, como una mezcla de isómeros no separable con un 49% de rendimiento (Esquema 41). La mezcla de isómeros **191** se trató con la tetrazina **59** en condiciones de reflujo de $CHCl_3$, obteniéndose el epoxiantra[*a*]azuleno **192** con un 88% de rendimiento.




USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

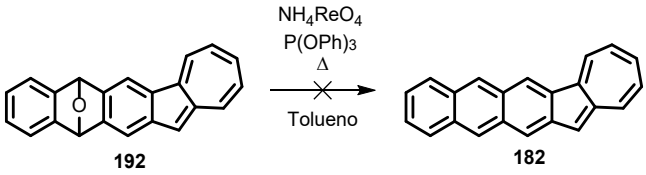
**Esquema 41.** Síntesis del epoxiantra[*a*]azuleno (**192**)

Por último, se probaron distintas metodologías de aromatización desoxigenativa del compuesto **192**. En primer lugar, siguiendo tanto procedimientos descritos,[169] como protocolos empleados previamente en nuestro grupo de investigación, se estudió la desoxigenación de **192** mediante yoduro de trimetilsililo (TMSI), generado *in situ* a partir de cloruro de trimetilsililo (TMSCl) y yoduro sódico (NaI). Sin embargo, tras 24 h de reacción se recuperó la sustancia de partida **192** cuantitativamente (Esquema 42).




**Esquema 42.** Intento de aromatización desoxigenativa del epoxiantra[*a*]azuleno (**192**)

A continuación, se exploró la desoxigenación usando la metodología desarrollada por Takai y colaboradores,[170] mediante catálisis de renio. Para ello se emplearon distintas condiciones experimentales, variando la temperatura y los equivalentes, tanto de $NH_4ReO_4$ como de $P(OPh)_3$. Sin embargo, ninguno de los experimentos llevados a cabo dio lugar a la formación del antra[*a*]azuleno (**182**), generándose mezclas complejas en las que no se detectó el producto deseado (Esquema 43).



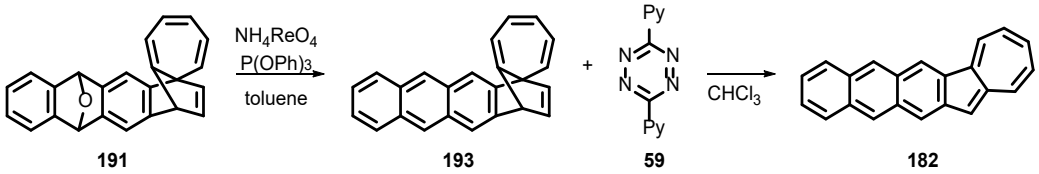

**Esquema 43.** Intento de aromatización del compuesto **192** promovida por Re

Teniendo en cuenta las dificultades encontradas en los ensayos de desoxigenación sobre el compuesto **192**, decidimos estudiar la aproximación B presentada en el Esquema 39.

### 5.2.2.3.2. Síntesis del antra[*a*]azuleno (182) mediante la aproximación B

La aproximación B para la obtención de **182** parte también del precursor **191**, pero se basa en una última reacción de extrusión de acetileno a partir de **193** (Esquema 39).

Concretamente, se trató el compuesto **191** con 12 mol % de $NH_4ReO_4$ y 1.2 equivalentes de $P(OPh)_3$ en tolueno a temperatura de reflujo. Tras 16 h, se confirmó por SFC/MS la total conversión del compuesto **191** en el producto deseado, el antraceno **193**. Después de lavados del crudo de reacción con metanol y peróxido de hidrógeno, se asiló por columna cromatográfica el compuesto **193** con un 35 % de rendimiento. Posteriormente, el compuesto **193** se hizo reaccionar con la tetrazina **59** en cloroformo en condiciones de reflujo durante 8 h, obteniéndose un precipitado marrón que se aisló por filtración (Esquema 44).




**Esquema 44.** Síntesis del antra[*a*]azuleno (**182**)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[169] Kumarasinghe, K. G. U. R.; Fronczek, F. R.; Valle, H. U.; Sygula, A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3054-3057.
[170] Murai, M.; Ogita, T.; Takai, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2332-2335.

Mediante espectroscopía de $^1$H RMN se pudo confirmar la formación del compuesto **182**. Como señal más característica se observó un singlete a 6.97 ppm correspondiente al hidrógeno del anillo de cinco miembros del azuleno. Además, se observaron cuatro singletes, a desplazamientos de 8.75, 8.66, 8.55 y 8.12 ppm, que se corresponden con el núcleo del antraceno (Figura 47). Cabe destacar que, debido a la insolubilidad de este compuesto, fue necesario para su caracterización por $^1$H RMN el empleo de $C_2D_2Cl_4$ como disolvente a 80 ºC.

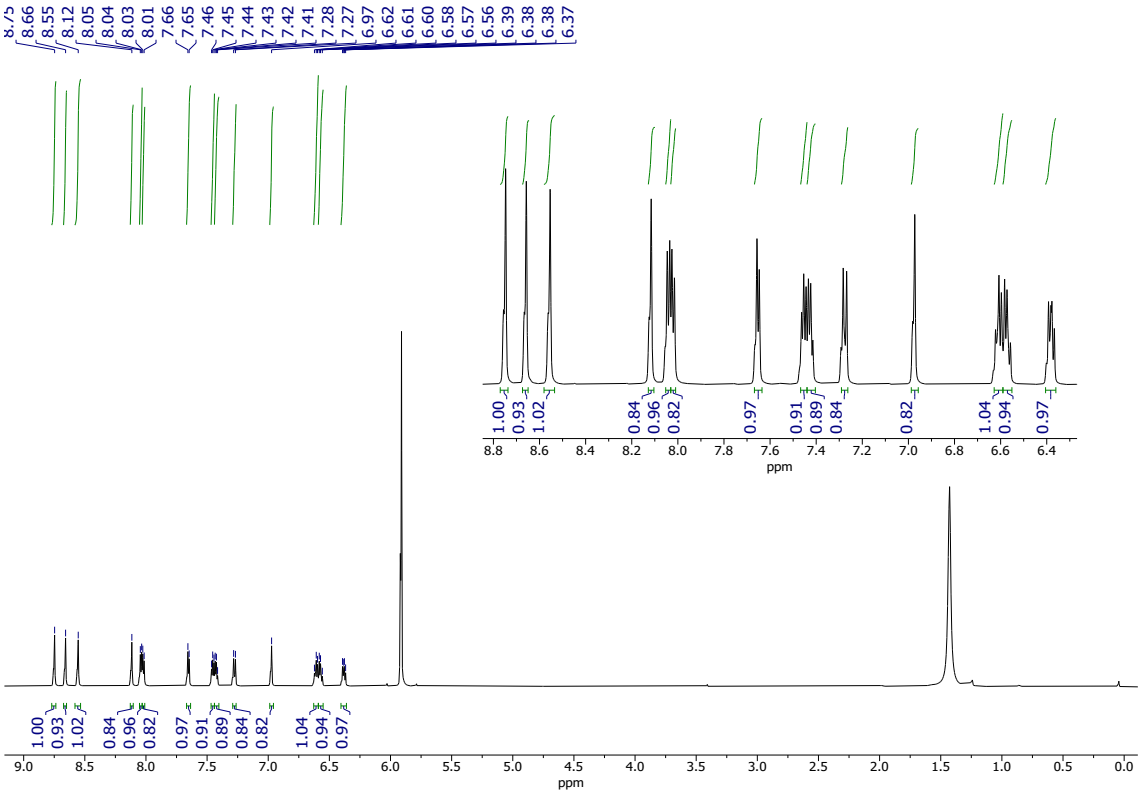



**Figura 47.** Espectro de $^1$H RMN del antra[*a*]azuleno (**182**) en $C_2D_2Cl_4$ a 80 ºC

Por otro lado, el análisis mediante MS (APCI) mostró un pico con m/z = 278, correspondiente al ión molecular del antra[*a*]azuleno (**182**) (ver ANEXO II

# Espectrometría de masas).

## 5.2.3. Síntesis de azulenos extendidos funcionalizados

En la sección previa se han expuesto los resultados de la síntesis de azulenos extendidos isoméricos del antraceno, el tetraceno y el pentaceno. En esta sección, se presentan los resultados relacionados con la síntesis de azulenos extendidos funcionalizados mostrados en la Figura 48, con el objetivo de evaluar la influencia de determinados grupos funcionales en las propiedades optoelectrónicas de dichos compuestos.

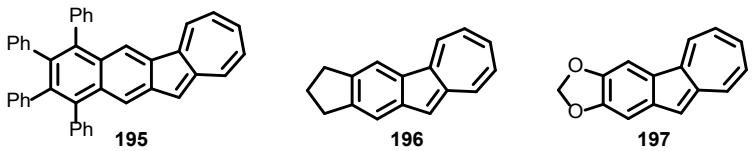
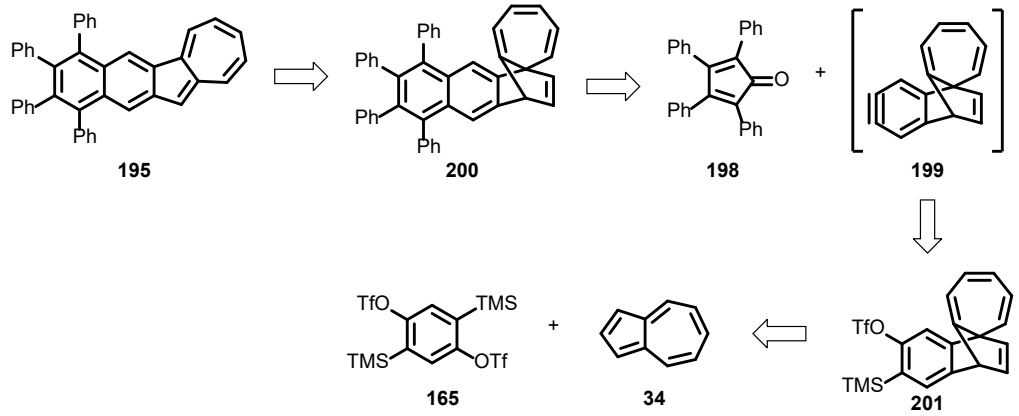



**Figura 48.** Azulenos extendidos funcionalizados preparados en el marco de esta tesis

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

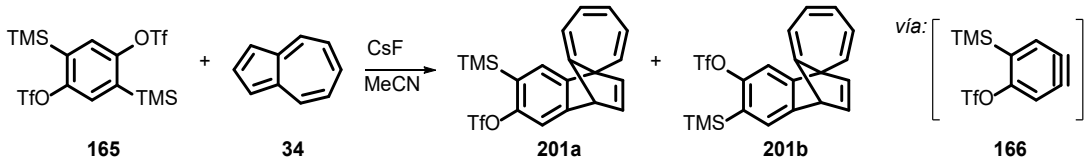
## 5.2.3.1. Síntesis del tetrafenilnafto[*a*]azuleno (195)

Para la síntesis del tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) se planteó la retrosíntesis expuesta en el Esquema 45. Este proceso implica la cicloadición [4+2] entre la ciclopentadienona tetrasubstituida **198** y el arino **199**, seguida de la extrusión de CO para formar el compuesto **200**. Por último, la extrusión de acetileno del derivado **200** conduciría a la formación de **195**.



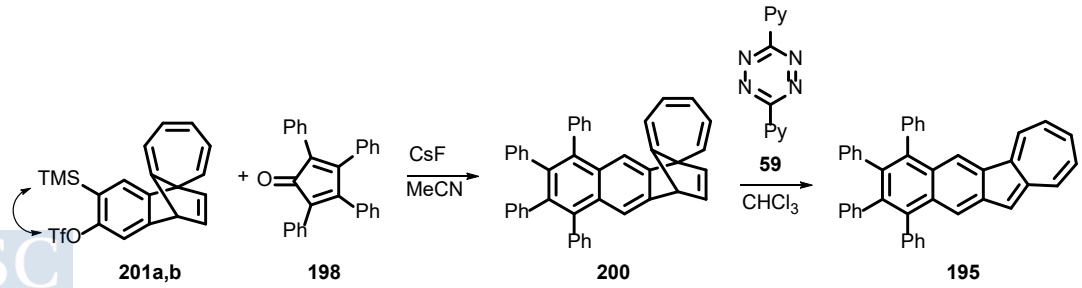

**Esquema 45.** Análisis retrosintético para la preparación del tetrafenilnafto[*a*]azuleno **195**

En primer lugar, se sintetizó el triflato **201**, precursor del arino **199**, empleando la misma metodología introducida anteriormente. Concretamente, se trató el bistriflato **165** con un equivalente de CsF, para generar de forma controlada el arino en solo una de las dos posiciones posibles (i.e. **166**), en presencia del azuleno (**34**), aislándose el producto **201** como una mezcla no separable de regioisómeros con un rendimiento del 48 % (Esquema 46).




**Esquema 46.** Síntesis de los triflatos **201a** y **201b**

A continuación, se hizo reaccionar la mezcla de compuestos **201** con un exceso de CsF en presencia de tetrafenilciclopentadienona (**198**) a temperatura ambiente. Tras 3 h de reacción se confirmó por SFC-MS la total transformación de los triflatos **201** en el compuesto **200**, que fue purificado por columna cromatográfica para aislarse con un rendimiento de 97 %. Finalmente, se procedió a la extrusión del acetileno tratando el compuesto **200** con la tetrazina **59** en cloroformo y condiciones de reflujo, obteniéndose el tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) con un rendimiento del 91 % (Esquema 47).

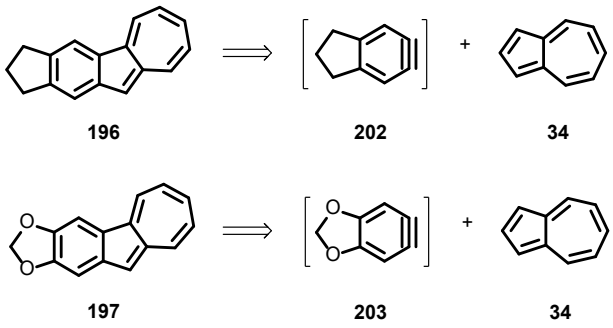



**Esquema 47.** Síntesis de 1,2,3,4-tetrafenilnafto[2,3-*a*]azuleno (**195**)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

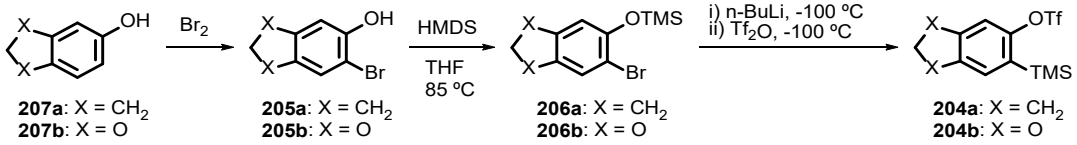
## 5.2.3.2. Síntesis de benzo[*a*]azulenos funcionalizados

La síntesis de los benzo[*a*]azulenos funcionalizados **196** y **197** se realizó mediante cicloadiciones [4+2] entre el azuleno (**34**) y los arinos **202** y **203**, derivados del 2,3-dihidro-1H-indeno y del benzo[*d*][1,3]dioxol, respectivamente (Esquema 48).




**Esquema 48.** Esquema retrosintético para la obtención de benzo[*a*]azulenos funcionalizados

En primer lugar, se sintetizaron los triflatos **204a** y **204b**, precursores de los correspondientes arinos (Esquema 49). Para ello se siguió la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación para la síntesis de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo, a partir de loscorrespondientes *o*-bromofenoles. En primer lugar, se llevó a cabo la bromación *orto*-selectiva de los fenoles comerciales, para obtener **205a-b**.[171,172] A continuación, se procedió al calentamiento de los *o*-bromofenoles en presencia de HMDS para obtener los correspondientes sililéteres **206a-b**. Por último, el tratamiento secuencial con *n*-BuLi y $Tf_2O$ dio lugar a los triflatos **204a** y **204b** con un 88 % y un 57% de rendimiento respectivamente.

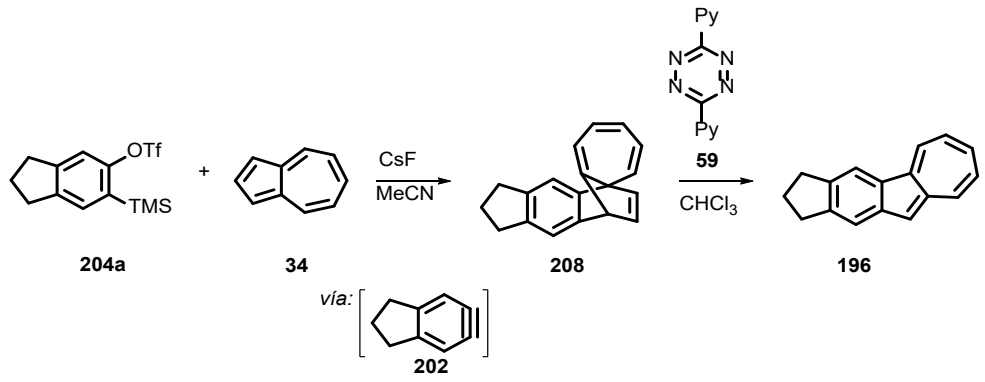



**Esquema 49.** Metodología sintética para la preparación de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **204a,b**, precursores de los arino **202** y **203**, respectivamente.

Tras llevar a cabo la síntesis del triflato **204a**, se procedió a la síntesis del azuleno extendido **196**, empleando la metodología descrita previamente. En primer lugar, se realizó la reacción de cicloadición [4+2] entre el arino **202**, generado *in situ*, y el azuleno (**34**), que dio como resultado el compuesto **208** con un 45 % de rendimiento. En segundo lugar, se trató el compuesto **208** con tetrazina **59** para obtener el azuleno extendido **196** con un 97 % de rendimiento (Esquema 50).

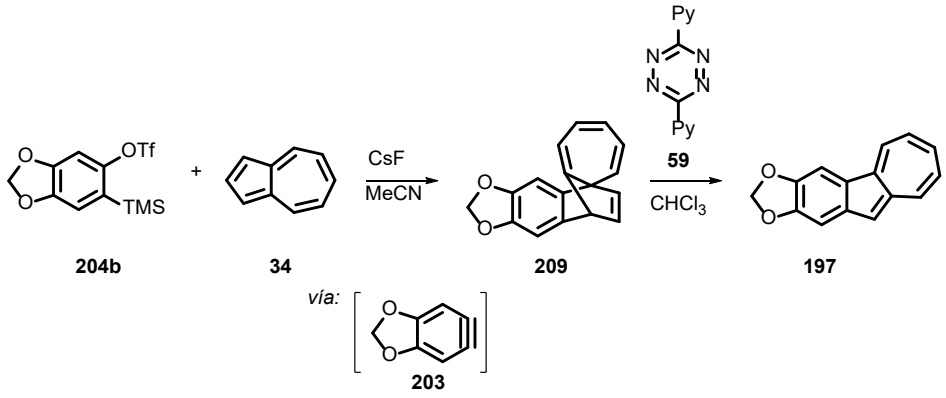
USC

[171] Ueta, Y.; Mikami, K.; Ito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7525-7529.
[172] Hermann, K.; Pratumyot, Y.; Polen, S.; Hardin, A. M.; Dalkilic, E.; Dastan, A.; Badjić, J. D. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3550-3555.




**Esquema 50.** Síntesis del 2,3-dihydro-1H-indeno[*a*]azuleno **196**

Para la síntesis del derivado de azuleno **197**, se hizo reaccionar el triflato **204b** con azuleno (**34**) en presencia de CsF. Como producto de la reacción de Diels-Alder se obtuvo el compuesto **209** con un 40 % de rendimiento. A continuación, se llevó a cabo la extrusión del acetileno por tratamiento de **209** con la tetrazina **59**, dando lugar al azuleno extendido **197** con un 88 % de rendimiento (Esquema 51).




**Esquema 51.** Síntesis del benzo[*a*]azuleno **197**

## 5.2.4. Estudio de las propiedades optoelectrónicas

A continuación, se analizaron las propiedades optoelectrónicas de los compuestos más destacados de los sintetizados. Los parámetros clave para valorar el empleo de los nuevos azulenos extendidos como posibles semiconductores orgánicos son la energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) y la diferencia energética entre ellos (*gap*). Además, es importante conocer la estabilidad cinética en condiciones ambientales ($O_2$ y luz), el empaquetamiento en estado sólido y la movilidad de carga. Para ello, el análisis de los espectros de absorción y los voltamogramas cíclicos de los azulenos extendidos proporciona una estimación de los valores energéticos de los orbitales HOMO y LUMO, así como de su *gap*. En esta sección, se detalla la caracterización de los azulenos extendidos sintetizados mediante espectroscopía de UV-vis y de fluorescencia, así como la voltamperometría cíclica (CV).

En primer lugar, se registraron los espectros de absorción UV-Vis de los azulenos extendidos sintetizados. Los compuestos **50**, **181** y **182** presentaron máximos de absorción a 306, 329 y 347 nm, respectivamente. Por otro lado, los compuestos presentaron bandas de menor absorción entre 320 y 500 nm, típicas de la unidad de azuleno (Figura 49a). Además, se observaron bandas de absorción de menor intensidad en la región visible (400 a 780 nm), las cuales se corresponden

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

con las transiciones π–π* del propio anillo de azuleno (Figura 49b).[51, 173]Como cabía esperar, en los espectros se observó un desplazamiento batocrómico de las bandas de absorción, al aumentar el número de anillos bencénicos linealmente fusionados. Los valores del *gap* HOMO-LUMO (*gap* óptico) se determinaron a partir del *onset* de la banda de absorción de menor energía ($\lambda_{onset}$).[76,77,173] En el caso del benzo[*a*]azuleno (**50**) se obtuvo un valor de *gap* óptico de 1.91 eV. El nafto[*a*]azuleno (**181**) presentó un *gap* óptico de 1.46 eV, valor muy similar al obtenido por Murai y colaboradores para el análogo angular (1.49 eV, compuesto **77** en el Esquema 11).[76] Por otro lado, el antra[a]azuleno (**182**) presentó un espectro de UV-vis muy similar al antra[*a*]azueno funcionalizado descrito por Chi y colaboradores (compuesto **81** en el Esquema 12).[77] Ambos compuestos presentaron bandas débiles con *onset* de absorción en torno a 900 nm, siendo el valor del *gap* óptico del antra[*a*]azuleno (**182**) de 1.33 eV(ver Tabla 1).

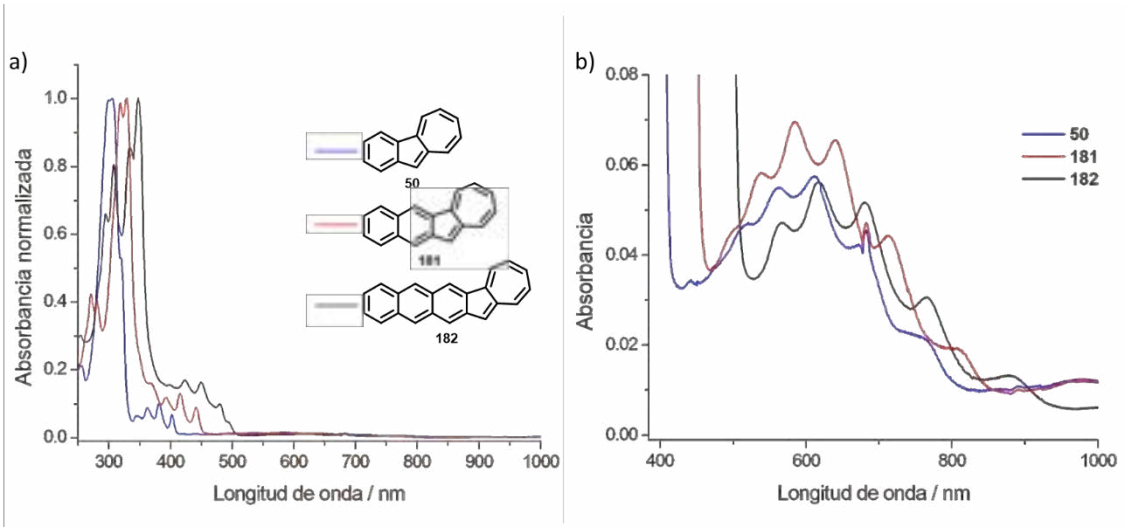



**Figura 49.** a) Espectros de absorción de los azulenos extendidos **50** (línea azul), **181** (línea roja) y **182** (línea negra) b) Ampliación de la región visible de los espectros de absorción medidos en $CH_2Cl_2$ con una concentración de $1x10^{-4}$ M

Al comparar el espectro de absorción del benzo[*a*]azuleno (**50**) con los benzo[*a*]azulenos funcionalizados **196** y **197** se observó un desplazamiento batocrómico en las bandas de los máximos de absorción de estos dos compuestos, concretamente de 1 nm en el compuesto **196** y de 18 nm en el compuesto **197** con respecto a la banda de máxima absorción del benzo[*a*]azuleno (**50**) (Figura 50a). Al analizar los espectros de absorción del nafto[*a*]azuleno (**181**) y el tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) (Figura 50b), en el espectro de este último se observó un desplazamiento batocrómico de 7 nm con respecto a la banda de máxima absorción del nafto[*a*]azuleno (**181**).

[51] Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205-209
[76] Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585-5588.
[77] Ong, A.; Tao, T.; Jiang, Q.; Han, Y.; Ou, Y.; Huang, K. W.; Chi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209286.
[173] Awaku, S.; Bradley, S. J.; Kenneth, p.; Steer, R. P.; Stevens, A. L., White, J. M.; Yeow, C. *Chem. Phys. Lett.* **2021**,*784*, 139114- 139119

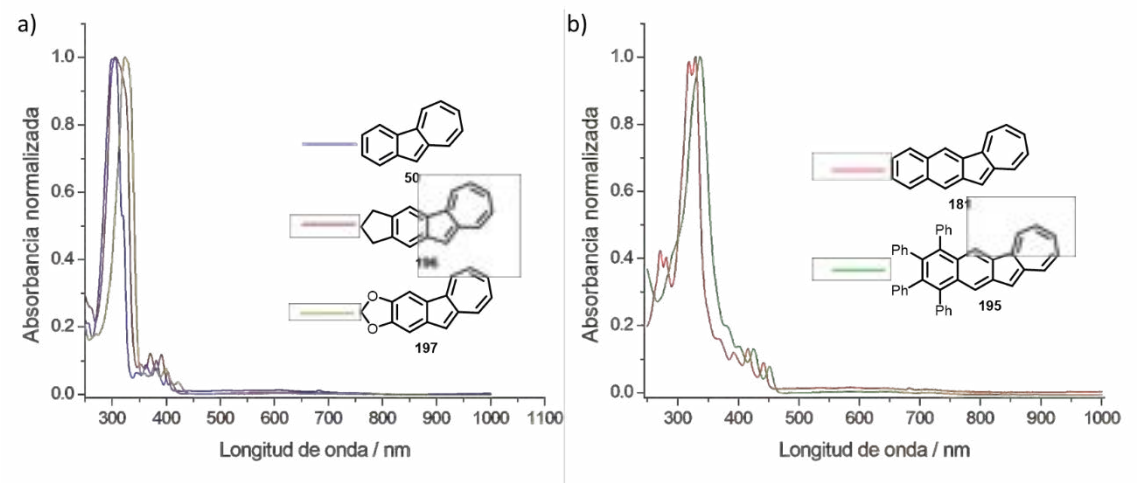



**Figura 50.** a) Espectros de absorción del benzo[*a*]azuleno (**50**) (línea azul) y sus derivados funcionalizados **196** (línea granate) y **197** (línea verde oliva) b) Espectros de absorción del nafto[*a*]azuleno (**181**) (línea roja) y del tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) (línea verde)

Por otro lado, se estudiaron los compuestos sintetizados mediante espectroscopia de fluorescencia (datos recogidos en la Tabla 1). Los espectros de emisión mostraron diferencias significativas en función del número de anillos fusionados (Figura 51). En el caso del benzo[*a*]azuleno (**50**)[173] y del nafto[*a*]azuleno (**181**) se observaron tres bandas bien definidas, con un máximo de emisión a 432 y 479 nm, respectivamente. Sin embargo, en el espectro de emisión del antra[*a*]azuleno (**182**) se observó una banda ancha con un máximo de emisión a 524 nm. Como cabía esperar, se observó un desplazamiento batocrómico al aumentar el número de anillos bencénicos fusionados.

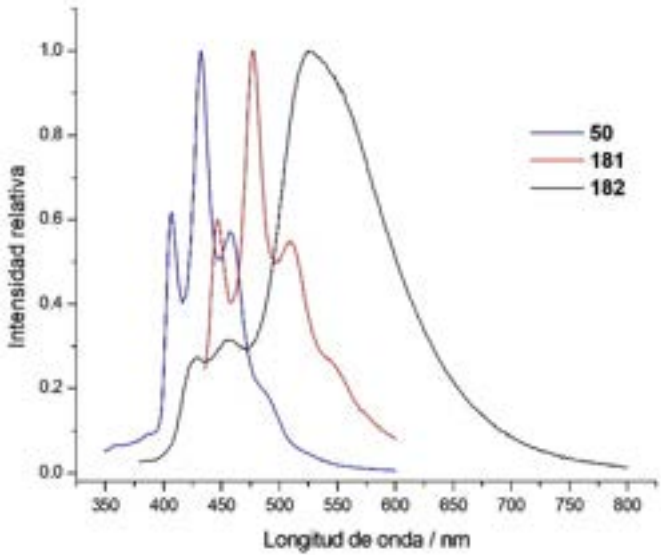



**Figura 51.** Espectros de emisión de los azulenos extendidos **50** (línea azul) **181** (línea roja) y **182** (línea negra)

Al comparar el espectro de emisión del benzo[*a*]azuleno (**50**) con los benzo[*a*]azulenos funcionalizados **196** y **197** se apreció también un desplazamiento batocrómico del máximo de emisión de 14 nm para el compuesto **196** y de 31 nm para el compuesto **197** con respecto al del benzo[*a*]azuleno (**50**) (Figura 52a). En cuanto a la comparativa de los espectros de emisión del nafto[*a*]azuleno (**181**) y el tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) (Figura 52b), en el espectro de este último se observó una banda ancha con un desplazamiento batocrómico de 32 nm con respecto al máximo de **181**.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

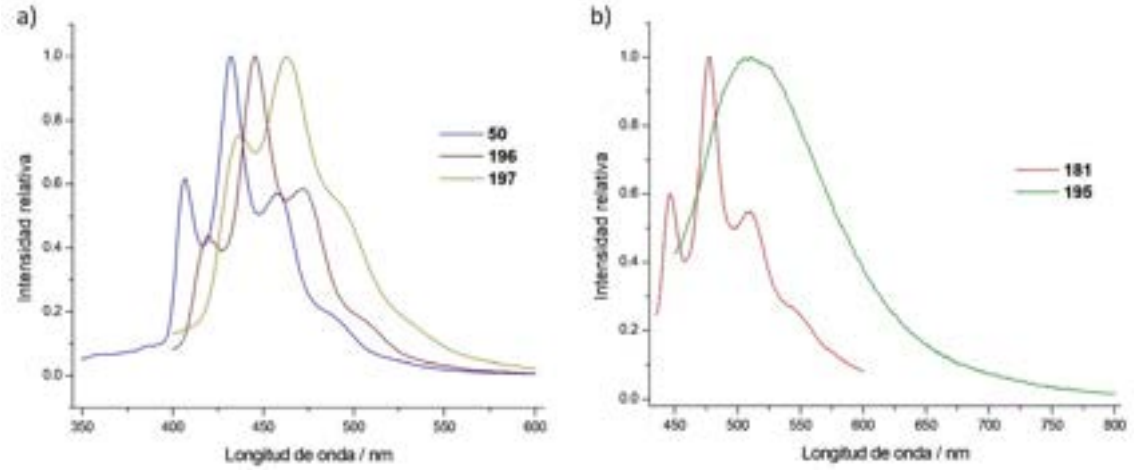
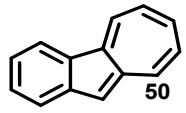
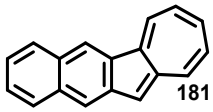
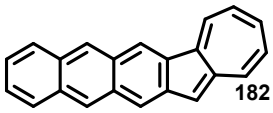
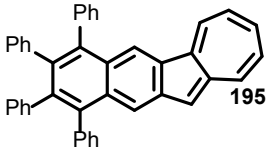
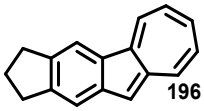
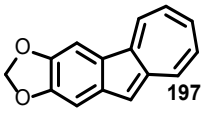



**Figura 52.** a) Espectros de emisión del benzo[*a*]azuleno (**50**) (línea azul) y sus derivados funcionalizados **196** (línea granate) y **197** (línea verde oliva). b) Espectros de emisión del nafto[*a*]azuleno (**181**) (linea roja) y del tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) (línea verde)

**Tabla 1.** Datos espectroscópicos de los azulenos extendidos. [a] Máximo de absorción. [b] $\lambda_{onset}$ de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir del $\lambda_{onset}$

| Producto | λ max[a] (nm) | $\lambda_{onset}$[b] (nm) | λ em[c] (nm) | Gap opt[d] (eV) |
|---|---|---|---|---|
|  **50** | 306 | 803 | 432 | 1.55 |
|  **181** | 329 | 850 | 479 | 1.46 |
|  **182** | 347 | 935 | 524 | 1.33 |
|  **195** | 336 | 860 | 511 | 1.44 |
|  **196** | 307 | 819 | 446 | 1.51 |
|  **197** | 324 | 830 | 463 | 1.49 |

Por otro lado, se estudiaron las propiedades electroquímicas de los azulenos extendidos mediante voltamperometría cíclica (CV por sus siglas en inglés *Cyclic Voltametry*). Los experimentos se llevaron a cabo en $CH_3CN$, empleando $Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, Ag/AgCl como electrodo de referencia e hilo de Pt como electrodo contador. En general, todos los azulenos mostraron voltamperogramas similares, en los que se observó un proceso de reducción reversible y uno de oxidación no reversible. Al comparar los datos de los azulenos extendidos, se observó la influencia del aumento de número de anillos bencénicos *cata*-fusionados de manera lineal sobre las propiedades electrónicas, concretamente en los valores de

energía de los orbitales HOMO y LUMO y en consecuencia en los valores del *gap* electrónico. Este estudio no se pudo llevar a cabo con el antra[*a*]azuleno **182** debido a su baja solubilidad.

De los voltamperogramas cíclicos se puede concluir que el benzo[*a*]azuleno (**50**) experimentó un proceso de oxidación a 0.31 V (Figura 53), mientras que para el nafto[*a*]azuleno (**181**) el valor de dicho proceso fue de 0.18 V. Para ambos compuestos se observaron procesos reversibles de reducción a – 1.90 V para el benzo[*a*]azuleno (**50**) y a – 1.84 V para el nafto[*a*]azuleno (**181**) (ver Tabla 2).

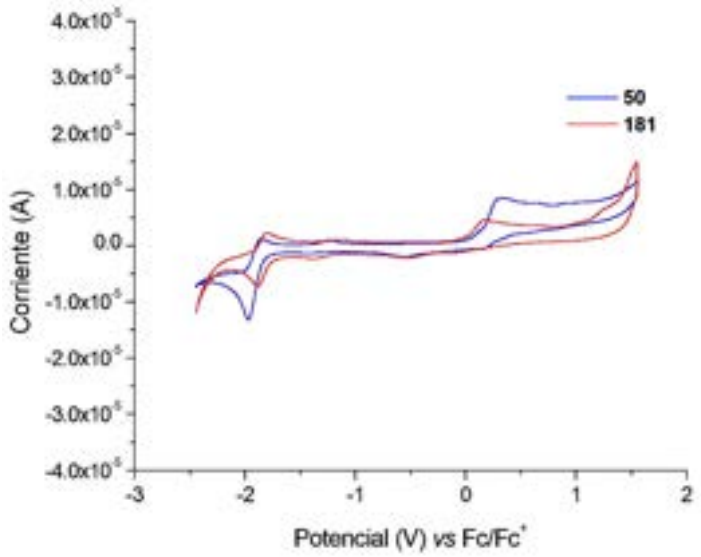



**Figura 53.** Voltamperogramas cíclicos del benzo[*a*]azuleno (**50**) (línea azul) y del nafto[*a*]azuleno (**181**) (línea roja) en MeCN, usando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito y AgCl/Ag como electrodo de referencia

Se compararon las propiedades electroquímicas de los azulenos extendidos con sus homólogos funcionalizados. Los benzo[*a*]azulenos funcionalizados (**196** y **197**) mostraron procesos de reducción a potenciales más bajos que el benzo[*a*]azuleno (**50**). El derivado 196 tuvo un potencial de reducción de -1.98 V y el compuesto 197 de -1.96 V. En cuanto a la oxidación, el compuesto **196** presentó un potencial de 0.28 V, similar al del benzo[*a*]azuleno (0.31 V), mientras que el compuesto **197** mostró varios procesos de oxidación debido a los grupos de oxígeno presentes (Figura 54a). El tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) mostró dos procesos de reducción (-1.96 V y -1.48 V) y un proceso de oxidación a 0.26 V, mayor que el del nafto[*a*]azuleno (**181**) (0.18 V) (Figura 54b). Estos resultados confirman que los grupos funcionales influyen en las propiedades electrónicas de los azulenos extendidos, estabilizando el orbital HOMO. Las energías de los niveles HOMO y LUMO se calcularon a partir del *onset* de los primeros potenciales de oxidación y reducción, asumiendo que el nivel de energía del ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc+) a vacío es -4.8 eV.[174] Este valor energético se obtiene a partir del valor calculado -4.6 eV para el potencial de electrodo estándar ($E^0$) usando un electrodo normal de hidrógeno (NHE) en el nivel de vacío cero[175] y un valor de 0.2 V para el potencial de ferroceno frente al NHE (ver Tabla 2).[176]

[174] García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; de Andrés, P.; de Andrés, A.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 643-652.
[175] Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461-466
[176] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*. New York, Wiley, **1980**.

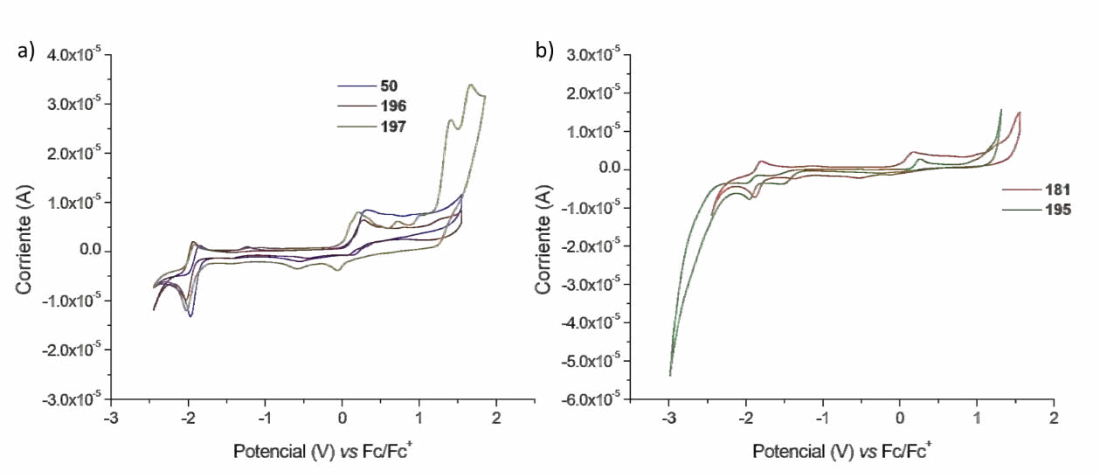
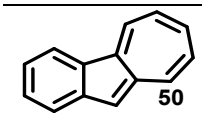
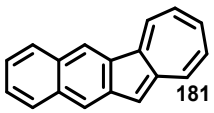
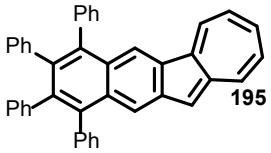
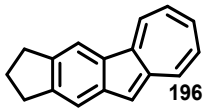
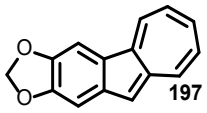



**Figura 54.** a) Voltamperogramas cíclicos del benzo[*a*]azuleno (**50**) (línea azul) y sus derivados funcionalizados **196** (línea granate) y **197** (línea verde oliva). b) Voltamperogramas cíclicos del nafto[*a*]azuleno (**181**) (linea roja) y del tetrafenilnafto[*a*]azuleno (**195**) (línea verde)

**Tabla 2.** Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los azulenos extendidos

| Producto | $E_{Ox\ 1}$ (V) | $E_{Red\ 1}$ (V) | $E_{HOMO}$ (V) | $E_{LUMO}$ (V) | $Gap_{elec}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|
|  **50** | 0.31 | -1.90 | -4.98 | -3.07 | 1.91 |
|  **181** | 0.18 | -1.84 | -4.78 | -3.05 | 1.72 |
|  **195** | 0.26 | -1.96 | -4.63 | -2.99 | 1.63 |
|  **196** | 0.28 | -1.98 | -4.87 | -2.91 | 1.96 |
|  **197** | 0.19 | -1.96 | -4.79 | -2.94 | 1.85 |

a) Medidas realizadas en MeCN empleando electrolito $Bu_4NPF_6$ (0.1 M), electrodo $Ag/Ag^+$ y ferroceno ($Fc/Fc^+$) como referencia interna

En resumen, los resultados obtenidos de los estudios de las propiedades optoelectrónicas presentados en las tablas anteriores confirman: que el HOMO-LUMO *gap* disminuye a medida que aumenta el número de anillos bencénicos fusionados de forma lineal en la estructura de los azulenos extendidos y, que su valor es inferior al de los acenos análogos correspondientes. Por ejemplo, se ha observado que el benzo[*a*]azuleno (**50**) tiene un *gap* electroquímico de 1.91 eV muy inferior al descrito para el antraceno (3.37 eV), o que para el nafto[*a*]azuleno (**181**) se ha obtenido un *gap* de 1.72 eV, mientras que el del tetraceno es de 2.39 eV.[177]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[177] Fedorov, I. A. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *199*, 173-178.

## 5.3.Derivados del hidrocarburo de Chichibabin

Los resultados presentados en la sección 5.3.5 han sido publicados en el siguiente artículo:

*Magnetic Fingerprints in an All-Organic Radical Molecular Break Junction*

Thomas Y. Baum,[a] Saleta Fernández,[b] Diego Peña,[b] Herre S. J. van der Zant[a]

*Nano Lett.* **2022**, *22*, 8086–8092. DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c02326

[a] Kavli Institute of Nanoscience, Delft University of Technology, 2628 CJ Delft, The Netherlands

[b] Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS) and Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, España

Información de la revista: ISSN 1530-6984. Factor de impacto: 10.8. Quartil 2022: Q1

*Contribución personal*: Procedimiento experimental en la síntesis de las moléculas objeto de estudio.

Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons CC BY (CC BY 4.0), que permite su uso, distribución y reproducción sin restricciones en cualquier medio, siempre que se cite adecuadamente la obra original.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 5.3.1. Objetivos específicos

El objetivo principal de este capítulo de tesis es la síntesis y estudio de derivados del hidrocarburo Chichibabin con dos unidades de antraceno (bisantraceno) como espaciador. En concreto se llevó a cabo la síntesis del derivado **122-OS** y el monorradical análogo **210-OS**. Además, se sintetizó el dirradical **211-OS** que presenta los grupos terminales fluorenilo fusionados en las posiciones 2,2' del bisantraceno (Figura 55).

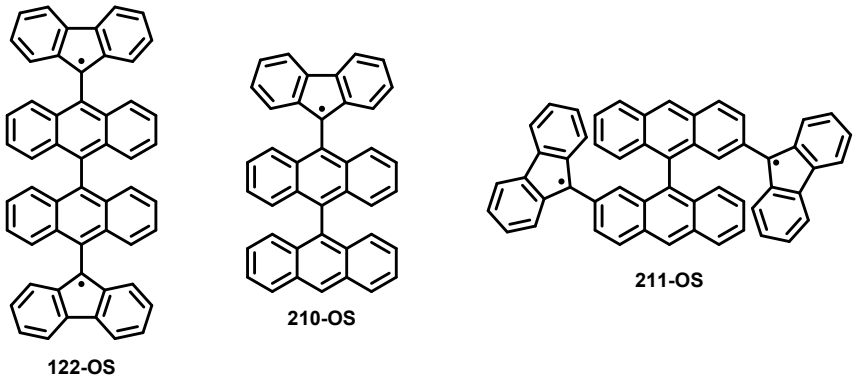



**Figura 55.** Derivados del hidrocarburo de Chichibabin

Los derivados preparados en este capítulo se estudiaron en colaboración con grupos de investigación que forman parte del proyecto FET Open SPRING (por sus siglas en inglés *Spin Research IN Graphene*). En concreto, se colaboró con el grupo del Prof. Arzhang Ardavan (Universidad de Oxford), donde se realizó una estancia de investigación para la caracterización de los derivados de Chichibabin mediante ESR. Por otra parte, en el grupo del Prof. Herre van der Zant (Universidad Técnica de Delft) se estudiaron las propiedades de transporte de moléculas individuales mediante la técnica *break junction*. Por último, los estudios de generación de radicales sobre superficie fueron llevados a cabo por el grupo del Prof. Ignacio Pascual (nanoGUNE).

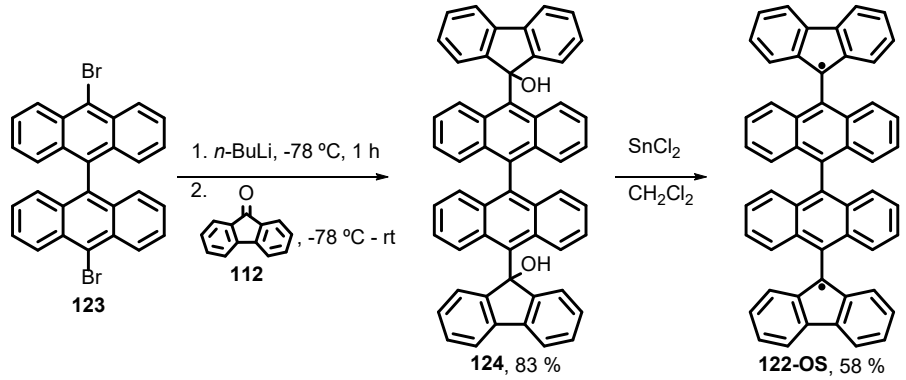
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En el marco del proyecto europeo SPRING se identificó una molécula de capa abierta que fuese relativamente estable, para poder estudiarla con diferentes técnicas experimentales (ESR, *break junction*, STM/STS). Con este objetivo en mente se seleccionó el derivado de Chichibabin **122-OS**, descrito por Wu, Casado y colaboradores,[110] y se decidió preparar una serie de derivados para estudiar las relaciones estructura-propiedad.

## 5.3.2. Síntesis de los derivados de Chichibabin

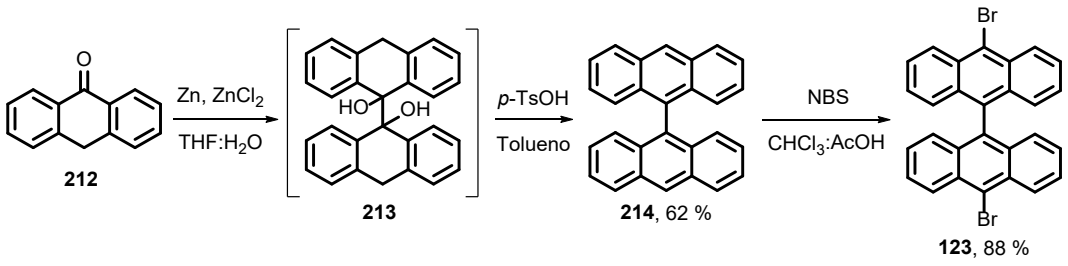
### 5.3.2.1. Síntesis del dirradical 122-OS

El dirradical **122-OS**, descrito en la sección 4.1.3.3, se caracteriza por presentar dos unidades de fluoreno, que albergan los electrones desapareados, unidas a un núcleo central del 9,9'-bisantraceno. Este derivado de Chichibabin es un claro ejemplo de compuesto de capa abierta estable en condiciones ambientales. Wu, Casado y colaboradores obtuvieron el dirradical **122-OS** mediante un procedimiento en dos pasos (Esquema 52), que consistió en la preparación del diol **124**, a partir del 10,10'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**123**), seguido por la reducción del diol mediante el empleo de $SnCl_2$.[110]




**Esquema 52.** Síntesis del derivado de Chichibabin **122-OS**

Para llevar a cabo esta ruta sintética, se comenzó preparando el 10,10'-dibromo-9,9'bisantraceno (**123**) como se indica en el Esquema 53.[178,179]




**Esquema 53.** Síntesis del 10,10'dibromo-9,9'-bisantraceno (**123**)

En primer lugar, se llevó a cabo un acoplamiento reductivo de la antrona **212**, por tratamiento con $Zn/ZnCl_2$, que dio lugar al diol **213**, que se empleó en el siguiente paso sin purificar. A continuación, se realizó la deshidratación del compuesto **213**, generándose el 9,9'-bisantraceno

[110] Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513-14525.
[178] Tanaka, K.; Kishigami, S.; Toda, F. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2981-2983.
[179] Lee, H.; Jo, M.; Yang, G.; Jung, H.; Kang, S.; Park, J. *Dyes and Pigments* **2017**, *146*, 27-36.

(**214**) con un rendimiento del 62 %.[178] Por último, se trató el compuesto **214** con *N*-bromosuccinimida (NBS) produciendo el 10,10'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**123**) con un rendimiento del 88 %.[179]

Una vez preparado el bisantraceno dibromado **123**, se procedió a la síntesis del derivado **122-OS** (Esquema 52).[110] El 10,10′-dibromo-9,9′-biantraceno (**123**) se trató secuencialmente con *n*-BuLi y la fluorenona **112** para producir el diol **124**. A continuación, la reducción mediada por cloruro de estaño del diol **124** dio lugar a la formación del dirradical **122-OS**, que resultó ser relativamente estable en condiciones ambientales (estabilidad de 7 días en disolución de $CH_2Cl_2$, ver sección 6.3.3), lo que permitió realizar su purificación por cromatografía en columna en condiciones normales. Se confirmó la obtención del derivado **122-OS** mediante espectrometría de masas (APCI,sonda directa). Por otro lado, el derivado de Chichibabin **122-OS** se estudió de manera preliminar por ESR, confirmando la presencia de un compuesto paramagnético (Figura 56).

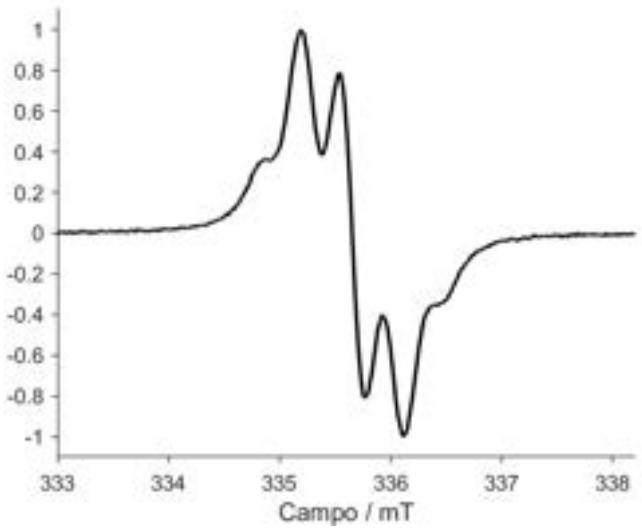



**Figura 56.** Espectro de ESR del dirradical **122-OS** a temperatura ambiente en $CH_2Cl_2$

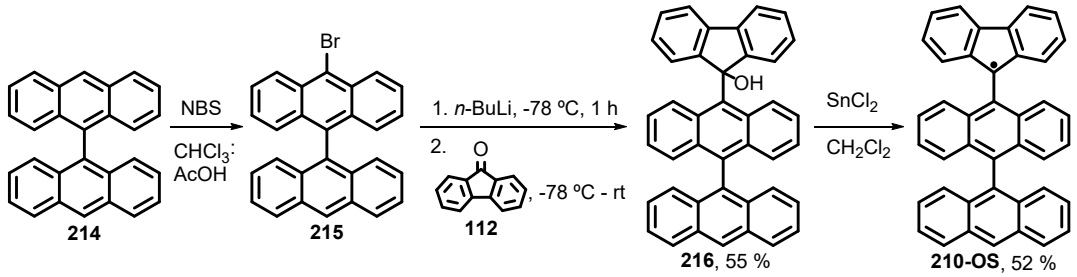
En el apartado 6.3.4 se describe detalladamente la caracterización del dirradical **122-OS** mediante técnicas de ESR. De forma preliminar se determinó el valor experimental del factor *g*, que resultó ser 2.0008, empleando la siguiente ecuación:[180]

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}$$

## 5.3.2.2. Síntesis del monorradical 210-OS

Se preparó también el monorradical **210-OS**, análogo al dirradical **122-OS**, que presenta un solo grupo terminal fluorenilo y que se preparó por la ruta mostrada en el Esquema 54.

[180] $h$ = constante de Plank (6.63 x $10^{-34}$ J s); $\nu$ = frecuencia experimental ($s^{-1}$); $\mu_B$ = magnetón de Bohr (9.274078 x $10^{-24}$ J $T^{-1}$); $B$ = campo magnético externo (T)




**Esquema 54.** Síntesis del monorradical **210-OS**

La ruta se inició con la preparación del 10-bromo-9,9'-bisantraceno (**215**).[179] Para ello, se trató el 9,9'-bisantraceno (**214**) con un equivalente de NBS produciendo el 10-bromo-9,9'-bisantraceno (**215**). A continuación, este compuesto se trató secuencialmente con *n*-BuLi y la fluorenona (**112**), obteniéndose el alcohol **216**. La reducción de este alcohol con $SnCl_2$ dio lugar al radical **210-OS** con un rendimiento del 52%. El compuesto **210-OS** presentó una estabilidad en disolución y condiciones ambientales de 6 días (ver sección 6.3.3). A pesar de su marcada estabilidad se realizó su purificación por cromatografía en columna flash a 0 ºC. Se confirmó la obtención del derivado **210-OS** mediante espectrometría de masas (APCI, sonda directa), además de la medida de masa exacta.[181] Asimismo, se confirmó mediante ESR que el monorradical presenta una estructura de capa abierta (Figura 57). Además, se calculó el factor g para el dirradical **210-OS**, obteniéndose un valor de 2.0113.

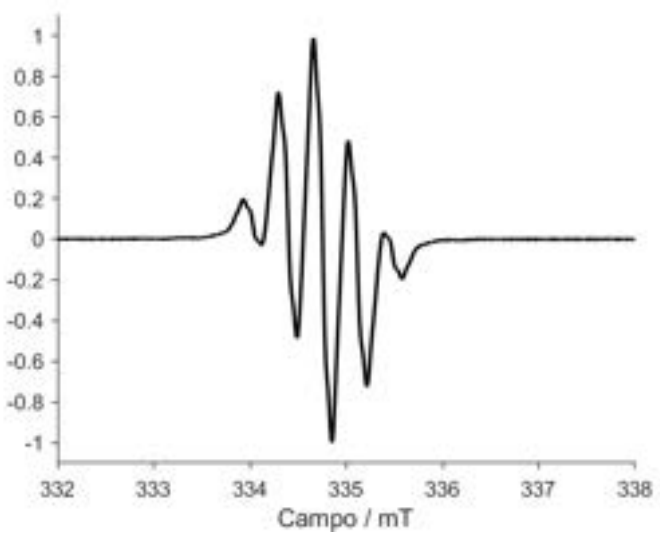



**Figura 57.** Espectro de ESR del monorradical **210-OS** a temperatura ambiente en $CH_2Cl_2$

En el apartado 6.3.4 se describe detalladamente la caracterización del monorradical **210-OS** mediante técnicas de ESR.

## 5.3.2.3. Síntesis del dirradical 211-OS

Como se comentó en la introducción, se ha investigado la influencia de los diferentes grupos terminales y de la longitud del espaciador en la estabilidad de los radicales. En este sentido, nos propusimos estudiar la relación entre la posición de los grupos fluorenilos y las propiedades de los derivados de Chichibabin. Para ello se diseñó un HPA de capa abierta, el dirradical **211-OS**, que presentara grupos fluorenilos en las posiciones 2,2' del bisantraceno. Este dirradical es un

[181] Baum, T. Y.; Fernández, S.; Peña, D.; van der Zant, H. S. J. *Nano Lett.* **2022**, *22*, 8086-8092.

regioisómero del derivado **122-OS** pero con un mayor carácter radicalario, ya que la correspondiente estructura de capa cerrada (**211-CS**) no tendría ganancia de sextetes de Clar (Figura 58).

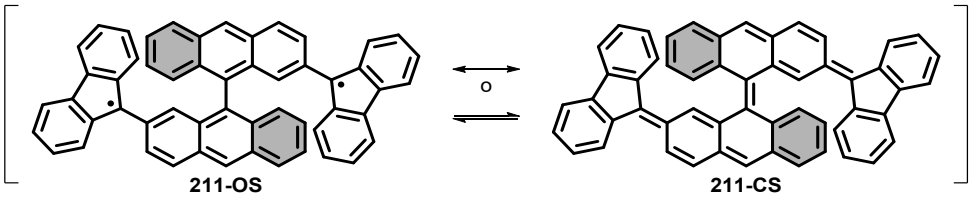
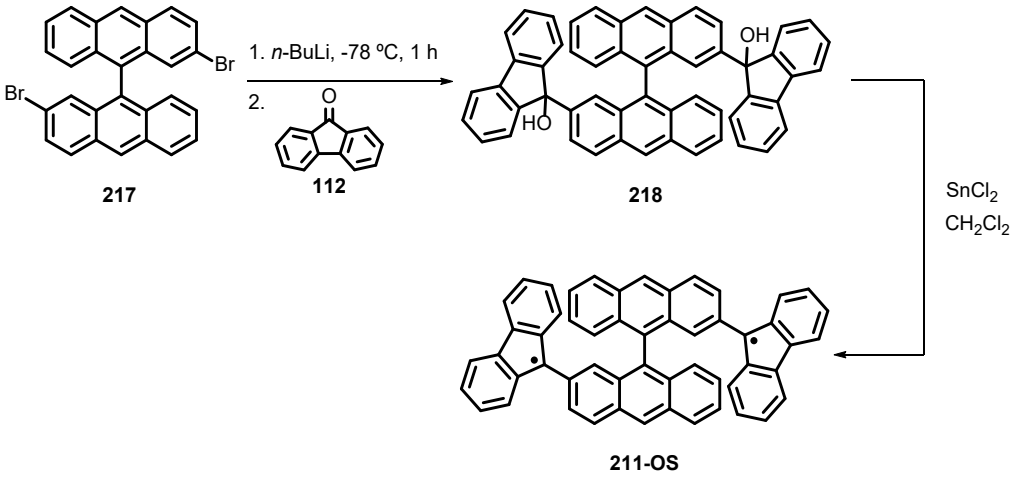



**Figura 58.** Posibles estructuras del HPA **211**

Además, teniendo en cuenta la geometría del derivado **211-OS**, cabe la posibilidad de que los electrones desapareados no interaccionen entre sí, es decir, se comporten como dos radicales individuales, con multiplicidad de espín doblete o bien si hay una interacción, el número cuántico de espín será la suma de cada uno, dando multiplicidad de espín triplete.

Para la preparación del dirradical **211-OS**, seguimos un procedimiento sintético similar al utilizado para la preparación de los derivados de Chichibabin **122-OS** y **210-OS**. Este procedimiento supuso la transformación del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**) en el diol **218**, seguido de su reducción mediada por $SnCl_2$ (Esquema 55).

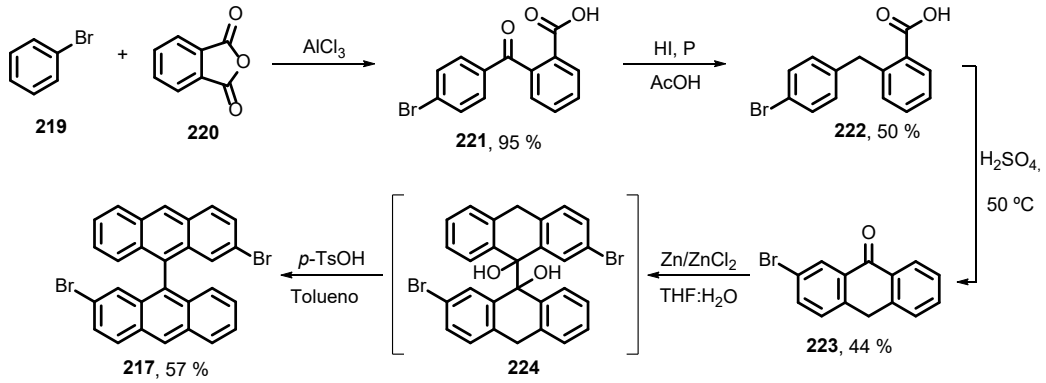



**Esquema 55.** Síntesis del HPA de capa abierta **211-OS** a partir del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**)

En primer lugar, se procedió a la síntesis del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**). Para ello se siguió la metodología descrita previamente por nuestro grupo de investigación y resumida en el Esquema 56, que se compone de cinco pasos de reacción.[182] Se comenzó con la acilación de Friedel-Crafts del bromobenceno (**219**) con anhidrido ftálico (**220**) en presencia de tricloruro de aluminio, para formar selectivamente el ácido 2-(4-bromobenzoil)benzoico (**221**).[183] A continuación, la reducción de la benzofenona **221** por tratamiento con ácido yodhídrico en presencia de fosforo rojo dio lugar al ácido 2-(4-bromobencil)benzoico (**222**) con un 50 % de rendimiento.[184] Seguidamente, se llevó a cabo la ciclación del ácido **222** para generar la antrona bromada (**223**), la cual se transformó en el 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**) mediante

[182] de Oteyza, D. G.; García-Lekue, A.; Vilas-Varela, M.; Merino-Díez, N.; Carbonell-Sanromà, E.; Corso, M.; Vasseur, G.; Rogero, C.; Guitián, E.; Pascual, J. I.; Ortega, J. E.; Wakayama, Y.; Peña, D. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9000-9008.
[183] Miao, J.; Ge, H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2930-2933.
[184] Bergmann, E. D. L., E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 66-72.

acoplamiento reductivo por tratamiento con $Zn/ZnCl_2$, seguido de la deshidratación del compuesto **224** (Esquema 56).[185]




**Esquema 56.** Esquema de síntesis del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**)

Una vez preparado el 2,2′-dibromo-9,9′-biantraceno (**217**) se procedió con la generación del derivado **211-OS** (Esquema 56). El bisantraceno **217** se trató secuencialmente con *n*-BuLi y la fluorenona **112** para producir el diol **218**. A continuación, la reducción del diol **218** con $SnCl_2$ se monitorizó por cromatografía de capa fina y SFC-MS, hasta observar la total conversión del diol **218**. En comparación con el compuesto **122-OS**, el dirradical **211-OS** resultó ser más inestable en condiciones ambientales, degradándose por oxidación. Por ello, para su purificación en lugar de una cromatografía en columna, se llevó a cabo una filtración sobre $SiO_2$ empleando atmósfera inerte, aislándose **211-OS** con un 78 % de rendimiento. Se confirmó el carácter paramagnético del derivado **211-OS** mediante experimentos de ESR a temperatura ambiente y en condiciones de atmósfera inerte (Figura 59). Además, se confirmó la generación del derivado **211-OS** mediante espectrometría de masas, (APCI, sonda directa), que presenta pico único con m/z = 682.

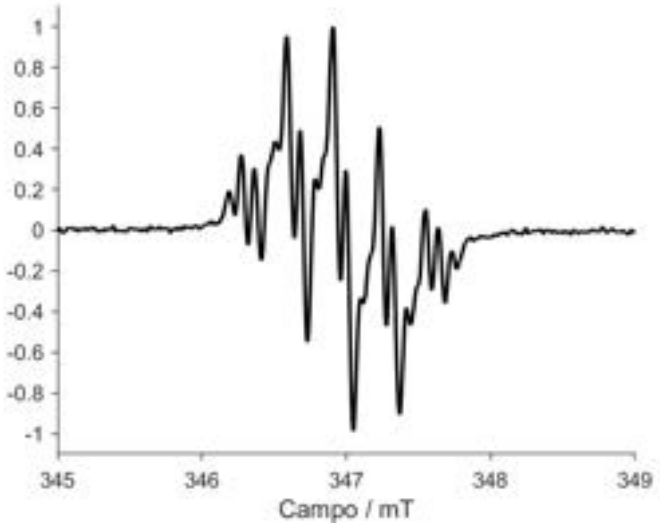



**Figura 59.** Espectro de ESR del dirradical **211-OS** a temperatura ambiente en $CH_2Cl_2$

El derivado **211-OS**, así como los radicales **122-OS** y **210-OS**, fueron estudiados en detalle mediante las técnicas cwESR y pulse-ESR como parte de la estancia de investigación realizada en el grupo del Prof. Arzhang Ardavan de la Universidad de Oxford.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[185] Weiler-Feilchenfeld, H.; D. Bergmann, E.; Hirschfeld, A. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4129-4131.

## 5.3.3. Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los derivados de Chichibabin.

Los derivados del hidrocarburo de Chichibabin se caracterizan por presentar en el espectro de UV-Vis bandas de absorción distintivas a longitudes de onda entre 500 y 600 nm. Estas bandas facilitan la identificación de este tipo de derivados y permiten estudiar el tiempo de vida media, observando el decaimiento de intensidad de la absorción de las bandas características.

En este sentido, Wu, Casado y colaboradores describieron el espectro de absorción del dirradical **122-OS**, [110] en el cual observaron las bandas de absorción correspondientes al bisantraceno entre 300 y 400 nm y otras dos bandas, una a 500 nm y otra ancha entre 520 y 600 nm. Teniendo en cuenta estos precedentes, se realizó una comparativa entre los espectros de los derivados sintetizados en este capítulo.

Al analizar en detalle los espectros de UV-Vis de dirradical **122-OS** y del monorradical **210-OS** se constató que ambos compuestos presentaron espectros muy similares. Para ambos compuestos se detectaron las bandas correspondientes al antraceno, entre 320 y 420 nm, siendo la región de máxima absorción. El pico máximo de absorción para el dirradical **122-OS** se encontró a 400 nm, mientras que para el monorradical **210-OS** fue de 391 nm. Además, se identificaron para ambos radicales, tres bandas características, a 473 nm, 501 nm y una banda ancha entre 520 y 620 nm. Estas bandas presentaron menor intensidad en el espectro de **210-OS** (Figura 60).

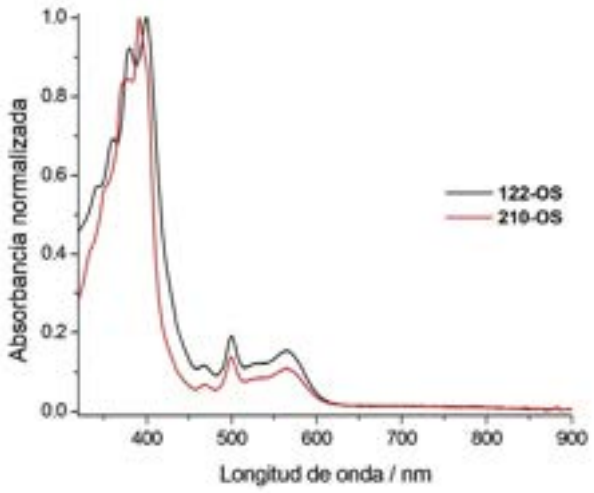



**Figura 60.** Espectros de UV-vis de los derivados de Chichibabin **122-OS** (línea negra) y **210-OS** (línea roja) en $CH_2Cl_2$

Una vez identificadas las bandas características de los compuestos **122-OS** y **210-OS**, se llevaron a cabo estudios del tiempo de vida media con la intención de determinar la estabilidad de estos compuestos en disolución ($1.5 \times 10^{-4}$ M en $CH_2Cl_2$) y en condiciones ambientales . Para ello se midieron los cambios de los espectros de absorción con el tiempo. Concretamente, para **122-OS** se representó el decaimiento de la banda a 501 nm en función del tiempo, estimándose un valor de vida media de 7 días (Figura 61a). Se realizó un estudio similar para el monorradical **210-OS**, estimándose una vida media de 6 días (Figura 61b).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

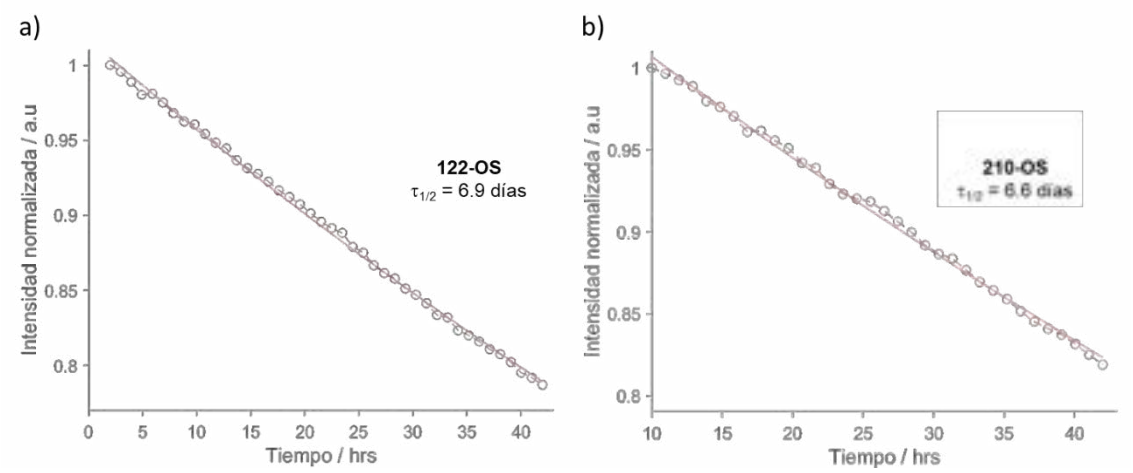



**Figura 61.** a) Decaimiento de la intensidad de la banda a 501nm del dirradical **122-OS** b) Decaimiento de la intensidad de la banda a 501 nm del monorradical **210-OS**

Por otro lado, se realizaron voltamperometrías cíclicas para investigar las propiedades electroquímicas de **122-OS** y **210-OS**. El dirradical **122-OS** mostró una onda de reducción reversible con un potencial medio $E_{red}$ de − 1.07 V (vs $Fc^+/Fc$) y dos ondas reversibles de oxidación con potenciales $E_{ox1}$ = 0.29 V y $E_{ox2}$ = 0.45 V (vs $Fc^+/Fc$) (Figura 62, línea negra). Se estudiaron los niveles de energía de los orbitales HOMO y LUMO a partir de los potenciales de oxidación y reducción *onset*, respectivamente. Se determinó que los valores de los niveles de energía del HOMO y LUMO para el radical **122-OS** son − 5.10 V y − 3,87 V, respectivamente. Se estableció que la energía del *gap* electroquímico del dirradical **122-OS** es de 1.23 eV. Con respecto al monorradical **210-OS**, su voltamperograma mostró una onda reductora reversible con un potencial medio $E_{red}$ de − 1.1 V (vs $Fc^+/Fc$), y el primer barrido oxidativo reveló una onda intensa reversible con un potencial $E_{ox}$ de 0.32 V (Figura 62, línea roja). Los valores de los niveles de energía del HOMO y del LUMO para el monorradical **210-OS** resultaron ser de − 5.10 V y − 3.84 V, respectivamente y el valor del *gap* electroquímico es de 1.26 eV.

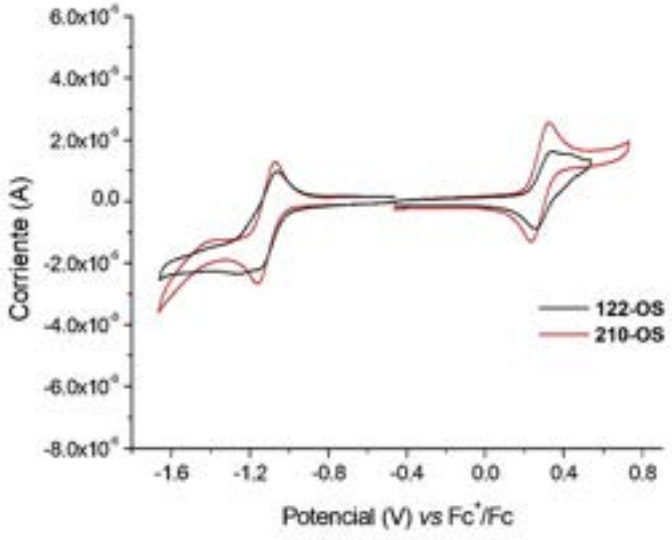



**Figura 62.** Voltamperogramas cíclicos del birradical **122-OS** (línea negra) y del monorradical **210-OS** (línea roja) en $CH_2Cl_2$ seco y desoxigenado, usando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito y AgCl/Ag como electrodo de referencia

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Tabla 3.** Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los radicales **122-OS** y **210-OS**

| Producto | $E_{Ox}$ (V) | $E_{Red}$ (V) | $E_{HOMO}$ (V) | $E_{LUMO}$ (V) | $Gap_{elec}$ (eV) |
|---|---|---|---|---|---|
| **122-OS** | 0.29 | -1.07 | -5.10 | -3.87 | 1.23 |
| **210-OS** | 0.32 | -1.12 | -5.10 | -3.84 | 1.26 |

a) Medidas realizadas en MeCN empleando electrolito $Bu_4NPF_6$ (0.1 M), electrodo $Ag/Ag^+$ y ferroceno ($Fc/Fc^+$) como referencia interna y una velocidad de barrido de 100 mV/s por tres ciclos

Asimismo, se estudió el espectro de UV-vis del dirradical **211-OS**, en $CH_2Cl_2$ y condiciones ambientales. El espectro del dirradical **211-OS** mostró 4 bandas principales (Figura 63, línea roja). La primera banda se encontró en el rango de 230 nm a 320 nm, con un máximo de absorbancia a 259 nm. La segunda banda, correspondiente al bisantraceno, se detectó entre 332 nm y 430 nm. Además, se observó un hombro en el espectro, que abarca desde 432 nm hasta 439 nm. La última banda más amplia, se detectó extendiéndose desde los 500 nm hasta 720 nm. Esta banda ancha es característica de los derivados de Chichibabin. Tras 5 minutos en condiciones ambientales se repitió el espectro UV-vis y se observó que las bandas características del antraceno aumentan de intensidad mientras que la banda ancha entre 500-720 nm, desaparece (Figura 63, línea negra). Este fenómeno sugiere que el dirradical **211-OS** es más inestable en condiciones ambientales que el regioisómero 122-OS.

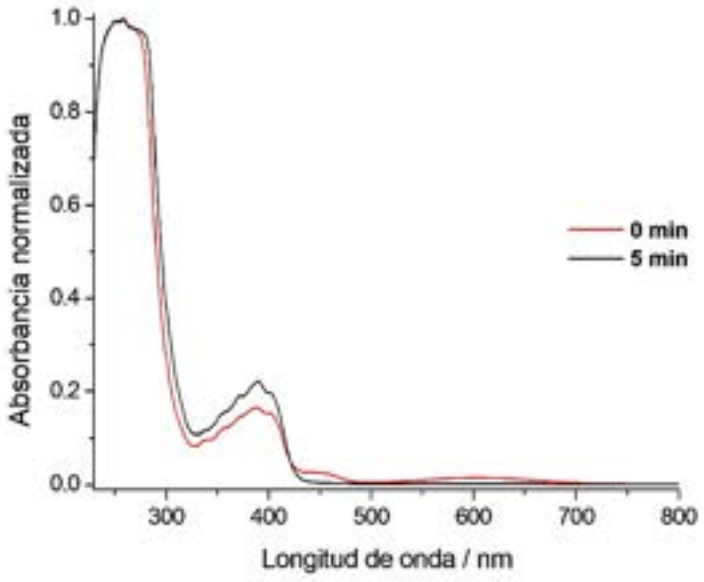



**Figura 63.** Espectros de UV-Vis del derivado **211-OS** a tiempo cero (línea roja) y tras cinco minutos (línea negra) en $CH_2Cl_2$

Por otro lado, esta degradación del dirradical **211-OS** también se observó mediante ESR. De hecho, tras cinco minutos disuelto en $CH_2Cl_2$ a temperatura ambiente en condiciones ambientales, se observó la desaparición de la señal en EPR, lo que confirma su inestabilidad en condiciones ambientales (Figura 64).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

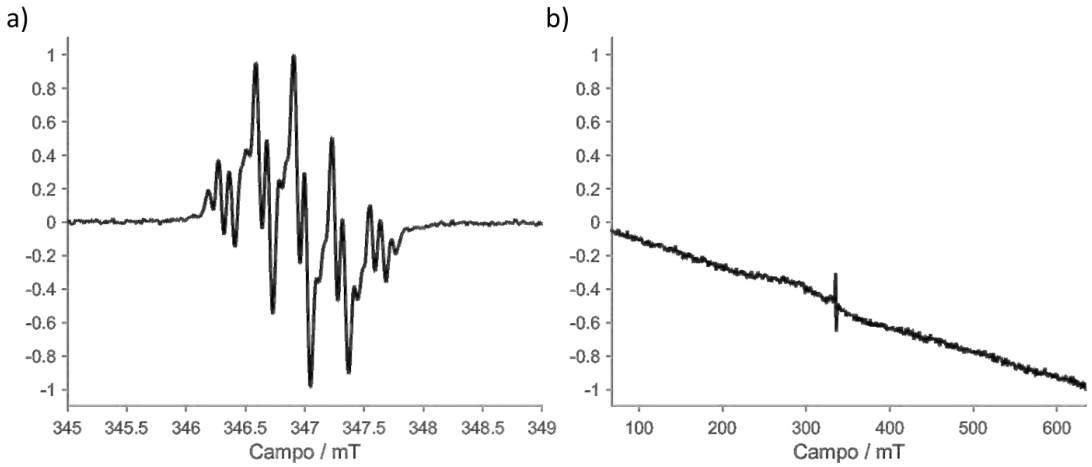



**Figura 64.** a) Espectro de ESR del dirradical **211-OS** en $CH_2Cl_2$ en condiciones ambientales a tiempo cero. b) Espectro de ESR del dirradical **211-OS** tras t cinco minutos en $CH_2Cl_2$ y en condiciones ambientales

## 5.3.4. Estudio de los derivados de Chichibabin mediante ESR

Los estudios detallados de ESR de los derivados de Chichibabin **122-OS** y **210-OS**, fueron llevados a cabo en colaboración con el Dr. Gabriel Moise y el Prof. Arzhang Ardavan (Universidad de Oxford). Para determinar el estado fundamental de estos radicales se emplearon las técnicas cwESR, ESR pulsado y ENDOR. En concreto, la técnica ENDOR se considera la más adecuada para describir el estado del espín electrónico de los HPAs de capa abierta.[186,187]

### 5.3.4.1. cwESR de los derivados de Chichibabin

Se compararon los espectros de cwESR del dirradical **122-OS** con los correspondientes al monorradical **210-OS**. Se inició el estudio analizando el espectro de cwESR del monorradical **210-OS**, un compuesto con número cuántico de espín 1/2, es decir, estado fundamental doblete. El espectro de cwESR de **210-OS**, a temperatura ambiente, es un espectro típico de un radical orgánico con factor g de 2.0023 (Figura 65a, línea azul). El desdoblamiento hiperfino que se observa, como ya se indicó anteriormente, se debe al acoplamiento del electrón desapareado con al menos 4 protones equivalentes, con una interacción de contacto de Fermi ($a_{iso}$, interacción entre un electrón y un núcleo ($^1H$)), con valor aproximado de 10 MHz. Sobre los datos experimentales se llevó a cabo la simulación del espectro, empleando el paquete de EasySpin de Matlab, que se mostró totalmente coincidente (Figura 65a, línea discontinua roja). El entorno del grupo fluorenilo, en el que se encuentra alojado el electrón desapareado, está formado por 8 protones. Aun así, para simular el espectro del radical **210-OS**, solo fue necesario evaluar el acoplamiento con 4 protones. Los parámetros obtenidos para los acoplamientos hiperfinos (ver Anexo I, sección 0), concuerdan con los resultados de los cálculos DFT Figura 65b), que predicen que la densidad de espín se encuentra localizada principalmente en el grupo terminal fluorenilo. Además, los 4 acoplamientos hiperfinos corresponderían a los protones de las posiciones *orto*/*para* con respecto al carbono en el que se generó el radical.

[186] Gerson, F.; Huber, W.; *Physical Fundamentals of Electron Spin Resonances*; en *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Gerson; Huber, Eds., Wiley-VCH, **2003**.
[187] Chechik, V.; Carter, E.; Murphy, D. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford, Oxford University Press, **2016**.

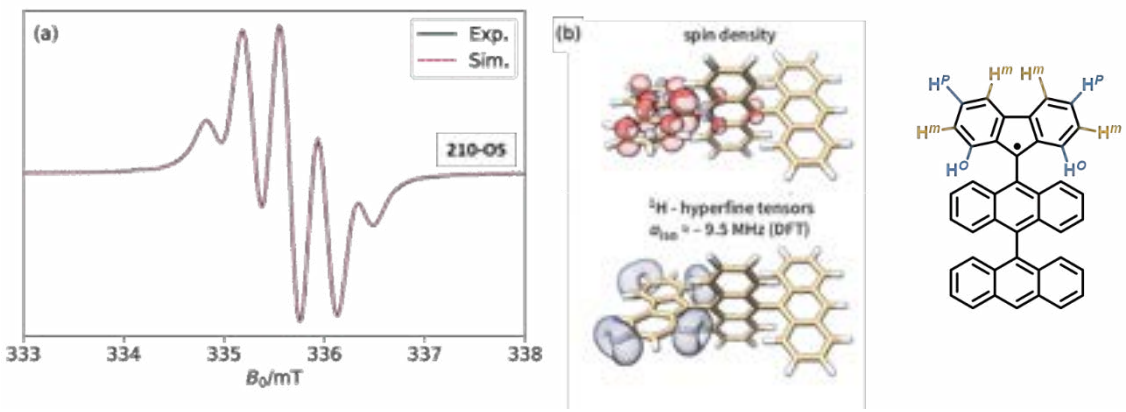



**Figura 65.** (a) Espectros cwESR del monorradical **210-OS,** experimental (línea azul) y simulado (línea discontinua roja) en $CH_2Cl_2$ a temperatura ambiente. (b) Simulaciones DFT para el monorradical **210-OS**: el diagrama de las densidades de espín (valores positivos en rojo y negativos en azul) (arriba) y el diagrama de las representaciones armónicas esféricas de los tensores hiperfinos (abajo)

Mientras que el espectro ESR del radical **210-OS** se pudo simular de forma satisfactoria, la simulación del espectro del dirradical **122-OS** no coincidió con los resultados experimentales. Cuando se realizó la simulación empleando un valor de $S = 1$ (Figura 66a, línea discontinua verde), estado fundamental triplete, y acoplando con 8 protones (4 protones por cada grupo fluorenilo), el espectro obtenido no se asemejó al experimental (Figura 66a, línea azul). Como en el caso del monorradical, los cálculos DFT para el dirradical **122-OS** (Figura 66b), predicen que la densidad de espín se encuentra localizada principalmente en los grupos terminales fluorenilo. Además, los 8 acoplamientos hiperfinos, para los protones localizados en las posiciones *orto*/*para*, tendrían un valor de $a_{iso}$ próximo a 5, que concuerda con los valores de la simulación para estado fundamental triplete (ver ANEXO V). Por otro lado, cuando se llevó a cabo la simulación usando $S = 1/2$ y acoplado a 4 protones el espectro que se genera es muy similar al obtenido para el monorradical **210-OS** (Figura 66a, línea discontinua azul). Sin embargo, al combinar estos dos componentes, doblete y triplete, con una contribución del 80/20 respectivamente, se pudo obtener un espectro coincidente con los datos experimentales (Figura 66a, línea discontinua roja). Esto sugiere la posibilidad de que el espectro experimental del dirradical **122-OS** proceda de una mezcla de especies, donde la espacie predominante es aquella con estado fundamental doblete, con una contribución entre el 70 y 80 %. Cabe destacar que los valores de esta contribución varían y no es consistente entre las distintas muestras analizadas.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

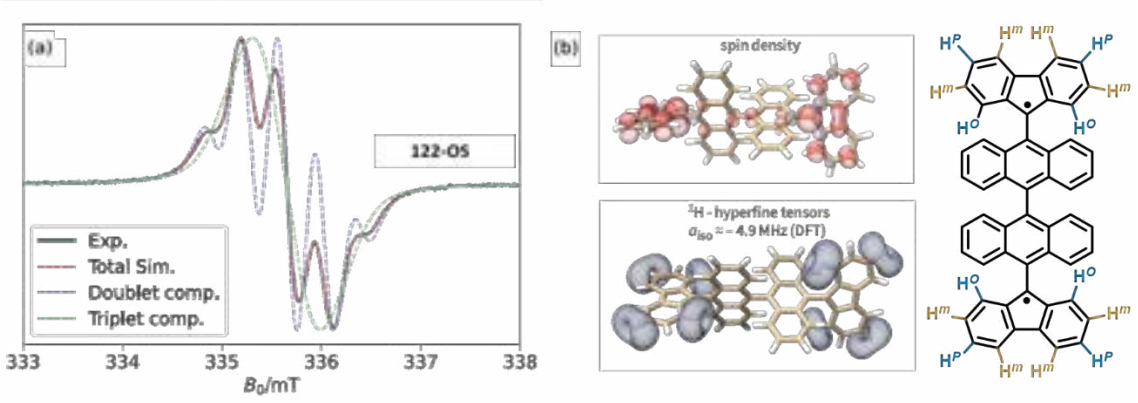



**Figura 66.** (a) Espectro de cwESR experimental (línea azul) y simulados[188] en $CH_2Cl_2$ a temperatura ambiente, del dirradical **122-OS**. (b) Simulaciones DFT para el dirradical **122-OS**: el diagrama de las densidades de espín (valores positivos en rojo y negativos en azul) (arriba) y el diagrama de las representaciones armónicas esféricas de los tensores hiperfinos (abajo)

Dados los resultados obtenidos del estudio del espectro de cwESR del dirradical **122-OS**, se optó por estudiar los radicales mediante ESR pulsado, con el fin de entender mejor el estado fundamental de espín del dirradical.

## 5.3.4.2. ESR pulsado y ENDOR de los derivados de Chichibabin

El estudio de los radicales mediante cwESR no permite la determinación de la multiplicidad de espín del estado fundamental del dirradical. Por ello, se realizaron los experimentos de ESR pulsado y ENDOR, que permiten distinguir de manera inequívoca entre especies doblete y triplete. Esta distinción se basa en los siguientes principios fundamentales:

1. En muestras congeladas en disolución, el espectro de FID del estado triplete presenta señales atribuibles a las interacciones dipolares entre los electrones desapareados.
2. En los espectros Mims ENDOR monodimensional (1D-Mims ENDOR) del estado triplete, es común encontrar un pico distinto en la frecuencia $^1$H-Larmor ($\nu_{rf} - \nu_H = 0$), y bajo ciertas condiciones experimentales, se puede observar una marcada asimetría con respecto a este pico.
3. La asimetría del espectro de 1D-Mims ENDOR del estado triplete está relacionada con los estados de espín electrónico que participan en la secuencia de pulsos ENDOR.
4. Los estados de doblete y triplete presentan diferentes patrones de correlación hiperfina en experimentos bidimensionales de Mims ENDOR (2D-Mims ENDOR).

Los experimentos de ESR pulsado, en concreto la técnica de FID, y ENDOR se realizaron empleando disoluciones de los radicales en tolueno deuterado congeladas a 80K. Se estudió primero el monorradical **210-OS**, que presenta un estado fundamental doblete bien definido. La interpretación del espectro de FID del monorradical es simple. Se observó un único pico central, característico de especies con estado fundamental doblete, es decir, un radical que presenta acoplamiento con 4 protones, con una constante de acoplamiento de aproximadamente 10 MHz (Figura 67, línea azul). Así mismo, se realizó la simulación, teniendo en cuenta los acoplamientos hiperfinos entre los protones y el tensor anisotrópico g. El espectro resultante coincidió con los datos experimentales (Figura 67, línea discontinua roja) (ver ANEXO V).

[188] Se presentan tres simulaciones: simulación de la suma de componentes con una contribución 85/15 del doblete/triplete (línea discontinua roja); simulación de la componente doblete (línea azul discontinua); simulación de la componente triplete (línea discontinua verde)

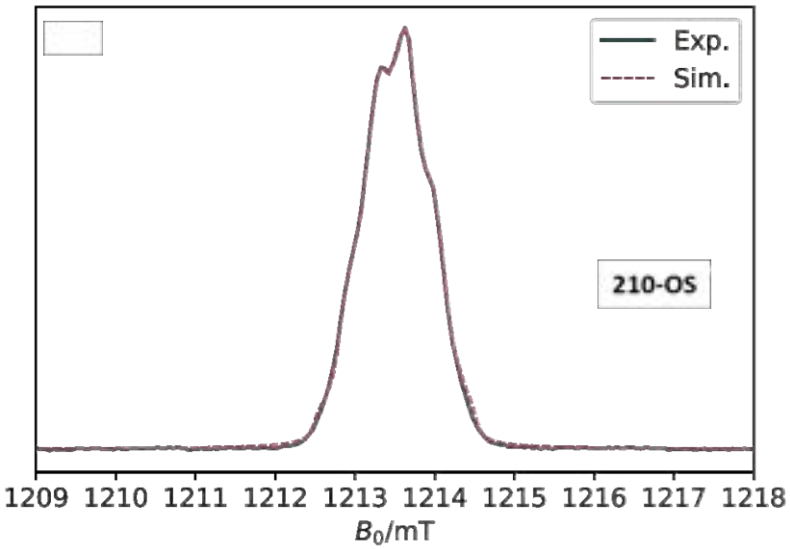



**Figura 67.** Espectro de FID experimental (línea continua negra) y simulado (línea discontinua roja) del radical **210-OS** registrado a 80K en tolueno deuterado

Una vez obtenido el espectro de FID del radical **210-OS**, se adquirieron los espectros monodimensionales de Mims ENDOR (1D-Mims ENDOR),[189] que permiten investigar los acoplamientos hiperfinos de valor pequeño que no se resuelven en el espectro de FID. Los espectros de 1D-Mims ENDOR se obtuvieron midiendo las frecuencias a diferentes campos magnéticos seleccionados a partir del espectro de FID experimental del radical **210-OS** (Figura 67). Los experimentos se realizaron en un rango de campos magnéticos que abarca desde 1213.0 mT a 1214.2 mT, explorando de izquierda a derecha en el espectro de FID. El centro de las medidas se fijó en 1213.6 mT, que corresponde al pico de máxima intensidad en el espectro de FID representado en la Figura 67.

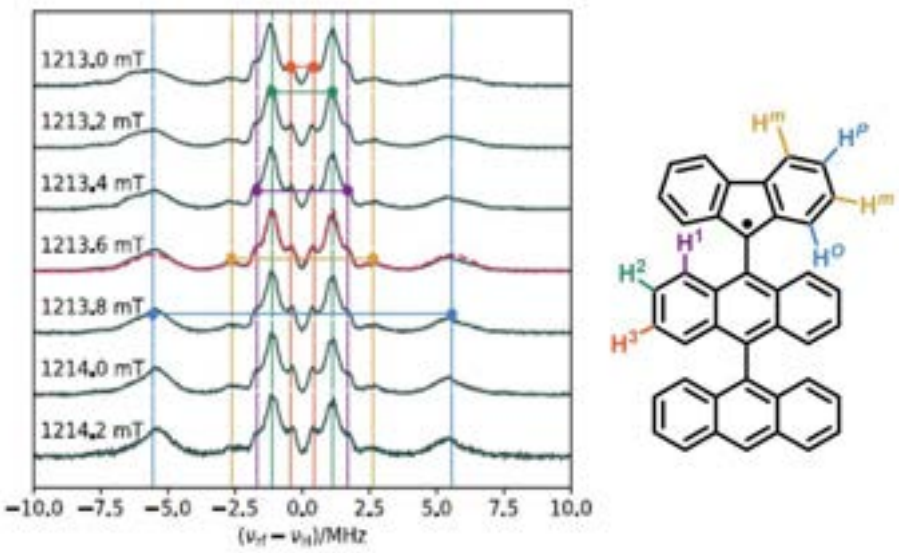



**Figura 68.** Espectros 1D- Mims ENDOR del radical **210-OS** registrados a lo largo del espectro de FID a partir de 1213.0 mT en pasos de 0.2 mT

Como se muestra en la Figura 68, los espectros de 1D-Mims ENDOR presentaron simetría con respecto a la frecuencia de Larmor ($\nu_{rf} - \nu_H = 0$), lo cual es consistente con lo esperado para una especie con estado fundamental doblete. Además, fue posible asignar cada uno de los picos

[189] Mims, W. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1965**, *283*, 452-457.

observados a los protones característicos del radical **210-OS**, comparando los valores experimentales con los obtenidos de los cálculos DFT. Los acoplamientos hiperfinos de mayor valor corresponden a los protones en las posiciones *orto*/*para* marcados en azul en la figura, mientras que los acoplamientos hiperfinos más pequeños corresponden a los protones en las posiciones *meta* (marcados en amarillo). Además, en este experimento se lograron resolver los acoplamientos hiperfinos de los protones presentes en el bisantraceno (marcados en naranja, verde y violeta). Las identificaciones coincidieron con los valores obtenidos mediante cálculos DFT.

Además, se realizaron los espectros de 2D-Mims ENDOR, usando los mismos parámetros para la longitud de pulso y las posiciones del campo magnético que en el espectro 1D-Mims ENDOR. Este experimento nos permitió determinar las correlaciones hiperfinas y establecer el número cuántico de los HPAs de capa abierta. Para moléculas con un $S = 1/2$, se observarían señales a lo largo de la línea $2|\nu_{rf} - \nu_H|$, mientras que para los compuestos con $S = 1$, las señales aparecerían a lo largo de la línea $|\nu_{rf} - \nu_H|$ (Figura 69).[190]

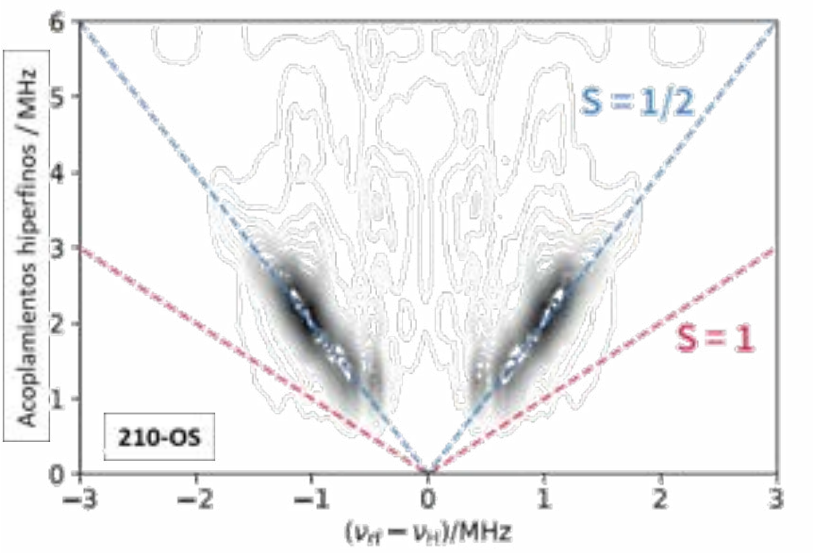



**Figura 69.** Espectro de correlaciones hiperfinas 2D-Mims ENDOR del monorradical **210-OS** obtenido en el centro del espectro de FID (1213.6 mT)

Para el monorradical **210-OS**, solo se presenta el espectro en la posición central del campo (1213.6 mT), ya que los demás espectros fueron idénticos a este. Como se observa en la Figura 69, la molécula **210-OS** presentó picos de correlación hiperfina con gradiente 2, es decir, las señales se encuentran en la línea correspondiente a una correlación hiperfina igual a $2|\nu_{rf} - \nu_H|$, lo cual es esperado para un compuesto con estado fundamental doblete.

Después del estudio del monorradical, se procedió al estudio del dirradical **122-OS**. En primer lugar, se realizó el espectro de FID (Figura 70). El espectro experimental del dirradical fue ligeramente diferente al correspondiente para el radical **210-OS**, como se muestra en la Figura. En el espectro experimental del dirradical **122-OS**, se pudo observar la presencia de dos hombros, uno a la izquierda y otro a la derecha, correspondientes a la especie triplete, mientras que el resto del espectro fue similar al del **210-OS** (especie doblete) (Figura 70, línea azul). Para realizar la simulación, se consideraron los mismos parámetros que en las simulaciones del espectro de

[190] En los espectros de 2D-Mims ENDOR las señales de correlación que se observan a lo largo de la línea azul discontinua corresponden a una correlación hiperfina igual a $2|\nu_{rf} - \nu_H|$ ($S = 1/2$) y las señales a lo largo de la línea discontinua roja corresponden a acoplamientos hiperfinos iguales a $|\nu_{rf} - \nu_H|$ ($S = 1$)

cwESR. Se simularon los espectros para $S = 1$, $S = 1/2$ y una combinación de ambos con una contribución 85/15 doblete/triplete (ver ANEXO V ). Esta última proporcionó un espectro que coincide perfectamente con el espectro experimental (Figura 70, línea discontinua roja). La técnica de FID permite resolver la anisotropía del acoplamiento dipolar de los electrones. Esta interacción es la responsable, en el espectro de la componente triplete, de los hombros $Z^{\pm}$ y $XY^{\pm}$. La distancia entre $Z^{+}$ y $Z^{-}$ nos proporciona el valor del acoplamiento dipolar ($D$). De la simulación se obtuvo un valor de $D$ de − 72 MHz, valor muy próximo al obtenido por cálculos DFT, que resultó ser de − 67.5 MHz.

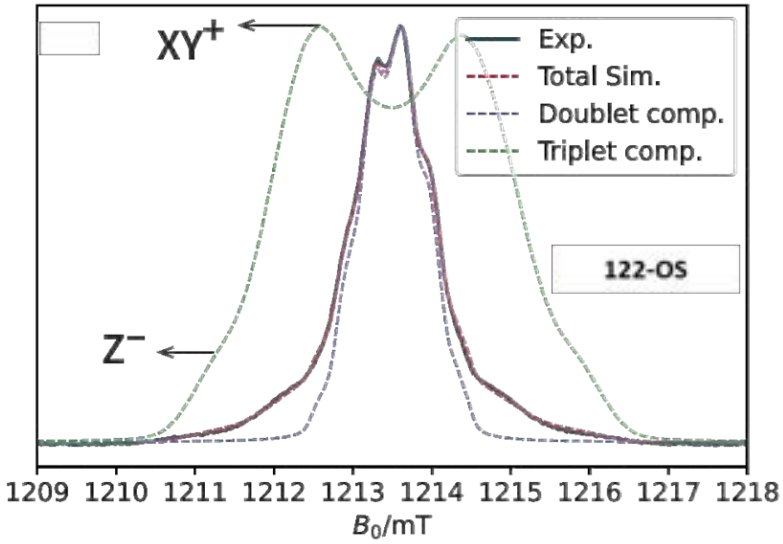



**Figura 70.** Espectro de FID experimental (línea continua negra) y simulados [191] del radical **122-OS** registrado a 80K en tolueno deuterado

De manera similar a los experimentos llevados a cabo con el monorradical **210-OS**, una vez obtenido el espectro de FID se registraron los espectros mono- y bidimensionales de Mims ENDOR. A diferencia del **210-OS**, los espectros de 1D-Mims ENDOR del dirradical dependen directamente de la posición del campo en la que se realiza el experimento (Figura 71). Mientras que los espectros del monorradical presentaron simetría a cualquier campo, para el dirradical **122-OS**, a medida que avanzamos de izquierda a derecha del campo del espectro de FID, de 1211.9 a 1215.1 mT, se observó como la forma del espectro de 1D-Mims ENDOR cambiaba. Al acercarnos al centro, el espectro se vuelve más simétrico con respecto a la frecuencia de Larmor, obteniendo un espectro muy similar al del **210-OS**. A medida que nos acercamos a los lados del campo alto del espectro de FID, los espectros de 1D-Mims ENDOR se convierten en imágenes especulares casi perfectas de los espectros medidos a campo bajo. Además, se observó la presencia de un pico en la frecuencia de Larmor que, junto con la simetría de imagen especular en los espectros, son indicativos del estado fundamental triplete.

[191] Se presentan tres simulaciones: simulación de la suma de componentes con una contribución 85/15 del doblete/triplete de (línea discontinua roja), simulación de la componente doblete (línea azul discontinua) y simulación de la componente triplete (línea discontinua verde)

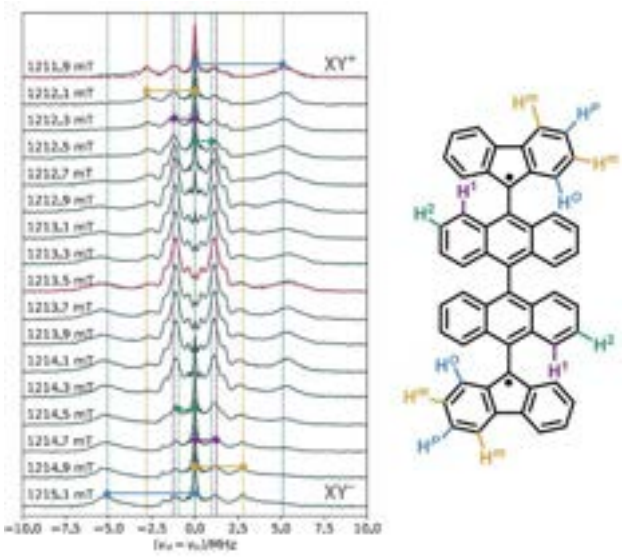



**Figura 71.** Espectros de 1D-Mims ENDOR del dirradical **122-OS** registrados a lo largo del espectro de FID a partir de 1211.9 mT en pasos de 0.2 mT

En el espectro medido a 1213.5 mT, se distinguió un pico de Larmor y picos hiperfinos a ambos lados, indicativos de un estado triplete. Estas señales también son consistentes para una mezcla doblete/triplete. Sin embargo, dados los resultados obtenidos de las simulaciones del espectro de cwESR del dirradical presentados previamente, se puede concluir que la mezcla de especies es el verdadero origen de la similitud entre los espectros de ENDOR de los radicales **122-OS** y **210-OS** en el centro.

A continuación, se midieron los espectros de 2D-Mims ENDOR, a los campos correspondientes a los hombros y al centro del espectro de FID (Figura 70). Cuando se realizaron las medidas en la posición central del espectro de FID (1213.5 mT), se obtuvo un espectro idéntico al del monorradical (Figura 72, arriba centro). En el caso de tratarse de un radical con estado triplete, las señales de correlación hiperfina se localizarían a lo largo de la línea $|\nu_{rf} - \nu_H|$ (línea punteada roja). Las medidas realizadas en los extremos (hombros) del espectro de FID experimental del dirradical presentaron señales consistentes con el estado triplete. Ambos espectros son imágenes especulares, similar a lo observado en el espectro de 1D-Mims ENDOR.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

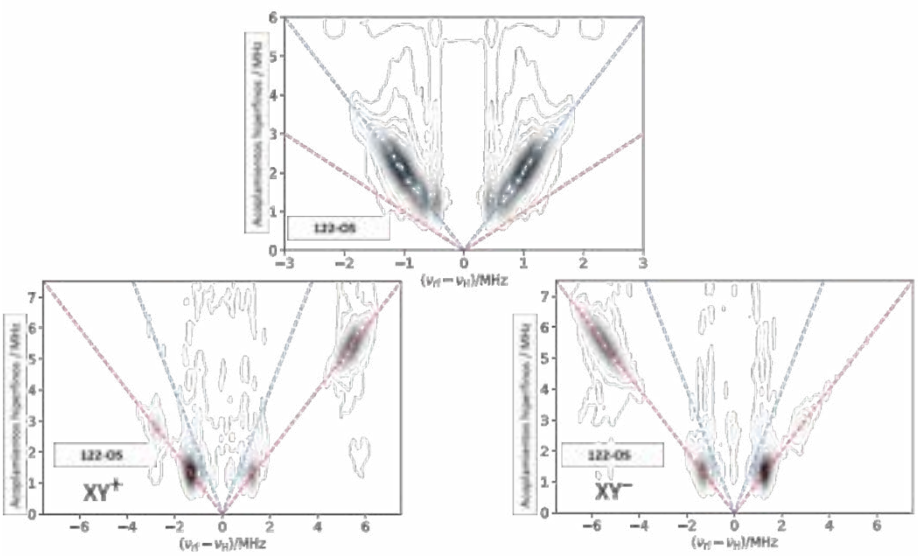



**Figura 72.** Espectros de 2D-Mims ENDOR del dirradical **122-OS**. Arriba centro: datos obtenidos en el centro del espectro de ESR pulsado (1213.6 mT). Abajo izquierda y derecha: datos obtenidos en los hombros de la izquierda y derecha del espectro de ESR pulsado (1211.9 y 1215.1 mT respectivamente)

Los resultados de los experimentos de 2D-Mims ENDOR corroboran que las disoluciones del dirradical **122-OS** consisten en realidad en una mezcla de especies doblete y triplete.

## 5.3.4.3. Generación *in situ* de los derivados de Chichibabin 122-OS y 210-OS

En esta sección se detalla el diseño y desarrollo de dos protocolos de generación *in situ* de los derivados de Chichibabin **122-OS** y **210-OS**, compatibles con la técnica de ESR. Estos dos métodos abren la posibilidad de estudiar las propiedades de compuestos que, dada su inestabilidad, no se pueden aislar y purificar en condiciones ambientales, pero que si pudieran ser generados *in situ* para su estudio por EPR

En concreto, se monitorizó la formación de los radicales a partir de los correspondientes precursores mediante cwESR, mezclando directamente los reactivos en el tubo de ESR y registrando los espectros a temperatura ambiente en función del tiempo. Simultáneamente, se evaluó la generación de los radicales mediante espectros de FID y ENDOR, en disolución congelada, tomando alícuotas de la mezcla de reacción en momentos específicos.

Para llevar a cabo los experimentos mediante cwESR, se pesaron 4 mg del cloruro de estaño directamente en el tubo de ESR. Una vez colocado el tubo en el resonador, se adicionaron las disoluciones de los alcoholes **216** (Esquema 54) y **124** (Esquema 52) en diclorometano (150 µL, 0.5 M) y se recogieron los datos durante 16 horas con un barrido de campo de 25 s. Dado que el cloruro de estaño no es soluble en diclorometano, la reacción tiene lugar en la interfase sólido-líquido. Aun así, la generación de los correspondientes radicales ocurre en una escala temporal de minutos/horas.

Para realizar los experimentos utilizando las técnicas de ESR pulsado (FID y ENDOR), se pesaron 5 mg de los alcoholes **216** y **124** junto con cloruro de estaño (5 y 10 equivalentes respectivamente) en viales. Los viales fueron sellados bajo atmósfera inerte y se añadió el disolvente. Se extrajeron alícuotas de 10 µl de las mezclas de reacción a los 5 minutos, 30 minutos, 1 hora, 1.5 horas, 3 horas, 12 horas y 16 horas. Estas alícuotas se diluyeron en 140 µl de tolueno seco y posteriormente se tomaron 50 µl de esta dilución, se colocaron en los tubos de ESR pulsado y se congelaron a 80

K. Es importante mencionar que no se espera que la dependencia temporal de la reacción *in situ* en cwESR sea la misma que para los experimentos de monitorización mediante las técnicas de ESR pulsado. En el primer caso la mezcla de reacción se encuentra en el tubo de ESR sin agitación mientras que en el segundo la mezcla se agita en un vial del cual se obtienen las alícuotas.

En la Figura 73 se recogen los datos más relevantes de los experimentos relacionados con el monorradical **210-OS**, a los 10 minutos, 1 hora, 1.5 horas, 3 horas, 12 horas y 16 horas. El espectro de cwESR en los inicios de la formación del derivado **210-OS** muestra mayor resolución de los acoplamientos. Se llevó a cabo la simulación del espectro con respecto a los datos experimental medidos a los 60 minutos de reacción. En este caso fue necesario evaluar los acoplamientos con 8 protones en lugar de los 4 empleados en previas simulaciones. Estos acoplamientos adicionales surgen de las interacciones de contacto de Fermi con los 4 protones, en las posiciones *meta* con respecto al carbono que aloja el electrón desapareado (Figura 68). A medida que evoluciona la reacción, la resolución de los acoplamientos hiperfinos se pierde y los espectros empiezan a parecerse a los obtenidos a partir del radical aislado. Sin embargo, la magnitud de los acoplamientos hiperfinos se mantiene constante en el tiempo. Esto es indicativo de que el radical responsable de los espectros es el mismo pero los acoplamientos hiperfinos se distribuyen en un rango más amplio, lo que puede ser explicado por el aumento de la concentración del radical en la muestra y la mayor probabilidad de formación de agregados. La formación de tales agregados no es inusual para este tipo de radicales, y en general para la mayoría de moléculas con sistemas π-conjugados.[106,192] En este tipo de agregados la densidad de espín se deslocaliza parcialmente sobre más de una molécula, lo que explica la perdida de resolución de los acoplamientos hiperfinos a medida que aumenta el tiempo.

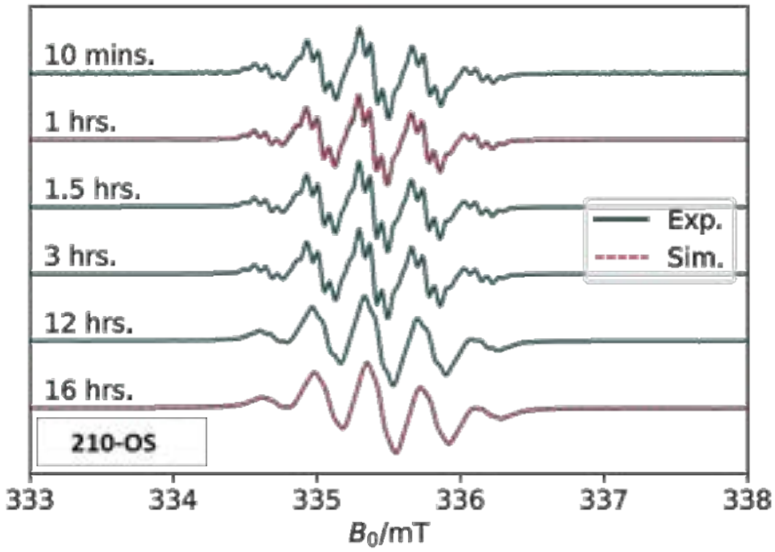



**Figura 73.** Espectros de cwESR para la generación *in situ* del del radical **210-OS** a partir del precursor **216**[193]

Simultáneamente a los experimentos de cwESR, se monitorizó la generación de **210-OS**, midiendo los espectros de ESR pulsado de alícuotas preparadas a determinadas horas. En la Figura 74, se muestran los resultados más relevantes del experimento. Los espectros a 5 minutos y 1 hora de reacción presentan la misma forma y son idénticos a los obtenidos para las muestras del radical **210-OS** purificado. Lo mismo ocurre para las alícuotas recogidas a 1.5 horas, 3 horas, 12 horas y 16 horas.

[192] Dong, S.; Li, Z. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2431-2449.
[193] Espectros normalizados al valor máximo absoluto.

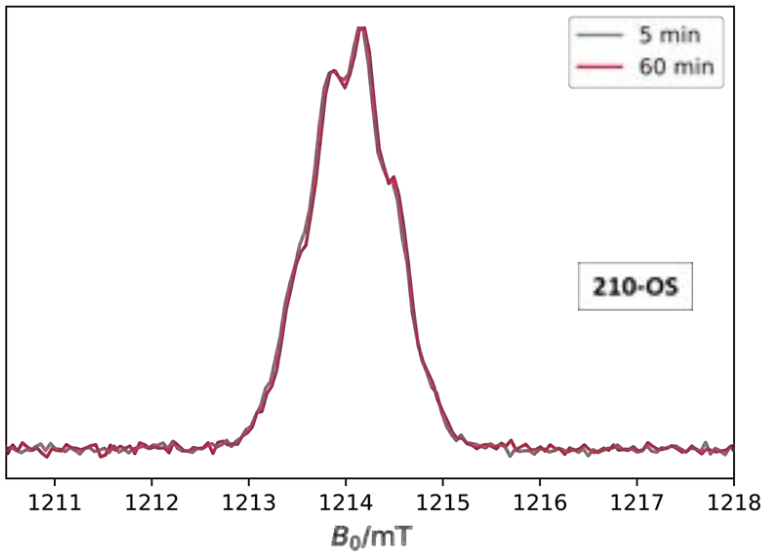



**Figura 74.** Espectros de FID de dos alícuotas de la reducción del alcohol **216** del radical **210-OS**

La forma del espectro se mantiene para las alícuotas recogidas a 1.5, 3, 12 y 16 horas, cambiando únicamente la intensidad de la señal a medida que aumenta significativamente con respecto a la concentración de radical en la mezcla. Como ya se comentó con anterioridad, los espectros de ESR pulsado se corresponden en todo momento con los espectros esperados para una especie doblete.

Cuando se llevan a cabo los experimentos de cwESR *in situ* y la monitorización de la reducción del diol **124** para formar el diradical **122-OS**, se logra observar de manera más clara la aparición de la contribución doblete/triplete en la mezcla. Se comenzó analizando los resultados de cwESR. En la Figura 75 se representaron los espectros más significativos del experimento, a los 10 minutos, a 1 hora, 1.5 horas, 3 horas, 12 horas y 16 horas. En las fases iniciales de la reacción, se observa la aparición de una señal que se puede relacionar con las señales correspondientes a la formación de un radical, similar al **210-OS**. Esta señal es posiblemente debida a la reducción de solo uno de los dos alcoholes presentes en el diol **124**. A medida que la reacción evoluciona, se puede observar la formación del dirradical **122-OS**, con estado fundamental triplete, en menos de una hora. Tal y como revelan las simulaciones llevadas a cabo sobre los datos experimental medidos a 1 hora de reacción (Figura 75). De manera semejante a lo observado en el experimento realizado para el monorradical, en los espectros de la generación de **122-OS**, tanto el doblete como el triplete tienen una mayor resolución de los acoplamientos hiperfinos. Como cabría esperar, a medida que la reacción evoluciona, la contribución de la componente triplete aumenta (Figura 75).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

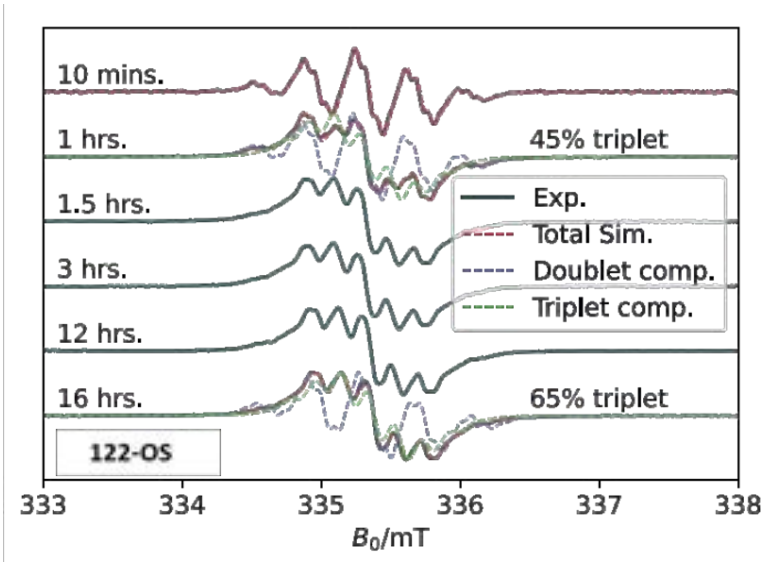



**Figura 75.** Espectros de cwESR de la reducción *in situ* del diol **124** para formar el dirradical **122-OS**

La formación del dirradical triplete se observa claramente cuando monitorizamos la reacción mediante los espectros de ESR pulsado, a partir de alícuotas preparadas a determinados tiempos. Como ya se indicó con anterioridad, la dependencia temporal de la reacción *in situ* presentada en la Figura 75 y de las alícuotas de la reacción no resultó ser la misma, dado que, esta última se realiza en un vial provisto de agitación.

En la Figura 76, se muestran los resultados más relevantes del experimento de generación de **122-OS** a partir del diol **124** con la obtención de alícuotas. El espectro experimental de la alícuota tomada a los 30 minutos de reacción (línea azul continua) tiene una apariencia similar a la del espectro simulado para una especie triplete (línea verde punteada). El patrón del espectro experimental se modela casi a la perfección empleando los parámetros para una contribución del 83% de la especie triplete (Figura 76, línea roja discontinua) (ver ANEXO V). Se continuó monitorizando la mezcla hasta las 30h y se observó que la contribución doblete aumentaba. A medida que aumenta la concentración de dirradical en la disolución, las interacciones con el oxígeno molecular o con otras moléculas dirradicales se hacen más frecuentes, lo que conducen a la formación de la componente doblete. Por lo tanto, a partir de estos datos no queda claro si la especie del doblete se debe únicamente a interacciones con el oxígeno, a una reducción parcial de **122-OS** o a su degradación en un monorradical. En general, los resultados mostrados en la Figura 76 son coherentes con los procesos descritos anteriormente: las alícuotas iniciales (30 minutos) muestran una contribución dominante de especie triplete y las alícuotas posteriores (30 horas) muestran un claro aumento de la componente de doblete.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

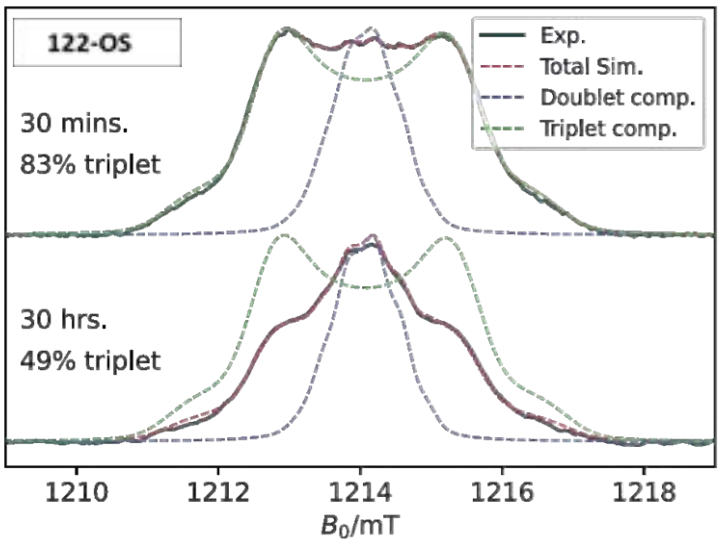



**Figura 76.** Espectros de FID experimentales y simulados de la alícuota a 30 min (arriba) y de la alícuota a 30 h (abajo) de la generación del dirradical **122-OS** a partir del diol **124**

En conclusión, el diseño y desarrollo de los protocolos para la generación *in situ* de los radicales **122-OS** y **210-OS**, ha sido importante para la monitorización mediante EPR de la evolución de las reacciones en tiempo real, especialmente para investigar las fases iniciales de estas reacciones. Estos avances beneficiarán de manera notable el estudio de las propiedades de HPAs de capa abierta especialmente reactivos que son sintetizados en el marco del proyecto *SPRING*.

## 5.3.5. Estudios de transporte de moléculas individuales mediante técnicas *break junction*

También en el marco del proyecto SPRING se realizaron estudios de transporte de moléculas individuales empleando la técnica *break junction* mecánicamente controlada (MCBJ, por sus siglas en inglés: *Mechanically Controlled Break Junction*). Este estudio se llevó a cabo en el laboratorio del Prof. Herre van der Zant (Universidad Técnica de Delft).[181]

En los estudios de transporte de una sola molécula las señales magnéticas de un radical normalmente se observan como resonancias de Kondo.[194] Por otro lado, se han publicado estudios sobre la detección de otro tipo de efectos como es la variación de la espectroscopía de efecto túnel de electrones inelásticos (IETS, por sus siglás en inglés *inelastic electron tunneling spectroscopy*) debida a procesos de excitación de espín.[195,196] En base a estos precedentes decidimos abordar estudios similares para los derivados de Chichibabin preparados en el marco de esta tesis.

Para realizar los estudios de transporte de los derivados de Chichibabin, se prepararon dispositivos en estado sólido a partir de disoluciones de los radicales **122-OS** y **210-OS** (Figura 77), y se midieron 2114 y 4235 trazas de ruptura del dirradical **122-OS** y del monorradical **210-OS**, respectivamente.

[181] Baum, T. Y.; Fernández, S.; Peña, D.; van der Zant, H. S. J. *Nano Lett.* **2022**, *22*, 8086-8092.
[194] Scott, G. D.; Natelson, D. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3560-3579.
[195] Gaudenzi, R.; De Bruijckere, J.; Reta, D.; Moreira, I. D. P.; Rovira, C.; Veciana, J.; Van Der Zant, H. S.; Burzurí, E. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5879-5883.
[196] Chen, X.; Fu, Y.-S.; Ji, S.-H.; Zhang, T.; Cheng, P.; Ma, X.-C.; Zou, X.-L.; Duan, W.-H.; Jia, J.-F.; Xue, Q.-K. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 197208.

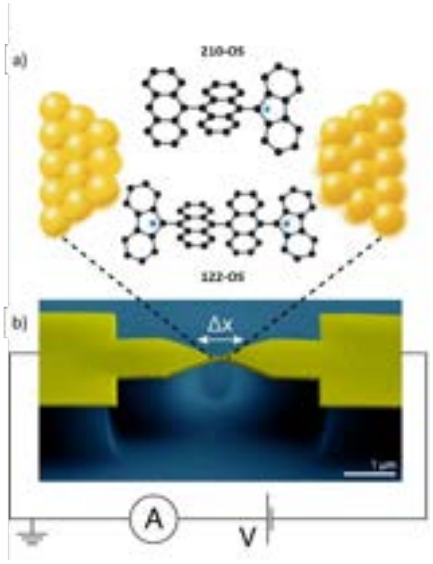



**Figura 77.** Esquemas de los radicales **210-OS** (dibujo superior) y del **122-OS** (dibujo inferior) entre los electrodos de un dispositivo MCBJ. b) Imagen de microscopía electrónica de barrido de un dispositivo MCBJ

En los experimentos de transporte del dirradical **122-OS** se identificaron las dos características magnéticas expuestas anteriormente, tanto la resonancia Kondo como la excitación de espín singlete-triplete. De todos los dispositivos medidos, 55 uniones (aproximadamente el 2,7% del total) mostraron resonancia Kondo y 18 (aproximadamente el 1%) mostraron la excitación de espín singlete-triplete. En el espectro de conductancia diferencial d*I*/d*V* se observó un pico centrado cerca de cero correspondiente a la resonancia Kondo (Figura 78a). Por otro lado, en los espectros de d*I*/d*V* de IETS se observó una clara supresión de la corriente alrededor de cero. Esta supresión es debida a la excitación singlete-triplete del sistema de dos espines formado por los electrones no apareados del diradical **122-OS** (Figura 78b).

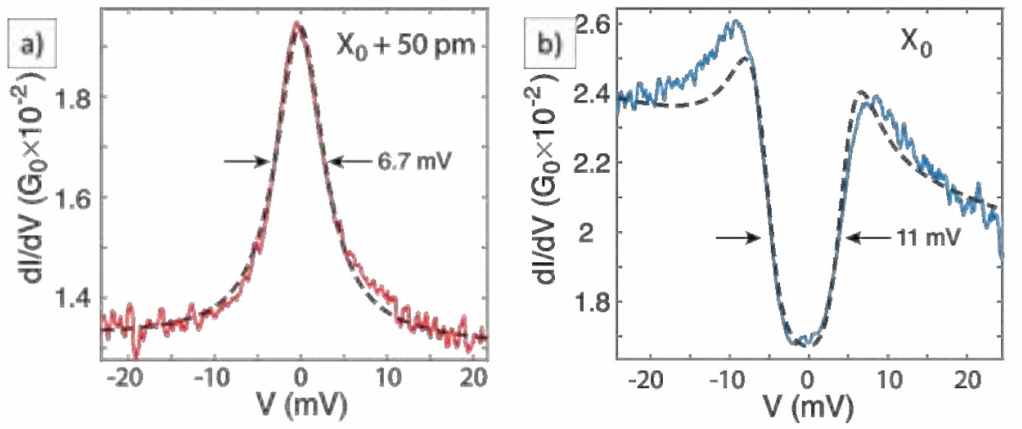



**Figura 78.** a) Resonancia Kondo observada en el espectro de d*I*/d*V* del dirradical **122-OS** en el dispositivo MCBJ. b) Excitación de espín observada en el espectro de d*I*/d*V* medidos por IETS del dirradical **122-OS**

La presencia de estas dos características magnéticas en el dirradical **122-OS** está directamente relacionada con la geometría que adopta la molécula entre los electrodos del dispositivo MCBJ. Cuando el espacio entre los electrodos es pequeño, el dirradical puede adoptar diferentes geometrías con respecto a la unión, de manera que los electrodos interactúan principalmente con uno de los centros radicalarios, dando lugar a la resonancia Kondo. Sin embargo, al aumentar el espacio entre los electrodos el dirradical puede adoptar un menor número de geometrías diferentes. Esto favorece la interacción de ambos centros radicalarios con los electrodos, dando lugar a las señales características debidas a la excitación de espín singlete-triplete (Figura 79)

Además, al modificar la distancia entre los electrodos, es posible pasar de una configuración a otra, influyendo así en las propiedades magnéticas observadas.

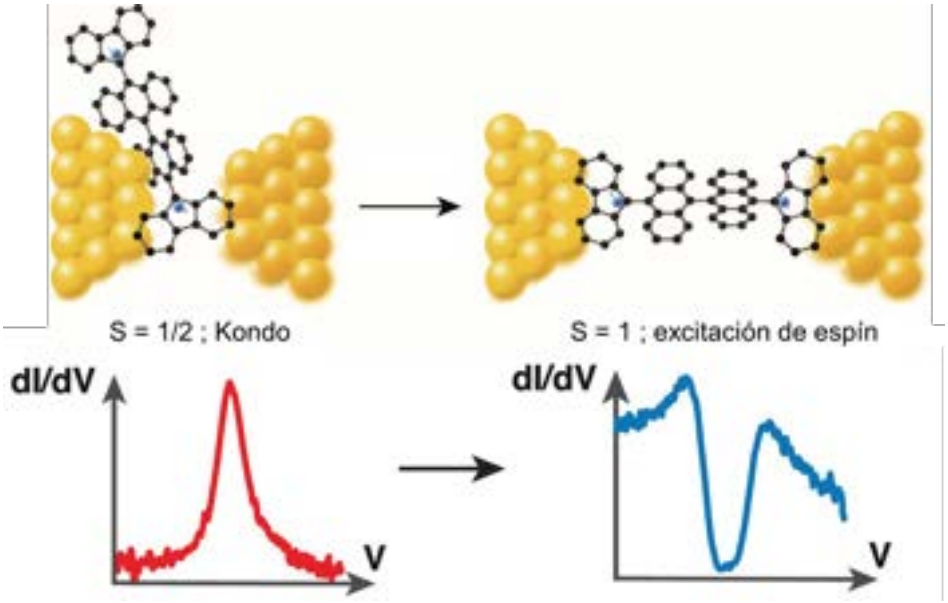



**Figura 79.** Distintas geometrías del dirradical **122-OS** entre los electrodos en función de la distancia y sus efectos en los espectros de d*I*/d*V*

En los experimentos de transporte del monorradical **210-OS** se observaron resonancias Kondo en las mediciones de ruptura, con valores similares a los observados para el dirradical **122-OS** (Figura 80). Sin embargo, como cabría esperar en un monorradical, no se registraron señales de excitación de espín en los espectros de IETS.

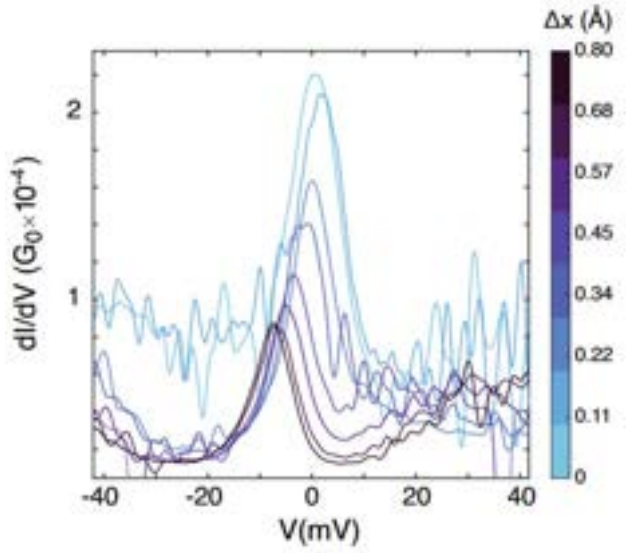



**Figura 80.** Espectros de d*I*/d*V* de diferentes medidas de transporte del monorradical **210-OS**

Los resultados obtenidos demostraron que el carácter magnético de los derivados de Chichibabin **122-OS** y **210-OS** se conservó tras las manipulaciones mecánicas y la construcción de los dispositivos moleculares. Además, se probó que son sistemas interesantes para estudiar las interacciones espín-espín en dispositivos en estado sólido. Además, la robustez de estos radicales y los diferentes efectos físicos hacen que estos sistemas sean excelentes modelos para la investigación de los efectos magnéticos del transporte electrónico a escala de una única molécula.

## 5.3.6. Síntesis de precursores estables para la generación de radicales sobre superficie

Por otro lado, se decidió estudiar las posibles señales magnéticas del compuesto **122-OS** sobre superficie mediante STM/STS, en colaboración con el grupo del Prof. Ignacio Pascual (nanoGUNE). Sin embargo, los intentos de deposición de esta molécula sobre superficie mediante sublimación fueron infructuosos, posiblemente debido a la fragmentación inducida térmicamente de este tipo de radicales. Decidimos entonces preparar precursores que fuesen estables durante la sublimación, y que permitiesen generar los radicales sobre superficie mediante manipulación atómica. Con este objetivo se identificaron los HPAs **225** y **226**, que podrían dar lugar a los radicales correspondientes por ruptura homolítica de enlaces C-H (Figura 81).

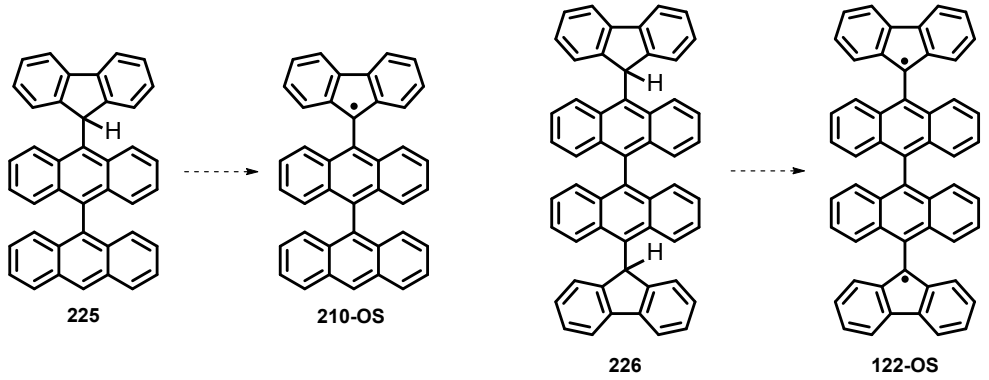
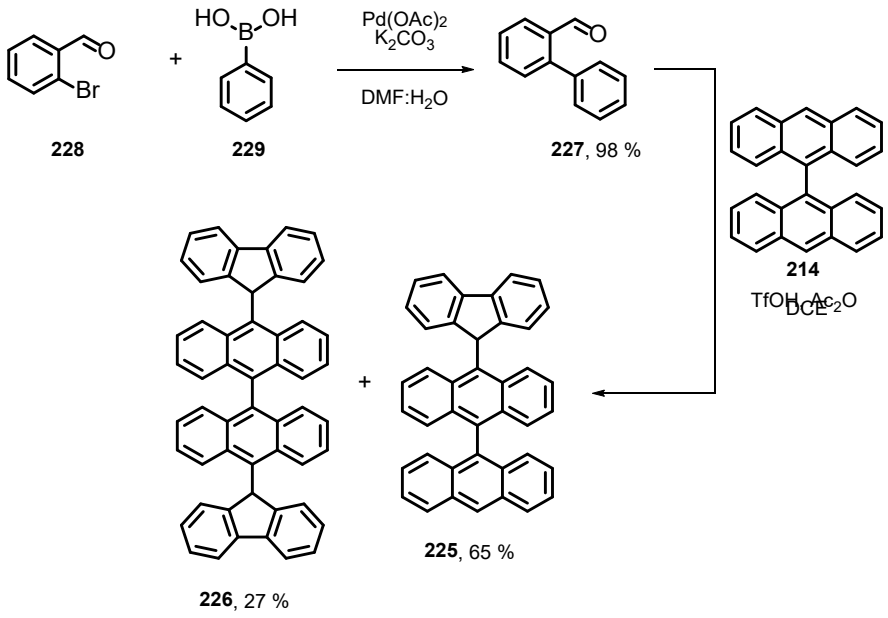



**Figura 81.** Representación de los hidrocarburos **225** y **226**, posibles precursores de los derivados de Chichibabin **210-OS** y **122-OS**

Con este objetivo en mente se sintetizaron los compuestos **225** y **226** empleando una metodología previamente descrita para la síntesis de 9-arilfluorenos mediante reacciones de Friedel-Crafts.[197] Para ello, primero se sintetizó el 2-fenilbenzaldehido (**227**) mediante un acoplamiento de tipo Suzuki entre el 2-bromobenzaldehido (**228**) y el ácido fenilborónico (**229**, Esquema 57). A continuación, las reacciones de Friedel-Crafts en modo tándem, entre el bisantraceno **214** y el 2-fenilbenzaldehido (**227**), mediadas por ácido tríflico y anhídrido acético, dio lugar a los compuestos **225** y **226** (Esquema 57). Estudios preliminares realizados en el grupo del Prof. Ignacio Pascual (nanoGUNE) indican que estas moléculas se pueden depositar sobre superficie de Au(111) mediante sublimación y que se pueden generar los correspondientes radicales, bien mediante calentamiento, o bien mediante pulsos de voltaje desde la punta del STM.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[197] Li, Q.; Xu, W.; Hu, J.; Chen, X.; Zhang, F.; Zheng, H. *RSC. Adv.* **2014**, *4*, 27722-27725.




**Esquema 57.** Síntesis de los arilfluorenos **225** y **226**

Por otro lado, en el grupo del Prof. Ignacio Pascual se demostró que el diol **124** también se puede emplear como precursor para generar el dirradical **122-OS** sobre una superficie de Au(111).

Concretamente, en el laboratorio de nuestros colaboradores en nanoGUNE, se sublimó una muestra del diol **124** sobre la superficie de Au(111) en condiciones de UHV. Tras la sublimación, se estudió la superficie y se observó que los dominios moleculares formados sobre la superficie estaban compuestos de moléculas parcialmente planas. En las imágenes de STM de las moléculas se pueden distinguir 4 lóbulos: dos lóbulos internos correspondientes al bisantraceno y dos lóbulos externos correspondientes a los grupos fluorenilo (Figura 82b).

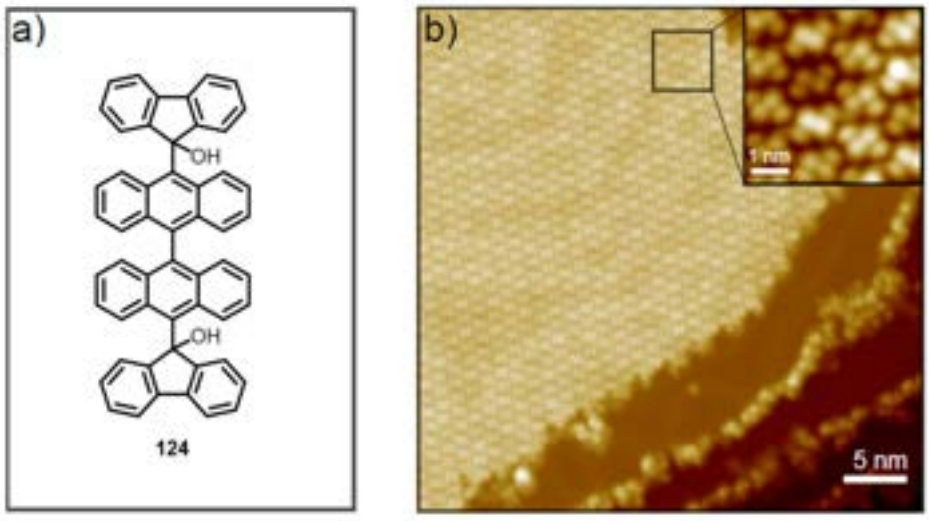



**Figura 82.** a) Diol **124**, precursor del dirradical **122-OS**. b) Imagen de STM de la superficie de Au(111) tras el depósito del alcohol **124**. Ampliación de la imagen STM (arriba izquierda)

A continuación, se procedió a calentar la superficie a 280 ºC para promover la desoxigenación del diol **124** y posteriormente se analizó la superficie mediante STM (Figura 83a). La imagen de STM reveló la presencia de dominios reducidos, moléculas individuales, cadenas y agrupaciones de moléculas. El estudio de las moléculas individuales mostró que estas presentaban dos lóbulos

brillantes, correspondientes al bisantraceno, y dos partes más oscuras asociadas a los grupos fluorenilo, resultados que coincidieron con los datos obtenidos mediante simulacionesDFT (Figura 83a). Un estudio más detallado de la superficie permitió la identificación de dos configuraciones distintas de las moléculas: una en la que la desoxigenación fue parcial, manteniendo uno de los grupos hidroxilo en la molécula, y otra donde la desoxigenación fue completa. Las imágenes de STM de ambas configuraciones son similares (Figura 83b,d) pero, se pudo diferenciar entre ambas usando STS. En las moléculas parcialmente desoxigenadas, se observó resonancia Kondo en los espectros de d*I*/d*V* de STS (Figura 83c). Esta señal es indicativa de que las moléculas presentan solo un electrón desapareado. Por otro lado, para las moléculas completamente desoxigenadas, se observó una clara supresión de la corriente alrededor de cero en los espectros de d*I*/d*V* de STS, que se atribuyó a la excitación de espín singlete-triplete, lo que demuestra la generación del dirradical **122-OS** (Figura 83d).

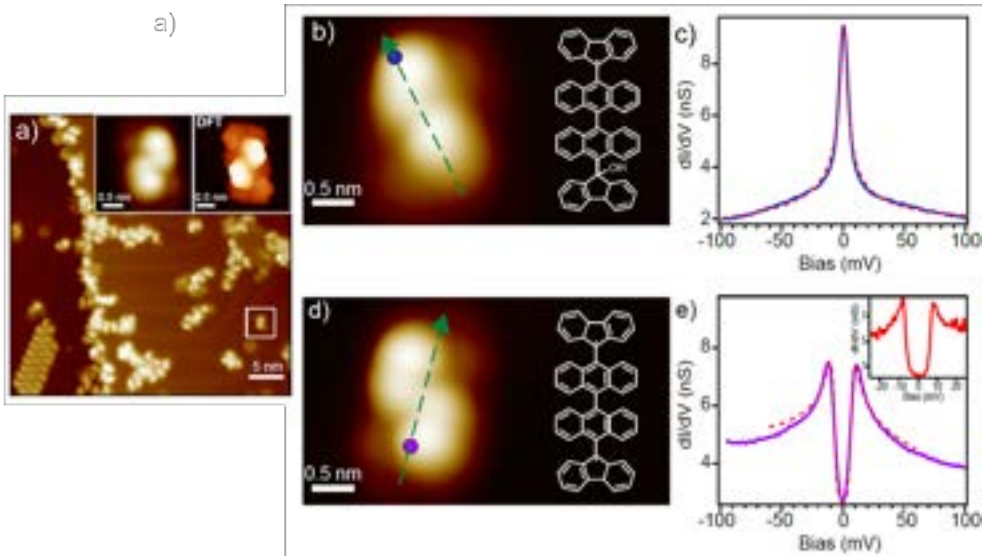



**Figura 83.** a) Imagen de STM de la superficie de Au(111) tras el calentamiento a 280 ºC. b y d) Imágenes de STM de moléculas individuales en las dos configuraciones: b) grupo un grupo OH y d) sin dos grupos OH, **122-OS**. c) Espectro de d*I*/d*V* de un molécula con un grupo OH. e) Espectro de d*I*/d*V* del dirradical **122-OS**

En resumen, a lo largo de este capítulo se describió el diseño y la síntesis de diferentes HPAs de capa abierta, derivados del hidrocarburo de Chichibabin. Además, se llevó a cabo el estudio de las propiedades de estos compuestos, en colaboración con grupos especialistas en ESR, *break junction* y STM/STS en el marco del proyecto europeo SPRING.

.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

## 5.4.Derivados del truxeno

Los resultados discutidos en esta sección han sido publicados en el siguiente artículo:

*Nonbenzenoid High-Spin Polycyclic Hydrocarbons Generated by Atom Manipulation*

Shantanu Mishra,[a] Shadi Fatayer,[a] Saleta Fernández,[b] Katharina Kaiser,[a] Diego Peña,[b] Leo Gross[a]

*ACS Nano* **2022***, 16*, 3264–3271. DOI: 10.1021/acsnano.1c11157

[a] IBM Research–Zurich, 8803 Rüschlikon, Switzerland.

[b] Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CiQUS) and Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela, 15782 Santiago de Compostela, Spain

Información de la revista: ISSN 1936-0851. Factor de impacto: 16.7. Quartil 2022: Q1

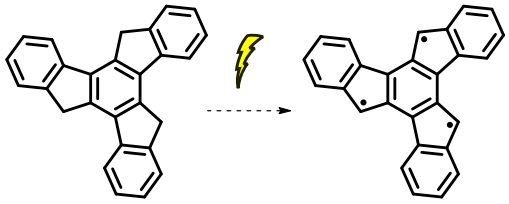
Contribución personal: Procedimiento experimental en la síntesis del truxeno.

Este es un artículo de acceso abierto distribuido bajo los términos de la licencia Creative Commons CC BY (CC BY 4.0), que permite su uso, distribución y reproducción sin restricciones en cualquier medio, siempre que se cite adecuadamente la obra original.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 5.4.1. Objetivos específicos

Este capítulo de la tesis se realizó en colaboración con el grupo de Leo Gross (*IBM Research*, Zurich). En el capítulo anterior abordamos la síntesis de monorradicales y dirradicales derivados del hidrocarburo de Chichibabin. En este capítulo exploramos la preparación de moléculas con un mayor número de electrones desapareados. Concretamente, el objetivo principal se centra en la síntesis del truxeno-5,10,15-triilo (**230**), un trirradical basado en truxeno (**231**), de tipo *no-Kekulé*, no bencenoide y con estado fundamental cuartete ($S$ = 3/2), empleando una metodología que combina química en disolución y química sobre superfie.[198]



**231** **230**

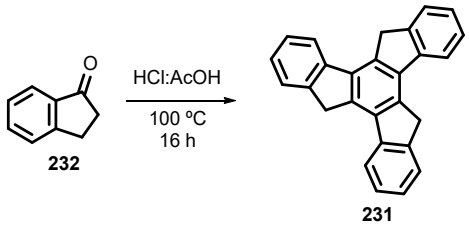
Además, se exploró la formación de cadenas de espín 1D o redes de espín 2D, basadas en truxeno, que son especialmente interesantes para aplicaciones en espintrónica y para explorar fenómenos físicos fundamentales, como las transiciones de fase cuántica.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[198] Mishra, S.; Fatayer, S.; Fernández, S.; Kaiser, K.; Peña, D.; Gross, L. *ACS Nano* **2022**, *16*, 3264-3271.

## 5.4.2. Síntesis de truxeno (231)

Con la intención de llevar a cabo la generación del truxeno-5,10,15-triilo (**230**) sobre superficie, fue necesario, en primer lugar, diseñar y sintetizar un compuesto estable que fuese adecuado para su adsorción y posterior tratamiento sobre superficie y estudio mediante STM y AFM. De esta manera se optó por emplear truxeno (**231**) como precursor, que se preparó en un solo paso de reacción, siguiendo la metodología descrita por Dehmlow y Kelle, en 1997.[199] Tras una modificación de las condiciones de reacción descritas, se trató 1-indenona (**232**) con una mezcla de ácido acético y HCl a 100 ºC durante 16h. Durante el tiempo de reacción, se observó la formación de un precipitado, que se filtró y se lavó secuencialmente con agua, acetona y finalmente con $CH_2Cl_2$, para aislar truxeno (**231**) como un sólido amarillo pálido con un 71 % de rendimiento (Esquema 58).[199]




**Esquema 58.** Síntesis del truxeno (**231**)

En el espectro de RMN de protón del truxeno, se observaron como señales diagnósticas los H presentes en el vértice del anillo de 5 miembros a 4.30 ppm.[199] Se asignaron además cuatro señales de los protones en la región aromática. El espectro de RMN permitió comprobar la pureza del truxeno aislado sin necesidad de realizar purificación cromatográfica.

## 5.4.3. Generación de truxeno-5,10,15-triilo (230) sobre superficies metálicas

Una vez obtenido el truxeno (**231**) con la pureza requerida, se procedió al estudio de la generación del trirradical en superficies metálicas de Cu(111) y Au(111). Este proceso se llevó a cabo mediante la deshidrogenación del truxeno inducida por ruputura homolítica de enlaces C-H mediante pulsos de voltaje desde la punta de STM.

En primer lugar, se depositó truxeno (**231**) por sublimación sobre la superficie de Au(111). Se confirmó la formación de una monocapa del compuesto mediante el estudio de AFM a altura constante. En la Figura 84a, se muestra la imagen de AFM de una única molécula del truxeno (**231**). Las regiones brillantes que se observan en la Figura 84a corresponden a los hidrógenos unidos a C-$sp^3$ presentes en el vértice del anillo de 5 miembros. A continuación, se procedió a la deshidrogenación del truxeno (**231**). Para ello se posicionó la punta del STM sobre el centro de la molécula usando las condiciones típicas de STM (voltaje (*V*) de 0.2 V y corriente de tunelización (*I*) de 1.0 pA). Una vez situada la punta de STM en la posición deseada, se retractó una distancia de 5 Å y se aumentó el voltaje a 4.0 – 4.06 V, observándose cambios abruptos en la corriente de tunelización. Esto es indicativo de que han ocurrido cambios en las estructuras moleculares, concretamente la eliminación de uno de los hidrógenos del C-$sp^3$ del vértice de uno de los anillos de 5 miembros, lo que se puede confirmar por la desaparición del contrastebrillante en la imagen de AFM (estructura 233, Figura 84b). La aplicación de un segundo pulso de voltaje

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[199] Dehmlow, E. V.; Kelle, T. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021-2031.

dio lugar al producto 234 resultado de la segunda deshidrogenación Figura 84c). Finalmente,con un tercer pulso de voltaje se obtuvo el trirradical **230** (Figura 84d).

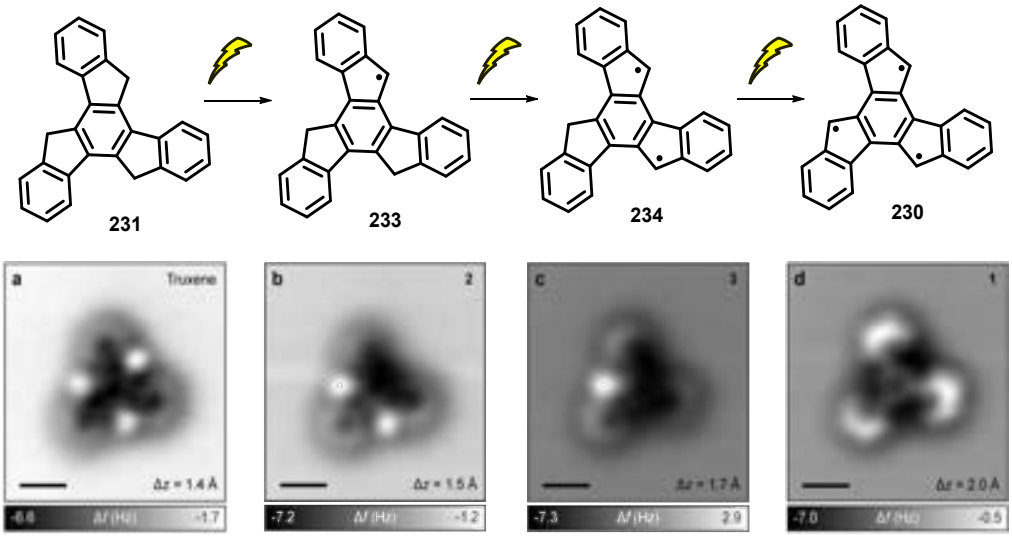



**Figura 84.** Imágenes de AFM del proceso de generación de truxeno-5,10,15-triilo (**230**) sobre superficie de Au(111)

En la Figura 84d se puede observar que aparecen nuevas regiones más brillantes en la periferia de los anillos aromáticos. Estas regiones son debidas a que la molécula **230** no es totalmente plana, debido a la interacción de los radicales con la superficie, de forma que los anillos de 5 miembros se encuentran más próximos a la superficie.

El mismo proceso de deshidrogenación fue llevado a cabo sobre una superficie de Cu(111) (Figura 85). Mientras que en la superficie de Au(111) el compuesto **230** presenta una conformación no planar, sobre Cu(111) se observa una conformación más plana, obteniendo mejor resolución en las imágenes de AFM (Figura 85). Esta diferencia en la adsorción del trirradical **230** puede ser atribuida, además de a la interacción radical-metal, a los diferentes parámetros de la red superficial, como por ejemplo el tipo de empaquetamiento de las redes de Au(111) y Cu(111).

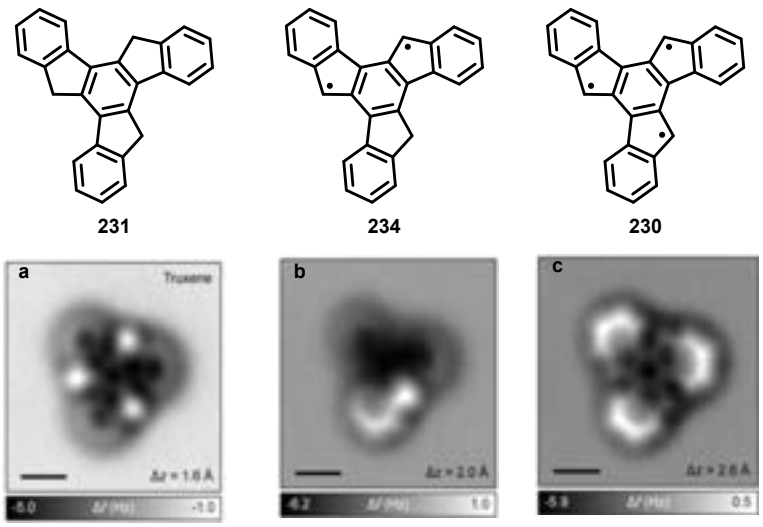



**Figura 85.** Imágenes de AFM del proceso de generación de truxeno-5,10,15-triilo (**230**) sobre superficie de Cu(111)

USC
DE COMPOSTELA

## 5.4.4. Estudio de la estructura electrónica de truxeno-5,10,15-triilo (230)

Con la intención de estudiar la estructura electrónica del truxeno-5,10,15-triilo (**230**), se generó el trirradical **230**, sobre una superficie aislante, para evitar las interacciones de la molécula con la superficie. Esta superficie aislante consiste en una superficie de Cu(111) recubierta con un una monocapa de cloruro sódico. Por otro lado, se llevaron a cabo cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés *Density Functional Theory*), en concreto cálculos de espín-polarizado. Los cálculos DFT predijeron que el compuesto **230**, en fase gas, presenta un estado fundamental con multiplicidad cuartete, es decir, presenta 3 electrones desapareados con $m_s$ = 1/2 y un número de espín cuántico ($S$) igual a 3/2. Por otro lado, se predijo el espectro de energía de los tres primeros orbitales ocupados por un solo espín (SOMO, por sus siglas en ingles *Singly Occupied Molecular Orbital*), denotados como $\Psi_1$, $\Psi_2$, $\Psi_3$, (Figura 86a) Los electrones en estos orbitales presentan una correlación ferromagnética entre los espines. Los orbitales $\Psi_2$ y $\Psi_3$ están degenerados (presentan la misma energía) mientras que $\Psi_1$ tiene una energía menor (Figura 86a). Además, se realizó la representación de la distribución de la densidad de espín para el trirradical **230** (Figura 86b), y se observó una mayor densidad de espín en los vértices de los anillos de 5 miembros. Estos datos coinciden con una estructura con cuatro sextetes de Clar para el trirradical **230** (Figura 86c).

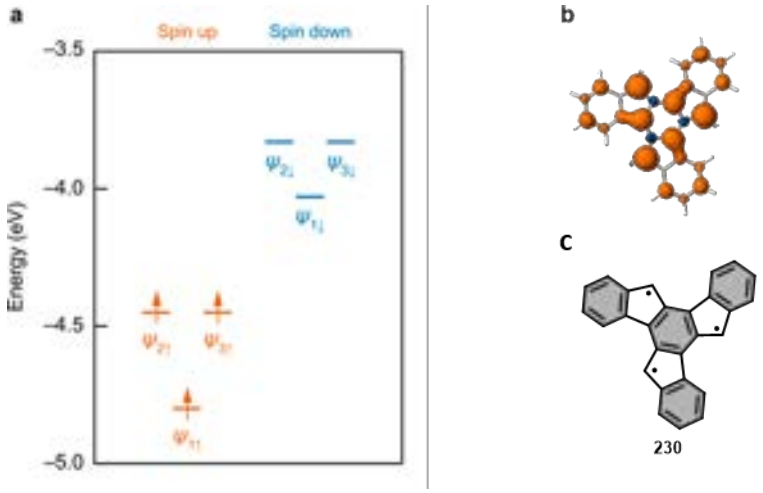



**Figura 86.** a) Espectro de energía DFT estado fundamental cuartete del trirradical **230** en la fase gaseosa. b) Calculo DFT de la distribución de densidad de espín del trirradical **230** en su estado fundamental de cuarteto. c) Representación de la estructura de Clar del trirradical **230**

Como se comentó anteriormente, se generó el trirradical 230 sobre superficie de Cu(111) recubierta con una monocapa de NaCl como aislante. Se observó que las moléculas son relativamente móviles sobre este tipo de superficies, y se desplazan al interaccionar con la punta de STM. Debido a esto se estudiaron moléculas que estuviesen adsorbidas en los bordes de regiones de 3 monocapas de NaCl para evitar su desplazamiento (Figura 87).

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

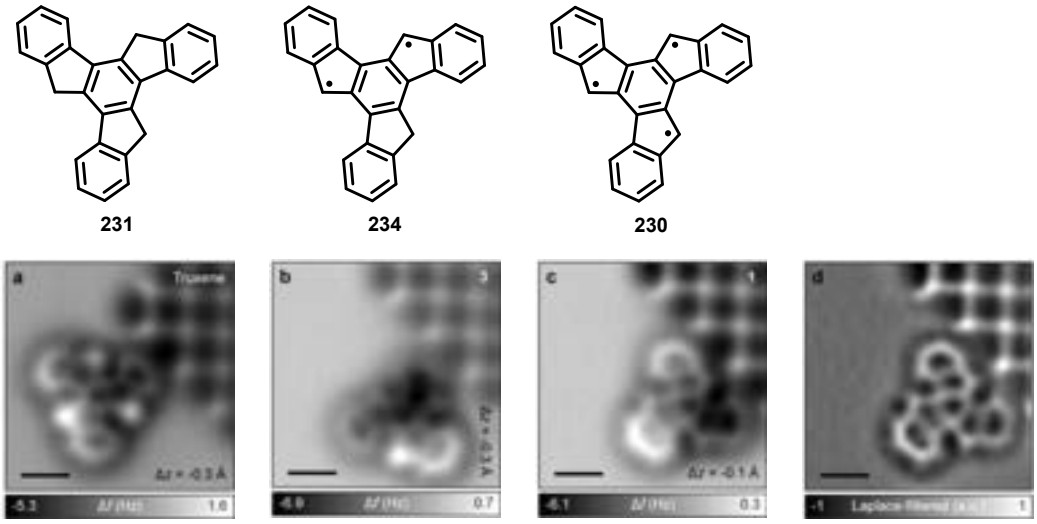



**Figura 87.** Imágenes de AFM del proceso de generación de truxeno-5,10,15-triilo (**230**) sobre superficie de NaCl/Cu(111)

A continuación, se midieron espectros de conductancia diferencial (d*I*/d*V*) sobre las moléculas de truxeno-5,10,15-triilo (**230**) (Figura 88a) y se observaron dos picos distintos a voltaje (V = – 2.00 V y V = 1.5 V), que corresponden respectivamente con las resonancias iónicas positivas (PIR, por sus siglas en inglés *Positive Ionic Resonance*) y resonancias iónicas negativas (NIR por sus siglas en inglés *Negative Ionic Resonance*). Además, se consiguieron imágenes de STM a altura constante alrededor de las dos resonancias iónicas y del *gap* (Figura 88b) La imagen de STM del *gap*, presenta una estructura semejante a la forma geométrica del trirradical **230**. Por el contrario, en las imágenes adquiridas alrededor de las resonancias PIR y NIR se pueden distinguir las densidades electrónicas de los orbitales. En concreto, se distinguen tres lóbulos prominentes en los vértices de los anillos de cinco miembros, y tres lóbulos débiles correspondientes a los anillos bencenoides de los extremos del compuesto.

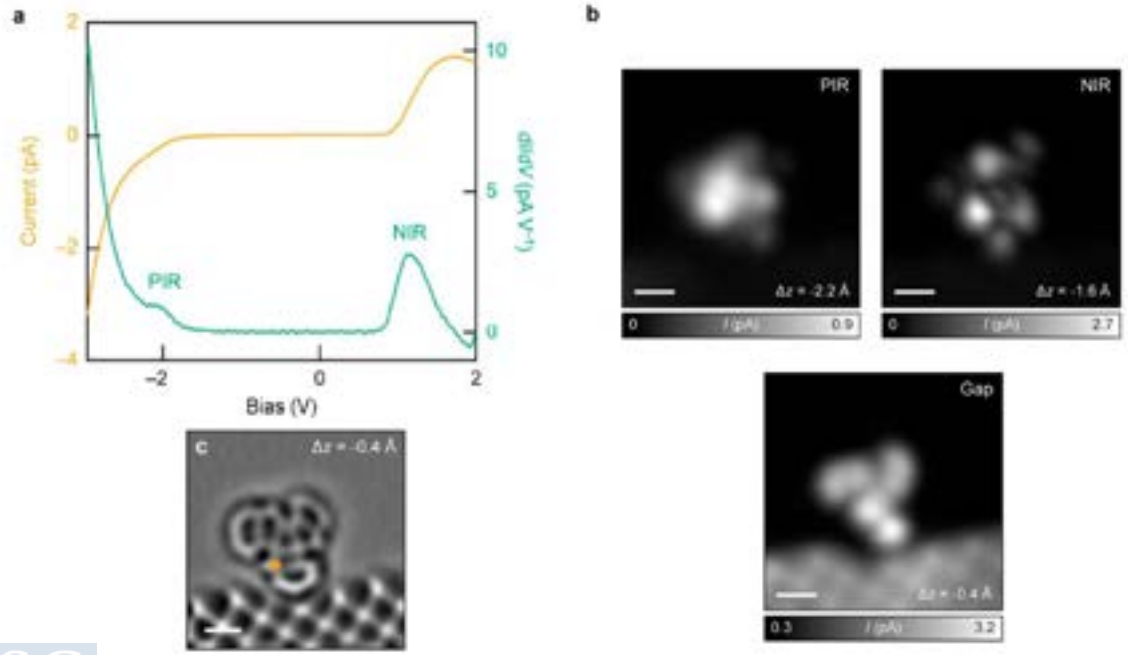



**Figura 88.** a) Espectro de conductancia diferencial del truxeno-5,10,15-triilo (**230**) medido a altura constante La posición de adquisición está marcada en (c) con un círculo naranja. b) Imágenes de STM con punta funcionalizada con CO a altura constante del trirradical **230** medidas cerca de PIR, el gap y NIR

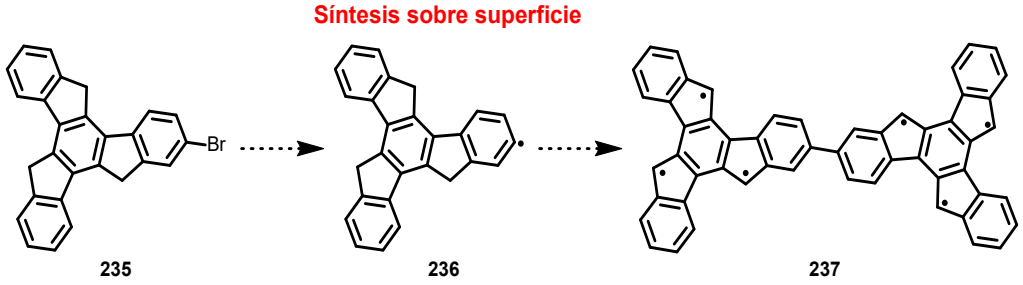
Estas diferencias observadas en las imágenes de STM de las resonancias iónicas NIR y PIR para el truxeno-5,10,15-triilo(**230**) contrastan con las imágenes observadas para dichas resonancias en otros HPAs de capa abierta, donde se observa que la densidad de los orbitales es similar en ambas resonancias.[113,200] Sin embargo los datos experimentales obtenidos para el trirradical **230** están de acuerdo con los resultados obtenidos mediante los cálculos de DFT de la densidad local de los estados (LDOS, por sus siglas en inglés *Local Density of States*) de los orbitales frontera ocupados y desocupado para el estado cuartete del truxeno-5,10,15-triilo (**230**).

Dado que el truxeno-5,10,15-triilo (**230**) presenta un estado fundamental cuartete, se esperaba observar excitaciones magnéticas, es decir, excitaciones de espín cuartete-doblete y/o resonancia Kondo. Sin embargo tanto en la superficie de Au(111) como en la de Cu(111) no se observó ninguna señal de excitación magnética. Esto puede ser debido a la fuerte hibridación electrónica del trirradical **230** con las superficies. Además, la alta movilidad que presenta el compuesto sobre la superficie aislante, NaCl sobre Cu(111), imposibilitó la realización de los estudios de excitación de espín sobre dicha superficie.

## 5.4.5. Síntesis del truxeno monobromado (235)

Las construcción de cadenas de espín 1D y redes de espín 2D resultan objetivos especialmente fascinantes, no solo para futuras aplicaciones en espintrónica, sino también para la exploración de fenómenos físicos fundamentales, como las correlaciones o las transiciones de fase cuánticas.[201] La creación e investigación de cadenas y redes a medida de diversos tamaños y con diferentes subunidades es, por lo tanto, altamente deseable. Este logro ha sido posible gracias a la introducción de los métodos de síntesis sobre superficie, combinados con microscopías de sonda de barrido de alta resolución. Estas herramientas permiten la síntesis precisa a nivel atómico y la caracterización de nanoestructuras moleculares que, hasta ahora, resultaban difíciles de obtener.[130] Sin embargo, la mayoría de los métodos de síntesis sobre superficie dependen de la actividad catalítica de una superficie metálica, lo que, a su vez, puede influir en propiedades esenciales de la molécula sintetizada debido a la significativa interacción molécula-sustrato.

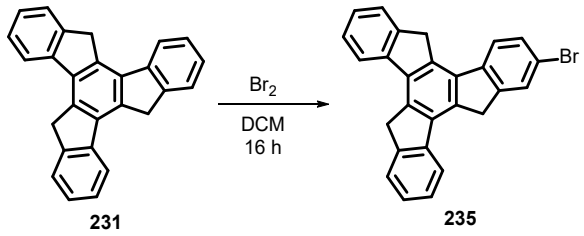
En ese sentido, se diseñó un compuesto estable que pudiese ser empleado para construir cadenas de espín moleculares sobre una capa aislante de NaCl mediante manipulación atómica empleando la punta de STM. El monómero seleccionado fue el truxeno monobromado **235**, que nos permitiría obtener cadenas 1D formadas por dos unidades del truxeno-5,10,15-triilo (**230**) fusionadas por un enlace carbono-carbono (Esquema 59).




**Esquema 59.** Síntesis sobre superficie de cadenas 1D basadas en el truxeno-5,10,15-triilo (**230**)

[200] Repp, J.; Meyer, G.; Paavilainen, S.; Olsson, F. E.; Persson, M. *Science* **2006**, *312*, 1196-1199.
[201] Choi, D.-J.; Lorente, N.; Wiebe, J.; von Bergmann, K.; Otte, A. F.; Heinrich, A. J. *Rev. Mod. Phys.* **2019**, *91*, 041001.

El truxeno monobromado **235** se preparó mediante la modificación de un procedimiento previamente descrito para la obtención de truxenos trihalogenados.[202] Para ello se sometió el truxeno (**231**) a condiciones de bromación, empleando solo un equivalente de bromo, a temperatura ambiente y en ausencia de luz (Esquema 60).




**Esquema 60.** Síntesis del truxeno monobromado **235**

El crudo obtenido de la reacción resultó ser una mezcla compleja formada por truxeno (**231**) y compuestos monobromados, dibromados y tribromados. Dada la baja solubilidad de los componentes de la mezcla, se llevaron a cabo, en primer lugar, lavados con $Na_2S_2O_5$ y DCM para eliminar el bromo presente. A continuación, se procedió a la purificación del truxeno monobromado **235** mediante cromatografía por permeación de gel en modo recirculación (recycling GPC, por sus siglas en inglés *Gel Permeation Chromatography*). De esta manera se logró aislar el truxeno monobromado **235** suficientemente puro, para estudiar su pureza por espectrometría de masas y RMN y emplear dicha muestra en los estudios de generación de cadenas de espín 1D. Estos estudios están siendo realizados en el grupo de Leo Gross (*IBM Research*, Zurich).

Como conclusión de este capítulo, se describió la generación secuencial del trirradical truxeno-5,10,15-triilo (**230**), empleando una metodología que combina química en disolución con química sobre superficie. El estudio de su estructura electrónica, combinando medidas experimentales STS con cálculos teóricos DFT, han permitido establecer que el trirradical **230** es un polirradical de tipo no bencenoide, no *Kekulé* y tiene un estado fundamental cuartete.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

[202] Gómez-Lor, B.; de Frutos, Ó.; Ceballos, P. A.; Granier, T.; Echavarren, A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2107-2114.

# 6. CONCLUSIONES

Esta tesis doctoral describe el diseño y la síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos estructuralmente interesantes mediante química en disolución.

En la sección 5.1 (*Síntesis del dodecaceno*) se desarrolló una ruta sintética para la preparación precursores de acenos nanométricos de tipo epoxiaceno. Concretamente, se preparó un pentaepoxidodecaceno mediante reacciones de cicloadición [4+2] entre arinos e isobenzofuranos. Dicho precursor fue empleado en la generación del dodecaceno sobre superficie en condiciones de ultra alto vacío, lo que permitió caracterizarlo mediante STM y realizar el estudio de su estructura electrónica mediante STS.

En la sección 5.2 (*Azulenos extendidos*) se desarrolló una ruta sintética para la preparación de acenos extendidos que incorporan en su estructura una unidad de azuleno, mediante reacciones de cicloadición [4+2] entre arinos y el azuleno. Adicionalmente, se hizo un estudio preliminar de las propiedades optoelectrónicas de los compuestos obtenidos más significativos.

En la sección 5.3 (*Derivados del hidrocarburo de Chichibabin*) se diseñaron y sintetizaron diferentes HPAs de capa abierta, derivados del hidrocarburo de Chichibabin mediante química en disolución. Además, se llevó a cabo el estudio de las propiedades de los compuestos obtenidos más significativos, mediante ESR, *break junction* y STM/STS

En la sección 5.4(*Derivados del truxeno*) se describió la síntesis de un HPA de capa abierta con estado fundamental cuartete derivado del truxeno, empleando un protocolo sintético que combina la síntesis en disolución de un precursor estable y su deshidrogenación inducida por pulsos de voltaje desde la punta del STM

Cabe destacar que durante la realización de esta tesis doctoral se establecieron colaboraciones con grupos especializados en microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM), facilitando el estudio detallado de la estructura electrónica de los diversos compuestos sintetizados. Además, se trabajó conjuntamente con expertos en resonancia electrónica de espín (ESR), lo cual ayudó a determinar el estado fundamental de los HPAs de capa abierta desarrollados en este trabajo. Asimismo, se estableció una colaboración con un grupo especializado en la técnica de *break junction* mecánicamente controlada, permitiendo la realización de estudios de transporte de moléculas individuales

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 7. CONCLUSIONS

This PhD thesis describes the design and synthesis of structurally interesting polycyclic aromatic hydrocarbons by solution chemistry.

In section 6.1 (Synthesis of dodecacene) a synthetic route for the preparation of epoxyacene-type nanometric acene precursors was developed. Specifically, a pentaepoxydodecacene was prepared by [4+2] cycloaddition reactions between arynes and isobenzofurans. This precursor was used in the generation of the dodecacene on surface under ultra-high vacuum conditions, which allowed its characterisation by STM and the study of its electronic structure by STS.

In section 6.2 (Extended azulenes) a synthetic route was developed for the preparation of extended acenes incorporating an azulene unit in their structure, by means of [4+2] cycloaddition reactions between arynes and azulene. Additionally, a preliminary study of the optoelectronic properties of the most significant compounds obtained was carried out.

In section 6.3 (Chichibabin hydrocarbon derivatives), different open-layer HPAs derived from Chichibabin hydrocarbon were designed and synthesised by solution chemistry. In addition, the properties of the most significant compounds obtained were studied by ESR, break junction and STM/STS.

In section 6.4 (Truxene derivatives), the synthesis of a truxene-derived open-layer HPA with a quartet ground state was described, using a synthetic protocol that combines the solution synthesis of a stable precursor and its dehydrogenation induced by voltage pulses from the STM tip.

It should be noted that during the course of this doctoral thesis, collaborations were established with groups specialised in tunneling microscopy (STM) and atomic force microscopy (AFM), facilitating the detailed study of the electronic structure of the various compounds synthesised. In addition, we worked together with experts in electron spin resonance (ESR), which helped to determine the fundamental state of the open-layer HPAs developed in this work. Collaboration was also established with a group specialised in the mechanically controlled break junction technique, allowing single molecule transport studies to be carried out.

.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# 8. METODOLOGÍA

## 8.1. 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 empleados (THF, $Et_2O$, $CH_2Cl_2$, $CH_3CN$ y tolueno) se purificaron mediante un sistema SPS 800 manual de MBRAUN. La $iPr_2NH$, el TMSCl y la TMEDA utilizados se purificaron previamente siguiendo los procedimientos descritos por Armarego y Chai,188 y se secaron inmediatamente antes de su uso por destilación desde un agente desecante adecuado ($CaH_2$) y bajo atmósfera de argón. Los reactivos comerciales utilizados se adquirieron de ABCR GmbH, 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 en un horno de bolas. Se empleo *n*-BuLi comercial en disolución de hexano (aproximadamente 2.4 M, valoración con ácido difenilacético).

Para reacciones a – 100 ºC se empleó un baño de Et2O/N2 (líquido). Para reacciones a – 78 ºC se utilizó un baño de acetona/$CO_2$.

Para cromatografía en capa fina analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F254 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).

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

Los espectros de $^{1}H$ RMN y $^{13}C$ RMN se registraron a 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300), 400 y 101 MHz (espectrómetro Varian Inova-400) o 500 y 126 MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando los correspondientes disolventes deuterados.

Los espectros de masas de impacto electrónico de baja resolución EM ($IE^{+}$) se realizaron a 70 eV en el equipo HP-5988A. Los espectros de impacto electrónico de alta resolución [EM alta resolución ($IE^{+}$)] se obtuvieron en un espectrómetro Micromass Autospec. Los espectros de alta resolución de APCI se realizaron en el equipo Bruker Microtof. Los espectros MALDI-TOF se determinaron en el equipo Bruker Autoflex en modo reflector empleando como matriz ditranol (1,8,9-trihidroxiantraceno) y DCTB (*trans*-2-[3-(4-tert-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo).

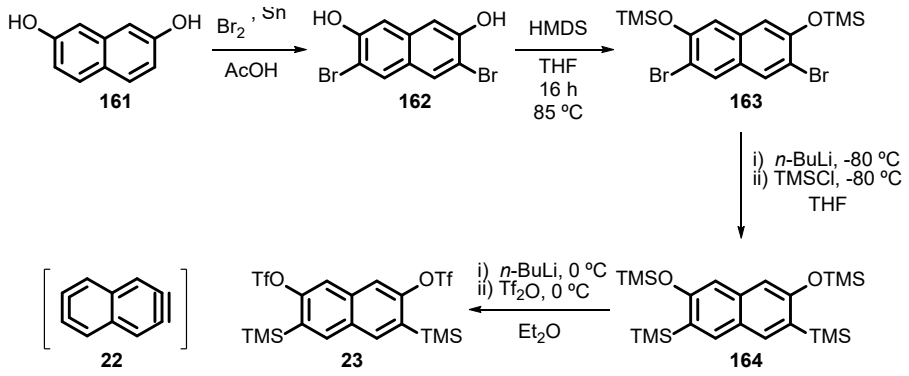
Los espectros de UV/Vis se registraron en un espectrofotómetro Jasco V-630. La fluorescencia en disolución se registró en un espectrofluorímetro Fluoromax-2.

Las medidas electroquímicas se realizaron un aparato C3 Cell Stand electrochemical station, equipado con el software BAS Epsilon (Bioanalytical Systems, Inc., Lafayette, IN). En todas las muestras se utilizó como disolvente $CH_2Cl_2$ con una disolución del electrolito hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (0.1 M). Los electrodos utilizados fueron: disco de platino (diámetro = 0.2 μm, electrodo de trabajo), hilo de platino (electrodo contador), disolución de Ag/AgCl (electrodo de referencia).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 8.2. Procedimientos experimentales de la sección 5.1

### 8.2.1. Preparación del bistriflato 23




A una disolución del naftaleno-2,7-diol (**161**) (10.0 g, 62.4 mmol) en AcOH (125 ml) se le añadió una disolución de $Br_2$ (12.0 mL, 236 mmol) en AcOH (50 mL) gota a gota durante 20 minutos mediante un embudo de adición compensada. Finalizada la adición, se diluyó con agua (40 mL) y se añadió Sn (15.0 g, 126 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 135 ºC durante 4 h. Pasado ese tiempo, se dejó alcanzar temperatura ambiente, se diluyó con agua (80 mL). El precipitado formado se filtró y lavó con hexano (5 ml) dando lugar al compuesto **162** (5.2 g) con un 26 % de rendimiento.[157]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.85 (s, 2H), 7.22 (s, 2H) ppm.

El 3,6-dibromonaftaleno-1,7-diol (**162**) (5.2 g, 16.3 mmol) se disolvió en THF (80 mL, 0.3 M) y se adicionó HMDS (11.0 mL, 48.8 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 85 ºC durante 16 h. Pasado este tiempo, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. Mediante $^1$H RMN se comprobó que se había la reacción había tenido lugar cuantitativamente para dar lugar a el compuesto **163**. A una disolución del sililéter **163** en THF anhidro (35 mL), enfriada a – 80 ºC con un baño de $Et_2O/N_2$ (l), se le añadió *n*-BuLi (36.0 mL, 2.5 M, 75.5 mmol) gota a gota y se agitó a esta temperatura 30 minutos. A continuación, a la mezcla de reacción se le adicionó TMSCl seco (12.8 mL, 101 mmol) gota a gota a – 80 ºC y se dejó reaccionar bajo agitación durante 16 h, a temperatura ambiente. Después la reacción se trató con disolución saturada de $NaHCO_3$ (30 mL) y se extrajo con $Et_2O$ (2 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $Na_2SO_4$ anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El sólido obtenido se lavó con MeOH (120 mL) y se filtró, obteniéndose el compuesto **164** como un sólido blanco.

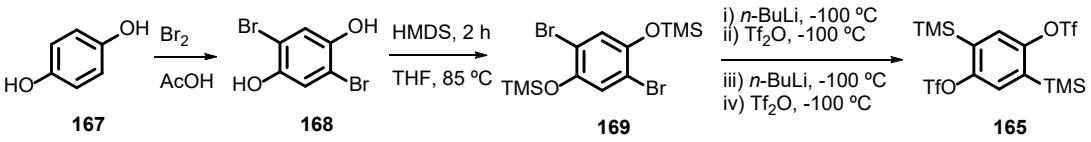
A una disolución del compuesto **164** (1.9 g, 4.3 mmol) en THF anhidro (55 mL) a 0 ºC se le añadió gota a gota *n*-BuLi (6.9 mL, 17.3 mmol, 2.5 M.). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente 4 h. Pasado este tiempo, la disolución se volvió a enfriar a 0 ºC y se le añadió anhídrido tríflico (3.2 mL, 19.5 mmol) gota a gota durante 15 minutos. La mezcla de reacción se agitó 30 minutos a 0 ºC y pasado ese tiempo se añadió disolución saturada de $NaHCO_3$ (50 mL) y se extrajo con $Et_2O$ (2 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa de NaCl y se secaron con $MgSO_4$, filtraron y concentraron a presión reducida. El crudo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano/diclorometano 5 %) obteniéndose el compuesto **23** como un sólido blanco (1.4 g) con un 54 % de rendimiento.[156]

Sililéter **163**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.89 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 0,36 (s, 18H) ppm.

Compuesto **164**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.94 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 0,54 (s, 18H), 0.32 (s, 18H) ppm.

Bistriflato **23**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.03 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 0,44 (s, 18H) ppm.

## 8.2.2. Preparación del bistriflato 165




**167** **168** **169** **165**

El 1,4-dihidroxibenzeno (**167**) (10.0 g, 90.9 mmol) se disolvió en AcOH (90 ml) y se añadió una disolución de bromo (9.3 mL, 182 mmol) en ácido acético (20 ml) gota a gota mediante embudo de adición de presión compensada a 0 ºC. Cuando terminó la adición, la disolución se calentó a 35 ºC durante 4 h. Después, se dejó alcanzar temperatura ambiente y el sólido resultante se filtró y lavó con hexano (5 ml) obteniéndose el 2,5-dibromobenceno-1,4-diol (**168**) como un sólido blanco (9.4 g) con un 53 % de rendimiento.

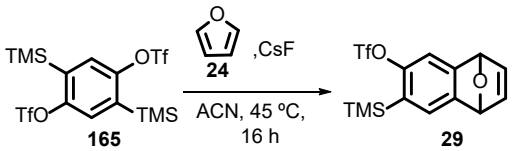
**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.16 (d, J = 0.8 Hz, 2H), 5.14 (s, 2H) ppm.

A una disolución de 2,5-dibromobenzeno-1,4-diol (**168**) (9.4 g, 35.1 mmol) en THF (100 mL), se le añadió HMDS (39.0 mL, 186.7 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 h. Pasado este tiempo, el crudo se concentró a presión reducida y se sometió a vacío durante 4 h para eliminar el $NH_3$ generado y eliminar el exceso de HDMS, obteniéndose el sililéter **169**. La completa formación del sililéter **169** se comprobó mediante $^1$H-RMN. Este compuesto se disolvió en THF (100 mL) y se enfrió a – 100 ºC en un baño de $Et_2O/N_2$ (l). Sobre esta disolución se añadió *n*-BuLi (15.4 mL, 38.5 mmol, 2.5 M) gota a gota y se dejó alcanzar – 80 ºC. La disolución se volvió a enfriar a – 100 ºC, y sobre ella se añadió $Tf_2O$ (6.5 ml, 38.5 mmol), también gota a gota. Repetimos el proceso para que reaccionen ambos lados da la molécula y así formar el bistriflato **165**. Una vez concluida la adición del $Tf_2O$ por segunda vez, se dejó alcanzar – 80 ºC, y se adicionó una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) (100 mL). Se dejó que la mezcla alcanzara temperatura ambiente, se separaron las fases y se extrajo la fase acuosa con $Et_2O$ (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $Na_2SO_4$ anhidro, se filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el precursor de bisbencino **165** como un sólido blanco (9.64 g) con un 53 % de rendimiento para los dos últimos pasos.[155]

Sililéter **169**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.02 (s, 2H), 0.35 (s, 18H) ppm.

Bistriflato **165**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.48 (s, 2H), 0.39 (s, 18H) ppm.

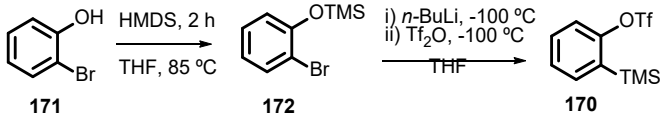
## 8.2.3. Preparación del triflato 29




En un matraz de fondo redondo se disolvió el bistriflato **165** (2.0 g, 3.9 mmol) y el furano (**24**, 430 µL, 5.8 mmol) en acetonitrilo anhidro (50mL) bajo atmósfera de Argon. A esta disolución se le añadió CsF (0.7 g, 4.3 mmol) e, inmediatamente, se calentó a 45 ºC durante 16 h. Después, el crudo se concentró el crudo a presión reducida y se purificó mediante cromatografía en columna (hexano/AcOEt 10/1) obteniéndose el compuesto **29** como un sólido blanco (1.15 g) con un 79 % de rendimiento.[158]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.33 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 5.72 (s, 2H)., 0.32 (s, 9H) ppm.

## 8.2.4. Preparación triflato 170

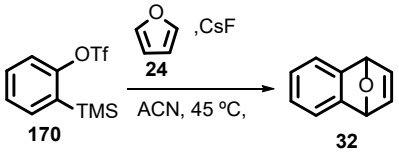



**171** **172** **170**

En un matraz de fondo redondo se disuelve *o*-bromofenol **171** (10.0 g, 57.8 mmol) en THF (100 mL). A esta disolución se le añade HMDS (6.0 mL, 34.7 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo 1 h. A continuación, la mezcla se concentró a presión reducida obteniéndose el compuesto **172** como un sólido negro. La formación cuantitativa del sililéter **172** se comprobó mediante $^{1}$H-RMN. El sililéter **172** se disolvió en THF (192 mL, 0.3 M) y se enfrió a – 100 ºC. Sobre esta disolución se añadió *n*-BuLi (26.5 mL, 63.6 mmol, 2.5M) gota a gota. La mezcla de reacción se agitó durante 30 min hasta que alcanzó la temperatura de – 80 ºC. La mezcla de reacción se volvió a enfriar a – 100 ºC y sobre ella se añadió $Tf_2O$ (11.6 mL, 63.6 mmol) gota a gota y se agitó durante 30 minutos hasta alcanzar – 80 ºC. Después, la reacción se paró mediante adición de disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (100 mL) a – 80 ºC. La fase acuosa se extrajo con eter dietílico (3x30 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa saturada de NaCl, se secaron con $Na_2SO_4$ anhidro, filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el triflato **170** como un aceite incoloro (13.3 g) con un 80 % de rendimiento global.[167,155]

**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.54 (dd, *J* = 7.4, 2.1 Hz, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 2H), 0.37 (s, 9H) ppm

## 8.2.5. Preparación de epoxinaftaleno 32



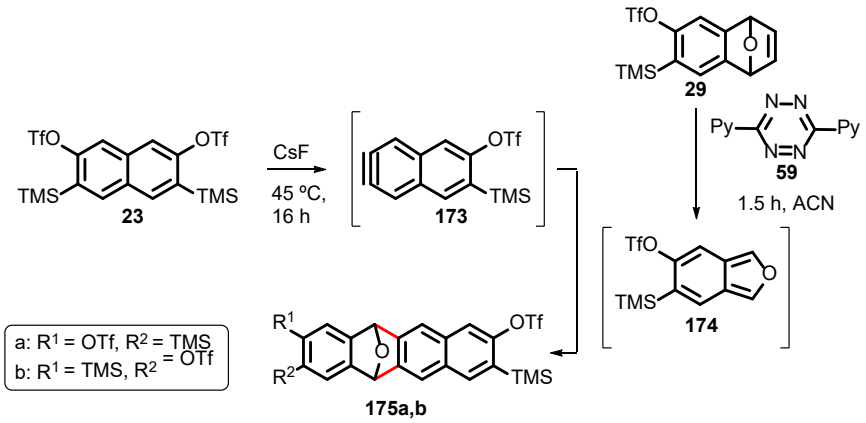

**170** **32**

En un matraz de fondo redondo bajo atmósfera de Ar, se disolvió el triflato **170** (2.0 g, 6.7 mmol) y el furano (**24**, 5.0 mL, 67.1 mmol) en acetonitrilo anhidro (40 mL) y se añadió CsF (6.12 g, 40.3 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 45 ºC 16 h. A continuación, se concentró el crudo de reacción, se redisolvió en acetato de etilo (45 mL) y se lavó con disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se secó sobre $Na_2SO_4$, filtró y se concentró. El residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano/AcOEt 10/1) obteniéndose el endóxido **32** como un sólido amarillento (0.85 g) con un 83 % de rendimiento.[162]

**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.03 (s, 2H), 6,97 (dd, *J* = 5.1, 3.0 Hz, 4H), 5.72 (s, 2H) ppm.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

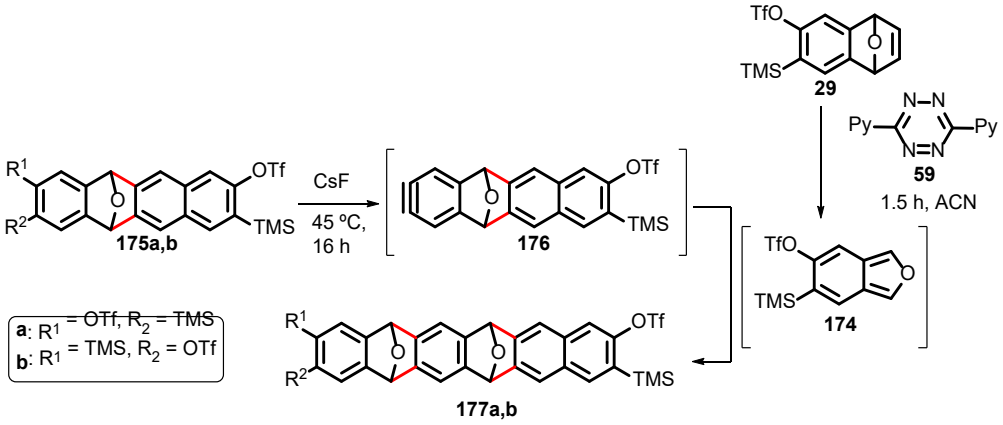
## 8.2.6. Preparación del bistriflato 175a,b




En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética se preparó una disolución del compuesto **29** (920 mg, 2.51 mmol) y 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetracina (**59**) (590 mg, 2.51 mmol) en 40 mL de $CH_2Cl_2$ seco, bajo argón. La mezcla se dejó reaccionar durante 90 min a 45 ºC. La reacción se monitorizó por CCF, hasta que se observó la total conversión del compuesto **29** en el derivado de isobenzofurano **174**. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, y se añadió el bistriflato **23** (1.30 g, 2.28 mmol) disuelto en 30 mL de MeCN y CsF (520 mg, 3.43 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 45 ºC durante 16 horas. Luego, se evaporó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/CH2Cl2/Et2O 1/ 1/0.5) aislándose 1.12 g de **175a,b** como una mezcla de regio y diastereoisómeros con un 71 % de rendimiento.[45]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.89 (s, 1H), 7.80 – 7.65 (m, 3H), 7.47 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 6.21 (s, 2H), 0.40 (s, 9H), 0.31 (s, 9H) ppm.

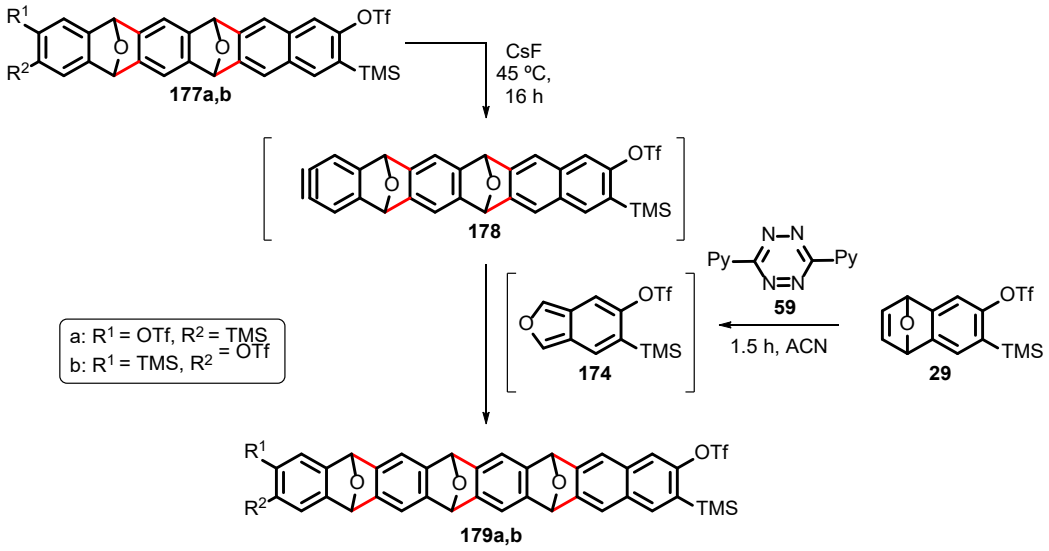
## 8.2.7. Preparación bistriflatos 177a,b




En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética se preparó una disolución del triflato **29** (660 mg, 1.80 mmol) y tetracina **59** (430 mg, 1.80 mmol) en 30 mL de $CH_2Cl_2$ seco, bajo atmósfera de argón. La mezcla se dejó reaccionar durante hora y media a 45 ºC. La reacción se monitorizó por CCF, hasta que se observó que el triflato **29** se había consumido. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, y se añadieron los bistriflatos **175a,b** (1.12 g, 1.64 mmol) disueltos en 30 mL de MeCN y CsF (370 mg, 2.46 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 45 ºC durante 16 horas, se evaporó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/$CH_2Cl_2$/$Et_2O$ 1/1/0.5) aislando 354 mg de **177a,b** como una mezcla de regio y diastereoisómeros con un 27 % de rendimiento.[46]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.82 (s, 1H), 7.64 (s, 3H), 7.37 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.32 (s, 1H), 7.22 (s, 1H), 6.17-6.05 (grupo de singletes, 2H), 5.97 (s, 2H), 0.47-0.30 (grupo de singletes, 9H), 0.25 (s, 9H) ppm.

## 8.2.8. Preparación triflatos 179a,b




En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética se preparó una disolución del compuesto **29** (122 mg, 0.33 mmol) y la tetracina **59** (78 mg, 0.33 mmol) en 10 mL de $CH_2Cl_2$ seco, bajo atmósfera de argón. La mezcla se dejó reaccionar durante hora y media a 45 ºC. La reacción se monitorizó por CCF, hasta que se observó la total consumición del compuesto **29**. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, y se añadieron los bistriflatos **177a,b** (243 mg, 0.30 mmol) disueltos en 30 mL de MeCN anhidro y CsF (69 mg, 0.45 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 45 ºC durante 16 horas. Luego, se evaporó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano / $CH_2Cl_2$ / $Et_2O$ 1 / 1 / 0.5) aislando 46 mg del bistriflato **179a,b** como una mezcla de regio y diastereoisómeros como un sólido amarillo con un 16% de rendimiento.[154]

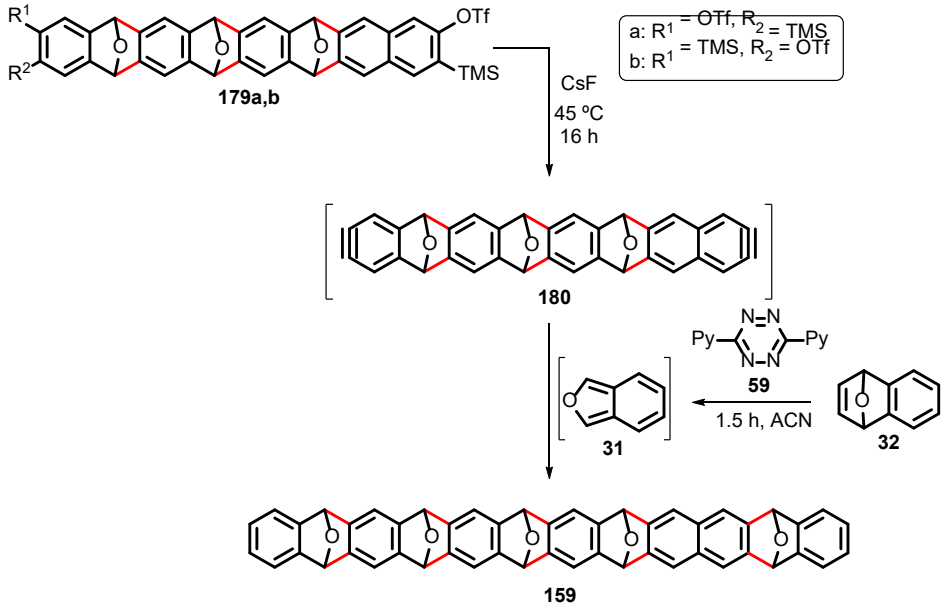
**$^1$H RMN** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.83 – 7.77 (grupo de singletes, 1H), 7.63 – 7.58 (grupo de singletes, 3H), 7.33 – 7.30 (grupo de singletes, 2H), 7.27 (s, 2H), 7.22 (grupo de singletes, 2H), 6.11 – 6.08 (grupo de singletes, 2H), 5.91 – 5.88 (grupo de singletes, 4H), 0.35 – 0.34 (grupo de singletes, 9H), 0.18 – 0.17 (grupo de singletes, 9H) ppm.

**$^{19}$F RMN** (282 MHz, $CDCl_3$) δ = – 74.25, – 74.46, – 74.99, – 75.09 ppm

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.1 (C Ar), 152.6 (C Ar), 152.6 (C Ar), 152.3 (C Ar), 152.2 (C Ar), 147.7 (C Ar), 147.6 (C Ar), 147.6 (C Ar), 147.6 (C Ar), 147.5 (C Ar), 147.5 (C Ar), 147.4 (C Ar), 147.3 (C Ar), 146.8 (C Ar), 146.7 (C Ar), 146.4 (C Ar), 146.4 (C Ar), 146.0 (C Ar), 145.9 (C Ar), 145.8 (C Ar), 145.8 (C Ar), 145.8 (C Ar), 145.8 (C Ar), 145.8 (C Ar), 145.1 (C Ar), 145.1 (C Ar), 137.1 (C Ar), 137.0 (C Ar), 135.7 (C Ar), 133.4 (C Ar), 133.3 (C Ar), 133.2 (C Ar), 131.1 (C Ar), 131.1 (C Ar), 130.8 (C Ar), 130.8 (C Ar), 130.5 (C Ar), 129.6 (C Ar), 129.6 (C Ar), 129.4 (C Ar), 129.4 (C Ar), 128.2 (C Ar), 126.5 (C Ar), 126.4 (C Ar), 125.5 (C Ar), 119.7 (C Ar), 119.7 (C Ar), 119.5 (C Ar), 119.5 (C Ar), 118.5 (CH Ar), 118.5 (CH Ar), 118.4 (CH Ar), 118.4 (CH Ar), 117.2 (C Ar), 117.2 (C Ar), 117.0 (CH Ar), 117.0 (C Ar), 116.8 (C Ar), 114.3 (CH Ar), 114.2 (CH Ar), 114.1 (CH Ar), 114.0 (CH Ar), 113.9 (CH Ar), 113.8 (CH Ar), 113.8 (CH Ar), 113.8 (CH Ar), 112.7 (CH Ar), 112.5 (CH Ar), 82.4 (CH-O), 82.4 (CH-O), 82.2 (CH-O), 82.2 (CH-O), 82.1 (CH-O), 82.0 (CH-O), 81.9 (CH-O), -0.7 ($CH_3$-TMS), -0.8, -0.9 ($CH_3$-TMS), -1.0 ($CH_3$-TMS), -1.0 ($CH_3$-TMS) ppm.

HRMS (APCI): para $C_{42}H_{35}F_6O_9S_2Si_2$ [M+1] calculada 917.1160, observada 917.1159.

## 8.2.9. Preparación pentaepoxidodecaceno 159




En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética se preparó una disolución de 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (**32**) (43 mg, 0.30 mmol) y tetracina **59** (70 mg, 0.30 mmol) en 2.5 mL de $CH_2Cl_2$ seco, bajo atmosfera de argón. La mezcla se dejó reaccionar a 45 ºC. La reacción se monitorizó por CCF, hasta que se observó que se había consumido totalmente el epoxinaftaleno **32** (30 minutos). Luego se aisló el isobenzofurano (**31**), altamente reactivo, mediante una columna cromatográfica corta y rápida (hexano/$CH_2Cl_2$ 1/1) con el fin de evitar la descomposición. El isobenzofurano (**31**) se disolvió inmediatamente en $CH_2Cl_2$ anhidro (3 mL) y se añadió a una disolución del bistriflato **179a,b** en MeCN anhidro (3 mL). Posteriormente, se añadió CsF y la mezcla de reacción se calentó a 40 ºC durante 16 h. Pasado este tiempo, el disolvente se evaporó a presión reducida y el crudo se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/AcOEt/$Et_2O$ 1/1/0.5) aislando dos fracciones del pentaepoxidodecaceno **159**, una fracción apolar (1 mg) y otra fracción más polar (3 mg) en forma de sólidos blancos con un 37 % de rendimiento.[154]

**La fracción apolar** es una mezcla de dos diasteroisómeros en proporción 74:26, los datos de RMN aportados se corresponden con el isómero mayoritario.

**$^1$H RMN** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.50 – 7.47 (grupo de singletes, 2H), 7.34 (s, 2H), 7.33 – 7.30 (grupo de singletes, 2H), 7.25 (s, 2H), 7.23 – 7.20 (grupo de singletes, 2H), 7.15 (s, 2H), 7.03 – 7.00 (grupo de singletes, 2H), 6.97 – 6.93 (grupo de singletes, 2H), 6.07 (s, 2H), 5.99 (s, 2H), 5.86 (s, 2H), 5.79 (s, 2H), 5.77 (s, 2H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 148.0 (C Ar), 147.5 (C Ar), 147.3 (C Ar), 147.3 (C Ar), 147.1 (C Ar), 146.9 (C Ar), 146.3 (C Ar), 144.9 (C Ar), 144.3 (C Ar), 130.9 (C Ar), 126.2 (CH Ar), 125.7 (CH Ar), 120.3 (CH Ar), 120.1 (CH Ar), 119.1 (CH Ar), 119.1 (CH Ar), 113.7 (CH Ar), 82.5 (CH-O), 82.4 (CH-O), 82.2 (CH-O), 82.2 (CH-O), 82.1 (CH-O) ppm.

HRMS (APCI): para $C_{50}H_{29}O_5$ [M+1] calculada 709.2010, observada 709.2009.

**La fracción más polar** es una mezcla de al menos 3 diasteroisómeros, lo que complicó la asignación de las señales. A continuación, se aportan los datos espectroscópicos de la mezcla.

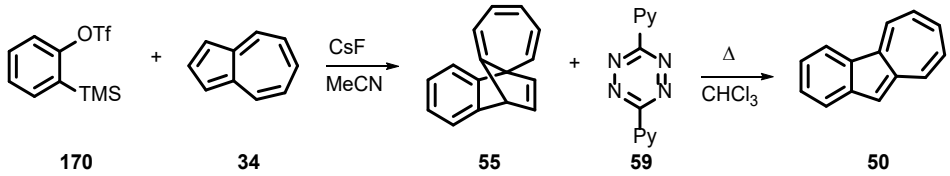
**$^1$H RMN** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.58 (s), 7.48 (s), 7.48 (s), 7.42 (s), 7.38 (s), 7.37 – 7.35 (grupo de singletes), 7.33 (s), 7.28 – 7.27 (grupo de singletes), 7.26 (s), 7.21 (s), 7.19 (s), 7.18 (s), 7.17 (s), 7.07 (s), 7.06-7.04 (grupo de singletes), 6.99 (s), 6.92 (s), 6.87 (s), 6.72 (s), 6.69 (s), 6.18 (s), 6.14 (s), 6.08 (s), 6.02 (s), 5.95 (s), 5.95 (s), 5.83 (s), 5.82 (s), 5.81 (s), 5.80 (s), 5.79 (s), 5.77 (s), 5.76 (s), 5.72 (s), 5.68 (s), 5.35 (s) ppm.

URV

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 148.4 (C Ar), 147.2 (C Ar), 146.9 (C Ar), 146.7 (C Ar), 146.3 (C Ar), 146.1 (C Ar), 144.7 (C Ar), 144.1 (C Ar), 130.8 (C Ar), 130.8 (C Ar), 126.7 (CH Ar), 126.6 (CH Ar), 126.3 (CH Ar), 126.2 (CH Ar), 125.8 (CH Ar), 125.6 (CH Ar), 120.3 (CH Ar), 120.1 (CH Ar), 120.0 (CH Ar), 119.5 (CH Ar), 119.4 (CH Ar), 119.2 (CH Ar), 119.0 (CH Ar), 119.0 (CH Ar), 118.9 (CH Ar), 114.0 (CH Ar), 113.9 (CH Ar), 113.7 (CH Ar), 113.6 (CH Ar), 113.5 (CH Ar), 82.5 (CH-O), 82.4 (CH-O), 82.3 (CH-O), 82.2 (CH-O), 82.1 (CH-O), 81.9 (CH-O), 77.2 (CH-O) ppm.
HRMS (APCI): para $C_{50}H_{29}O_5$ [M+1] calculada 709.2010, observada 709.2011

## 8.3. Procedimientos experimentales de la sección 5.2

### 8.3.1. Preparación benzo[*a*]azuleno (50)




**170** **34** **55** **59** **50**

En un schlenk provisto de agitación magnética se disolvieron el triflato **170** (155 mg, 0.65 mmol) y azuleno (**34**) (100 mg, 0.78 mmol) en $CH_3CN$ seco (5 mL) seguido de la adición de CsF (158 mg, 1.04 mmol). La reacción se agitó a temperatura ambiente por 8h. Pasado ese tiempo, se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 1%) obteniéndose el compuesto **55** (76 mg, 57 %) como un aceite amarillo. A continuación, en un matraz de 2 bocas de 10 mL provisto de agitación magnética, se disolvieron el compuesto **55** (76mg, 0.37 mmol) y tetracina **59** (93 mg, 0.39 mmol) con 3 mL de $CHCl_3$ bajo atmósfera de argon. La mezcla se calentó a reflujo por 30 min controlando la reacción por CCF. Una vez consumido el compuesto **55**, se dejó que la mezcla alcanzara temperatura ambiente y se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 33 %) aislando benzo[*a*]azuleno (**50**) como un sólido verde con un rendimiento del 98 %.[70]

Compuesto **55**:

**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.31 – 7.27 (m, 1H), 7.15 – 7.11 (m, 1H), 7.07 – 7.02 (td, *J* = 7.4, 1.3 Hz, 1H), 7.00 – 6.97 (m, 1H), 6.96 – 6.94 (m, 1H), 6.73 – 6.70 (dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz, 1H), 6.14 – 6.10 (dq, *J* = 12.0, 0.9 Hz, 1H), 5.91 – 5.84 (ddd, *J* = 11.9, 7.5, 1.0 Hz, 1H), 5.62 – 5.54 (m, 1H), 5.49 – 5.42 (m, 1H), 4.94 – 4.92 (dd, *J* = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 4.16 – 4.15 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 169.16 (C Ar), 157.25 (C Ar), 154.35 (CH Ar), 144.36 (C Ar), 135.29 (CH Ar), 127.86 (CH Ar), 127.55 (CH Ar), 126.11 (CH Ar), 125.59 (CH Ar), 125.45 (CH Ar), 125.27 (CH Ar), 122.39 (CH Ar), 121.34 (CH Ar), 100.57 (CH Ar), 64.49 (C Ar), 54.57 (CH Ar) ppm.

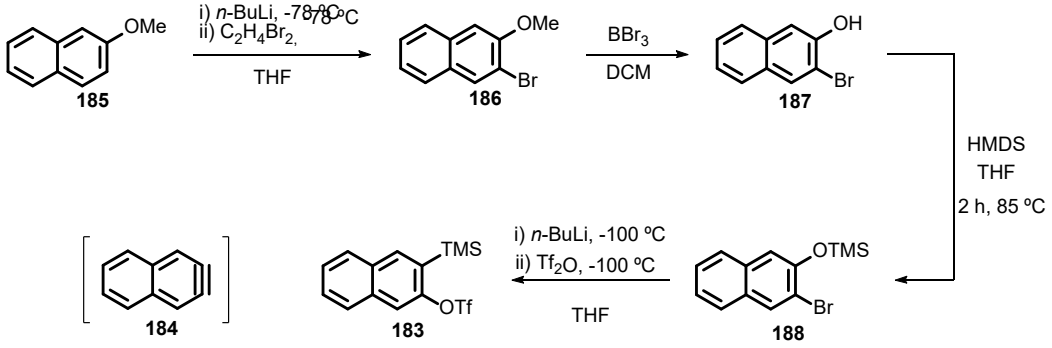
Benzo[*a*]azuleno (**50**):

**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.32 – 8.29 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.24 – 8.21 (dt, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 7.90 – 7.86 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 7.82 – 7.79 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.63 – 7.58 (m, 1H), 7.44 – 7.38 (ddd, *J* = 8.0, 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.17 – 7.08 (m, 1H), 6.99 – 6.92 (m, 1H), 6.80 – 6.73 (m, 1H) ppm.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 142.90 (C Ar), 141.07 (C Ar), 139.70 (C Ar), 136.45 (CH Ar), 135.15 (CH Ar), 131.91 (C Ar), 128.99 (CH Ar), 128.37 (CH Ar), 125.85 (CH Ar), 124.17 (CH Ar), 122.26 (CH Ar), 121.30 (CH Ar), 120.76 (CH Ar), 116.61 (CH Ar) ppm.

## 8.3.2. Preparación del triflato 183 precursor del naftino 184




El 2-metoxinaftaleno (**185**) (5.0 g, 31.6 mmol) se disolvió en THF (35 ml) y se enfrió a – 78 ºC. Sobre esta disolución se añadió *n*-BuLi (16.6 mL, 34.8 mmol, 2.1 M) gota a gota, terminada la adición la mezcla de reacción se agitó por 1 h a temperatura ambiente. La disolución se volvió a enfriar a – 78 ºC, y sobre ella se añadió 1,2-dibromoetano (3 ml, 34.8 mmol), y se agitó la mezcla por 45 min a dicha temperatura. Después, se dejó alcanzar temperatura ambiente y el crudo resultante se vertió sobre una disolución de $NH_4Cl$ saturado (25 mL). Se separaron las fases y se lavaron con $Et_2O$ (2 x 20 mL). Las fases orgánicas se secaron con $MgSO_4$, se filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 20 %) obteniéndose 2-bromo-3metoxinaftaleno (**186**) con un 98 % de rendimiento.[168]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.06 (s, 1H), 7.76-7.67 (m, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.36 (m, 1H), 7.16 (s, 1H), 4.01 (s, 3H) ppm.

Una disolución de 2-bromo-3metoxinaftaleno (**186**) (6.52 g, 27 mmol) en $CH_2Cl_2$ (55 mL), se enfrió a – 78 ºC. Sobre esta disolución se añadió tribromuro de boro (46 mL, 46.1 mmol, 1 M) gota a gota, terminada la adición la mezcla de reacción se agitó por 1 h a – 78 ºC y seguidamente se dejó que alcanzase temperatura ambiente. Sobre la mezcla de reacción se adicionó agua/hielo, se separaron las fases haciendo extracciones con $CH_2Cl_2$ (3 x 50mL). Las fases orgánicas se secaron con $MgSO_4$, se filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/$CH_2Cl_2$ 2/3) obteniéndose 3-bromonaftalen-2-ol (1**87**) (5.35 g) con un 87 % de rendimiento.[155]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.03 (s, 1H), 7.69 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.45 (ddd, *J* = 8.1, 6.9, 1.4 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.35 (ddd, *J* = 8.2, 6.9, 1.2 Hz, 1H) ppm.

En un matraz de fondo redondo se disuelve *o*-bromonaftol **187** (4.8 g, 21.52 mmol) en THF (80 mL). A esta disolución se le añade HMDS (5.0 mL, 23.9 mmol) y la mezcla de reacción se calienta a reflujo 1.5 h. A continuación, la mezcla se concentró a presión reducida y el residuo se puso a vacío, obteniéndose el compuesto **188** como un sólido ambar. La formación cuantitativa del sililéter **188** se comprobó mediante $^1$H-RMN. El sililéter **188** se disolvió en THF (40 mL,) y se enfrió a – 100 ºC. Sobre esta disolución se añadió *n*-BuLi (11.0 mL, 24.2 mmol, 2.2M) gota a gota. La mezcla de reacción se agitó hasta que alcanzó la temperatura de – 80 ºC. La mezcla de reacción se volvió a enfriar a – 100 ºC y sobre ella se añadió $Tf_2O$ (4.0 mL, 23.8 mmol) gota a gota y se agitó hasta alcanzar – 80 ºC. Después, la reacción se paró mediante adición de disolución

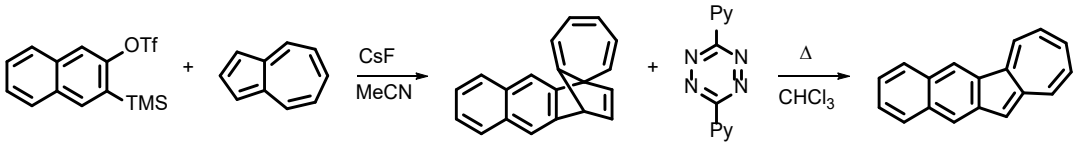
USC DE SANTIAGO

acuosa saturada de $NaHCO_3$ (50 mL) a – 80 ºC. La fase acuosa se extrajo con éter dietílico (3 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa saturada de NaCl, se secaron con $Na_2SO_4$ anhidro, filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 1 %), obteniéndose el triflato **183** como un aceite incoloro (6.4 g) con un 86 % de rendimiento.[155]

Sililéter **188**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.01 (s, 1H), 7.86 (t, *J* = 9.7 Hz, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.56 (dd, *J* = 6.4, 2.9 Hz, 2H), 0.44 (s, 9H) ppm.

Triflato **183**: **$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.01 (s, 1H), 7.86 (dd, *J* = 11.5, 7.9 Hz, 2H), 7.81 (s, 1H), 7.58 – 7.52 (m, 2H), 0.44 (s, 9H) ppm.

## 8.3.3. Preparación nafto[*a*]azuleno (181)




**183** **34** **189** **59** **181**

En un Schlenk el compuesto **183** (226.5 mg, 0.65 mmol) y azuleno (**34**) (100 mg, 0.78 mmol) se disolvieron con $CH_3CN$ seco (5 mL) bajo atmósfera inerte. Después, se adicionó CsF (158 mg, 1.04 mmol). La mezcla se sometió a agitación por 8 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el crudo de reacción se purificó por columna cromatográfica (SiO2; hexano, $CH_2Cl_2$ 1%) aislando el compuesto **189** (76 mg ,46 %) como un aceite amarillo. En un matráz de 2 bocas provisto de agitación se disolvieron el compuesto **189** (76 mg, 0.37 mmol) y 3,6-di(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetracina (**59**) (93 mg, 0.39 mmol) usando 3 mL de $CHCl_3$ bajo atmósfera de argon. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó por 1,5 h, hasta la total transformación de **189.** Finalmente, se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, se adicionaron 5 mL de $CH_2Cl_2$ y se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 33%) aislándose nafto[*a*]azuleno (**181**) como un sólido verde conn un 92 % de rendimiento.

Compuesto **189**:

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.76 – 7.70 (m, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.43 – 7.40 (m, 1H), 6.88 – 6.86 (dd, *J* = 5.7, 1.1 Hz, 0H), 6.70 – 6.67 (m, 1H), 6.24 – 6.19 (dd, *J* = 12.0, 1.0 Hz, 1H), 5.98 – 5.91 (m, 0H), 5.65 – 5.59 (m, 1H), 5.53 – 5.47 (m, 1H), 5.10 – 5.08 (dd, *J* = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 4.26 – 4.25 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 166.20 (C Ar), 152.48 (CH Ar), 152.37 (C Ar) 141.03 (C Ar), 134.05 (CH Ar), 132.18 (C Ar), 132.15 (C Ar) 127.85 (CH Ar), 127.83 (CH Ar), 127.43 (CH Ar), 127.27 (CH Ar), 125.94 (CH Ar), 125.68 (CH Ar), 125.53 (CH Ar), 120.18 (CH Ar), 119.41 (CH Ar), 102.77 (CH Ar), 63.43 (C Ar), 53.75 (CH Ar) ppm.

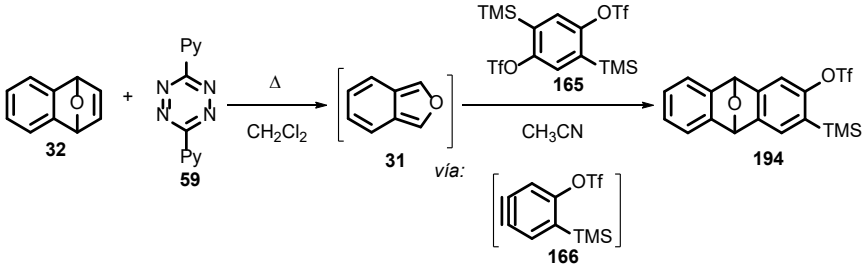
Nafto[*a*]azuleno (**181**):

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.74 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.00 – 7.94 (m, 1H), 7.61 – 7.57 (m, 1H), 7.55 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.49 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.85-6.79 (m, 2H), 6.63 – 6.54 (m, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ = 141.96, 141.39, 139.34, 133.71, 132.98, 132.13, 132.01, 128.71, 127.95, 126.84, 126.13, 124.96, 124.39, 123.89, 122.92, 118.89, 117.08, 115.91 ppm.

USC DE COMPOSTELA

## 8.3.4. Síntesis triflato (194) precursor del arino 190



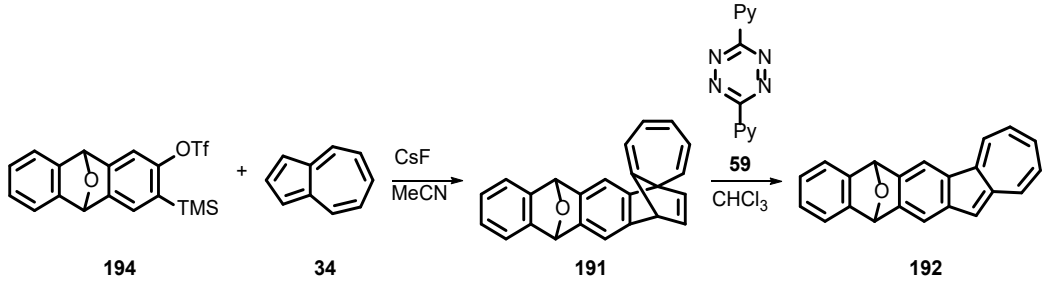

En un matraz de fondo redondo provisto de agitación magnética se preparó una disolución del compuesto **32** (462 mg, 3.20 mmol) y 3,6-di-2-piridil-1,2,4,5-tetracina (**59**) (757 mg, 3.2 mmol) en 10 mL de $CH_2Cl_2$ seco, bajo argón. La mezcla se dejó reaccionar durante 90 min a 45 ºC. La reacción se monitorizó por CCF, hasta que se observó el consumo completo del compuesto **32**. Se dejó que la mezcla de reacción alcanzara temperatura ambiente, y se añadió el bistriflato **165** (830 mg, 1.60 mmol) disuelto en 12 mL de MeCN y CsF (350 mg, 2.43 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 45 ºC durante 16 horas. Luego, se evaporó el disolvente a presión reducida y el crudo se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/AcOEt 10/1) aislándose 665 mg del triflato **194** con un 71 % de rendimiento.

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.34 (s, 2H), 7.25 – 7.17 (m, 2H), 6.94 – 6.84 (m, 2H), 5.95 (d, J = 3.7 Hz, 2H), 0.22 (s, 9H) ppm.

**$^{19}$F RMN** (282 MHz, $CDCl_3$) δ = –74.13 ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 153.72 (C Ar), 153.61 (C Ar), 148.33 (C Ar), 147.96 (C Ar), 130.60(C Ar), 127.67 (CH Ar), 127.33 (CH Ar), 127.25 (CH Ar), 121.83 (CH Ar), 121.59 (CH Ar), 113.74 (CH Ar), 83.29 (CH-O), 83.10 (CH-O), 0.00 (TMS) ppm.

## 8.3.5. Síntesis epoxiantra[*a*]azuleno (192)




El compuesto **194** (270 mg, 0.65 mmol) y azuleno (**34**) (100 mg, 0,78 mmol) fueron disueltos con CH3CN seco (5 mL) bajo atmósfera de argón. Seguido de la adición de CsF (495 mg, 3.25 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente por 8 h. Pasado ese tiempo, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purificó por columna cromatográfica (SiO2, hexano, AcOEt 10%) aislando el compuesto **191** (101 mg) como un sólido amarillo con un rendimiento de 49 %. A continuación, en un matraz de dos bocas de 10 mL, se disolvieron el compuesto **191** (66 mg, 0.20 mmol) y tetrazina **59** (52 mg, 0.22 mmol) con 5 mL de cloroformo, bajo argón, la mezcla se agitó a reflujo por 4 h. Finalmente, se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/$Ch_2Cl_2$ 1/1) obteniéndose epoxiantra[*a*]azuleno (**192**) (53 mg) como un sólido verde con un 88 % de rendimiento.

USC
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

Compuesto **191**:

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.35 – 7.30 (m, 3H), 7.19 – 7.17 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H), 7.04 – 7.01 (m, 2H), 6.88 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.71 (dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz, 1H), 6.63 (dd, *J* = 5.7, 3.3 Hz, 1H), 6.08 (t, *J* = 11.7 Hz, 1H), 6.00 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 5.88 (dt, *J* = 12.0, 7.6 Hz, 1H), 5.57 (td, *J* = 10.8, 7.7 Hz, 1H), 5.45 (td, *J* = 11.1, 7.2 Hz, 1H), 4.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 1H), 4.08 (d, *J* = 3.0 Hz, 1H) ppm.

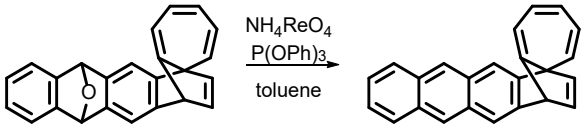
**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 168.76 (C Ar), 156.48 (C Ar), 156.04 (C Ar), 154.48 (CH Ar), 153.96 (CH Ar), 148.67 (C Ar), 148.49 (C Ar), 148.46 (C Ar), 146.31 (C Ar), 146.24 (C Ar), 145.89 (C Ar), 145.77 (C Ar), 142.72 (C Ar), 142.68 (C Ar), 135.11 (CH Ar), 134.87 (CH Ar), 127.67 (CH Ar), 127.57 (CH Ar), 127.43 (CH Ar), 127.32 (CH Ar), 125.87 (CH Ar), 125.84 (CH Ar), 125.77 (CH Ar), 125.51 (CH Ar), 125.12 (CH Ar), 120.41 (CH Ar), 120.25 (CH Ar), 120.21 (CH Ar), 115.50 (CH Ar), 115.40 (CH Ar), 114.44 (CH Ar), 114.38 (CH Ar), 99.54 (CH Ar), 99.31 (CH Ar), 82.82 (CH-O), 82.78 (CH-O), 82.76 (CH-O), 82.65 (CH-O), 64.14 (C Ar), 64.09 (C Ar), 54.19 (CH olefínico), 54.16 (CH olefínico) ppm.

Epoxyantra[*a*]azuleno (**192**)

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.39 – 8.36 (dt, *J* = 8.5, 1.1 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.05 – 8.01 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 2H), 7.33 – 7.29 (m, 2H), 7.12 – 7.05 (dd, *J* = 11.0, 8.5 Hz, 1H), 7.04 – 7.00 (m, 2H), 6.93 – 6.87 (dd, *J* = 10.7, 8.7 Hz, 1H), 6.26 – 6.24 (d, *J* = 10.5 Hz, 2H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 148.44 (C Ar), 148.31 (C Ar), 147.87 (C Ar), 141.90 (C Ar), 140.96 (C Ar), 139.72 (C Ar), 139.29 (C Ar), 136.13 (CH Ar), 135.37 (CH Ar), 128.92 (CH Ar), 126.16 (CH Ar), 126.01 (CH Ar), 124.72 (CH Ar), 123.29 (CH Ar), 120.52 (CH Ar), 120.18 (CH Ar), 115.26 (CH Ar), 112.73 (CH Ar), 82.89 (CH-O), 82.81 (CH-O) ppm.

## 8.3.6. Preparación del derivado 193




**191** **193**

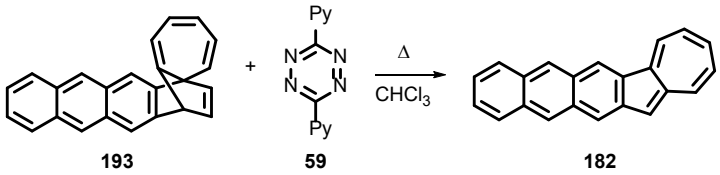
En un schleck se disolvió la mezcla de isómeros **191** (100mg, 0.312 mmol) y perrenato amónico (126 mg, 0.469 mmol) en tolueno (6 mL). Se agitó la mezcla por 5min, se adicionó trifenil fosfito (500 µL, 1.908 mmol) y se dejó reaccionar por 16 h en condiciones de reflujo bajo atmósfera de inerte. Pasado dicho tiempo, se evaluó la reacción por CCF y SFC-Masas, y se confirmó la total transformación de **191** en compuesto **193**. Se permitió que la mezcla de reacción alcanzase temperatura ambiente y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se disolvió con AcOEt (20 mL) y se lavó $H_2O_2$ 30 % (10 mL). La fase orgánica se secó con $MgSO_4$, filtró y se eliminó el disolvente a presión reducida. El crudo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 20 %). Finalmente, se hicieron lavados con MeOH, aislándose el compuesto **193** (42.0 mg) como un sólido amarillo con un 36 % de rendimiento.

**$^1$H RMN** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.26 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 7.97 – 7.93 (m, 2H), 7.73 (s, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.51 – 7.41 (m, 2H), 6.82 – 6.80 (dt, *J* = 5.7, 1.4 Hz, 1H), 6.66 – 6.64 (m, 1H), 6.24 – 6.22 (d, *J* = 12.0 Hz, 1H), 5.99 – 5.94 (m, 1H), 5.65 – 5.61 (m, 1H), 5.54 – 5.50 (m, 1H), 5.18 – 5.16 (dd, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1H), 4.26 – 4.25 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 165.07 (C Ar), 152.01 (CH Ar), 151.09 (C Ar), 140.56 (C Ar), 133.76 (CH Ar), 132.20 (C Ar), 131.47 (C Ar), 131.32 (C Ar), 128.39 (CH Ar), 128.34 (CH Ar), 127.80 (CH Ar), 127.68 (CH Ar), 126.42 (CH Ar), 126.35 (CH Ar), 126.03 (CH Ar), 125.40 (CH

Ar), 125.38 (CH Ar), 120.12 (CH Ar), 119.46 (CH Ar), 104.40 (CH Ar), 63.51 (C Ar), 53.98 (CH olefínico) ppm.

## 8.3.7. Preparación antra[*a*]azuleno 182

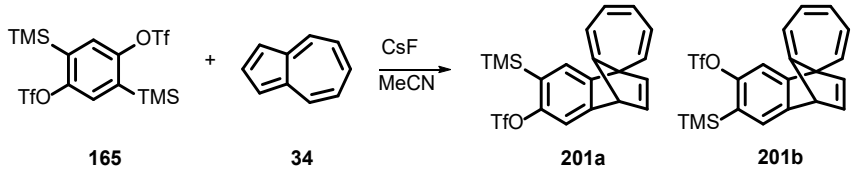



En un matraz de dos bocas de 10 mL provisto de agitación magnética se disolvieron el compuesto **193** (42.0 mg, 0.138 mmol) y tetracina **59** (35.0 mg, 0.148 mmol) en cloroformo (3 mL). La reacción se calentó a reflujo, bajo atmosfera inerte, por 2 h. Luego, la reacción se dejó alcanzar temperatura ambiente y se filtró el precipitado, seguido de lavados con $CH_2Cl_2$, aislándose antra[*a*]azuleno (**182**, 28.2 mg) como un sólido marrón metálico con un 73 % de rendimiento.

**$^1$H RMN** (750 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ = 8.84 (s, 1H), 8.75 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 8.14 – 8.11 (dd, *J* = 15.2, 8.1 Hz, 2H), 7.75 – 7.73 (dt, *J* = 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.55 – 7.51 (m, 2H), 7.37 – 7.36 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.71- 6.69 (m, 1H), 6.67 – 6.66 (m, 1H), 6.48 – 6.46 (m, 1H) ppm.

**HMRS (APCI)** para $C_{22}H_{15}$ [M+1] calculada: 279.1168, observada: 279.1176.

## 8.3.8. Preparación de los triflatos 201a,b

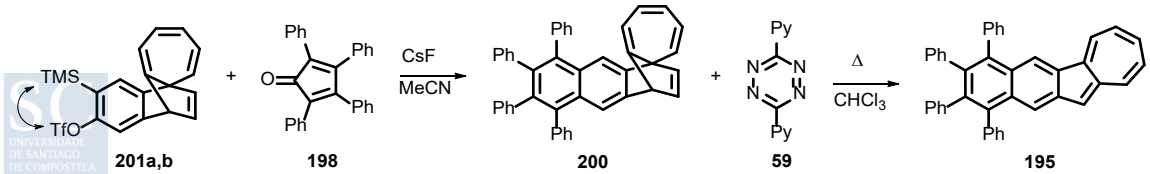



En un Schlenk se disolvieron el bistriflato **165** (337 mg, 0.65 mmol) y azuleno (**34**) (100 mg, 0.78 mmol) en $CH_3CN$ seco (5 mL) bajo atmosfera de argon. La disolución se agitó por 10 min y seguidamente se adicionó CsF (158 mg, 1.04 mmol). La mezcla se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 8 h. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 5 %) aislando **201** (119 mg) como una mezcla de regioisómeros no separables con un 43 % de rendimiento.

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.36 (s, 1H), 7.06 (s, 1H),6.95 – 6.92 (dt, *J* = 5.7, 1.3 Hz, 1H), 6.74 – 6.70 (dd, *J* = 5.6, 3.3 Hz, 1H), 6.06 – 6.02 (dd, *J* = 11.9, 1.0 Hz, 1H), 5.94 – 5.86 (m, 1H), 5.65 – 5.57 (m, 1H), 5.51 – 5.42 (m, 1H), 4.98 – 4.95 (dt, *J* = 7.3, 1.5 Hz, 1H), 4.19 – 4.16 (d, *J* = 3.4 Hz, 1H), 0.34 (s, 9H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 169.05, 161.68, 154.31, 153.11, 144.06, 135.78, 129.00, 128.94, 128.70, 127.96, 126.32, 125.15, 113.98, 101.89, 65.34, 54.45, 32.29, 23.35, 14.81, – 0.00 ppm.

## 8.3.9. Preparación de 1,2,3,4-tetrafenilnafto[2,3-*a*]azuleno (195)




USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En un Schlenk la mezcla de regioisómeros **201a,b** (99 mg, 0.23 mmol) y ciclopentadienona **198** (108 mg, 0.28 mmol) se disolvieron en $CH_3CN$ seco (5 mL) bajo atmósfera inerte. A continuación, se adicionó el CsF (106 mg, 0.7 mmol). La mezcla se agitó por 3 h a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el crudo obtenido se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 5 %) aislándose el compuesto **200** (126 mg, 97 %) como un sólido amarillo brillante. El compuesto **200** (126 mg, 0.23 mmol) y 3,6-di(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (**59**) (57 mg, 0.24 mmol) se disolvieron con 3 mL de $CHCl_3$ bajo atmósfera de argon. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó por 3 h. Finalmente, se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente y se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 33%) obteniendo el compuesto **195** (110 mg) como un sólido verde oliva con un 91 % de rendimiento.

Compuesto **200**:

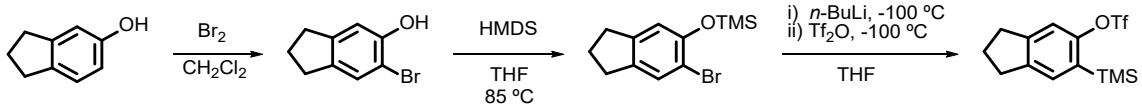
**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.44 (s, 1H), 7.25 – 7.17 (m, 10H), 6.85 – 6.78 (m, 12H), 6.62 – 6.59 (m, 1H), 5.98 – 5.94 (d, *J* = 11.9 Hz, 1H), 5.81 – 5.79 (m, 1H), 5.55 – 5.52 (m, 1H), 5.48 – 5.46 (m, 1H), 5.03 – 5.01 (dd, *J* = 7.2, 1.1 Hz, 1H), 4.12 – 4.11 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 166.23 (C Ar), 152.50 (CH Ar), 141.15 (C Ar), 140.74 (C Ar), 140.71 (C Ar), 140.07 (C Ar), 139.84 (C Ar), 138.88 (C Ar), 138.81 (C Ar), 138.56 (C Ar), 138.45 (C Ar), 134.07 (CH Ar), 131.44 (CH Ar), 131.41 (CH Ar), 131.35 (CH Ar), 131.32 (CH Ar), 130.42 (CH Ar), 127.52 (CH Ar), 127.42 (CH Ar), 127.24 (CH Ar), 127.11 (CH Ar), 126.49 (CH Ar), 126.47 (CH Ar), 126.33 (CH Ar), 125.81 (CH Ar), 125.50 (CH Ar), 125.21 (CH Ar), 125.18 (CH Ar), 119.24 (C Ar), 118.27 (C Ar), 102.70 (C Ar), 63.58 (C Ar), 53.81 (C Ar), 31.62 (C Ar), 22.72 (C Ar), 14.15 (C Ar) ppm.

Compuesto **195**

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.55 (s, 1H), 7.92 (s, 1H), 7.69 – 7.67 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.53 – 7.49 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 7.33 – 7.28 (m, 10H), 6.91 – 6.85 (m, 10H), 6.84 – 6.83 (m, 1H), 6.79 – 6.75 (m, 1H), 6.73 – 6.67 (m, 1H), 6.58 – 6.51 (m, 1H) ppm.

## 8.3.10. Preparación del triflato 204a




**205a** **206a** **207a** **204a**

En un matraz de fondo redondo se disolvió 5-indanol **205a** (2.6 g, 19.4 mmol) en $CH_2Cl_2$ (50 mL). La disolución se enfrió a – 78 ºC y se adicionó gota a gota una disolución de $Br_2$ (3.10 g, 19.4 mmol) en $CH_2Cl_2$ (20 mL), la disolución se dejó reaccionar por 1 h. A continuación, se adicionaron 15 mL de disolución de $Na_2SO_3$. La fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $Na_2SO_4$ anhidro, filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano/$CH_2Cl_2$/Et2O, 8/1/1), aislando el *o*-bromofenol **206a** (3.94 g, 18.5 mmol) en un 96 % de rendimiento.[203] Al *o*-bromofenol **206a** (3.94 g, 18.5 mmol) se le añadió HMDS (7.7 mL, 36.9 mmol) y la mezcla de reacción se calentó a reflujo 2 h. A continuación, la mezcla se concentró a presión reducida, obteniéndose el compuesto **207a** como un sólido negro. La formación cuantitativa del sililéter **207a** se comprobó mediante $^1$H-RMN. El sililéter **207a** se disolvió en THF (120 mL, 0.15 M) y se enfrió a – 100 ºC. Sobre esta disolución se añadió *n*-BuLi (8.5 mL, 20.3 mmol, 2.5M) gota a

[203] Jiang, H.; Zhang, Y.; Xiong, W.; Cen, J.; Wang, L.; Cheng, R.; Qi, C.; Wu, W. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 345-349.

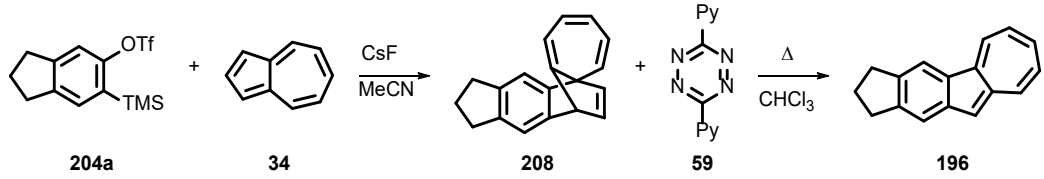
gota. La mezcla de reacción se agitó durante 30 min hasta que alcanzó la temperatura de – 80 ºC. La mezcla de reacción se volvió a enfriar a – 100 ºC y sobre ella se añadió $Tf_2O$ (3.7 mL, 22.2 mmol) gota a gota y se agitó durante 30 minutos hasta alcanzar – 80 ºC. Después, la reacción se paró mediante adición de disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (100 mL) a – 80 ºC. La fase acuosa se extrajo con eter dietílico (3 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa saturada de NaCl, se secaron con $Na_2SO_4$ anhidro, filtraron y concentraron a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$, hexano), obteniéndose el triflato **204a** como un aceite incoloro (5.54 g) con un 88 % de rendimiento.[203]

*O*-bromofenol **206a**: **$^1$H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.28 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 5.39 (s, 1H), 2.83 (t, J = 7.4 Hz, 4H)**,** 2.07 (m, 2H) ppm.

Silileter **207a**: **$^1$H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.34 (s, 1H), 6.74 (s, 1H), 2.82 (m, 4H), 2.07 (m, 2H), 0.30 (s, 9H) ppm.

Triflato **204a**: **$^1$H NMR** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.36 (s, 1H), 7.20 (s, 1H), 2.93 (m, 4H), 2.14 (m, 2H), 0.37 (s, 9H) ppm.

## 8.3.11. Preparación del 2,3-dihydro-1H-indeno[*a*]azuleno (196)




**204a** **34** **208** **59** **196**

En un schlenck se disuelven el compuesto **204a** (190 µL, 0.662 mmol, ρ = 1.18 g/mL) y azuleno (**34**) (101 mg, 0.79 mmol) en $CH_3CN$ seco (5 mL) bajo atmósfera de argón. Se dejó agitar la mezcla por 5 min y seguidamente se adiciono el CsF (158 mg, 1.04 mmol). La mezcla se agitó por 8 h a temperatura ambiente. Transcurridas las 8 h, se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$; hexano, AcOEt 1%) aislando **208** (65 mg, 40 %) como un aceite pálido. El compuesto **208** (130 mg, 0.532 mmol) junto con 3,6-di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine (**59**) (133 mg, 0.564 mmol) fueron disueltos con 3 mL de $CHCl_3$ bajo atmósfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó por 4 h. A continuación, se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente. Finalmente se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 50%) obteniendo el compuesto **196** (112 mg) como un sólido verde brillante con un 97 % de rendimiento.

Compuesto **208**:

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.15 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 6.95 – 6.92 (dq, J = 5.7, 1.1 Hz, 1H), 6.71 – 6.68 (m, 1H), 6.11 – 6.06 (m, 1H), 5.88 – 5.81 (m, 1H), 5.58 – 5.51 (m, 1H), 5.47 – 5.40 (m, 1H), 4.89 – 4.86 (dd, J = 7.2, 1.3 Hz, 1H), 4.09 – 4.08 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 2.87 – 2.80 (q, J = 6.9 Hz, 5H), 2.11 – 2.01 (m, 2H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 168.27 (C Ar), 155.76 (C Ar), 154.02 (CH Ar), 142.13 (C Ar), 140.94 (C Ar), 140.62 (C Ar), 135.05 (CH Ar), 127.65 (CH Ar), 127.02 (CH Ar), 125.92 (CH Ar), 124.99 (CH Ar), 118.54 (CH Ar), 117.47 (CH Ar), 99.70 (CH Ar), 63.86 (C Ar), 54.03, 32.75 (CH2), 32.68 (CH2), 25.62 (CH2) ppm.

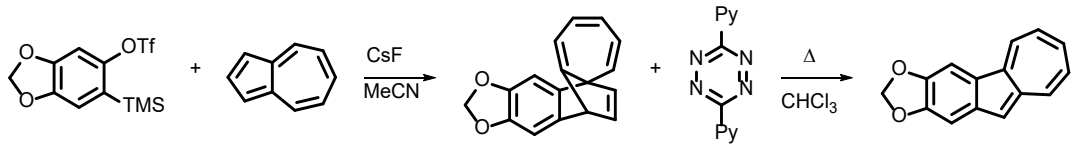
Compuesto **196**:

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.28 – 8.21 (m, 2H), 7.91 (d, *J* = 10.9 Hz, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.15 (dd, *J* = 11.1, 8.4 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 11.1, 8.3 Hz, 1H), 6.79 (dd, *J* = 10.9, 8.4 Hz, 1H), 3.14 (td, *J* = 7.4, 3.0 Hz, 4H), 2.20 (p, *J* = 7.3 Hz, 2H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 146.51 (C Ar), 142.05 (C Ar), 140.29 (C Ar), 139.07 (C Ar), 139.03 (C Ar), 135.69 (CH Ar), 134.10 (CH Ar), 130.68 (C Ar), 126.99 (CH Ar), 125.01 (CH Ar), 123.00 (CH Ar), 116.17 (CH Ar), 115.95 (CH Ar), 115.53 (CH Ar), 33.42 ($CH_2$), 32.89 ($CH_2$), 26.44 ($CH_2$) ppm.

## 8.3.12. Preparación del ciclohepta[1,2]indeno[5,6-d][1,3]dioxol (197)




**204b** **34** **209** **59** **197**

En un schlenck se disuelven el compuesto **204b** (222 mg, 0.65 mmol) y azuleno (**34**) (100 mg, 0.78 mmol) en $CH_3CN$ seco (5 mL) bajo atmósfera de argón. Se dejó agitar la mezcla por 5 min y seguidamente se adicinó CsF (494 mg, 3.25 mmol). La mezcla se agitó por 8 h a temperatura ambiente. Transcurridas las 8 h, se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$; hexano, AcOEt 1%) aislando **209** (80 mg, 40 %) como un aceite pálido. El compuesto **209** (55mg, 0.22 mmol) junto con 3,6-di(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetrazina (**59**) (55mg, 0.23 mmol) fueron disueltos con 3 mL de $CHCl_3$ bajo atmósfera de argon. La mezcla se calentó a reflujo y se agitó por 4 h. A continuación, se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente. Finalmente se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano, $CH_2Cl_2$ 50%) obteniendo el compuesto **197** (44 mg) como un sólido verde brillante en un 88 % de rendimiento.

Compuesto **209**:

**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 6.96 – 6.94 (dd, *J* = 5.6, 1.1 Hz, 1H), 6.84 (s, 1H), 6.71 – 6.68 (m, 2H),6.4 – 5.99 (dd, *J*= Hz, 1H) 6.07 – 5.96 (m, 1H), 5.91 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 5.89 – 5.82 (m, 2H), 5.59 – 5.52 (m, 1H), 5.49 – 5.42 (m, 1H), 4.84 – 4.82 (dd, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 4.07 – 4.06 (d, *J* = 3.2 Hz, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 167.76 (C Ar), 154.27 (CH Ar), 151.81 (C Ar), 144.74 (C Ar), 144.19 (C Ar), 137.33 (C Ar), 135.01 (CH Ar), 127.75 (CH Ar), 127.37 (CH Ar), 125.29 (CH Ar), 124.94 (CH Ar), 104.77 (CH Ar), 103.76 (CH Ar), 100.95 (CH2O), 98.64 (CH Ar), 64.03 (C Ar), 54.05 (CH Ar) ppm.

Compuesto **197**:

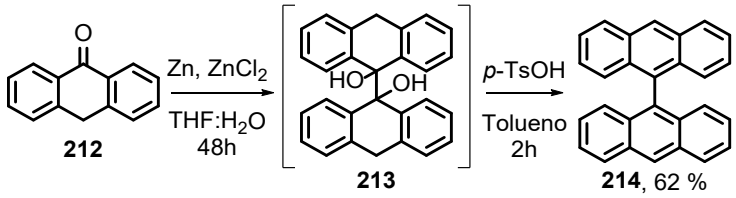
**$^{1}$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.26 – 8.24 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.03 – 7.99 (d, *J* = 10.7 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.31 – 7.24 (m, 3H), 7.09 – 7.02 (m, 1H), 6.91 – 6.83 (m, 1H), 6.10 (s, 2H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 149.94 (C Ar), 144.94 (C Ar), 139.41 (C Ar), 139.00 (C Ar), 138.70 (C Ar), 135.25 (CH Ar), 134.59 (CH Ar), 127.85 (CH Ar), 125.51 (C Ar), 124.07 (CH Ar), 122.58 (CH Ar), 114.61 (CH Ar), 101.30 (CH2O), 99.86 (CH Ar), 99.09 (CH Ar) ppm.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 8.4. Procedimientos experimentales de la sección 5.3

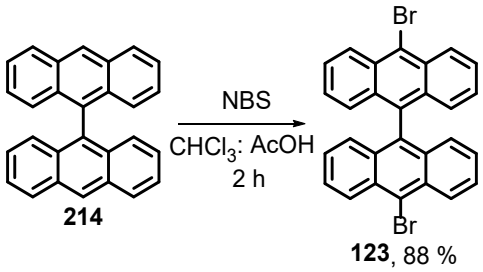
### 8.4.1. Preparación del 9,9'-bisantraceno (214)




La 9-antrona (**212**) (2.00 g, 10.3 mmol) se adicionó sobre una suspensión de Zn (3.34 g, 52 mmol) y $ZnCl_2$ (2.8 g, 20.6 mmol) en una mezcla de THF:$H_2O$ (7:3, 20mL). La mezcla resultante se agitó durante 48 h a temperatura ambiente. Transcurridas las 48 h, se adicionó a la mezcla $CH_2Cl_2$ (20 mL) y $H_2O$ (20 mL) y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $MgSO_4$, se filtraron y se evaporó el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se solubilizó en tolueno (15 mL) y se añadió una cantidad catalítica de ácido *para*-toluensulfónico. La mezcla se agitó por 2 h bajo condiciones de reflujo. Se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$, hexano/$CH_2Cl_2$ 20 %) aislándose el 9,9'-biasantraceno (**214**) (1.13 g) como un sólido verdoso con un 62 % de rendimiento.[178]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.68 (s, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.44 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.12 (dt, *J* = 16.2, 8.7 Hz, 4H) ppm.

### 8.4.2. Preparación del 10,10'-dibromo-9,9'-bisantraceno (123)



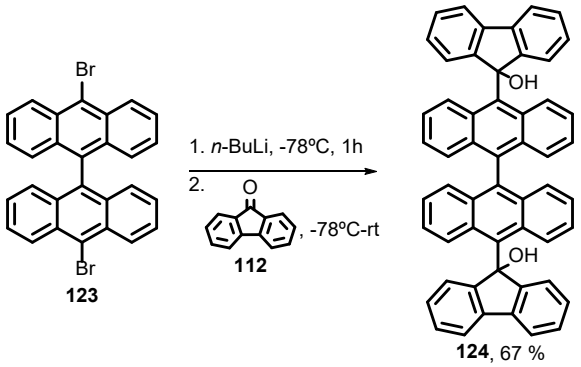

Una mezcla de 9,9'-bisantraceno (**214**) (1.8 g, 5.2 mmol) y NBS (2.3 g, 13.1 mmol) en una mezcla $CHCl_3$:AcOH (6:1) se sometió a condiciones de reflujo por 16 h. A continuación, se dejó que la mezcla alcanzase temperatura ambiente, se adicionaron $CHCl_3$ (40 mL) y $H_2O$ (40 mL) y la fase acuosa se extrajo con $CHCl_3$ (2x50 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $MgSO_4$, se filtraron y se evaporó el disolvente a presión reducida. El crudo resultando se purificó por columna cromatográfica ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 20 %) obteniéndose el 10,10'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**123**) (2.4 g) como un sólido amarillo co un 88 % de rendimiento.[179]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.73 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.66-7.55 (m, 2H), 7.20 (dd, *J* = 8.6, 6.6 Hz, 2H), 7.09 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H) ppm.

### 8.4.3. Preparación del precursor de tipo diol 124

La síntesis del diol **123** se llevó a cabo mediante un procedimiento modificado de la bibliografía.[110]

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

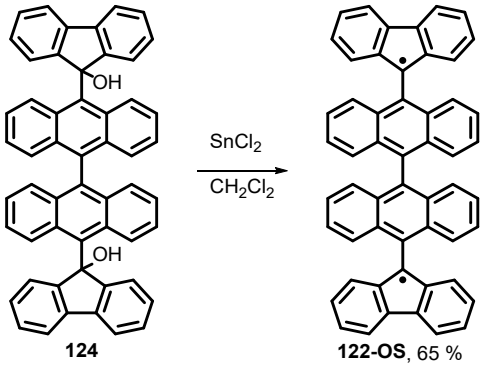



En un matraz de fondo redondo se añadió el bisantraceno dibromado **123** (500 mg, 0,98 mmol) y THF seco (25 ml) bajo atmósfera de argón. La disolución se enfrió a – 78 ºC y se añadió *n*-BuLi gota a gota (2.0 M en hexano, 1.1 ml, 2,.15 mmol). La mezcla se agitó durante 1 hora a – 78 ºC y luego se añadió una solución de 9*H*-fluoren-9-ona (**112**, 350 mg, 1.90 mmol) en THF (5 ml). La solución se dejó alanzar temperatura ambiente y se agitó durante 16 horas. Luego se añadió $H_2O$ (20 mL) y se extrajo con $CHCl_3$ (3x50 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $MgSO_4$ anhidro. El disolvente se eliminó a vacío y el residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 33 %). El producto obtenido se lavó con MeOH dando el diol **124** (467 mg) como un sólido amarillo con un 67 % de rendimiento.[110]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.90 (d, *J* = 9.3 Hz, 2H), 7.93 – 7.88 (m, 4H), 7.56 – 7.42 (m, 11H), 7.32 – 7.26 (m, 2H), 7.21 – 7.17 (m, 4H), 7.13 (d, *J* = 9.2 Hz, 3H), 7.03 – 6.98 (m, 2H), 6.90 – 6.81 (m, 2H), 6.73 (ddd, *J* = 9.2, 6.4, 1.5 Hz, 3H), 2.80 (s, 2H) ppm.

## 8.4.4. Preparación del derivado de Chichibabin 122-OS

La síntesis del compuesto **122-OS** se llevó a cabo mediante un procedimiento modificado de la bibliografía.[110]

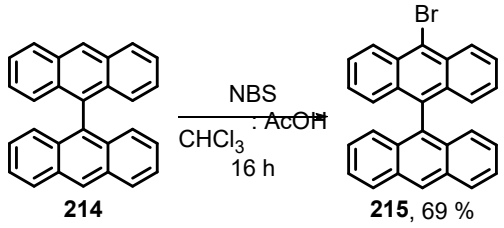



Una solución de **124** (105 mg, 0,147 mmol) en DCM seco (30 ml) se añadió sobre $SnCl_2$ (139 mg, 0,735 mmol) bajo atmosfera de argón. La mezcla se agitó 16 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó a presión reducida. A continuación, el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano/$CH_2Cl_2$ 20/1) dando lugar al dirradical **122-OS** (65 mg) como un sólido rojo con un 65 % de rendimiento.[110]

HRMS (APCI-DIP-TOF) calculado para $C_{54}H_{32}^{2\cdot}$ $[M+2H]^+$ 680.2655, observada 682.651 (error).

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 8.4.5. Preparación del 10-bromo-9,9'-bisantraceno (215)

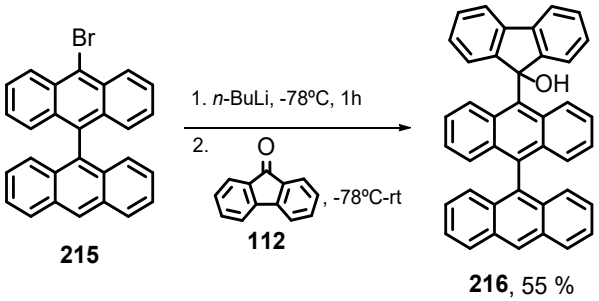



El 9,9'-biantaceno (**214**, 745 mg, 2,1 mmol) se añadió en un matraz de fondo redondo de 100 mL y se disolvió en una mezcla de cloroformo:ácido acético (20:1). A continuación, se adicionó la NBS (412 mg, 2.31 mmol, 1.1 eq) y la mezcla se sometió a reflujo durante 2 h. A continuación, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 20 %), obteniéndose el producto **215** (630 mg) como un sólido de color amarillo pálido con un 69 % de rendimiento.[179]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.74 – 8.67 (m, 3H), 8.16 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.58 (ddd, *J* = 8.7, 6.4, 1.4 Hz, 2H), 7.49 – 7.41 (m, 2H), 7.21 – 7.03 (m, 8H) ppm.

## 8.4.6. Preparación del alcohol 216

La síntesis del alcohol 142 se llevó a cabo mediante la modificación del procedimiento descrito.[110]




En un matraz de fondo redondo se añadió el compuesto **215** (500 mg, 0.98 mmol) y THF seco (5 mL) bajo atmósfera de argón. La disolución se enfrió a – 78 ºC y se añadió lentamente disolución de *n*-BuLi (2.0 M en hexano,1.1 mL, 2.15 mmol). La mezcla se agitó durante 1 h a – 78 ºC y después se añadió 9H-fluoren-9-ona (**112**, 350 mg, 1.90 mmol) en solución de THF anhidro (5 mL). La solución se dejó alcanzar temperatura ambiente lentamente y se agitó durante 16 h. Después se añadió agua (20 mL) y se extrajo con $CHCl_3$ (3 x 50 mL). La capa orgánica se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 33 %) obteniéndose el alcohol **216** (343 mg) como sólido amarillo con 55 % de rendimiento.[181]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.90 (d, *J* = 9.3 Hz, 1H), 8.68 (s, 1H), 8.15 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.91 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.55 – 7.40 (m, 8H), 7.32 – 7.26 (m, 1H), 7.23 – 7.07 (m, 7H), 6.98 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.84 – 6.79 (m, 1H), 6.75 – 6.70 (m, 1H), 2.79 (s, 1H) ppm.

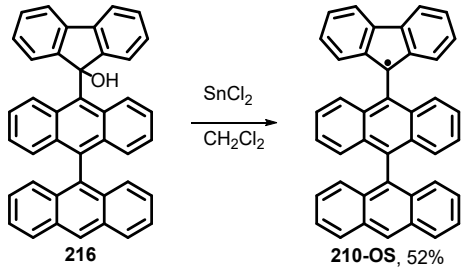
**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 151.49 (C), 137.84 (C ), 134.01 (C), 132.87 (C), 132.63 (C), 131.54(C), 130.78 (C), 130.64 (C), 130.52 (C), 130.32 (C), 128.26 (CH) 127.90 (CH), 127.51 (C), 127.34 (CH), 126.58 (CH), 126.18 (CH), 126.07 (CH), 125.94 (CH), 125.14 (CH), 124.84 (CH), 124.32 (CH), 123.98(CH), 123.58 (CH), 123.37(CH), 122.81 (CH), 120.05 (CH), 86.24 (C-OH) ppm.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**HRMS** (APCI-DIP-TOF) calculada para $C_{41}H_{26}O$ 534.1978, observada 534.1975 (error 0.3 ppm)

## 8.4.7. Preparación del derivado de Chichibabin 210-OS

El derivado 122-OS se preparó mediante la modificación del procedimiento descrito.[110]

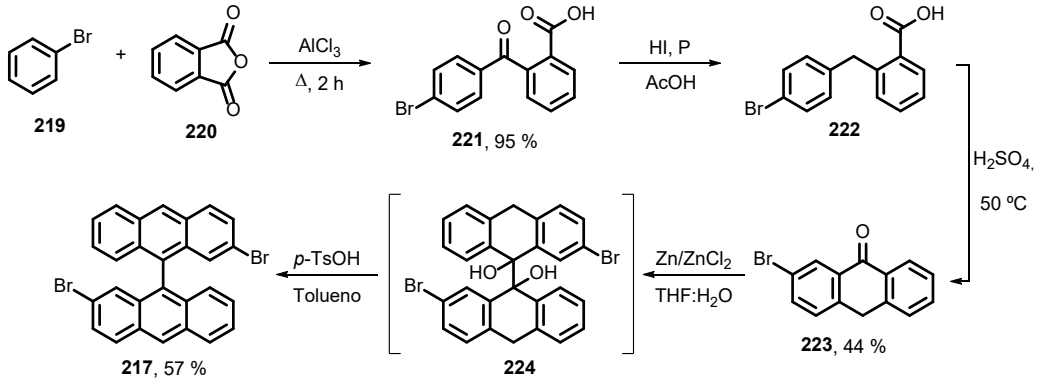



Bajo atmósfera de argón, se añadió una disolución del alcohol **216** (150 mg, 0.28 mmol) en $CH_2Cl_2$ seco (6 mL) sobre $SnCl_2$ (531 mg, 2,8 mmol). La mezcla se agitó 16 h a temperatura ambiente. El disolvente se eliminó al vacío. El residuo resultante se purificó por cromatografía flash a 0 ºC ($SiO_2$; hexano/$CH_2Cl_2$ 25 %) obteniéndose el monorradical **210-OS** (75 mg) como sólido rojo con un 52 % de rendimiento.[181]

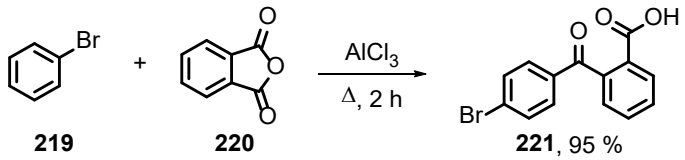
**HRMS** (APCI-DIP-TOF) calculada para $C_{41}H_{26}$ $[M+H]^+$ 518.2029, observada 518.2046 (error: 0.1 ppm)

## 8.4.8. Preparación del 2.2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (217)

La síntesis del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**) se llevó a cabo mediante la modificación de una ruta sintética previamente descrita.[182]



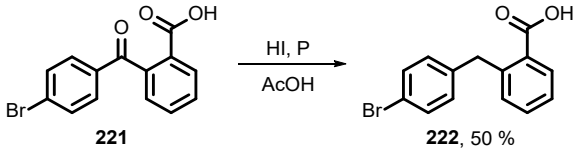

## 8.4.8.1. Preparación del ácido 2-(4-bromobenzoil)benzoico (221)




En un matraz de fondo redondo se calentó a 90 ºC durante 2h una mezcla de anhídrido ftálico (**220**, 2.36 g, 16 mmol) y $AlCl_3$ (4.36 g, 32 mmol) en bromobenceno (**219**, 10 mL). La mezcla de reacción se dejó enfriar y se añadió agua-hielo. La mezcla resultante se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 50 mL) y las fases orgánicas combinadas se extrajeron con solución acuosa de NaOH (1 M, 2 x 30 mL). La fase acuosa se acidificó añadiendo HCl concentrado y el precipitado formado se filtró al vacío, obteniéndose ácido benzoico **221** (4.61 g) como un sólido blanco con un 95 % de rendimiento.[183]

**$^1$H-RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.10 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.69 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.57 (m, 5H), 7.36 (d, J = 7.5 Hz, 1H) ppm.

## 8.4.8.2. Preparación del ácido 2-(4-bromobencil)benzoico (222)

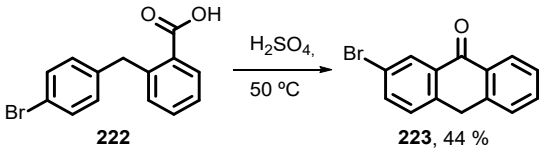



**221** **222**, 50 %

El ácido benzoico **221** (2 g, 6.5 mmol) y el rojo fosforoso (2.7 g, 78.7 mmol) se cargaron en un matraz de fondo redondo de 250 mL y se disolvieron en ácido acético. Después se añadió HI (19.4 mL, 147.5 mmol) y la mezcla se sometió a reflujo durante 16 h. A continuación, se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se filtró sobre celita para eliminar el rojo de fósforo. La fase acuosa se transfirió a un erlenmeyer y se añadió una solución acuosa de $Na_2S_2O_5$. La mezcla resultante se extrajo con éter dietílico (3 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$; $CH_2Cl_2$/AcOEt 2/3) obteniéndose el ácido 2-(4-bromobencil)benzoico (**222**)(1.2 mg) como un sólido blanco con un 50 % de rendimiento.

**$^1$H RMN** (300 MHz, CDCl3) δ = 11.38 (s, 1H), 8.13 (d, J = 7.2 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.

## 8.4.8.3. Preparación de la 2-bromoantracen-9(10H)-ona (223)

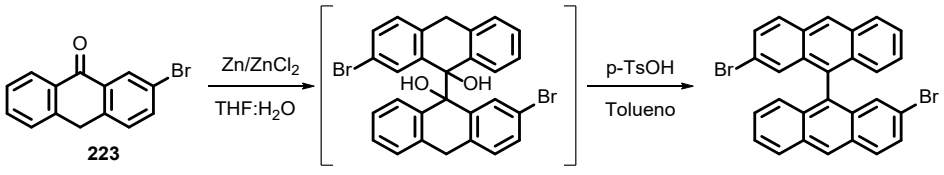



**222** **223**, 44 %

Una mezcla del ácido **222** (2.6 mg, 9.2 mmol) y $H_2SO_4$ (5 mL, 82.4 mmol) se calentó a 50 ºC durante 90 min. Se añadió agua-hielo y la disolución se extrajo con $CH_2Cl_2$ (3 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con solución acuosa saturada de NaCl (2 x 40 mL) y $K_2CO_3$ (10 %, 30 mL), se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano/ $CH_2Cl_2$ 2/3) obteniéndose la 2-bromoantracen-9(10H)-ona (**223**) (1.1 mg) como un sólido verdoso con un 44 % de rendimiento.[184]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.42 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.30 (m, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.3, 2.2 Hz, 1H), 7.58 (m, 1H), 7.44 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 4.24 (s, 2H) ppm.

## 8.4.8.4. Peraparación del 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (217)




**223** **224** **217**, 57 %

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO

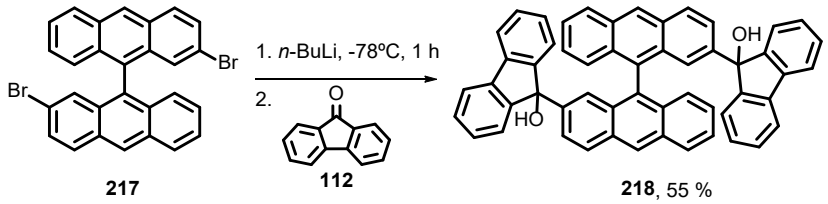
Sobre una suspensión de Zn (2.1 g, 31.1 mmol) y $ZnCl_2$ (1.7 g, 12.4 mmol) en THF: $H_2O$ (7:3, 20 mL) se añadió 9-antrona (**223**, 1.7 g, 6.2 mmol) y la mezcla resultante se agitó a rt. durante 48 h.

Se añadieron $CH_2Cl_2$ (20 mL) y $H_2O$ (20 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con $CH_2Cl_2$ (2 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre $MgSO_4$, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en tolueno (15 mL) y se añadió una cantidad catalítica de *p*-TsOH, la mezcla se sometió a reflujo durante 2 h. El disolvente se evaporó, y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 20 %) dando el 2,2'-dibromo-9,9'-bisantraceno (**217**) (921 mg) como sólido verdoso con un 57 % de rendimiento.[185]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.67 (s, 2 ), 8.15 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.52 (dd, *J* = 9.0, 1.9 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 6.5, 1.1 Hz, 1H), 7.48 (dd, *J* = 6.5, 1.1 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.20 (dd, *J* = 6.5, 1.2 Hz, 1H), 7.18 (dd, *J* = 6.5, 1.2 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 8.9, 0.8 Hz, 2H) ppm.

## 8.4.9. Preparación del diol 218

La síntesis del diol **218** se llevó a cabo mediante un procedimiento modificado de la bibliografía.[110]




**217** **112** **218**, 55 %

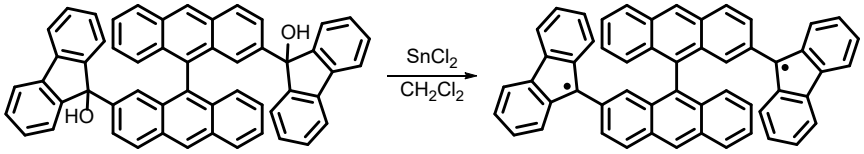
En un matraz de fondo redondo se añadió el compuesto **217** (480 mg, 0.94 mmol) y THF seco (5 mL) bajo atmósfera de argón. La disolución se enfrió a – 78 ºC y se añadió lentamente disolución de *n*-BuLi (2.0 M en hexano, 1.1 mL, 2.06 mmol). La mezcla se agitó durante 1 h a – 78 ºC y después se añadió la solución de 9H-fluoren-9-ona (**112**, 337 mg, 1.90 mmol) en THF (5 mL). La solución dejo alcanzar temperatura ambiente de manera gradual y se agitó durante 16h. Después se añadió agua (20 mL) y se extrajo con $CHCl_3$ (3 x 50 mL). La capa orgánica se secó sobre $MgSO_4$ anhidro. El disolvente se eliminó al vacío y el residuo se purificó por cromatografía en columna ($SiO_2$; hexano, $CH_2Cl_2$ 33 %) obteniéndose el diol **218** (367 mg) como sólido amarillo con un 55 % de rendimiento.

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.56 (s, 1H), 8.12 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.68 – 7.55 (m, 3H), 7.48 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 7.24 – 7.02 (m, 6H), 6.98 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 149.64 (C Ar), 149.61 (C Ar), 143.64 (C Ar), 140.97 (C Ar), 140.15 (C Ar), 139.81 (C Ar), 139.51 (C Ar), 133.20 (C Ar), 131.93 (C Ar), 131.69 (C Ar), 131.47 (C Ar), 130.95 (C Ar), 130.33 (CH Ar), 129.01 (CH Ar), 128.97 (CH Ar), 128.95 (CH Ar), 128.81 (CH Ar), 128.63 (CH Ar), 128.27 (CH Ar), 128.21 (CH Ar), 128.10 (CH Ar), 127.12 (CH Ar), 126.97 (CH Ar), 125.61 (CH Ar), 125.11 (CH Ar), 124.74 (CH Ar), 124.63 (CH Ar), 124.34 (CH Ar), 124.00 (CH Ar), 122.44 (CH Ar), 120.24 (CH Ar), 120.00 (CH Ar), 119.98 (CH Ar), 84.13 (C-OH), 83.66 (C-OH) ppm.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 8.4.10. Preparación del dirradical 211-OS

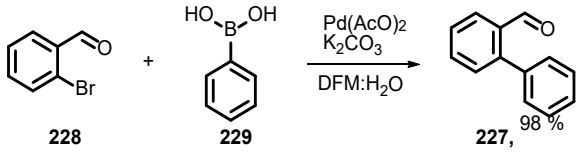



**218** **211-OS**, 76 %

En un schlenck, bajo atmósfera de argón, se añadió una disolución del alcohol **218** (100 mg, 0.14 mmol) en DCM seco (10 mL) sobre $SnCl_2$ (133 mg, 0,7 mmol). La mezcla se agitó 16 h a temperatura ambiente. La reacción se siguió por cromatografía de capa fina y una vez se consumión en su totalidad el diol **218**, la mezcla de reacción se filtró sobre $SiO_2$ a vacio y bajo atmósfera de Ar. El disolvente se eliminó al vacío obteniéndose el dirradical **211-OS** (73 mg) como sólido verde con un 76 % de rendimiento.

**HRMS** (APCI-DIP-TOF) calculada para $C_{54}H_{34}$ $[M+H]^+$ 682.2655, observada 382.2632 (error: 3.4 ppm)

## 8.4.11. Preparación del 2-fenilbenzaldehido (227)

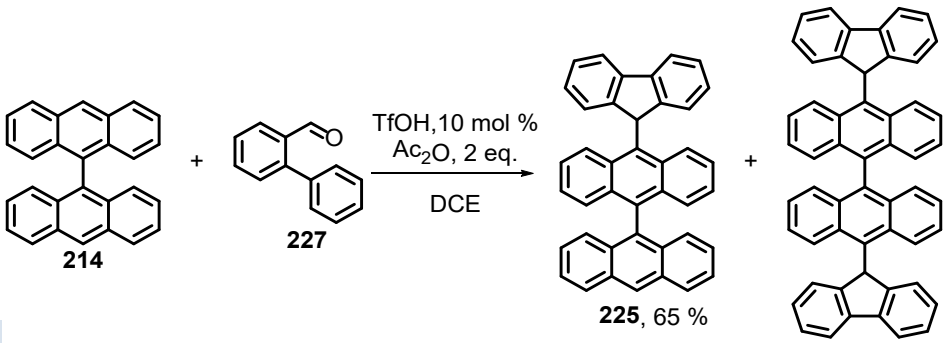



**228** **229** **227**, 98 %

En un matraz de fondo redondo se añadió una mezcla de 2-bromobenzaldehído (**228**, 925 mg, 5.0 mmol) y $K_2CO_3$ (530 mg, 5.0 mmol) en 15 mL de una solución 2:1 DMF/H2O. seguidamente se adicionó el ácido fenilborónico (**229**, 609 mg, 5.0 mmol) y la mezcla de reacción se agitó durante 2 min. A continuación se añadió $Pd(OAc)_2$ (5 mol %) y el matraz se burbujeó con Argón, se selló y se dejó agitar a rt durante 16 h. La mezcla de reacción se extrajo con EtOAc (3 x 50 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua tres veces, se secaron sobre MgSO4 anhidro y se concentraron al vacío. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO2; hexano/$CH_2Cl_2$ 1/1) para obtener el producto **227** (1.6 g) como un olido incoloro con un 98 % de rendimiento.[197]

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 9.99 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 8.04 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 1H), 7.65 (td, *J* = 7.5, 1.5 Hz, 1H), 7.54 – 7.43 (m, 5H), 7.41 – 7.36 (m, 2H) ppm.

## 8.4.12. Preparación de los 9-Arilfuorenos 225 y 226




**214** **227** **225**, 65 % **226**, 27 %

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

En un matraz de fondo redondo, se disolvieron 9,9'-biantraceno (**214**, 390 mg, 1.1 mmol) y 2-fenilbenzaldehído (**227**, 91 mg, 0,5 mmol) con 5 ml de DCE. A continuación, se añadieron sucesivamente TfOH (4 µL, 0,05 mmol) y $Ac_2O$ (94 µL, 1,0 mmol) a la mezcla de reacción. La reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. La reacción se paró con agua (10 mL). La fase acuosa se extrajo con EtOAc (3x50mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con $MgSO_4$ y se filtraron. El disolvente se evaporó a presión reducida y la mezcla bruta se purificó por columna cormatográfica ($SiO_2$; hexano/$CH_2Cl_2$ 33%) obteniéndose el producto **225** (180 mg) como un sólido amarillo con un 65 %. Como subproducto de la reacción se obtuvo el compuesto **226** (100 mg) con un 28 % de rendimiento.

9-Arilfuoreno **225**

**$^1$H RMN** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.87 – 8.85 (dd, *J* = 9.0, 0.9 Hz, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.17 – 8.15 (dt, *J* = 8.5, 0.6 Hz, 2H), 8.07 – 8.05 (dt, *J* = 7.7, 0.9 Hz, 2H), 7.62 – 7.58 (ddd, *J* = 9.1, 5.8, 1.9 Hz, 1H), 7.52 – 7.44 (m, 5H), 7.31 – 7.28 (m, 4H), 7.24 – 7.23 (m, 1H), 7.22 – 7.19 (m, 1H), 7.19 – 7.17 (dd, *J* = 6.4, 1.2 Hz, 1H), 7.14 – 7.12 (m, 2H), 7.03 – 7.01 (dt, *J* = 8.7, 1.1 Hz, 1H), 6.89 – 6.85 (ddd, *J* = 8.7, 5.8, 1.7 Hz, 1H), 6.84 – 6.77 (m, 2H), 6.72 – 6.71 (m, 1H) ppm.

**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 149.20 (C Ar), 140.24 (C Ar), 134.01 (C Ar), 133.50 (C Ar), 132.40 (C Ar), 132.11 (C Ar), 131.97 (C Ar), 131.71 (C Ar), 131.64 (C Ar), 131.57(C Ar), 129.33 (C Ar), 128.57 (CH Ar), 128.24 (CH Ar), 127.54 (CH Ar), 127.43 (CH Ar), 127.25 (CH Ar), 127.17 (CH Ar), 126.91 (CH Ar), 126.34 (CH Ar), 125.98 (CH Ar), 125.91 (CH Ar), 125.36 (CH Ar), 125.23 (CH Ar), 125.17 (CH Ar), 124.94 (CH Ar), 124.58 (CH Ar), 124.19 (CH Ar), 120.60 (CH Ar), 49.25 (CH) ppm.

**HRMS** (APCI-DIP-TOF) calculada para $C_{41}H_{27}$ $[M+1]^+$: 519.2107, observada 519.2096 (error: 2.2 ppm)

9-Arilfuoreno **226**

**$^1$H RMN** (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 8.88 – 8.86 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.07 – 8.05 (dd, *J* = 7.7, 3.5 Hz, 4H), 7.64 – 7.60 (dt, *J* = 9.1, 3.9 Hz, 2H), 7.53 – 7.48 (q, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.33 – 7.25 (m, 12H), 7.06-7.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 6.94 – 6.90 (ddd, *J* = 8.6, 5.7, 2.0 Hz, 2H), 6.85 – 6.79 (m, 4H), 6.72 (s, 2H) ppm.

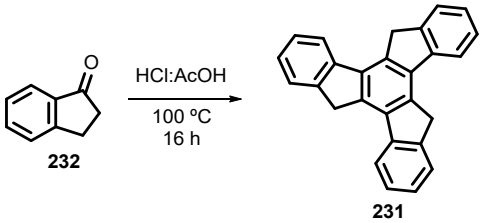
**$^{13}$C RMN** (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 149.21 (C Ar), 149.17 (C Ar), 140.26 (C Ar), 140.23 (C Ar), 134.42 (C Ar), 132.45 (C Ar), 132.12 (C Ar), 132.05 (C Ar), 131.71 (C Ar), 129.36 (C Ar), 128.31 (CH Ar), 127.55 (CH Ar), 127.50 (CH Ar), 127.18 (CH Ar), 126.39 (CH Ar), 126.00 (CH Ar), 125.32 (CH Ar), 125.26 (CH Ar), 125.00 (CH Ar), 124.60 (CH Ar), 124.22 (CH Ar), 120.62 (CH Ar), 120.60 (CH Ar), 49.24 (CH) ppm.

**HRMS** (APCI-DIP-TOF) calculada para $C_{54}H_{35}$ $[M+1]^+$: 683.2733, observada 683.2721 (error: 1.7 ppm)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## 8.5. Procedimiento experimental de la sección 5.4

### 8.5.1. Preparación del truxeno (231)

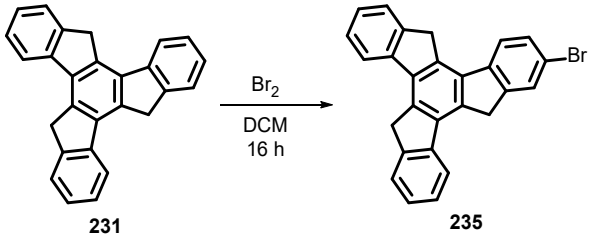



En un matraz de fondo redondo de 25 mL provisto de agitación magnética se solubilizó 1-indenoda (**232**, 1.03 g, 10.3 mmol) en una mezcla de HCl concentrado (3 mL) y AcOH (6 mL). La mezcla se calentó a 100 ºC por 16 h. Se observó la formación de un precipitado en el medio de reacción, por lo que pasadas las 16 h se vertió sobre hielo. Luego se filtró el precipitado seguido de lavados con 5 mL de agua para eliminar el exceso de ácido, seguidos de 2 lavados de acetona (2 x 5 mL) para eliminar el agua y finalmente un lavado con $CH_2Cl_2$. Se secó el sólido en la línea schlenk por 2 h, aislándose truxeno (**231**) como un sólido amarillo pálido (0.83 g, 2.4 mmol) con un 71 % de rendimiento.[199]

**HRMS (APCI)** para $C_{27}H_{18}$ [M+1] calculada: 343.1409, observada: 343.1417

**$^1$H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.97 (d, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.71 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H), 7.51 (t, *J* = 7.6 Hz, 3H), 7.40 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H), 4.30 (s, 6H) ppm.

### 8.5.2. Preparación del truxeno monobromado 235




En un matráz de fondo redondo (500 ml), se disolvieron 500 mg del truxeno (**231**) en $CH_2Cl_2$ (200 ml). La solución se agitó hasta que se disolvió todo el truxeno. Se añadió lentamente una disolución de bromo en $CH_2Cl_2$ (0.750 mL, 0.625 M) y la mezcla reacción se agitó durante toda la noche en ausencia de luz. El disolvente se eliminó a presión y la materia prima resultante se purificó mediante GPC-reciclado (20 mg/10 ml por inyección).

**$^1$H RMN** (500 MHz, $C_2D_2Cl_4$) δ = 7.27 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.14 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.11 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.02 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 6.95 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 6.84 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.74 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 3.58 (s, 2H), 3.57 (s, 2H), 3.54 (s, 2H) ppm.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# 9. BIBLIOGRAFÍA


1. Clar, E.; Schoental, R. *Polycyclic Hydrocarbons*; Springer, **1964**.
2. Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; New York, Wiley, **1997**.
3. Fetzer, J. C. *Large (C= 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Chemistry and Analysis*; Wiley, **2000**.
4. Grimmer, G. *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; CRC Press, **2018**.
5. Richter, H.; Howard, J. B. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, *26*, 565-608.
6. Luch, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Imperial College Press, **2005**.
7. Hückel, E. *Z. Physik* **1931**, *70*, 204-286.
8. Clar, E. *The Aromatic Sextet*; London, Wiley, **1972**.
9. Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
10. Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183-191.
11. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
12. Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248.
13. Wang, C.; Dong, H.; Hu, W.; Liu, Y.; Zhu, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267.
14. Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
15. Roncali, J.; Leriche, P.; Blanchard, P. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821-3838.
16. Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
17. Zade, S. S.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012-4015.
18. Zade, S. S.; Bendikov, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2012**, *25*, 452-461.
19. Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181.
20. Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483.
21. Watanabe, M.; Chen, K.-Y.; Chang, Y. J.; Chow, T. J. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606-1615.
22. Yang, Y.; Davidson, E. R.; Yang, W. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2016**, *113*, E5098-E5107.
23. Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318-4440.
24. Han, W.; Kawakami, R. K.; Gmitra, M.; Fabian, J. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 794-807.
25. Bursi, L.; Calzolari, A.; Corni, S.; Molinari, E. *ACS Photonics* **2014**, *1*, 1049-1058.
26. Brown, A. R.; Pomp, A.; de Leeuw, D. M.; Klaassen, D. B. M.; Havinga, E. E.; Herwig, P.; Müllen, K. *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2136-2138.
27. Herwig, P. T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480-483.
28. Chuang, T.-H.; Hsieh, H.-H.; Chen, C.-K.; Wu, C.-C.; Lin, C.-C.; Chou, P.-T.; Chao, T.-H.; Chow, T. J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2869-2872.
29. Watanabe, M.; Chang, Y. J.; Liu, S.-W.; Chao, T.-H.; Goto, K.; Islam, M. M.; Yuan, C.-H.; Tao, Y.-T.; Shinmyozu, T.; Chow, T. J. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574-578.
30. Miyazaki, T.; Watanabe, M.; Matsushima, T.; Chien, C.-T.; Adachi, C.; Sun, S.-S.; Furuta, H.; Chow, T. J. *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 10677-10684.
31. Suzuki, M.; Aotake, T.; Yamaguchi, Y.; Noguchi, N.; Nakano, H.; Nakayama, K.-i.; Yamada, H. *J. Photochem. Photobiol. C* **2014**, *18*, 50-70.
32. Strating, J.; Zwanenburg, B.; Wagenaar, A.; Udding, A. C. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 125-128.
33. Uno, H.; Yamashita, Y.; Kikuchi, M.; Watanabe, H.; Yamada, H.; Okujima, T.; Ogawa, T.; Ono, N. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981-1983.
34. Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612-9613.
35. Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125-4128.
36. Shen, B.; Tatchen, J.; Sanchez-Garcia, E.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10506-10509.
37. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110-1114.
38. Athans, A. J.; Briggs, J. B.; Jia, W.; Miller, G. P. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2636-2641.
39. Zuzak, R.; Dorel, R.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Godlewski, S.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10500-10505.
40. Dorel, R.; McGonigal, P. R.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11120-11123.
41. Colazzo, L.; Mohammed, M. S. G.; Dorel, R.; Nita, P.; García Fernández, C.; Abufager, P.; Lorente, N.; Echavarren, A. M.; de Oteyza, D. G. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10260-10263.
42. Zuzak, R.; Dorel, R.; Krawiec, M.; Such, B.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Echavarren, A. M.; Godlewski, S. *ACS Nano* **2017**, *11*, 9321-9329.


USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

43. Zuzak, R.; Kumar, M.; Stoica, O.; Soler-Polo, D.; Brabec, J.; Pernal, K.; Veis, L.; Blieck, R.; Echavarren, A. M.; Jelinek, P.; Godlewski, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202317091.
44. Krüger, J.; Pavliček, N.; Alonso, J. M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Lehmann, T.; Cuniberti, G.; Gourdon, A.; Meyer, G.; Gross, L.; Moresco, F.; Peña, D. *ACS Nano* **2016**, *10*, 4538-4542.
45. Krüger, J.; Eisenhut, F.; Alonso, J. M.; Lehmann, T.; Guitián, E.; Pérez, D.; Skidin, D.; Gamaleja, F.; Ryndyk, D. A.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F.; Cuniberti, G. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1583-1586.
46. Krüger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945-11948.
47. Bettinger, H. F.; Tönshoff, C.; Doerr, M.; Sanchez-Garcia, E. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 305-312.
48. Konishi, A.; Yasuda, M. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 195-212.
49. Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585-5588.
50. Piesse, S. *Chem. News* **1863**, *8*, 245.
51. Michl, J.; Thulstrup, E. W. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205-209.
52. Xin, H.; Gao, X. *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 945-956.
53. Huang, J.; Huang, S.; Zhao, Y.; Feng, B.; Jiang, K.; Sun, S.; Ke, C.; Kymakis, E.; Zhuang, X. *Small Methods* **2020**, *4*, 2000628.
54. Kasha, M. *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14-19.
55. Sidman, J. W.; McClure, D. S. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 757-763.
56. Ito, S.; Morita, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 4567-4579.
57. Salman, H.; Abraham, Y.; Tal, S.; Meltzman, S.; Kapon, M.; Tessler, N.; Speiser, S.; Eichen, Y. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2207-2212.
58. Schmitt, S.; Baumgarten, M.; Simon, J.; Hafner, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1077-1081.
59. Wang, F.; Lai, Y.-H.; Han, M.-Y. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3222-3230.
60. Cristian, L.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Donnadieu, B.; Asselberghs, I.; Clays, K.; Razus, A. C. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3543-3551.
61. Muranaka, A.; Yonehara, M.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7844-7845.
62. Yamaguchi, Y.; Ogawa, K.; Nakayama, K.-i.; Ohba, Y.; Katagiri, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19095-19098.
63. Puodziukynaite, E.; Wang, H.-W.; Lawrence, J.; Wise, A. J.; Russell, T. P.; Barnes, M. D.; Emrick, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11043-11049.
64. Nishimura, H.; Ishida, N.; Shimazaki, A.; Wakamiya, A.; Saeki, A.; Scott, L. T.; Murata, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15656-15659.
65. Shiotari, A.; Nakae, T.; Iwata, K.; Mori, S.; Okujima, T.; Uno, H.; Skaguchi, H.; Sugimoto, Y. *Nat. Comm.* **2017**, *8*, 16089-16096.
66. Hieulle, J.; Carbonell-Sanromà, E.; Vilas-Varela, M.; García-Lekue, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Pascual, J. I. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 418-423.
67. Mishra, S.; Lohr, T. G.; Pignedoli, C. A.; Liu, J.; Berger, R.; Urgel, J. I.; Müllen, K.; Feng, X.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *ACS Nano*, **2018**, *12*, 11917-11927.
68. Plattner, P. A.; Fürst, A.; Chpin, J.; Winteler, G. *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 501-504.
69. Treibs, W. *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 38-41.
70. Cresp, T. M.; Wege, D. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6713-6718.
71. Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C.* **1969**, 742-747.
72. Logullo, F. M.; Seitz, A. H.; Friedman, L. *Org. Synth.* **1973**, *5*, 54.
73. Shoji, T.; Yamazaki, A.; Katoh, R.; Shimamura, K.; Shakai, R.; Yasunami, M.; Okujima, T.; Ito, S. *J. Org. Chem.* **2022**, *9*, 5827-5845.
74. Yamamoto, K.; Okazumi, M.; Suemune, H.; Usui, K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1806-1809.
75. Duan, C.; Zhang, J.; Xiang, J.; Yang, X.; Gao, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201494.
76. Murai, M.; Iba, S.; Ota, H.; Takai, K. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 5585-5588.
77. Ong, A.; Tao, T.; Jiang, Q.; Han, Y.; Ou, Y.; Huang, K. W.; Chi, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202209286.
78. Sun, Z.; Wu, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4151-4160.
79. Morita, Y.; Suzuki, S.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 197-204.
80. Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Yamane, T.; Ikezawa, T.; Abe, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4452-4461.
81. Kamada, K.; Ohta, K.; Kubo, T.; Shimizu, A.; Morita, Y.; Nakasuji, K.; Kishi, R.; Ohta, S.; Furukawa, S. I.; Takahashi, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *119*, 3614-3616.
82. Nakano, M. *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 27-62.


USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

83. Chikamatsu, M.; Mikami, T.; Chisaka, J.; Yoshida, Y.; Azumi, R.; Yase, K.; Shimizu, A.; Kubo, T.; Morita, Y.; Nakasuji, K. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 43506-43508.
84. Morita, Y.; Nishida, S.; Murata, T.; Moriguchi, M.; Ueda, A.; Satoh, M.; Arifuku, K.; Sato, K.; Takui, T. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947-951.
85. Son, Y.-W.; Cohen, M. L.; Louie, S. G. *Nature* **2006**, *444*, 347-349.
86. Bullard, Z.; Girao, E. C.; Owens, J. R.; Shelton, W. A.; Meunier, V. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 7634-7640.
87. Salem, L.; Rowland, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 92-111.
88. Borden, W. T. *Diradicals*; New York, Wiley-Interscience, **1982**.
89. IUPAC; *Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*; International Union of Pure and Applied Chemistry, **2012**, 168.
90. Gerson, F.; Huber, W.; *Physical Fundamentals of Electron Spin Resonances*; en *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Gerson; Huber, Eds., Wiley-VCH, **2003**.
91. Abe, M. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 7011-7088.
92. Rajca, A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 871-893.
93. Quinkert, G.; Wiersdorff, W. W.; Finke, M.; Opitz, K. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 2193-2200.
94. Tschitschibabin, A. *Chem. Ber.* **1907**, *40*, 1810-1819.
95. Rule, M.; Matlin, A. R.; Hilinski, E. F.; Dougherty, D. A.; Berson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5098-5099.
96. Pavliček, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J.; Gross, L. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308-311.
97. Chechik, V.; Carter, E.; Murphy, D. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford, Oxford University Press, **2016**.
98. Thiele, J.; Balhorn, H. *Chem. Ber.* **1904**, *37*, 1463-1470.
99. Müllen, E., Pfanz, H. *Dtsch. Chem. Ges.* **1941**, *74*, 1051-1074.
100. Montgomery, L. K.; Huffman, J. C.; Jurczak, E. A.; Grendze, M. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6004-6011.
101. Ravat, P.; Baumgarten, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 983-991.
102. Wittig, G.; Dreher, E.; Reuther, W.; Weidinger, H.; Steinmetz, R. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *726*, 188-200.
103. Jiménez, V. G.; Mayorga-Burrezo, P.; Blanco, V.; Lloveras, V.; Gómez-García, C. J.; Šolomek, T.; Cuerva, J. M.; Veciana, J.; Campaña, A. G. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 12813-12816.
104. Pola, S.; Kuo, C.-H.; Peng, W.-T.; Islam, M. M.; Chao, I.; Tao, Y.-T. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2566-2571.
105. He, Z.; Shan, L.; Mei, J.; Wang, H.; Lam, J. W. Y.; Sung, H. H. Y.; Williams, I. D.; Gu, X.; Miao, Q.; Tang, B. Z. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3538-3543.
106. Yin, X.; Low, J. Z.; Fallon, K. J.; Paley, D. W.; Campos, L. M. *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10733-10739.
107. Huo, G.-F.; Tu, Q.; Zhao, X.-L.; Shi, X.; Yang, H.-B. *Chin. Chem. Lett.* **2020**, *31*, 1847-1850.
108. Ishigaki, Y.; Hayashi, Y.; Suzuki, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18293-18300.
109. Nishiuchi, T.; Ito, R.; Stratmann, E.; Kubo, T. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 179-186.
110. Zeng, Z.; Sung, Y. M.; Bao, N.; Tan, D.; Lee, R.; Zafra, J. L.; Lee, B. S.; Ishida, M.; Ding, J.; López Navarrete, J. T.; Li, Y.; Zeng, W.; Kim, D.; Huang, K.-W.; Webster, R. D.; Casado, J.; Wu, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 14513-14525.
111. Lim, Z.; Zheng, B.; Huang, K.-W.; Liu, Y.; Wu, J. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18724-18729.
112. Clar, E.; Stewart, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 2667-2672.
113. Pavliček, N.; Mistry, A.; Majzik, Z.; Moll, N.; Meyer, G.; Fox, D. J.; Gross, L. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 308-311.
114. Mishra, S.; Beyer, D.; Eimre, K.; Liu, J.; Berger, R.; Gröning, O.; Pignedoli, C. A.; Müllen, K.; Fasel, R.; Feng, X.; Ruffieux, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 10621-10625.
115. Su, J.; Telychko, M.; Hu, P.; Macam, G.; Mutombo, P.; Zhang, H.; Bao, Y.; Cheng, F.; Huang, Z.-Q.; Qiu, Z.; Tan, S. J. R.; Lin, H.; Jelínek, P.; Chuang, F.-C.; Wu, J.; Lu, J. *Sci. Adv.* **2019**, *5*, eaav7717.
116. Mishra, S.; Xu, K.; Eimre, K.; Komber, H.; Ma, J.; Pignedoli, C. A.; Fasel, R.; Feng, X.; Ruffieux, P. *Nanoscale* **2021**, *13*, 1624-1628.
117. Wang, T.; Berdonces-Layunta, A.; Friedrich, N.; Vilas-Varela, M.; Calupitan, J. P.; Pascual, J. I.; Peña, D.; Casanova, D.; Corso, M.; de Oteyza, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4522-4529.
118. Vilas-Varela, M.; Romero-Lara, F.; Vegliante, A.; Calupitan, J. P.; Martínez, A.; Meyer, L.; Uriarte-Amiano, Friedrich, N.; Wang, D.; Schulz, F.; Koval, N. E.; Sandoval-Salinas, M. E.; Casanova, D.; Corso, M.; Artacho, E.; Peña, D.; Pascual, J. I. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307884.


USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

119. Hieulle, J.; Castro, S.; Friedrich, N.; Vegliante, A.; Lara, F. R.; Sanz, S.; Rey, D.; Corso, M.; Frederiksen, T.; Pascual, J. I.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 25224-25229.
120. Dressler, J. J.; Cárdenas Valdivia, A.; Kishi, R.; Rudebusch, G. E.; Ventura, A. M.; Chastain, B. E.; Gómez-García, C. J.; Zakharov, L. N.; Nakano, M.; Casado, J.; Haley, M. M. *Chem* **2020**, *6*, 1353-1368.
121. Mishra, S.; Vilas-Varela, M.; Lieske, L.-A.; Ortiz, R.; Fatayer, S.; Rončević, I.; Albrecht, F.; Frederiksen, T.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2024**, doi: 10.1038/s41557-023-01431-7.
122. Frantz, D. K.; Walish, J. J.; Swager, T. M. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 4782-4785.
123. Yang, X.; Zhang, D.; Liao, Y.; Zhao, D. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5761-5770.
124. McCash, E. M. *Surface Chemistry*; Oxford, Oxford University press, **2004**.
125. Ertl, G. *Phys. Chem.* **1965**, *5*, 49-62.
126. Ertl, G. *Surf. Sci.* **1967**, *6*, 208-232.
127. Davis, S. M.; Somorjai, G. A.; *Hydrocarbons conversion over metal catalyst*; en *Fundamental Studies of Heterogeneous Catalysis*; King; Woodruff, Eds., Elsvier.
128. King, D. A.; Wells, M. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1974**, *339*, 245-269.
129. King, D. A. *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384-402.
130. Clair, S.; de Oteyza, D. G. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 4717-4776.
131. Narita, A.; Feng, X.; Müllen, K. *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 295-309.
132. Talirz, L.; Ruffieux, P.; Fasel, R. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 6222-6231.
133. Peña, D.; Pavliček, N.; Schuler, B.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Gross, L.; *Addressing Long-Standing Chemical Challenges by AFM with Functionalized Tips*; en *On-Surface Synthesis II*; De Oteyza, Ed., Springer, **2016**.
134. Gourdon, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6950-6953.
135. Foster, A. S.; Hofer, W. A. *Scanning Probe Mycroscopy*; New York, Springer, **2006**.
136. Della Pia, A.; Constantini, G.; *Surface Tunneling Microscopy*; in *Surf. Sci.*; Bracco; Holst, Eds., Springer-Verlag, **2013**.
137. Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy*; Spinger-Verlag, **2015**.
138. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
139. Institute of Applied Physics. *The Scanning Tunneling Microscope*. Imagen recuperada en febrero de 2023 en: https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/stm_gallery/stm_schematic
140. Binnig, G.; Rohrer, H. *Surf. Sci.* **1983**, *126*, 236-244.
141. Hoffmann, R.; Barth, C.; Foster, A. S.; Shluger, A. L.; Hug, H. J.; Güntherodt, H.-J.; Nieminen, R. M.; Reichling, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17863-17866.
142. Giessibl, F. J. *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*, 949-983.
143. Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
144. NISE Network https://www.nisenet.org/sites/default/files/catalog/uploads/spanish/11071/toolsmystery_images_sp_15nov2012.pdf
145. Fatayer, S.; Albrecht, F.; Zhang, Y.; Urbonas, D.; Peña, D.; Moll, N.; Gross, L. *Science* **2019**, *365*, 142-145.
146. Gross, L.; Schuler, B.; Pavliček, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3888-3908.
147. Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326-1329.
148. Pozo, I.; Majzik, Z.; Pavliček, N.; Melle-Franco, M.; Guitián, E.; Peña, D.; Gross, L.; Pérez, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15488-15493.
149. McWeeny, R. *Proc. Phys. Soc. A* **1951**, *64*, 921-930.
150. Aihara, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 865-868.
151. Jiao, H.; Schleyer, P. v. R. *Angew. Chem. Int. Ed* **1996**, *35*, 2383-2386.
152. Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623-628.
153. Albrecht, F.; Fatayer, S.; Pozo, I.; Tavernelli, I.; Repp, J.; Peña, D.; Gross, L. *Science* **2022**, *377*, 298-301.
154. Eisenhut, F.; Kühne, T.; García, F.; Fernández, S.; Guitián, E.; Pérez, D.; Trinquier, G.; Cuniberti, G.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F. *ACS Nano* **2020**, *14*, 1011-1017.
155. Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, *10*, 1454-1458.
156. Kitamura, C.; Ohara, T.; Kawatsuki, N.; Yoneda, A.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T.; Kitamura, T. *CrystEngComm* **2007**, *9*, 644-647.
157. Tate, D. J.; Abdelbasit, M.; Kilner, C. A.; Shepherd, H. J.; Warriner, S. L.; Bushby, R. J. *Tetrahedron* **2014**, *70*, 67-74.


USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

158. Seliverstov, M. Y.; Afanas'ev, O. I.; Sosonyuk, S. E.; Temnov, V. V.; Proskurnina, M. V.; Zefirov, N. S. *Dokl. Chem* **2016**, *466*, 41-44.
159. Liu, S.; Jin, Z.; Teo, Y. C.; Xia, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17434-17437.
160. Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433-4436.
161. Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623-628.
162. Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674-11679.
163. Krüger, J.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Lehmann, T.; Ryndyk, D. A.; Cuniberti, G.; Garcia, F.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Perez, D. *ACS Nano* **2018**, *12*, 8506-8511.
164. Ruan, Z.; Schramm, J.; Bauer, J. B.; Naumann, T.; Bettinger, H. F.; Tonner-Zech, R.; Gottfried, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 3700-3709.
165. Trinquier, G.; David, G.; Malrieu, J.-P. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 6926-6933.
166. Dai, Y.; Sancho-García, J.-C.; Negri, F. *Chemistry* **2023**, *5*, 616-632.
167. Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, *12*, 1211-1214.
168. Niimi, K.; Mori, H.; Miyazaki, E.; Osaka, I.; Kakizoe, H.; Takimiya, K.; Adachi, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 5892-5894.
169. Kumarasinghe, K. G. U. R.; Fronczek, F. R.; Valle, H. U.; Sygula, A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3054-3057.
170. Murai, M.; Ogita, T.; Takai, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 2332-2335.
171. Ueta, Y.; Mikami, K.; Ito, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7525-7529.
172. Hermann, K.; Pratumyot, Y.; Polen, S.; Hardin, A. M.; Dalkilic, E.; Dastan, A.; Badjić, J. D. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3550-3555.
173. Awaku, S.; Bradley, S. J.; Kenneth, p.; Steer, R. P.; Stevens, A. L., White, J. M.; Yeow, C. *Chem. Phys. Lett.* **2021**,*784*, 139114- 139119
174. García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; de Andrés, P.; de Andrés, A.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B. *Org. Electron.* **2009**, *10*, 643-652.
175. Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461-466
176. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods-Fundamentals and Applications*. New York, Wiley, **1980**.
177. Fedorov, I. A. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *199*, 173-178.
178. Tanaka, K.; Kishigami, S.; Toda, F. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2981-2983.
179. Lee, H.; Jo, M.; Yang, G.; Jung, H.; Kang, S.; Park, J. *Dyes and Pigments* **2017**, *146*, 27-36.
180. $h$ = constante de Plank (6.63 x $10^{-34}$ J s); $\nu$ = frecuencia experimental ($s^{-1}$); $\mu_B$ = magnetón de Bohr (9.274078 x $10^{-24}$ J $T^{-1}$); $B$ = campo magnético externo (T)

181. Baum, T. Y.; Fernández, S.; Peña, D.; van der Zant, H. S. J. *Nano Lett.* **2022**, *22*, 8086-8092.
182. de Oteyza, D. G.; García-Lekue, A.; Vilas-Varela, M.; Merino-Díez, N.; Carbonell-Sanromà, E.; Corso, M.; Vasseur, G.; Rogero, C.; Guitián, E.; Pascual, J. I.; Ortega, J. E.; Wakayama, Y.; Peña, D. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9000-9008.
183. Miao, J.; Ge, H. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2930-2933.
184. Bergmann, E. D. L., E. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1952**, 66-72.
185. Weiler-Feilchenfeld, H.; D. Bergmann, E.; Hirschfeld, A. *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 4129-4131.
186. Gerson, F.; Huber, W.; *Physical Fundamentals of Electron Spin Resonances*; en *Electron Spin Resonance Spectroscopy of Organic Radicals*; Gerson; Huber, Eds., Wiley-VCH, **2003**.
187. Chechik, V.; Carter, E.; Murphy, D. *Electron Paramagnetic Resonance*, Oxford, Oxford University Press, **2016**.
188. Se presentan tres simulaciones: simulación de la suma de componentes con una contribución 85/15 del doblete/triplete (línea discontinua roja); simulación de la componente doblete (línea azul discontinua); simulación de la componente triplete (línea discontinua verde)
189. Mims, W. *Proc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1965**, *283*, 452-457.
190. En los espectros de 2D-Mims ENDOR las señales de correlación que se observan a lo largo de la línea azul discontinua corresponden a una correlación hiperfina igual a $2|\nu_{rf} - \nu_H|$ ($S = 1/2$) y las señales a lo largo de la línea discontinua roja corresponden a acoplamientos hiperfinos iguales a $|\nu_{rf} - \nu_H|$ ($S = 1$)

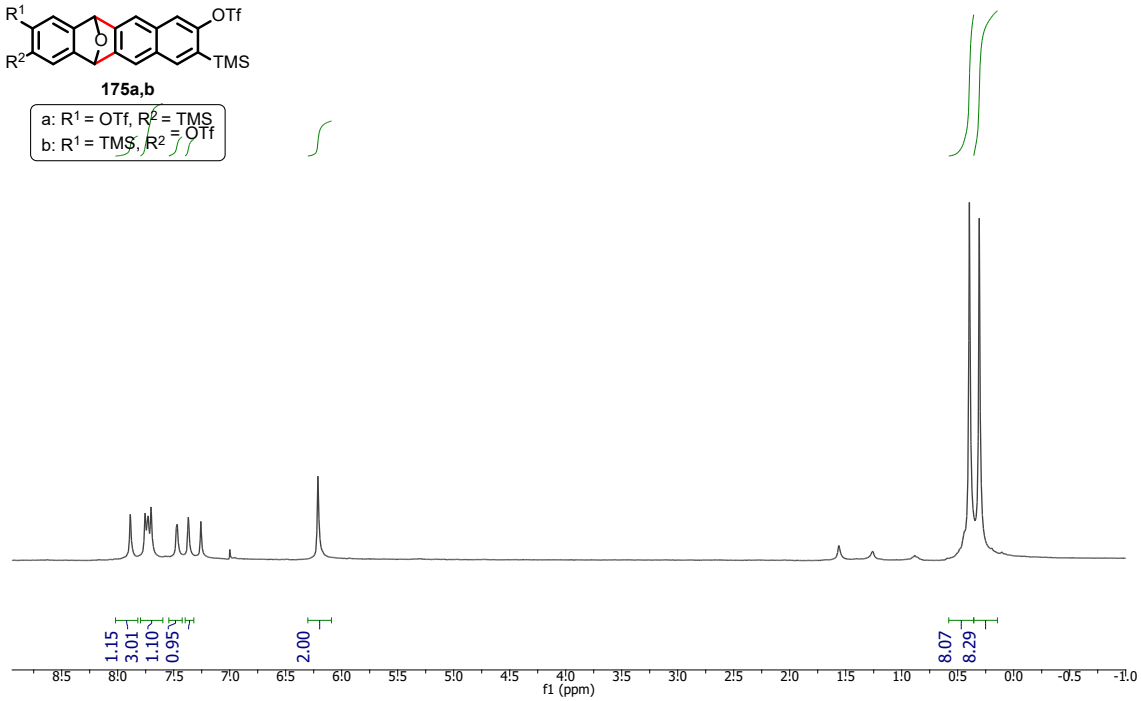
191. Se presentan tres simulaciones: simulación de la suma de componentes con una contribución 85/15 del doblete/triplete de (línea discontinua roja), simulación de la componente doblete (línea azul discontinua) y simulación de la componente triplete (línea discontinua verde)
192. Dong, S.; Li, Z. *J. Mater. Chem. C* **2022**, *10*, 2431-2449.
193. Espectros normalizados al valor máximo absoluto.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

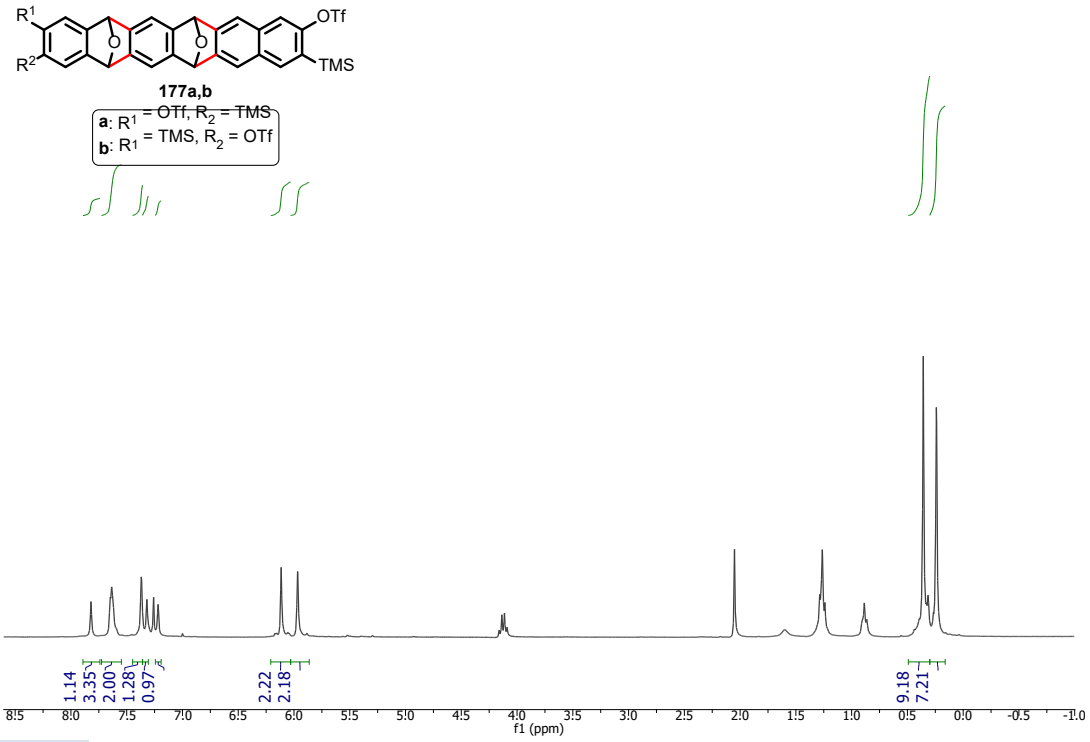
194. Scott, G. D.; Natelson, D. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3560-3579.
195. Gaudenzi, R.; De Bruijckere, J.; Reta, D.; Moreira, I. D. P.; Rovira, C.; Veciana, J.; Van Der Zant, H. S.; Burzurí, E. *ACS Nano* **2017**, *11*, 5879-5883.
196. Chen, X.; Fu, Y.-S.; Ji, S.-H.; Zhang, T.; Cheng, P.; Ma, X.-C.; Zou, X.-L.; Duan, W.-H.; Jia, J.-F.; Xue, Q.-K. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 197208.
197. Li, Q.; Xu, W.; Hu, J.; Chen, X.; Zhang, F.; Zheng, H. *RSC. Adv.* **2014**, *4*, 27722-27725.
198. Mishra, S.; Fatayer, S.; Fernández, S.; Kaiser, K.; Peña, D.; Gross, L. *ACS Nano* **2022**, *16*, 3264-3271.
199. Dehmlow, E. V.; Kelle, T. *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2021-2031.
200. Repp, J.; Meyer, G.; Paavilainen, S.; Olsson, F. E.; Persson, M. *Science* **2006**, *312*, 1196-1199.
201. Choi, D.-J.; Lorente, N.; Wiebe, J.; von Bergmann, K.; Otte, A. F.; Heinrich, A. J. *Rev. Mod. Phys.* **2019**, *91*, 041001.
202. Gómez-Lor, B.; de Frutos, Ó.; Ceballos, P. A.; Granier, T.; Echavarren, A. M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *2001*, 2107-2114.
203. Jiang, H.; Zhang, Y.; Xiong, W.; Cen, J.; Wang, L.; Cheng, R.; Qi, C.; Wu, W. *Org. Lett.* **2019**, *21*, 345-349.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# ANEXO I: Espectros de RMN

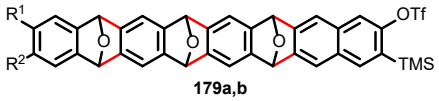



$^1$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del triflato **175a,b**



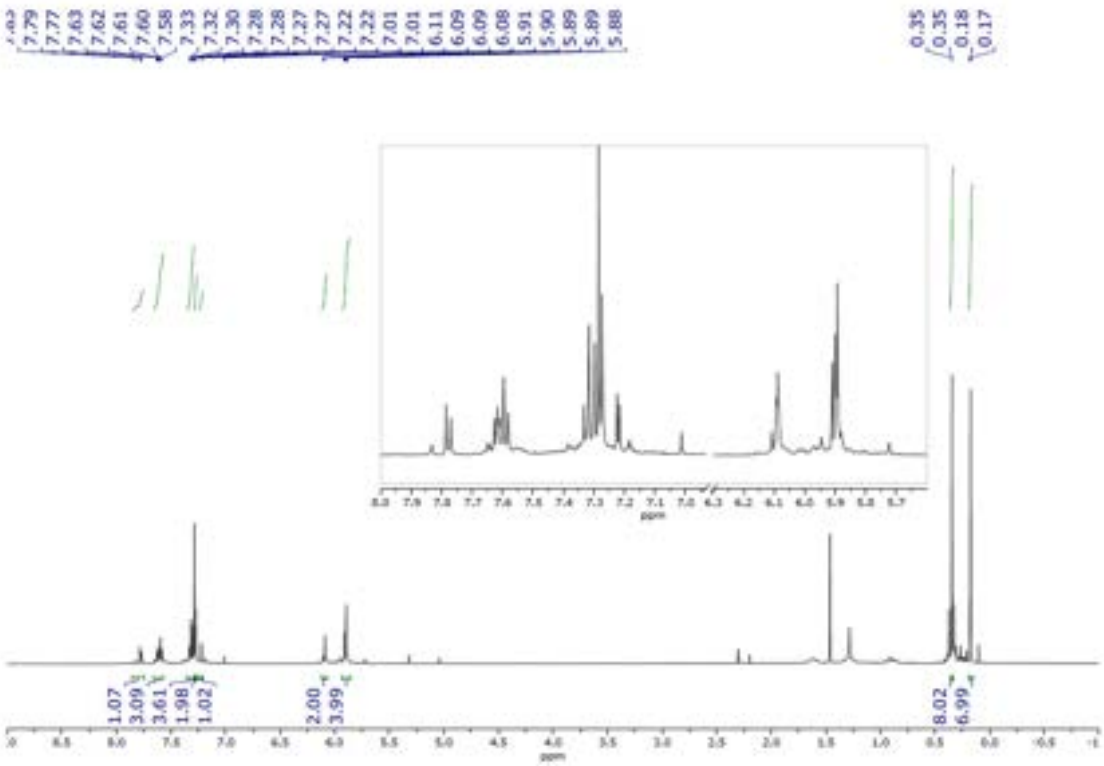

$^1$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del triflato **177a,b**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

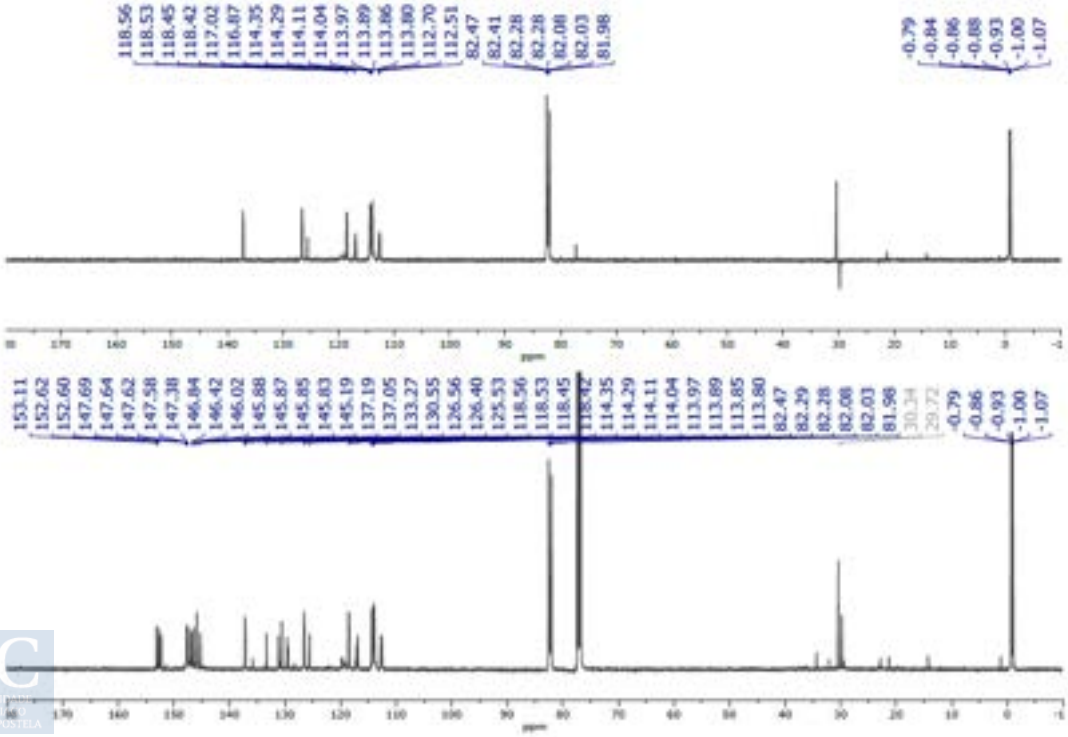



**179a,b**

a: $R^1$ = OTf, $R^2$ = TMS
b: $R^1$ = TMS, $R^2$ = OTf

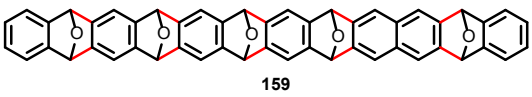


$^1$H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) del triflato **179a,b**

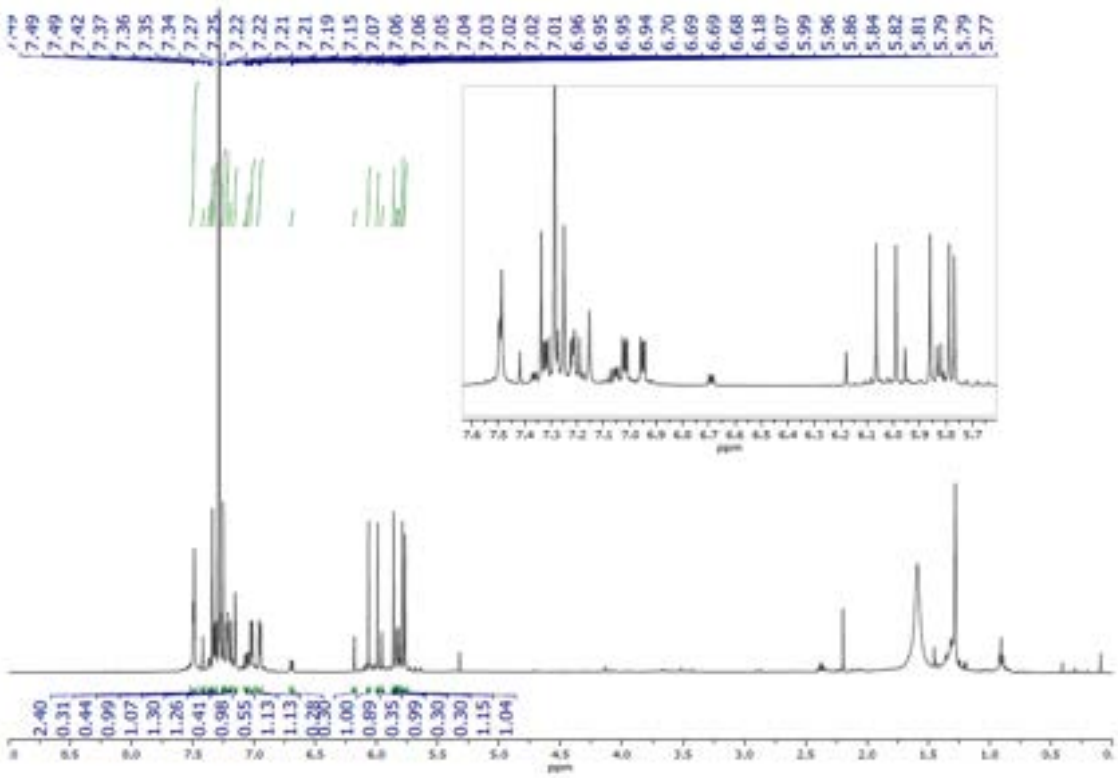


$^{13}$C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 de **179a,b**

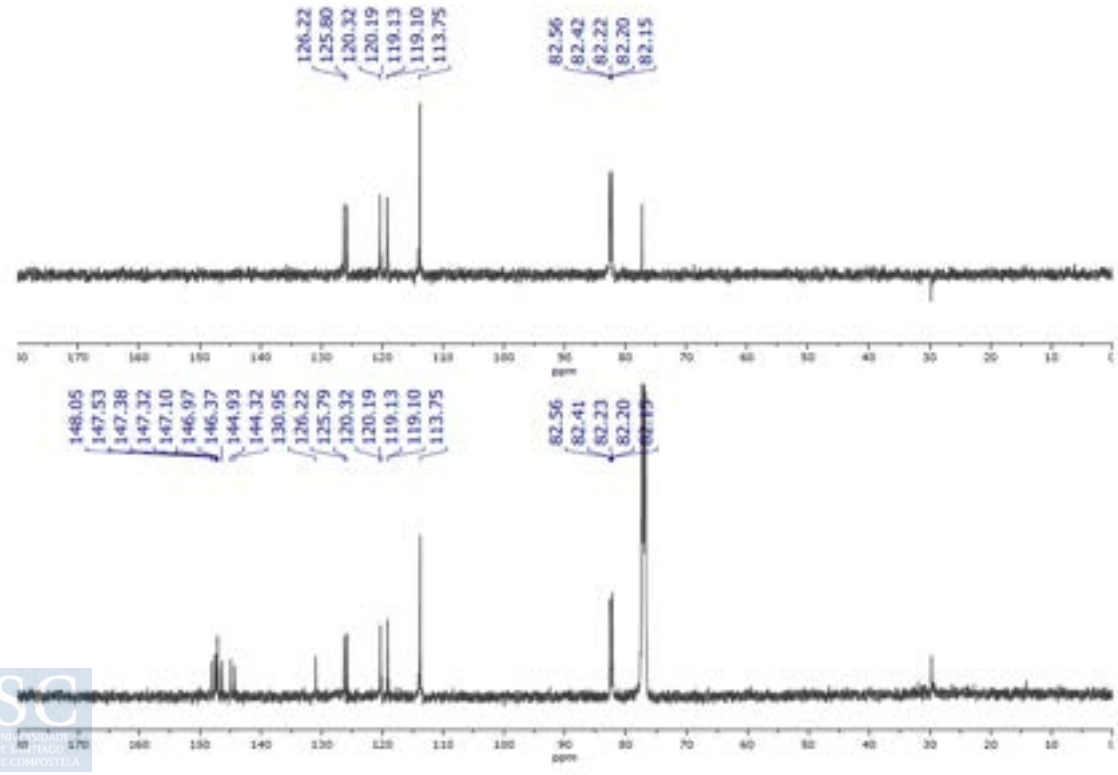
USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



**159**

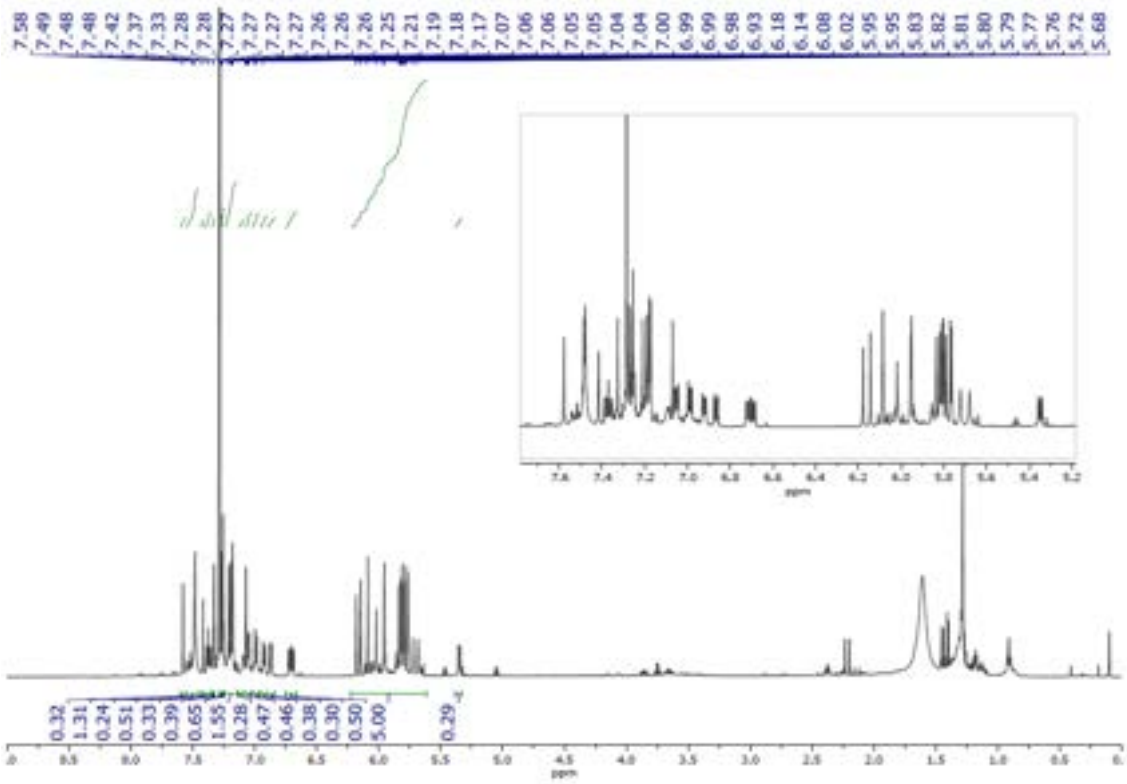


$^{1}$H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) de la fracción más apolar del epoxidodecaceno **159**

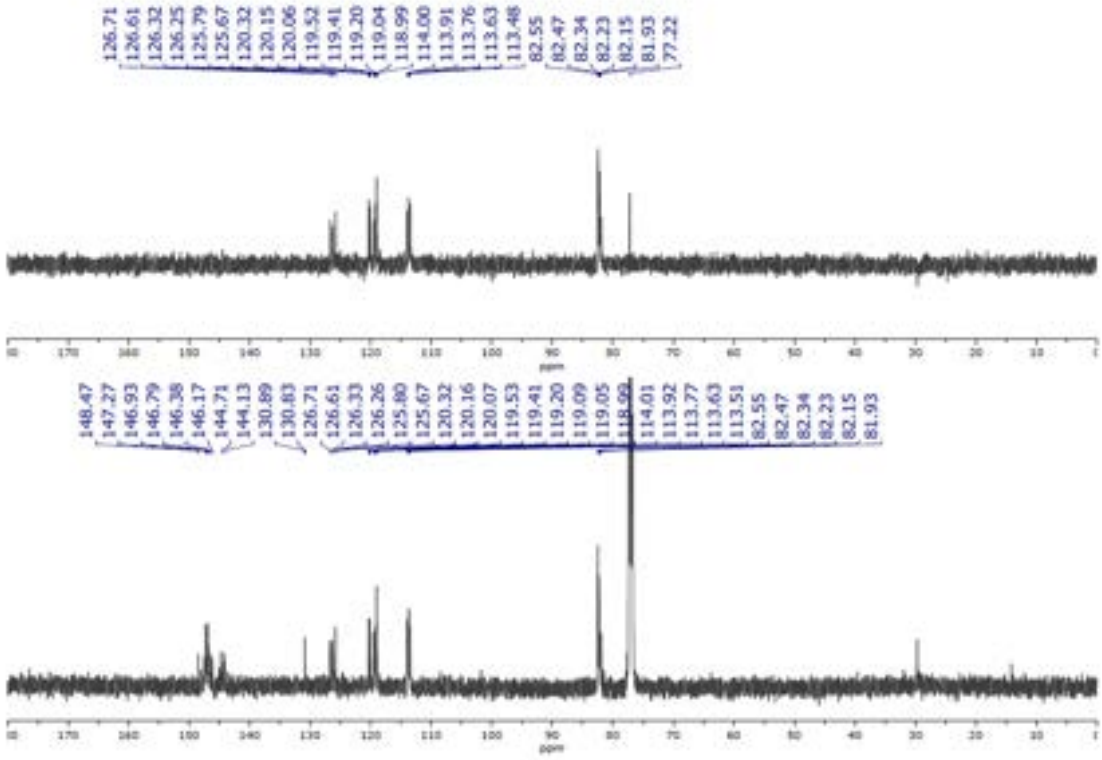


$^{13}$C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 de la fracción más apolar del epoxidodecaceno **159**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

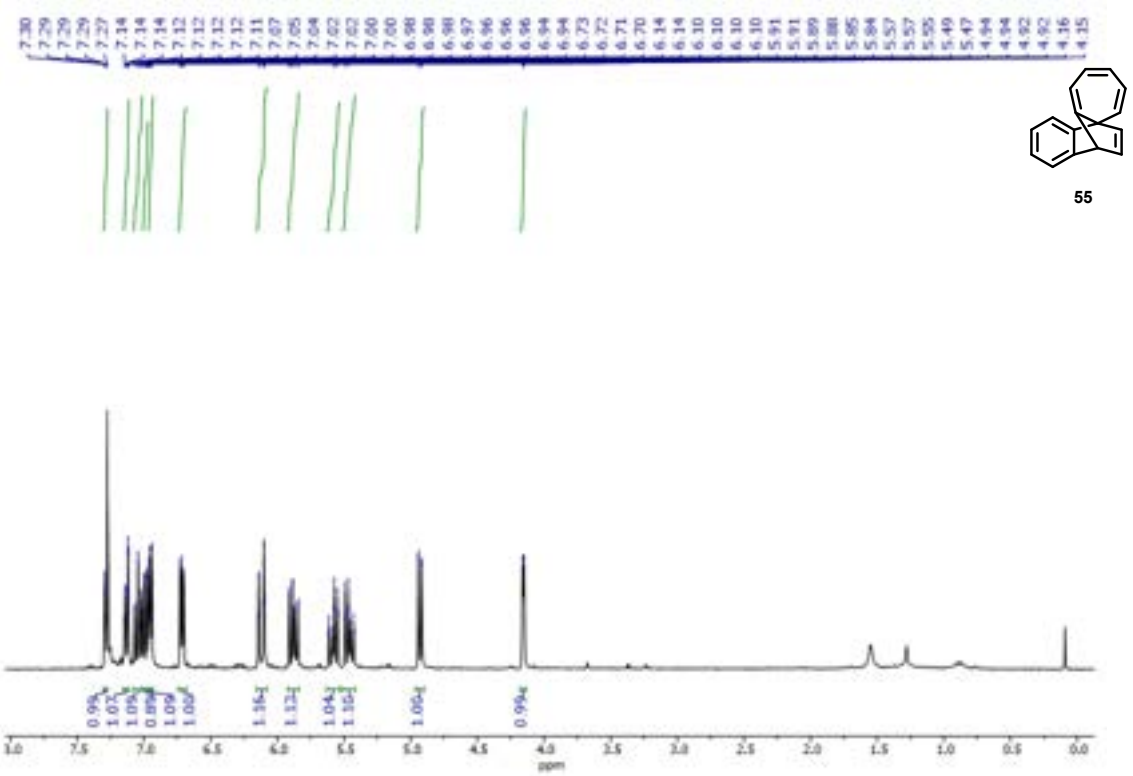


$^{1}$H RMN (500 MHz, $CDCl_3$) de la fracción más polar del epoxidodecaceno **159**



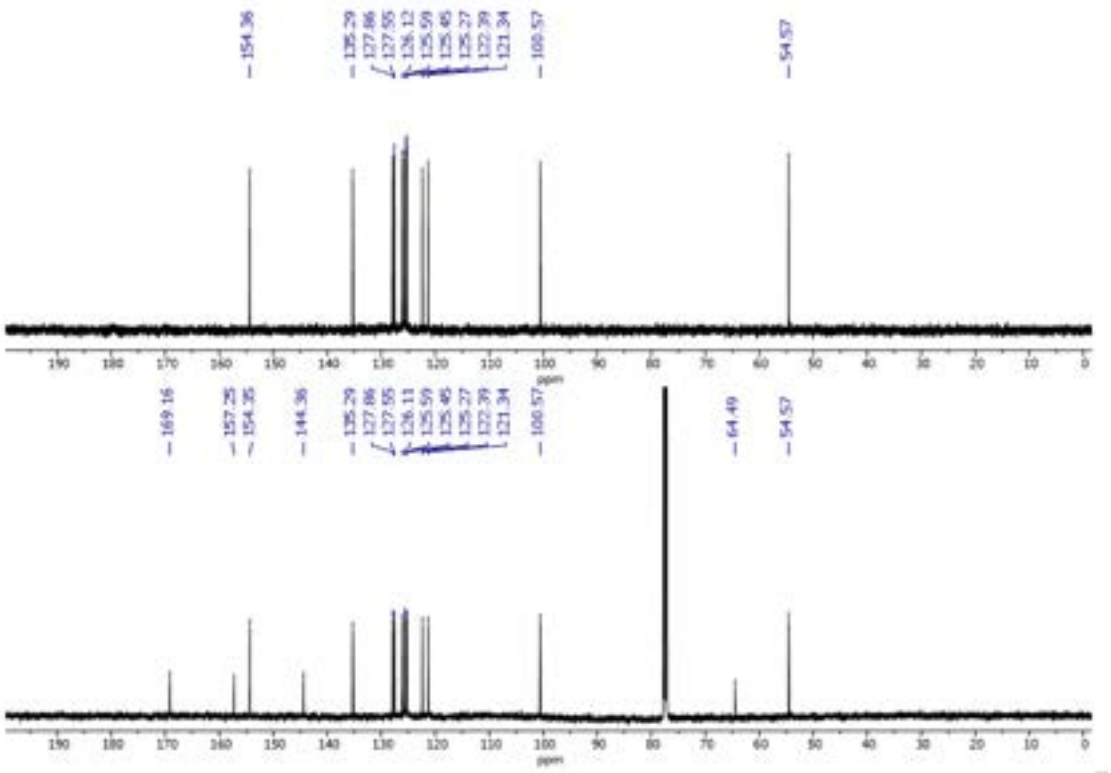
$^{13}$C RMN (126 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 de la fracción más polar del epoxidodecaceno **159**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



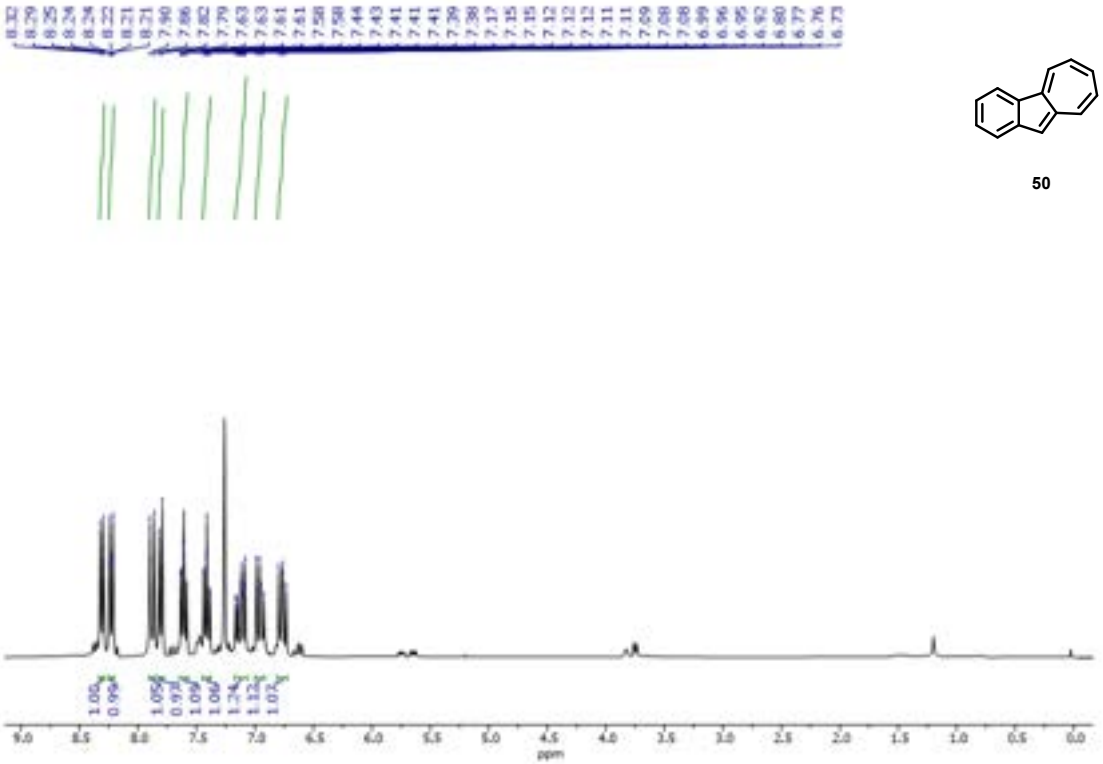
55

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **55**



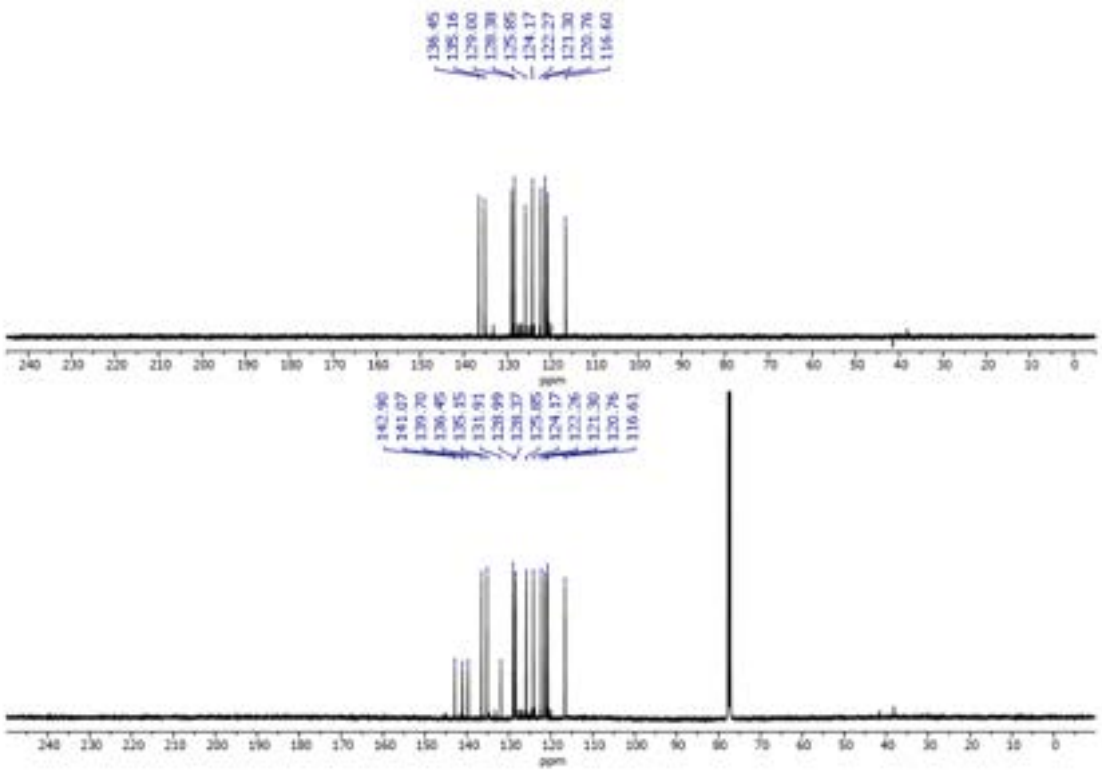
$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **55**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



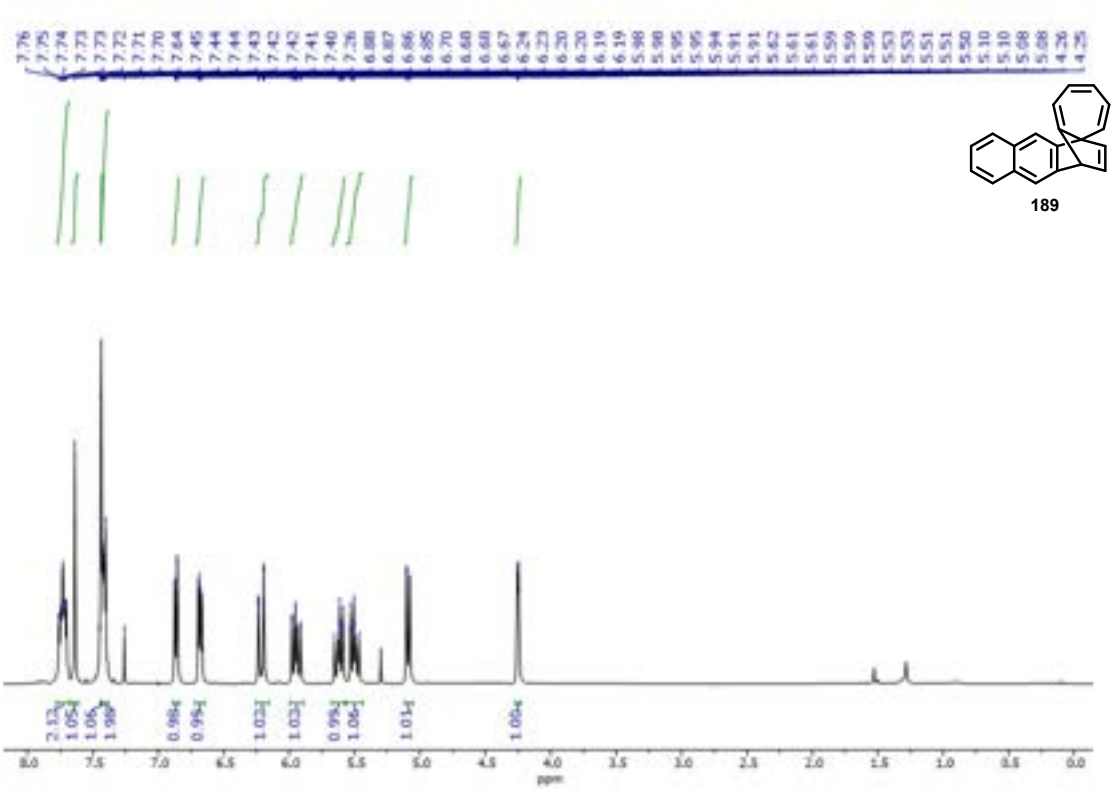
**50**

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del benzo[*a*]azuleno **50**



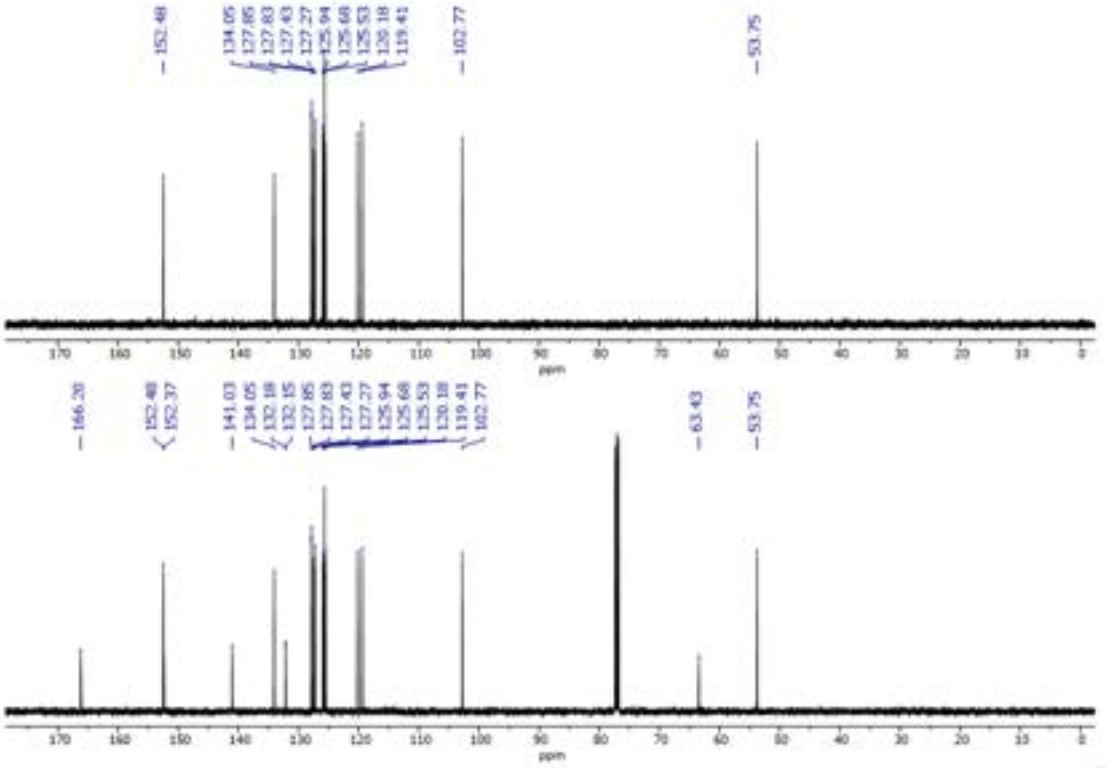
$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del benzo[*a*]azuleno **50**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



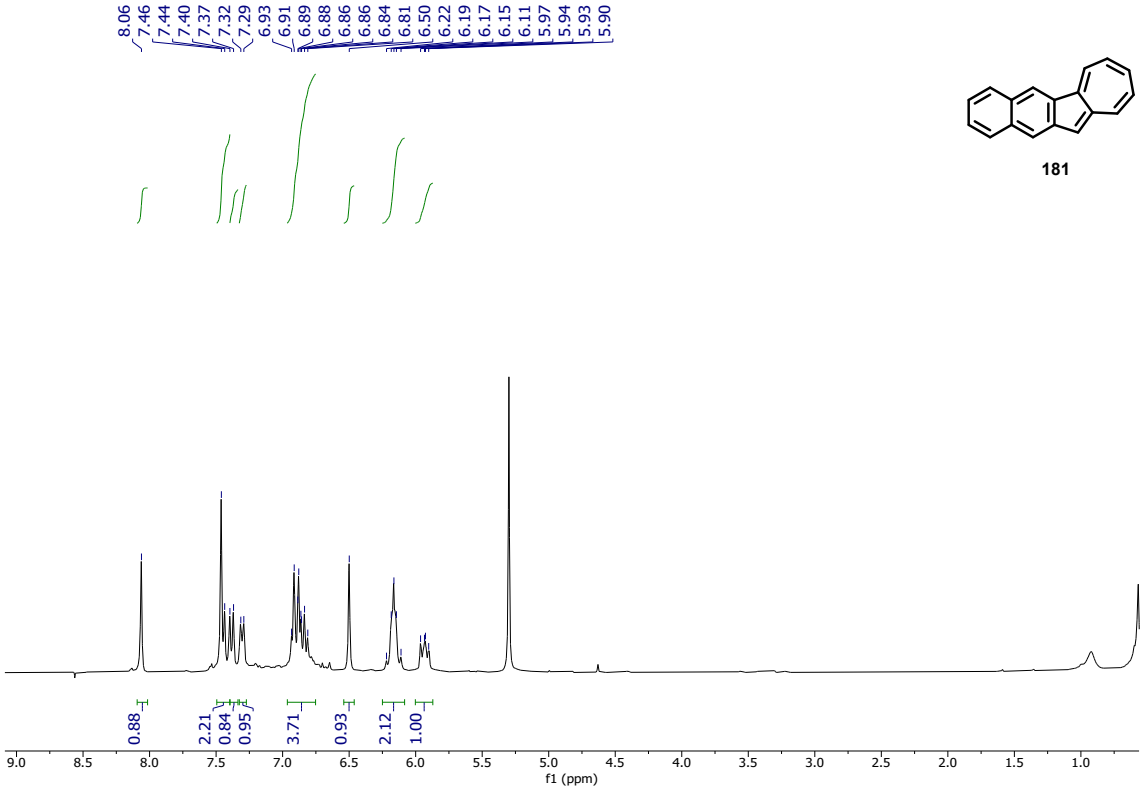
**189**

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **189**

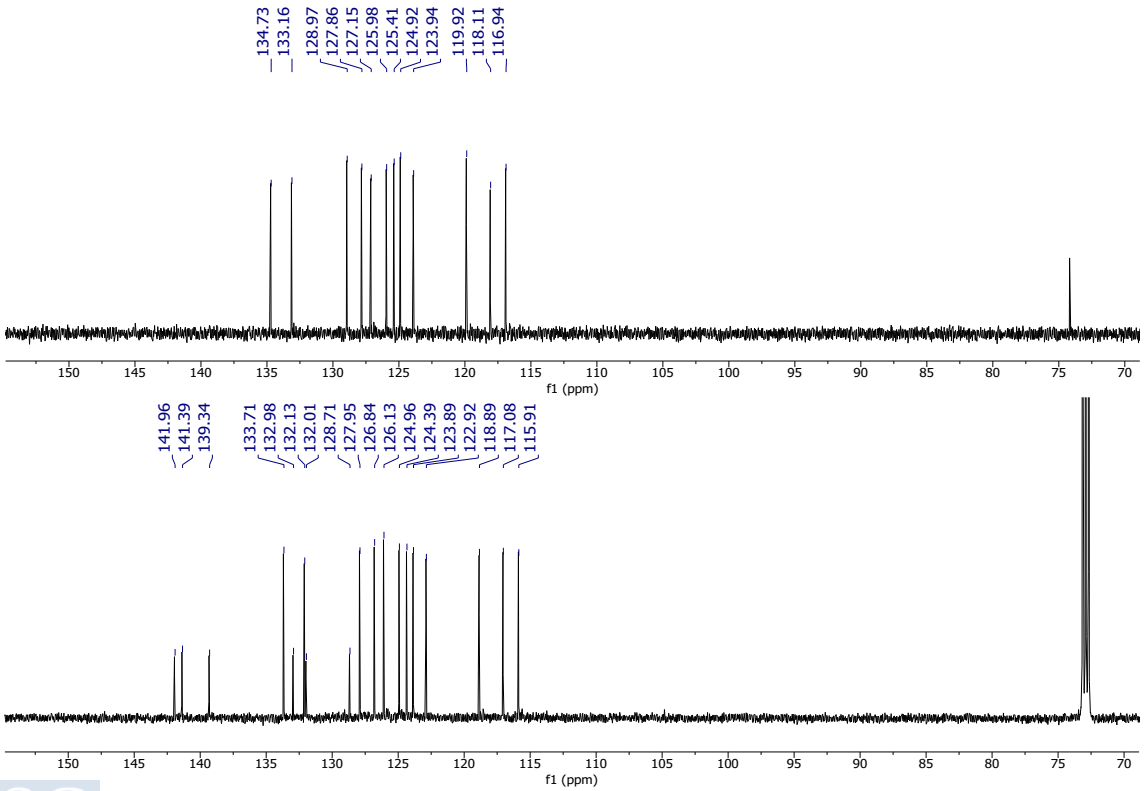


$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **189**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

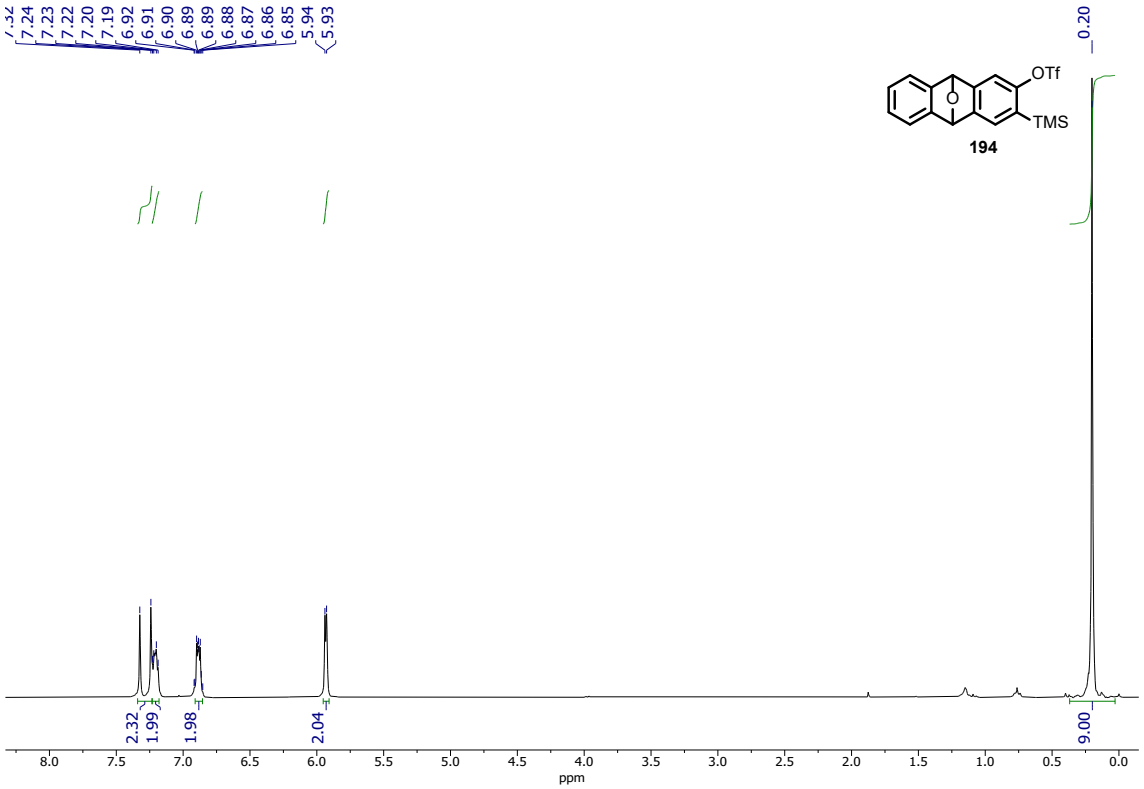



$^{1}$H RMN (300 MHz, $C_2D_2Cl_4$) del nafto[*a*]azuleno **181**

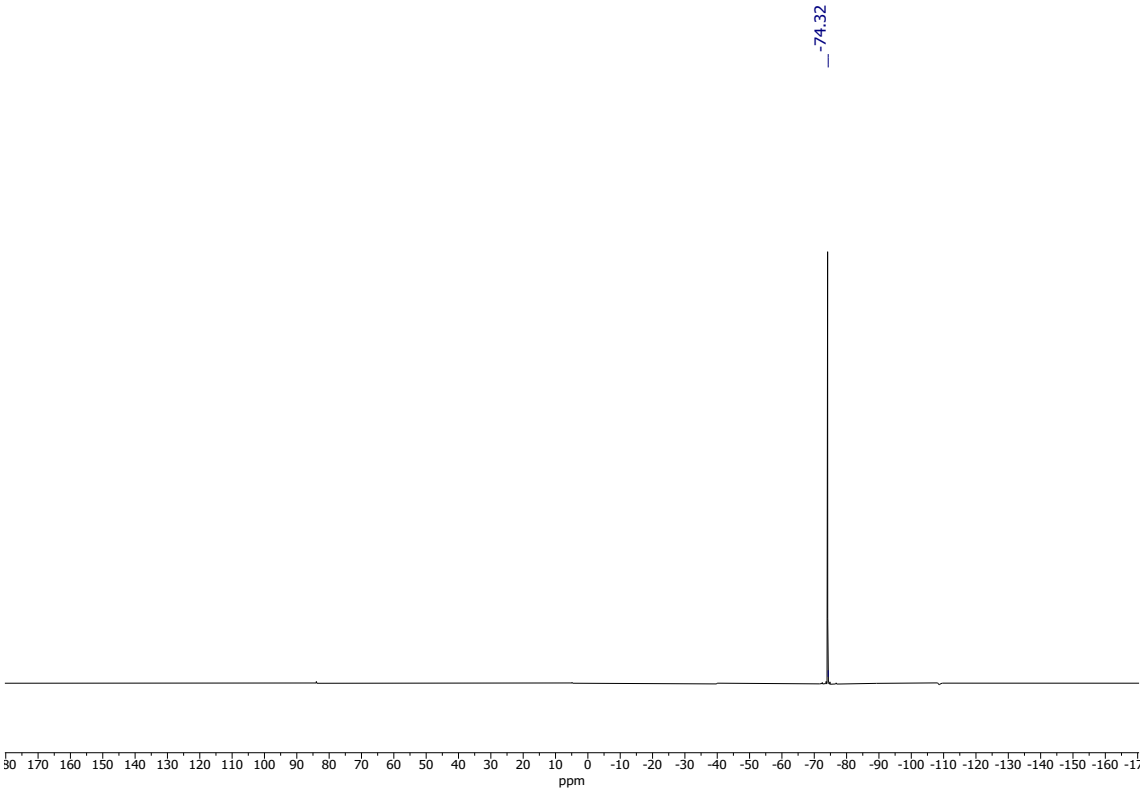



$^{13}$C RMN (75 MHz, $C_2D_2Cl_4$) y DEPT 135 del nafto[*a*]azuleno **181**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

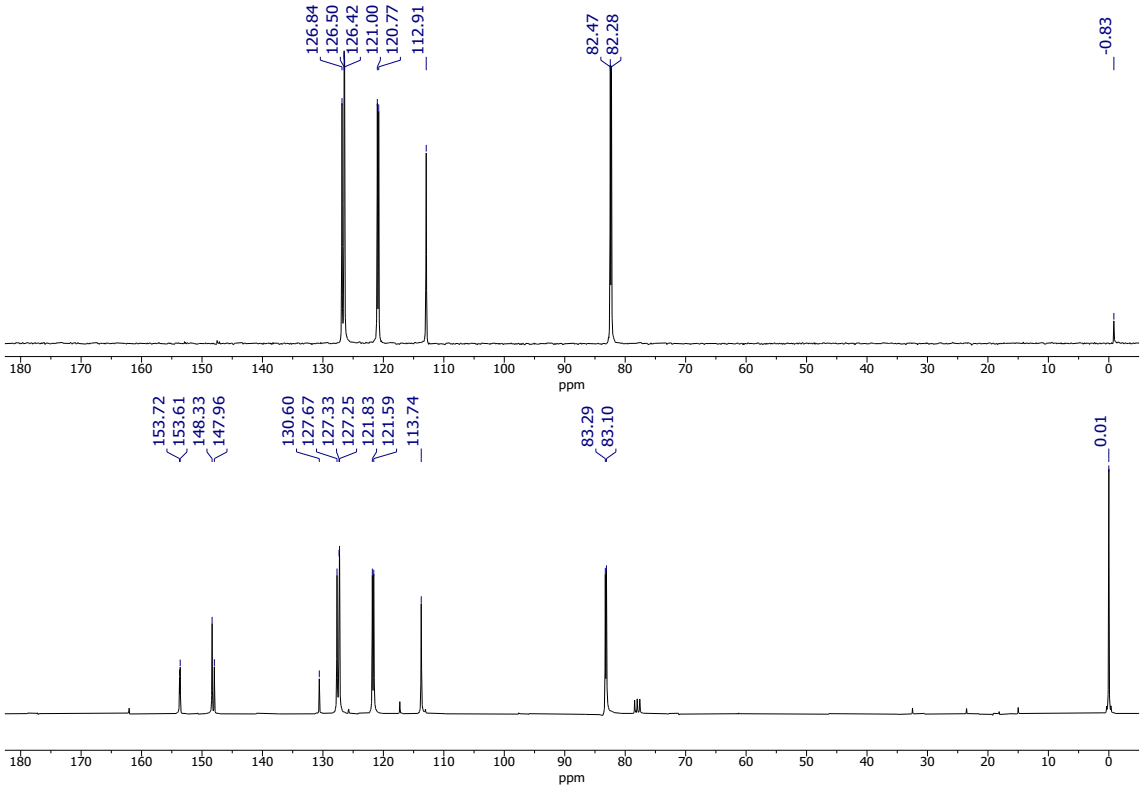



$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del triflato **194**

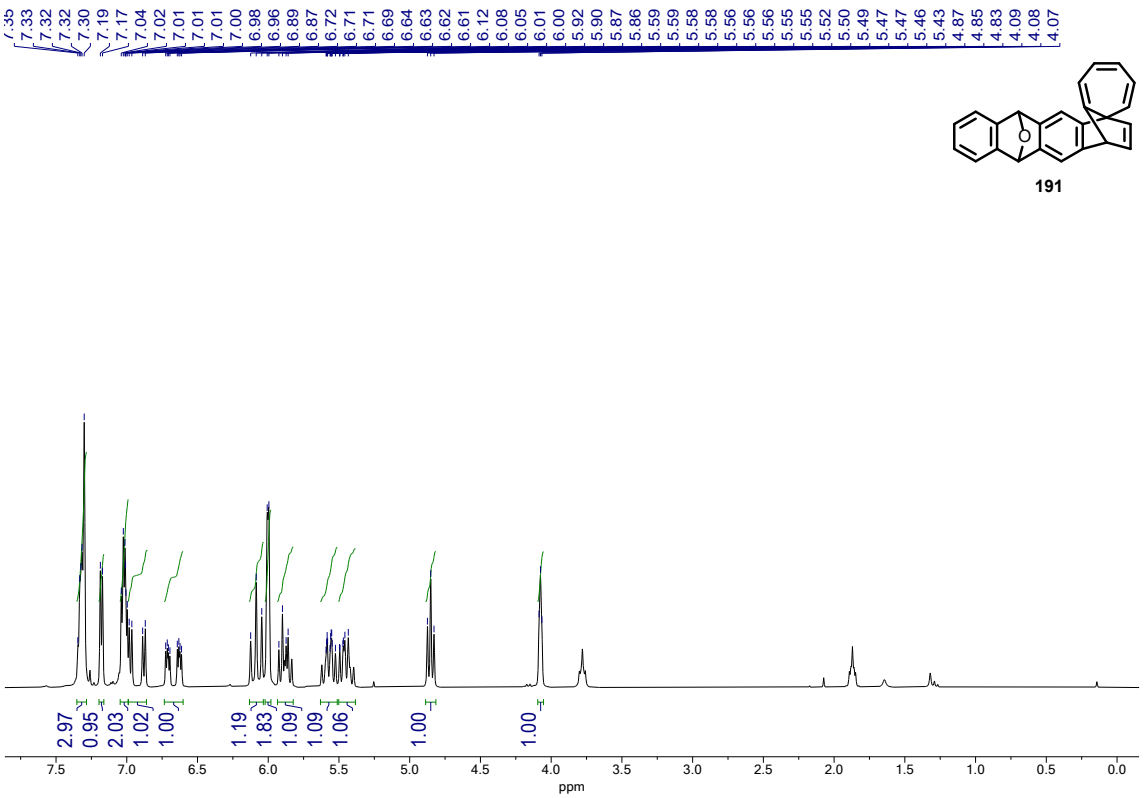



$^{19}$F RMN (282 MHz, $CDCl_3$) del triflato **194**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

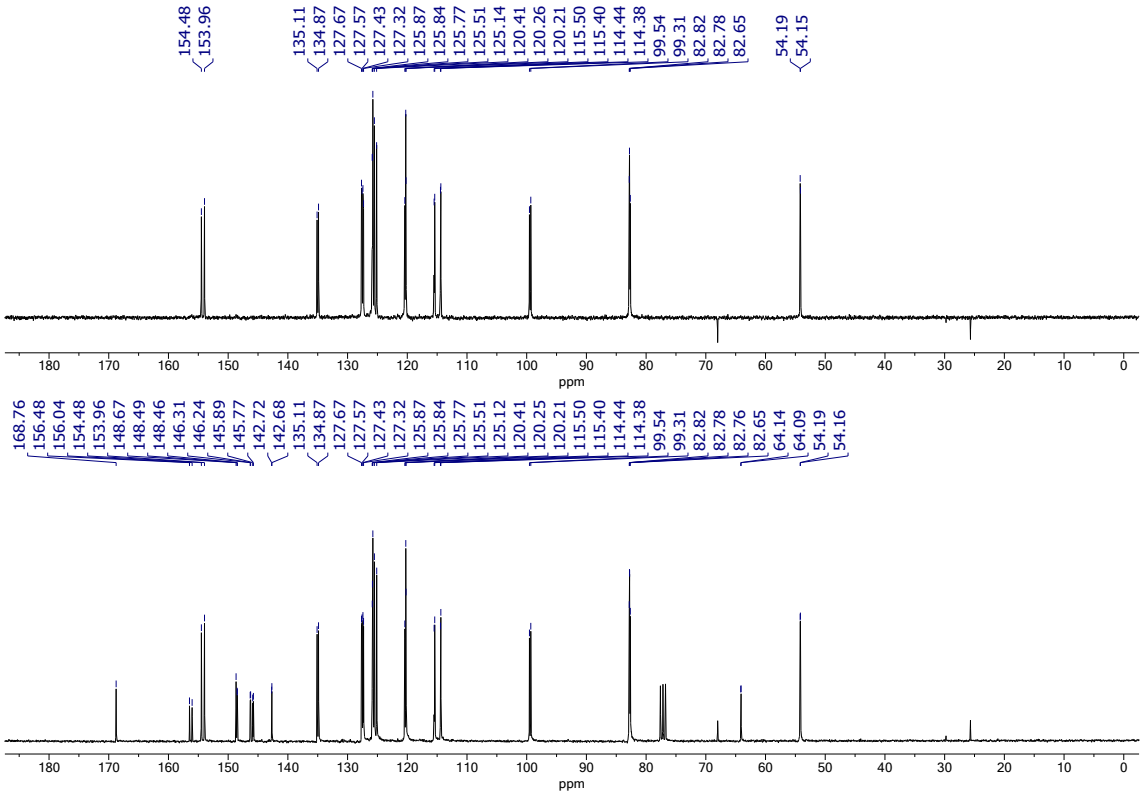



$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del triflato **194**

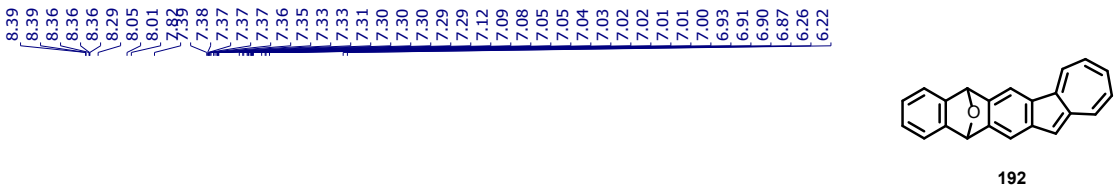



**191**

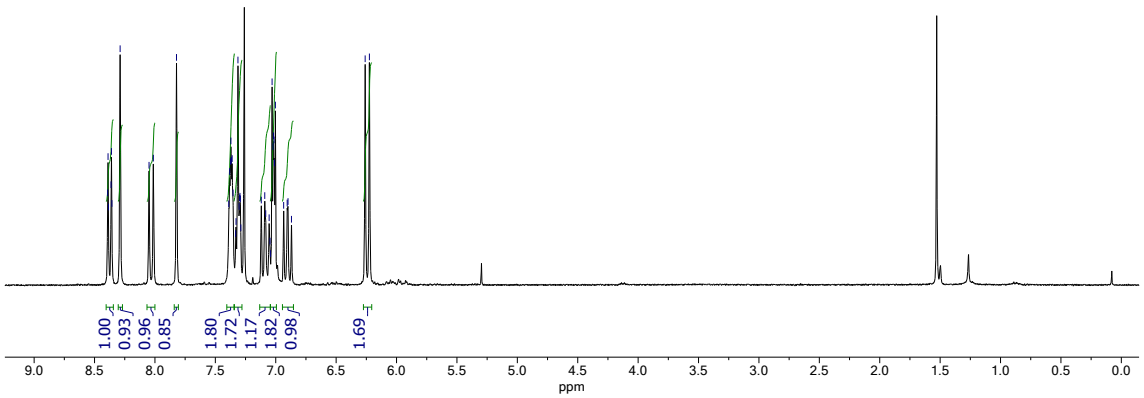
$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **191**



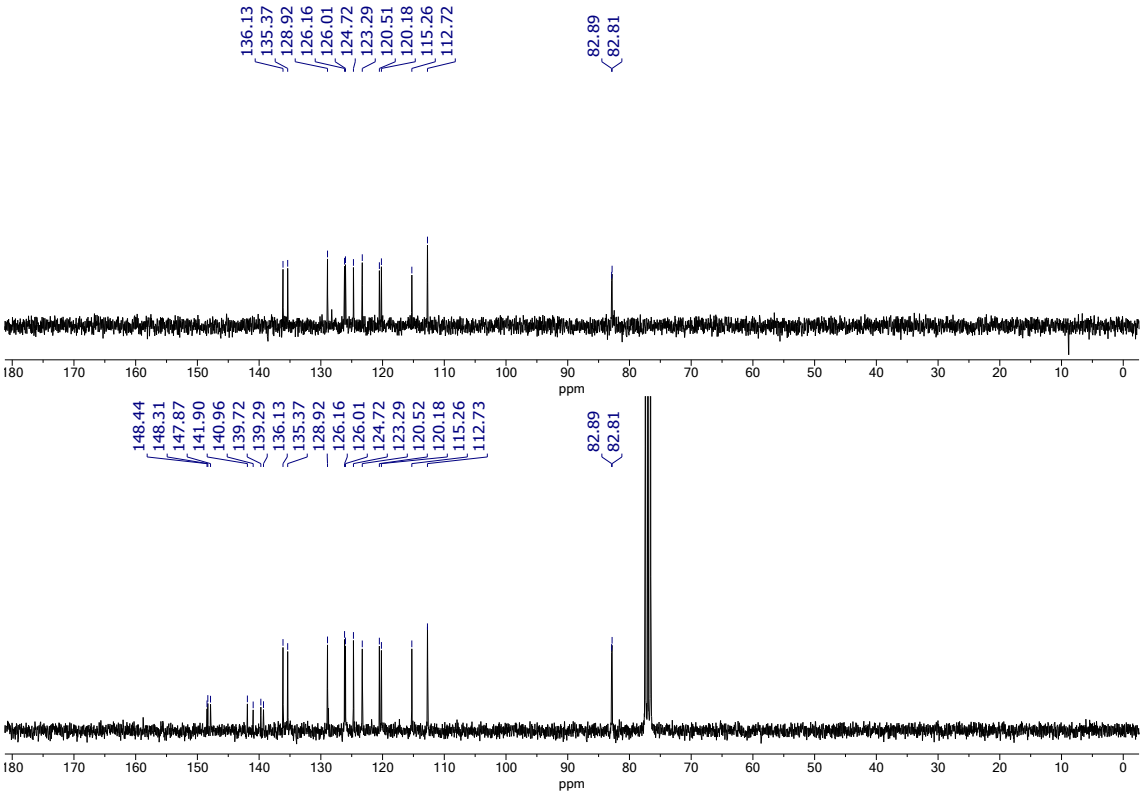
$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **191**



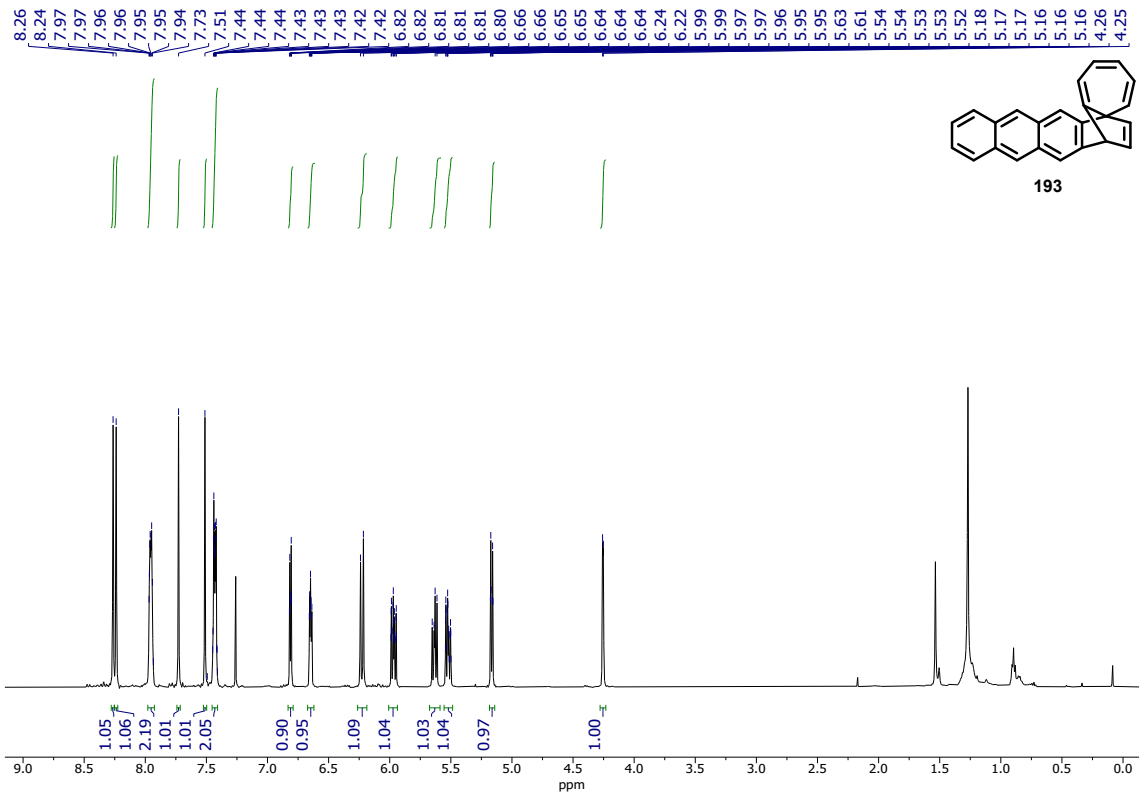
**192**



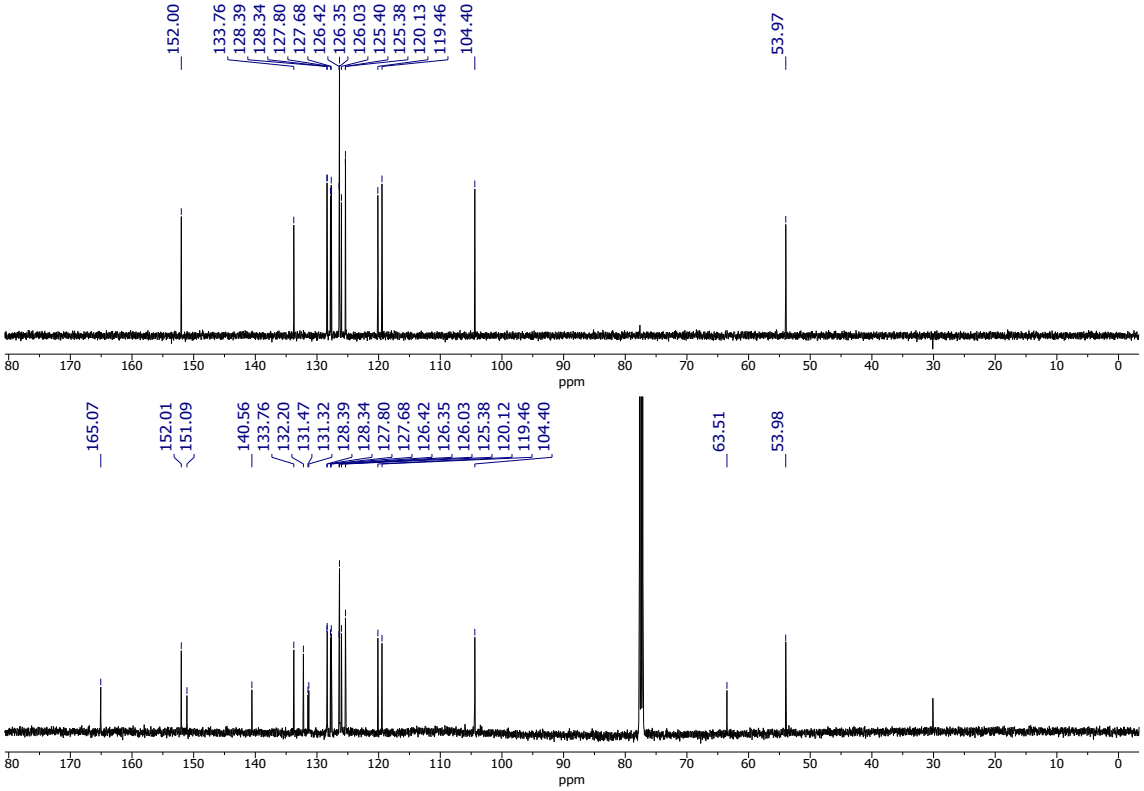
$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del epoxiantra[*a*]azuleno **192**



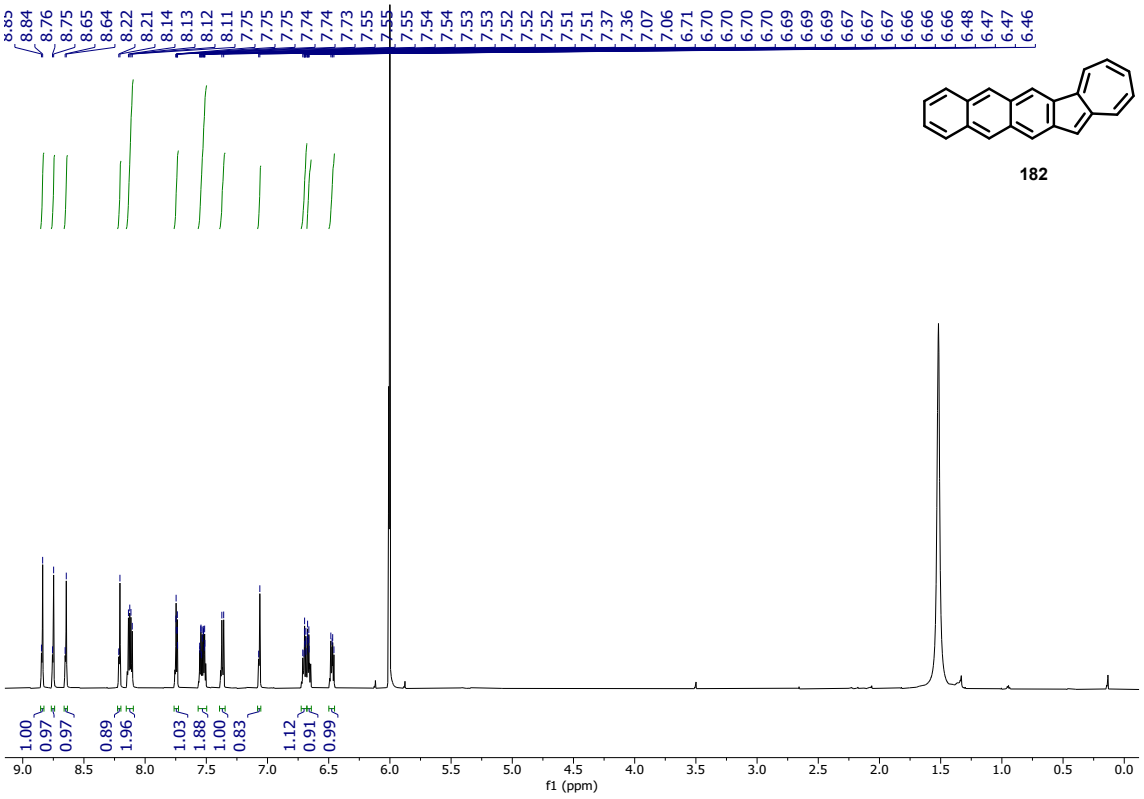

$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del epoxiantra[*a*]azuleno **192**



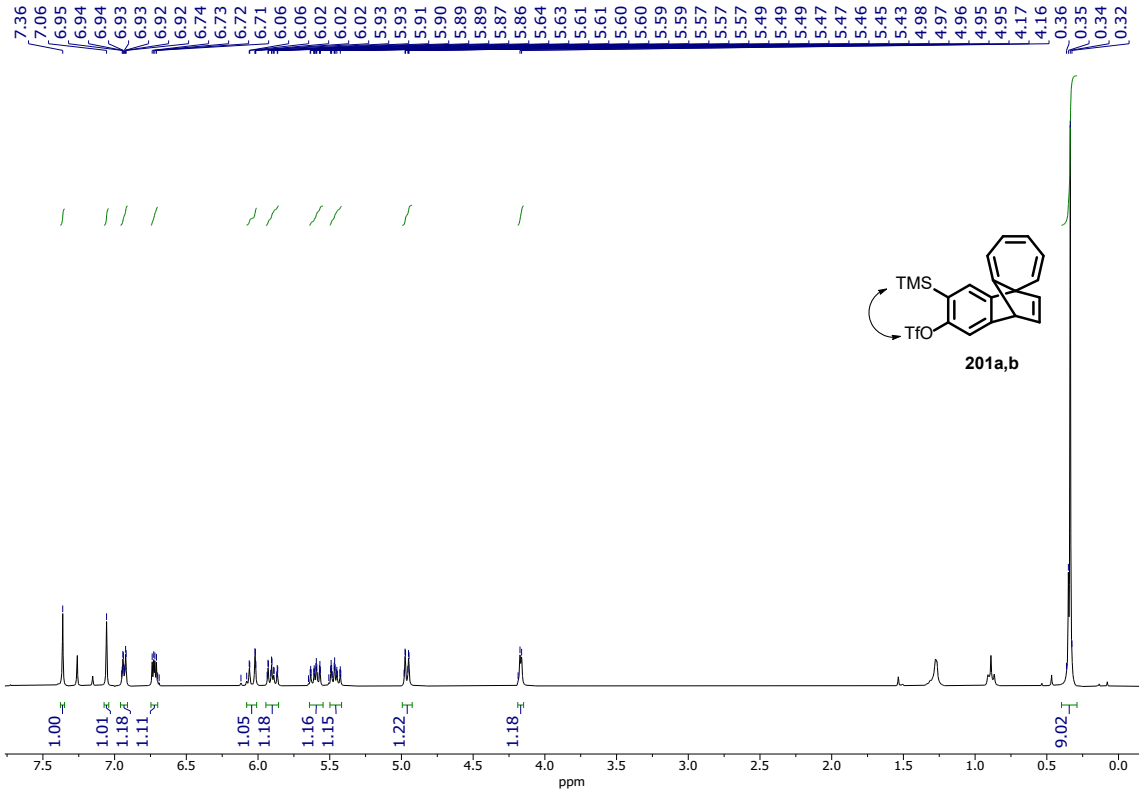

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **193**



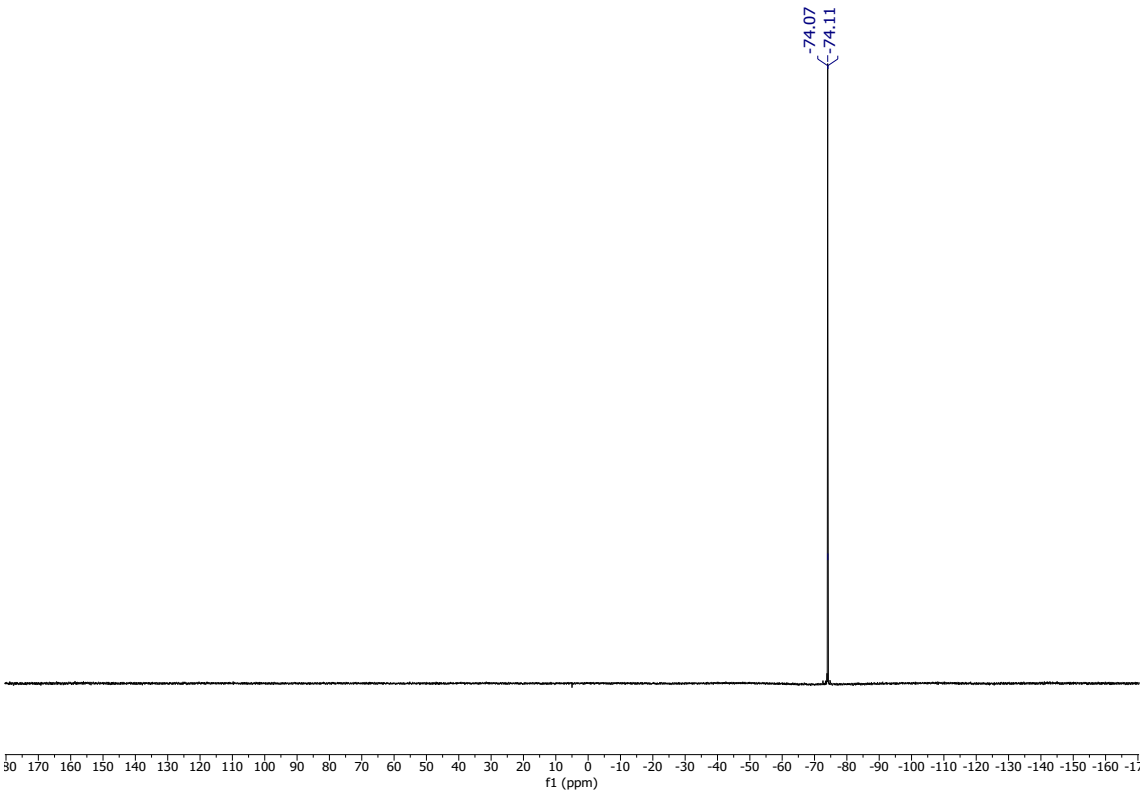

$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **193**




$^{1}$H RMN (750 MHz, $C_2D_2Cl_4$) del antra[a]azuleno **182**

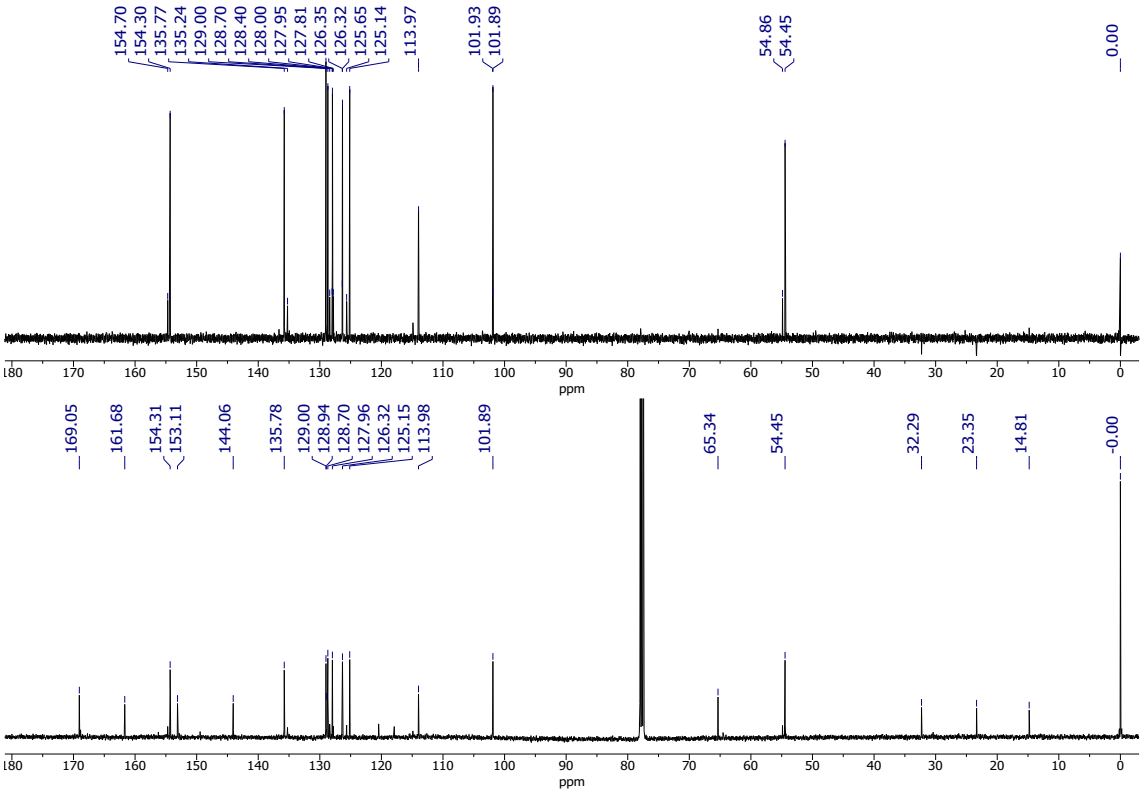



$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **201a,b**

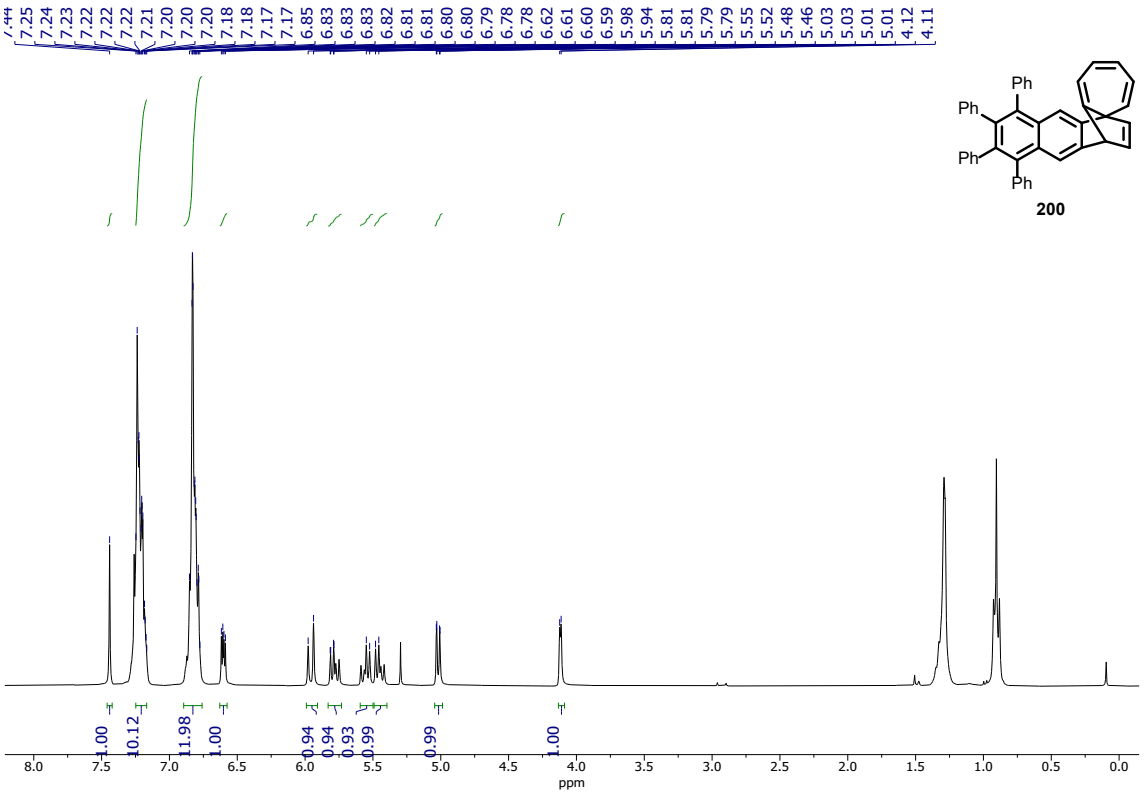



$^{19}$F RMN (282 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **201a,b**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **201a,b**



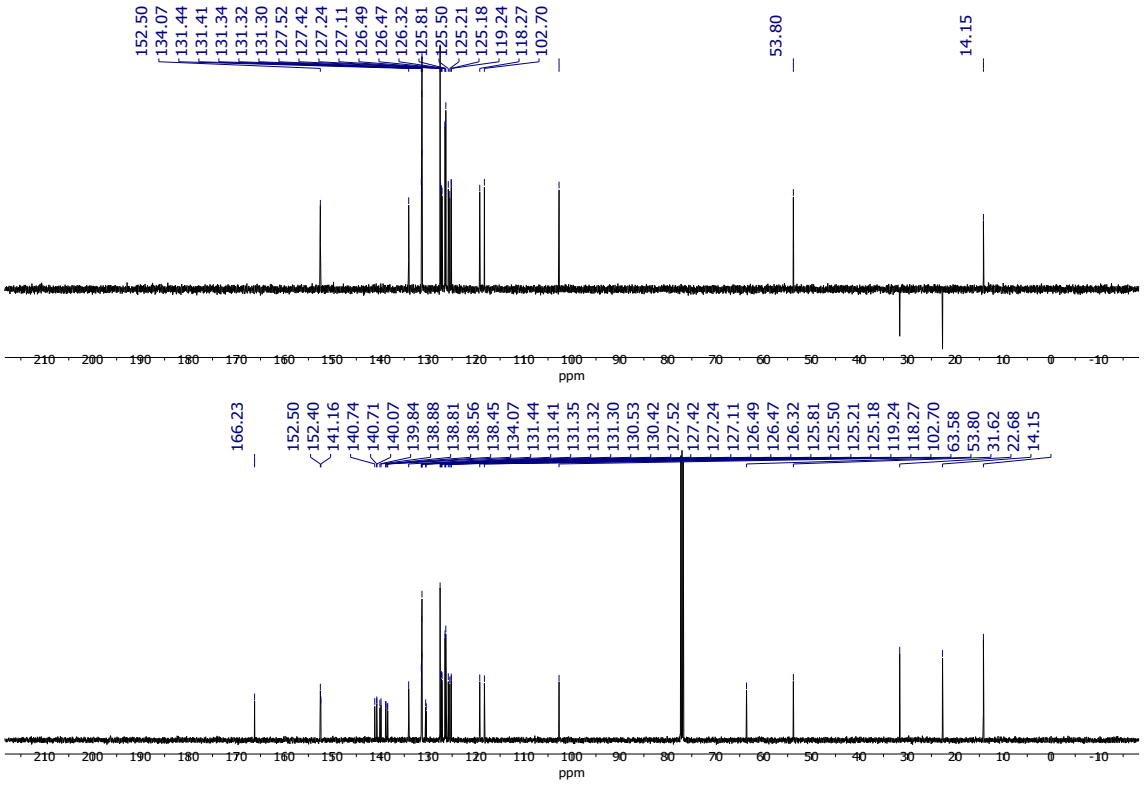




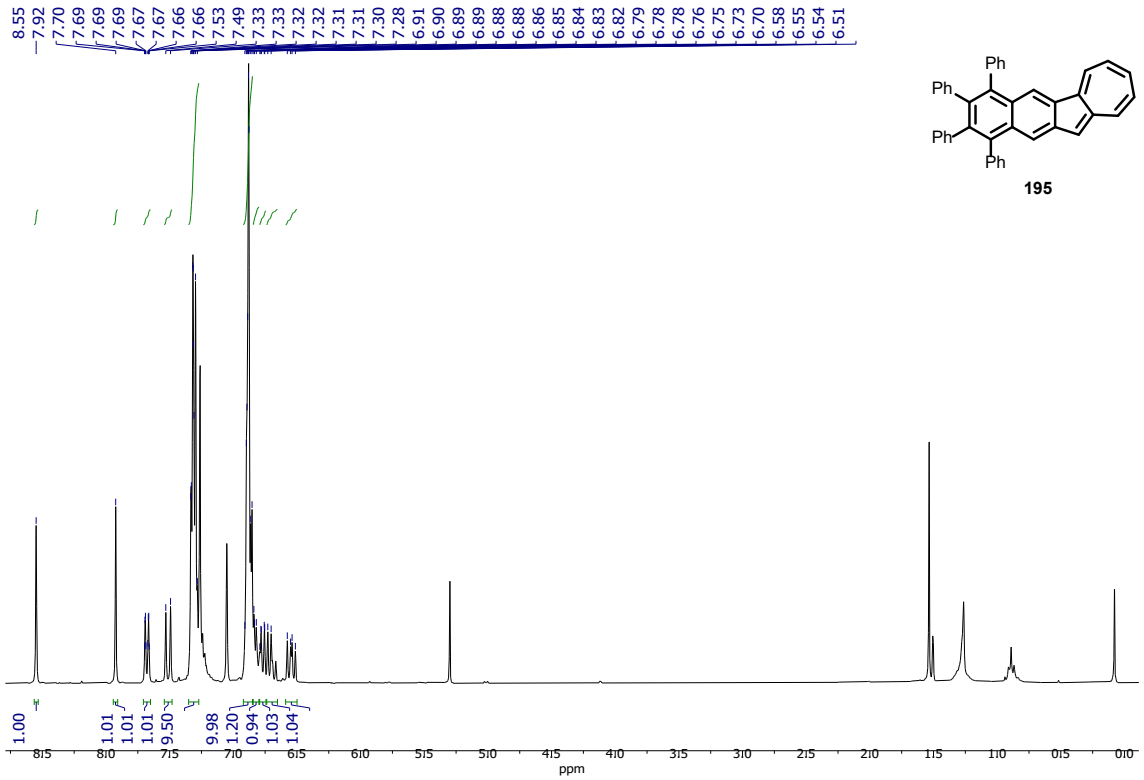
**200**

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **200**

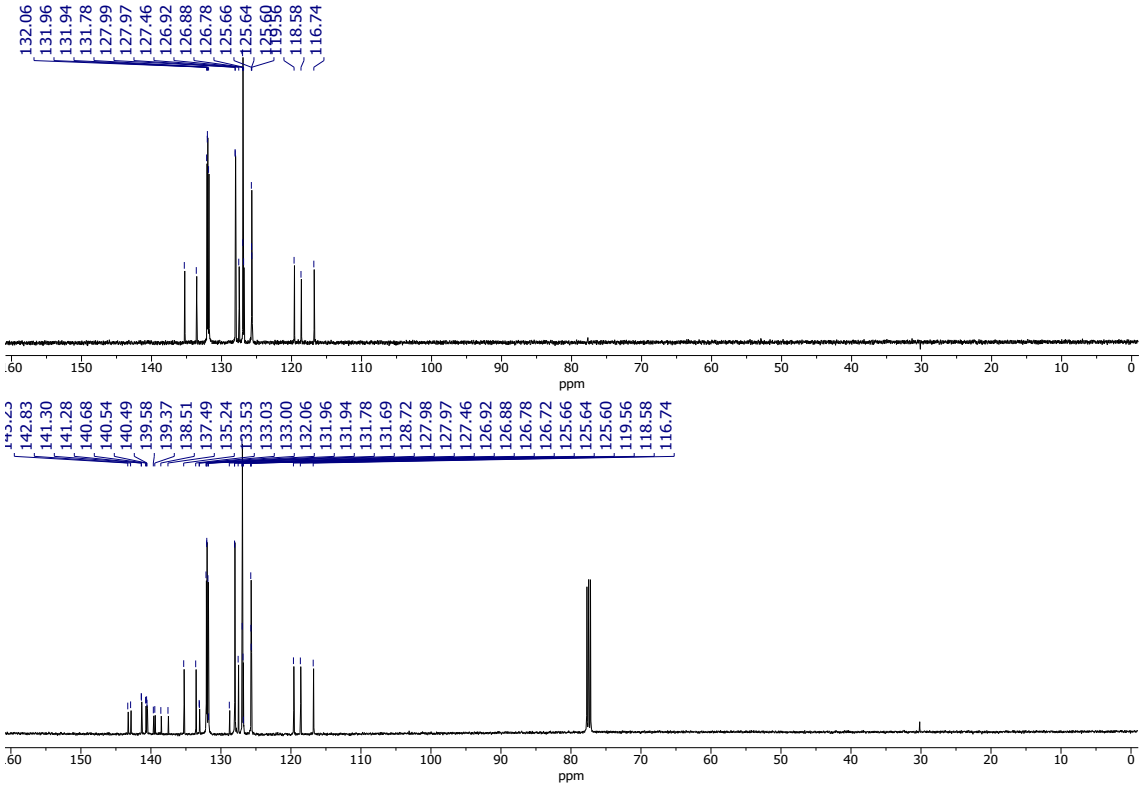
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



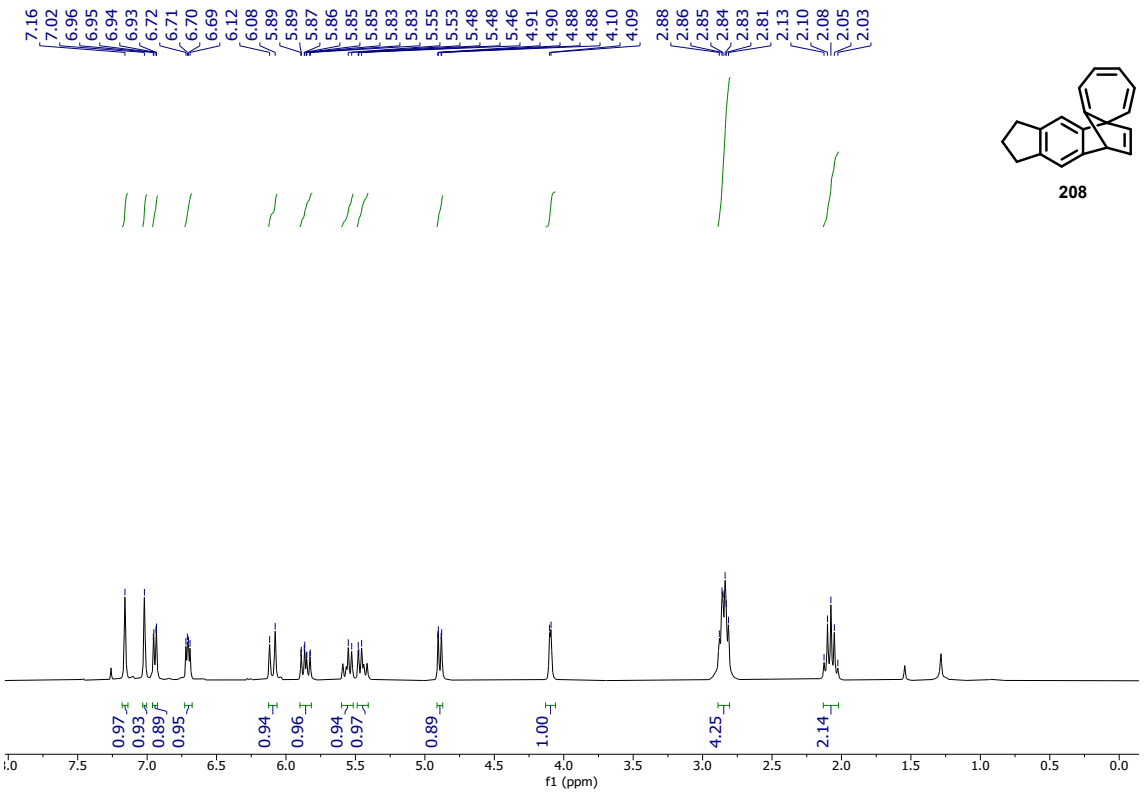

$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **200**




$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del azuleno extendido **195**



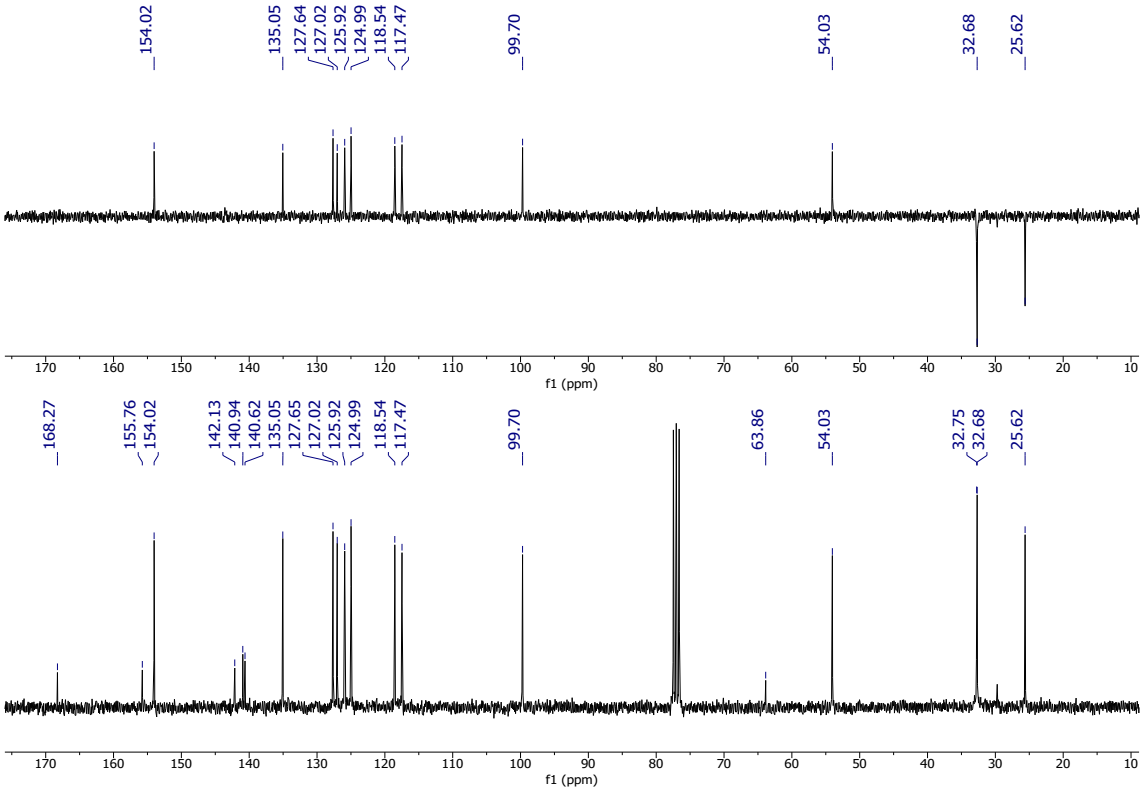

$^{13}C$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del azuleno extendido **195**



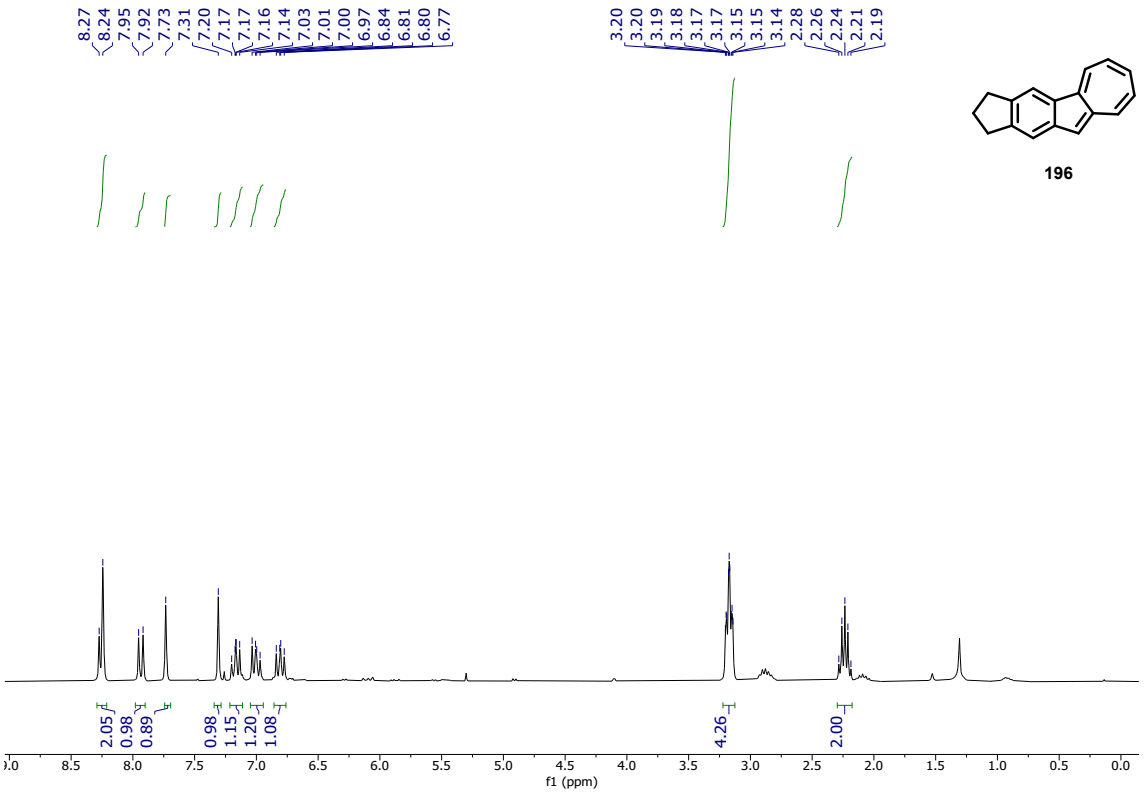

**208**

$^{1}H$ RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **208**

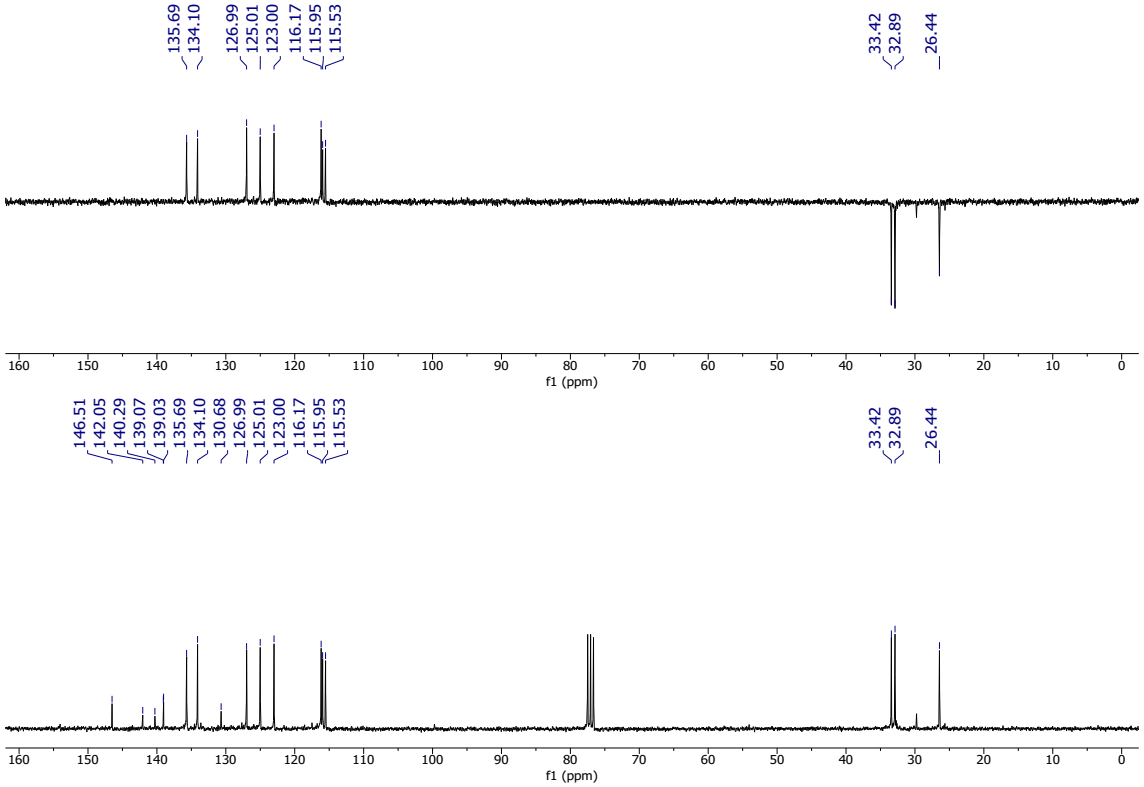
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



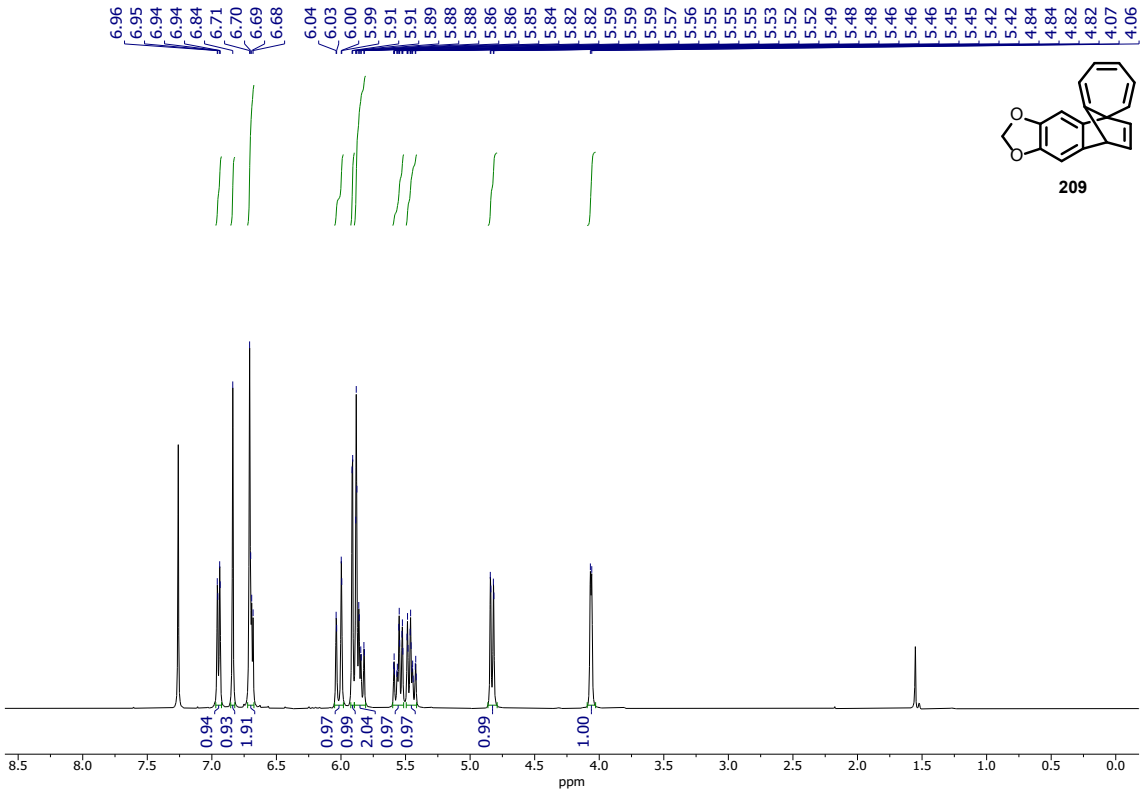

$^{13}C$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **208**




$^{1}H$ RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del azuleno extendido **196**

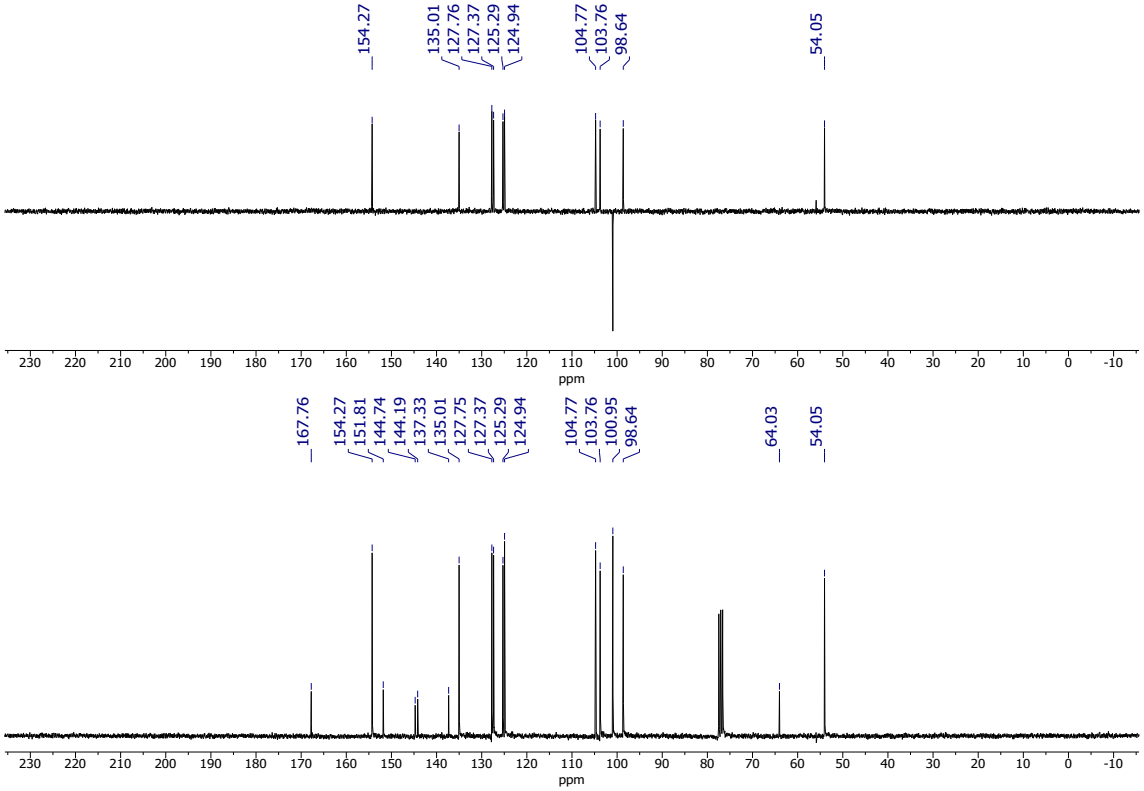



$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **196**

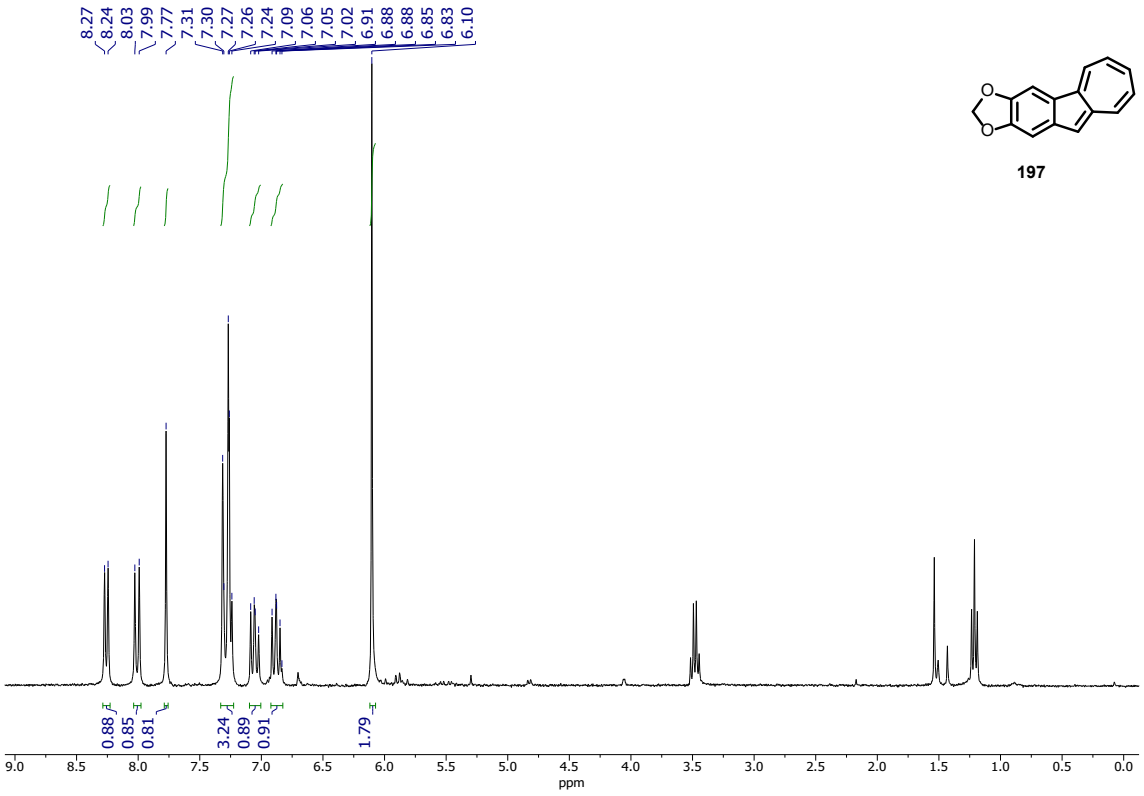



$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del derivado de azuleno extendido **209**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




$^{13}C$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del derivado de azuleno extendido **209**

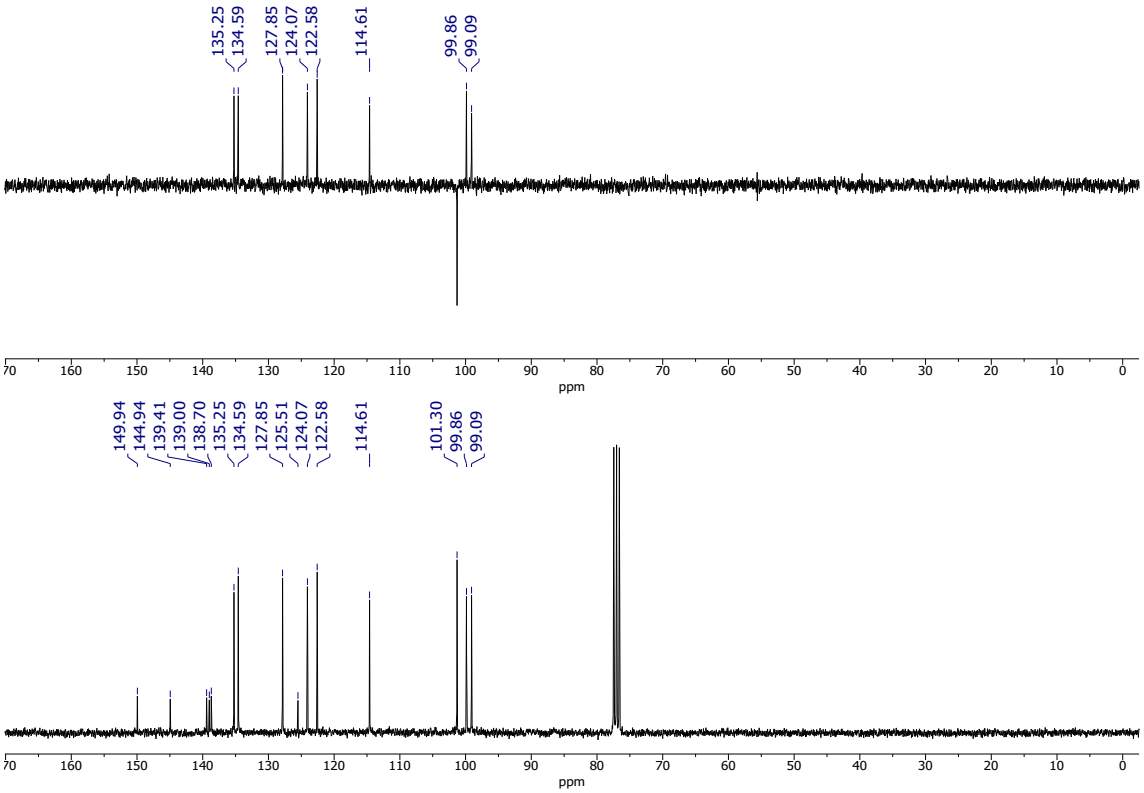




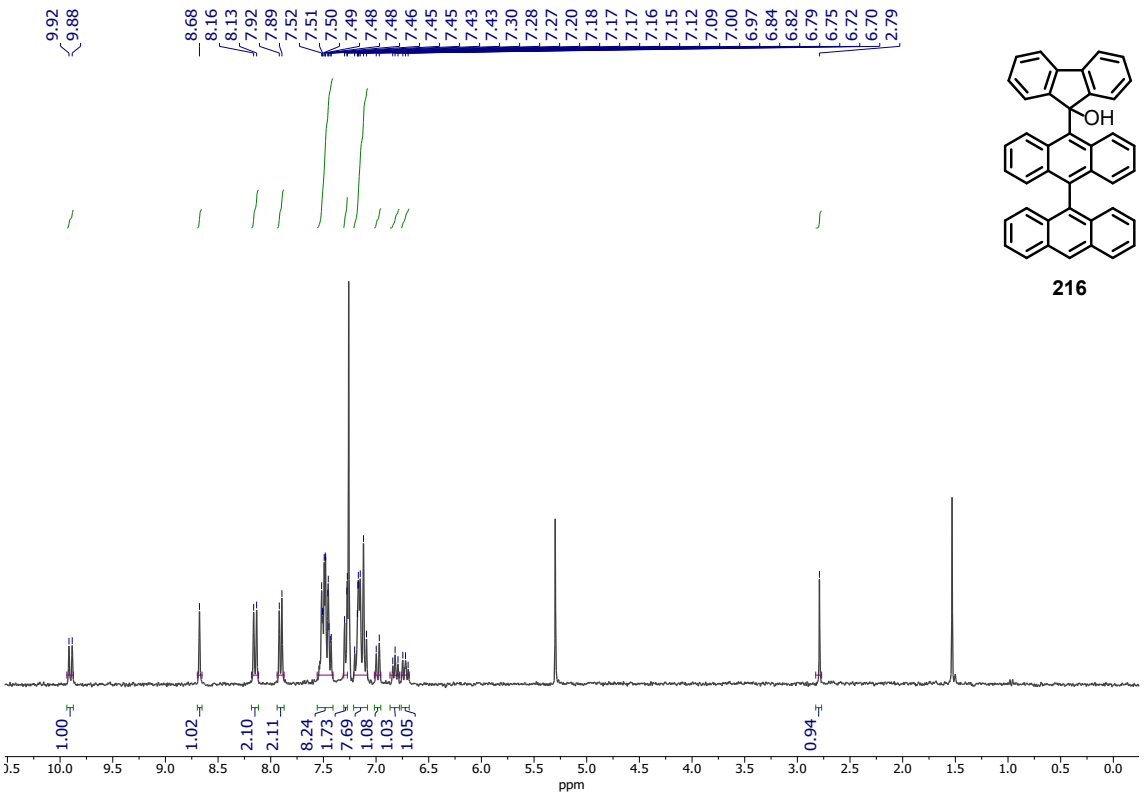

**197**

$^{1}H$ RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del azuleno extendido **197**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

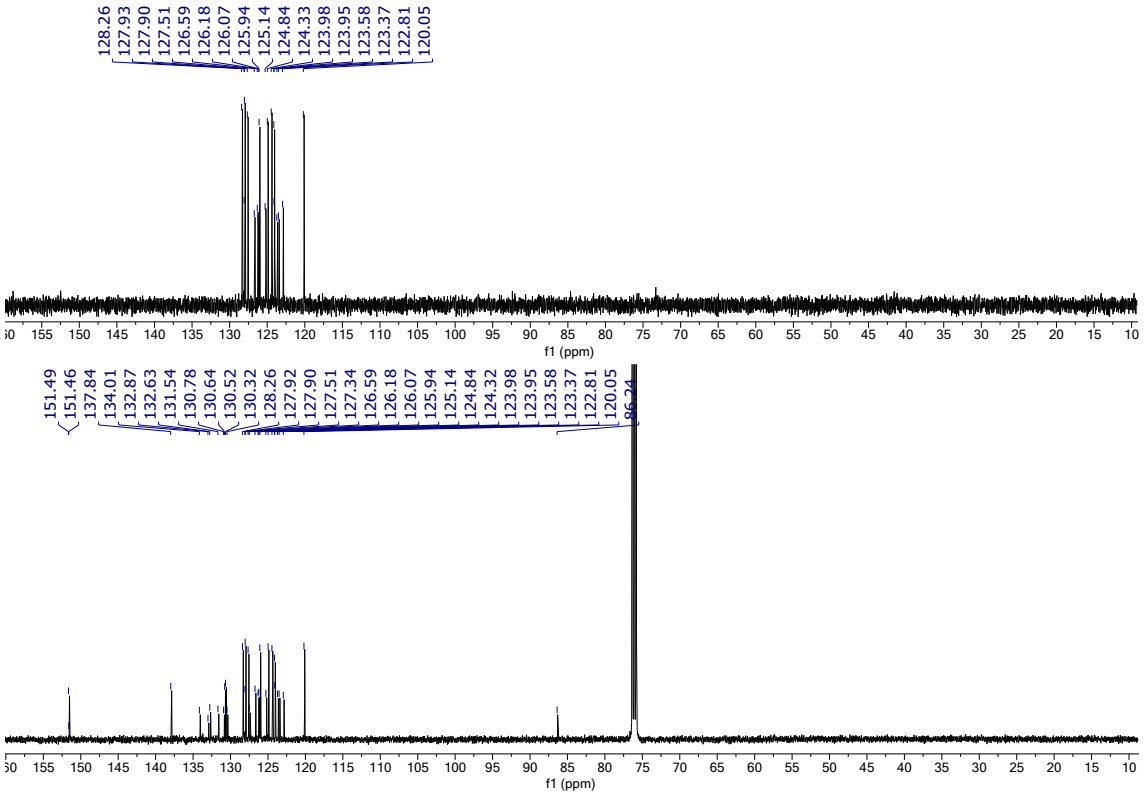



$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del azuleno extendido **197**

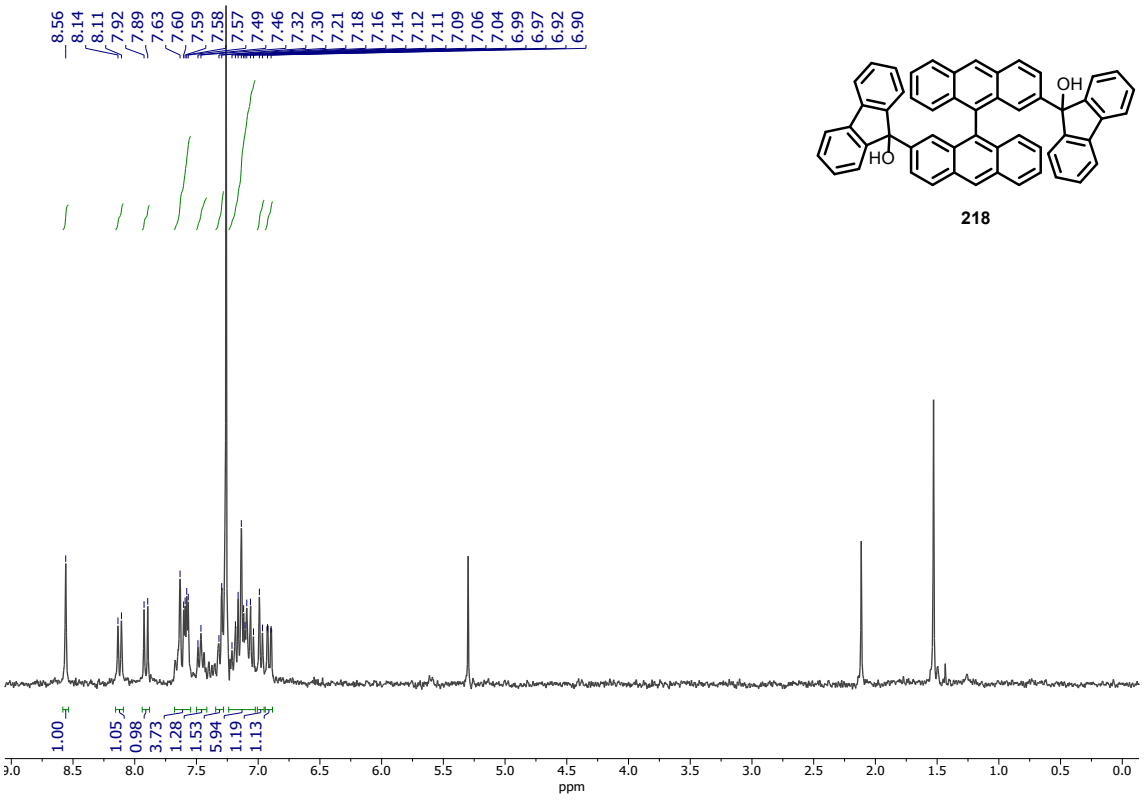



**216**

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del alcohol **216**, precursor del derivado de Chichibabin **210-OS**




$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del alcohol **216**



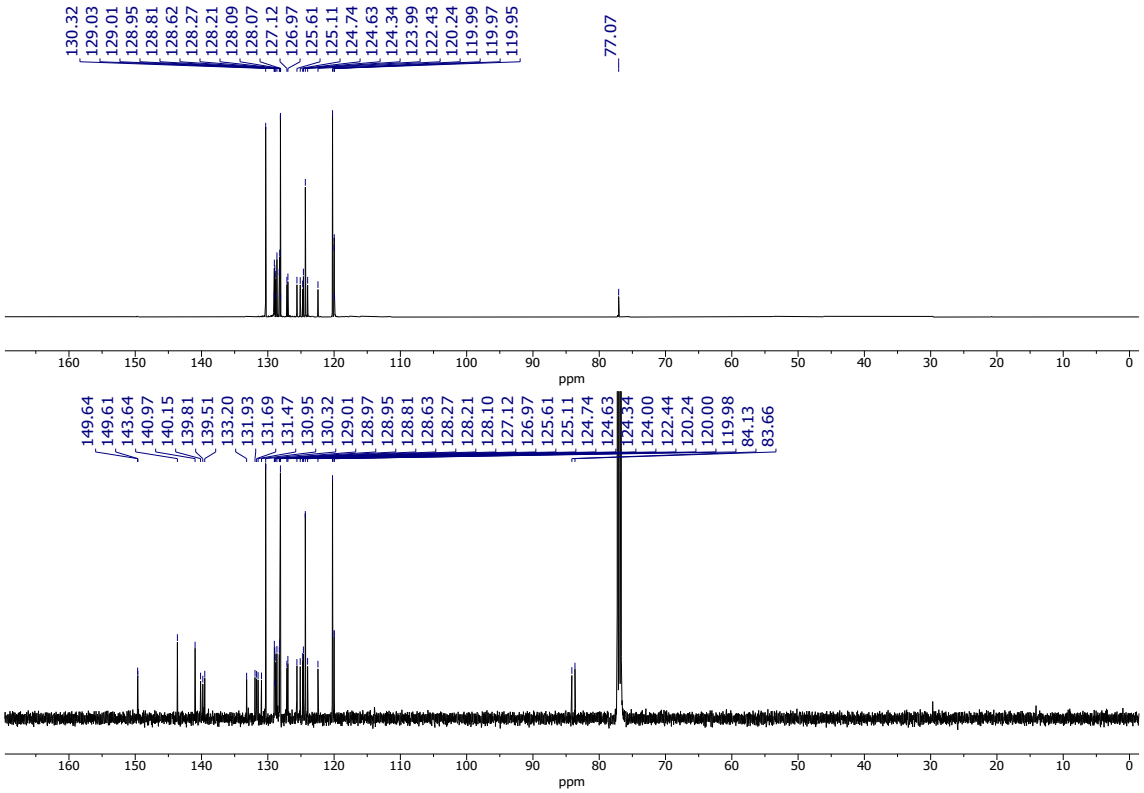




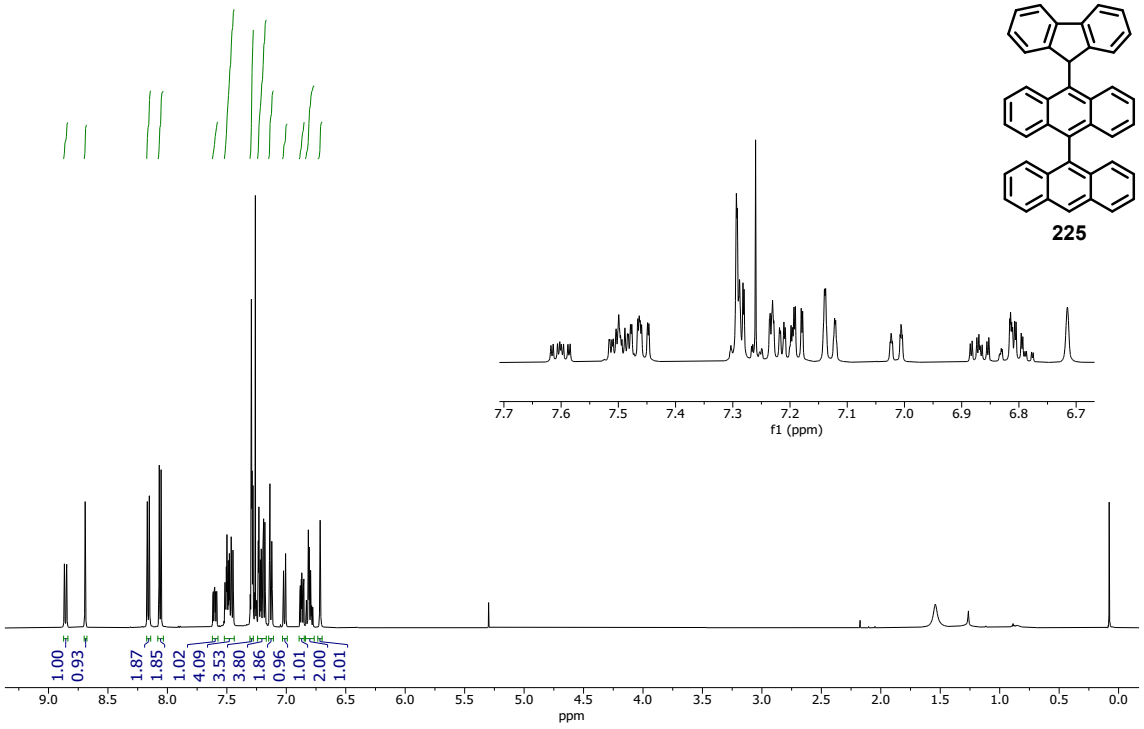
**218**

$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del diol **218**, precursor del derivado de Chichibabin **211-OS**

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

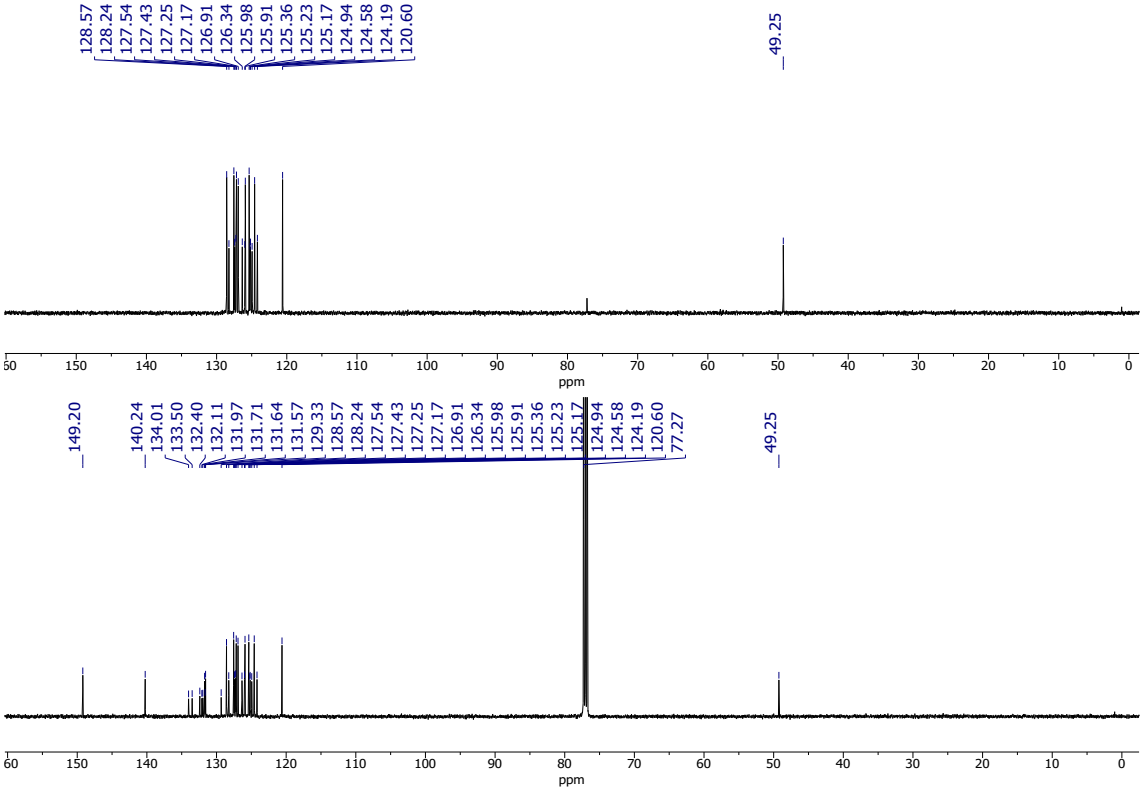



$^{13}C$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del diol **218**

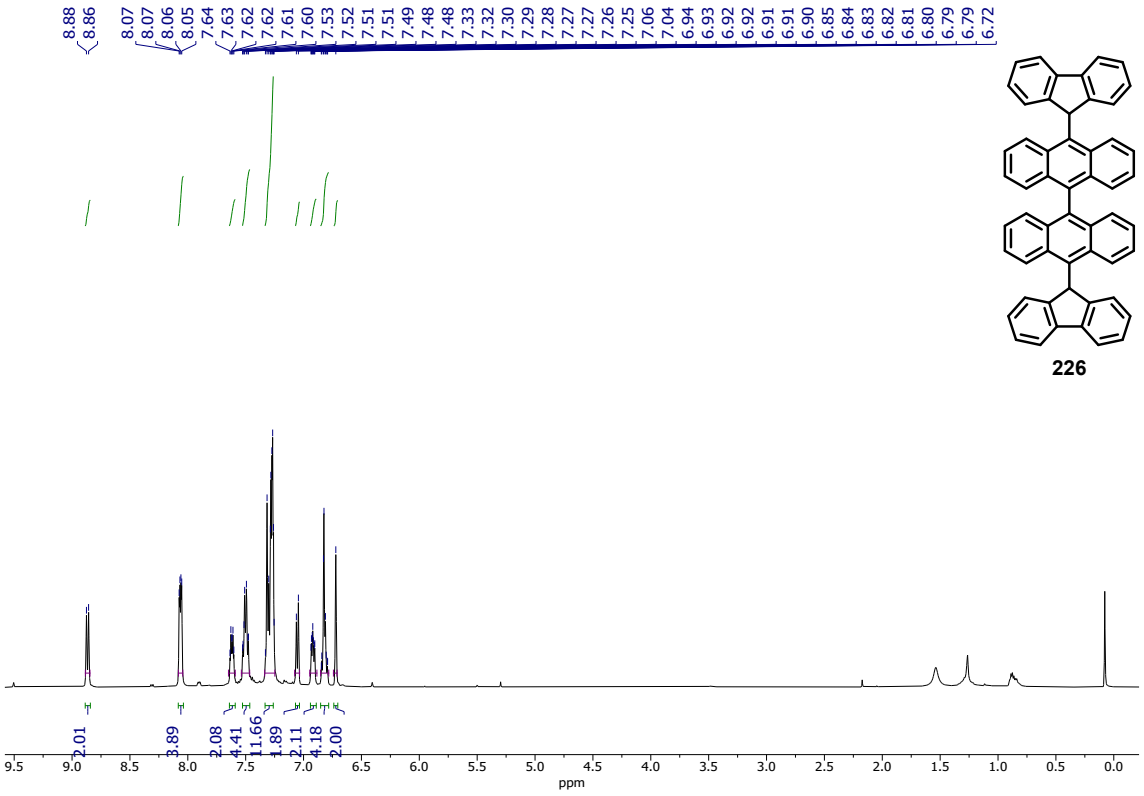



$^{1}H$ RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del 9-arilfluoreno **225**

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

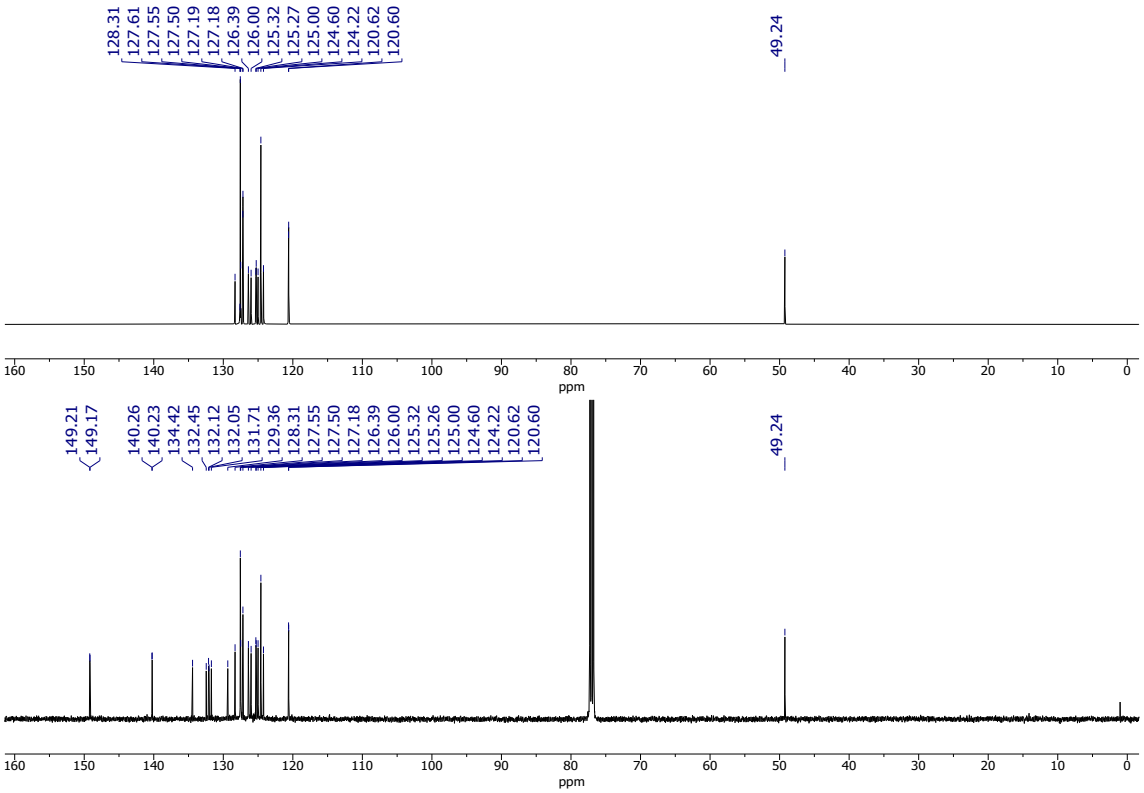



$^{13}C$ RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del 9-arilfluoreno **225**

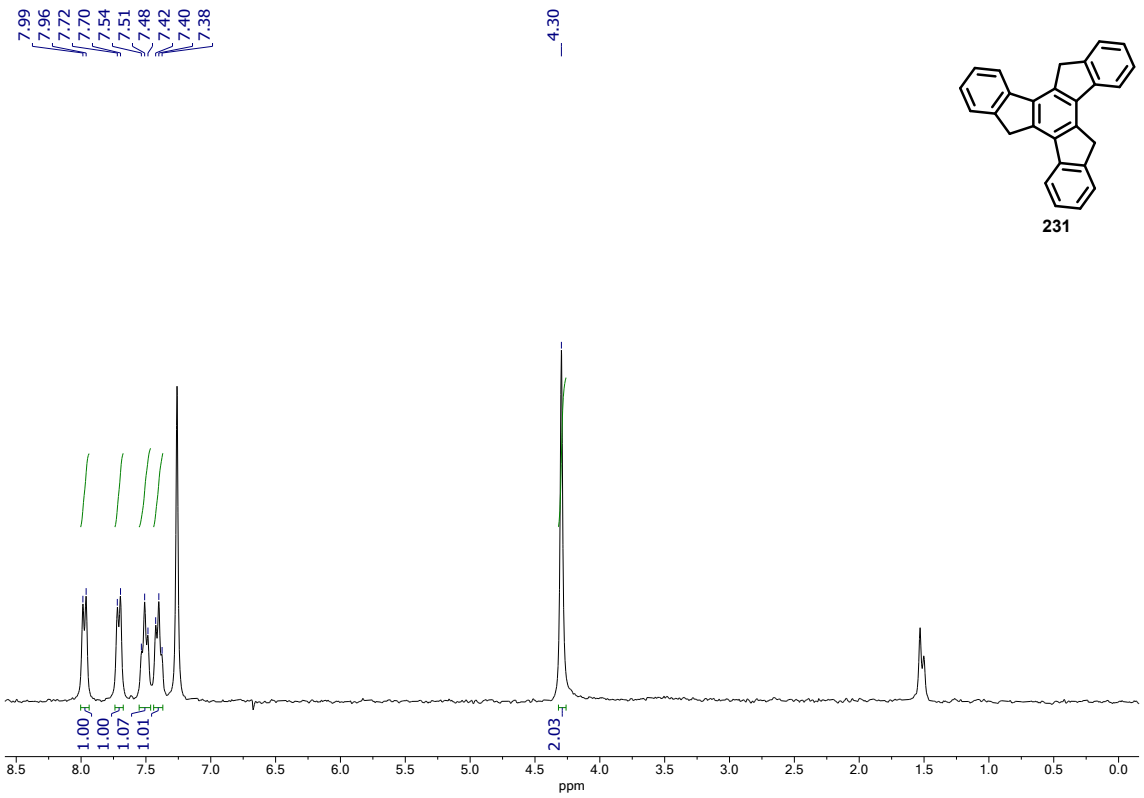



**226**

$^{1}H$ RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del 9-arilfluoreno **226**




$^{13}$C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) y DEPT 135 del 9-arilfluoreno **226**

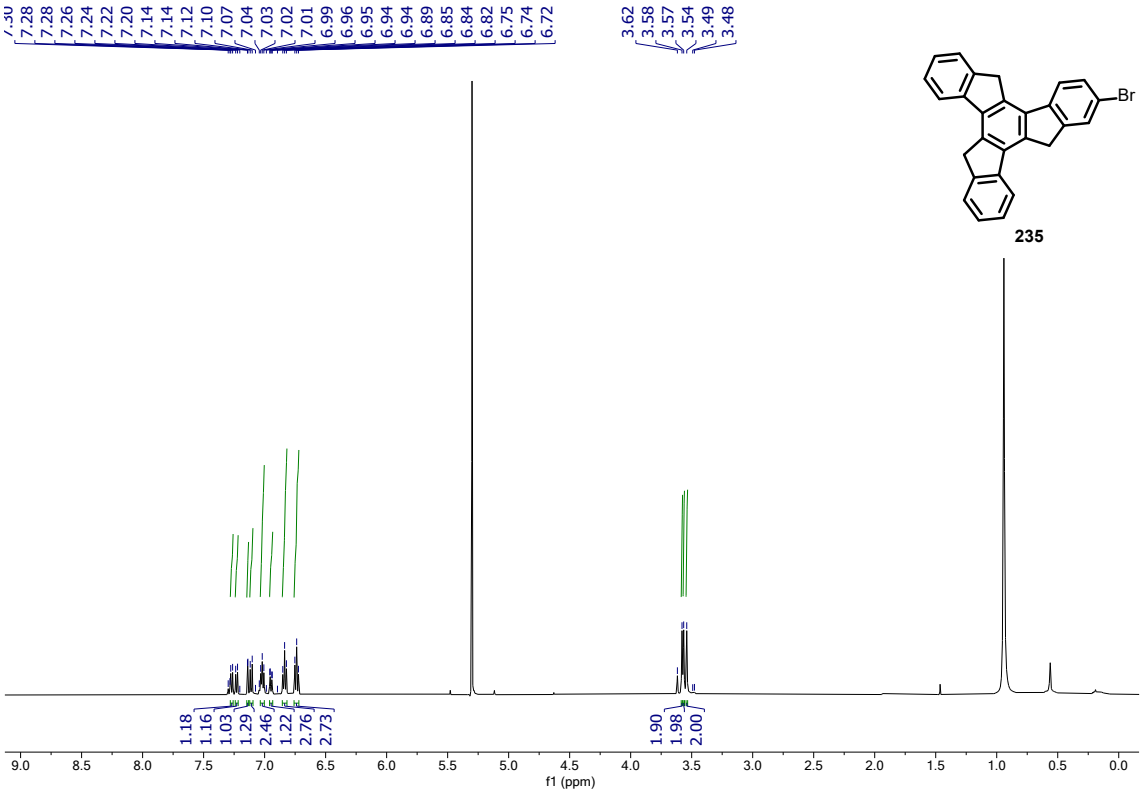




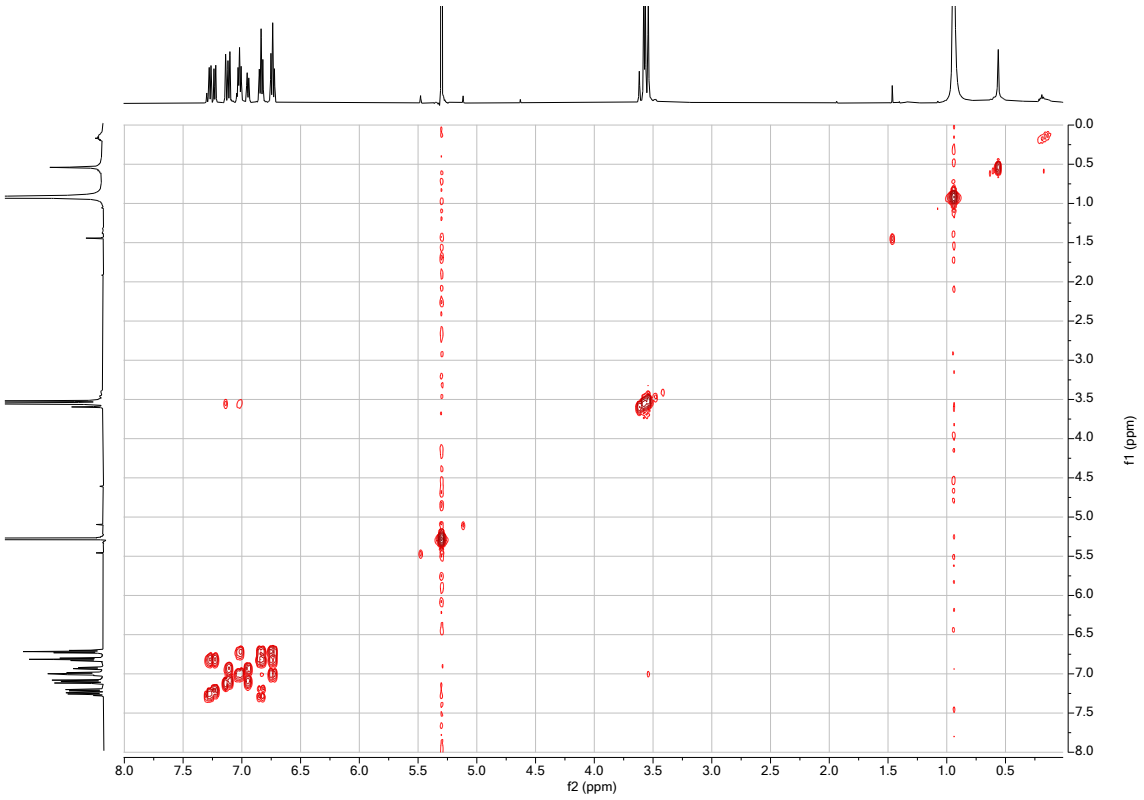


$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del truxeno **231**

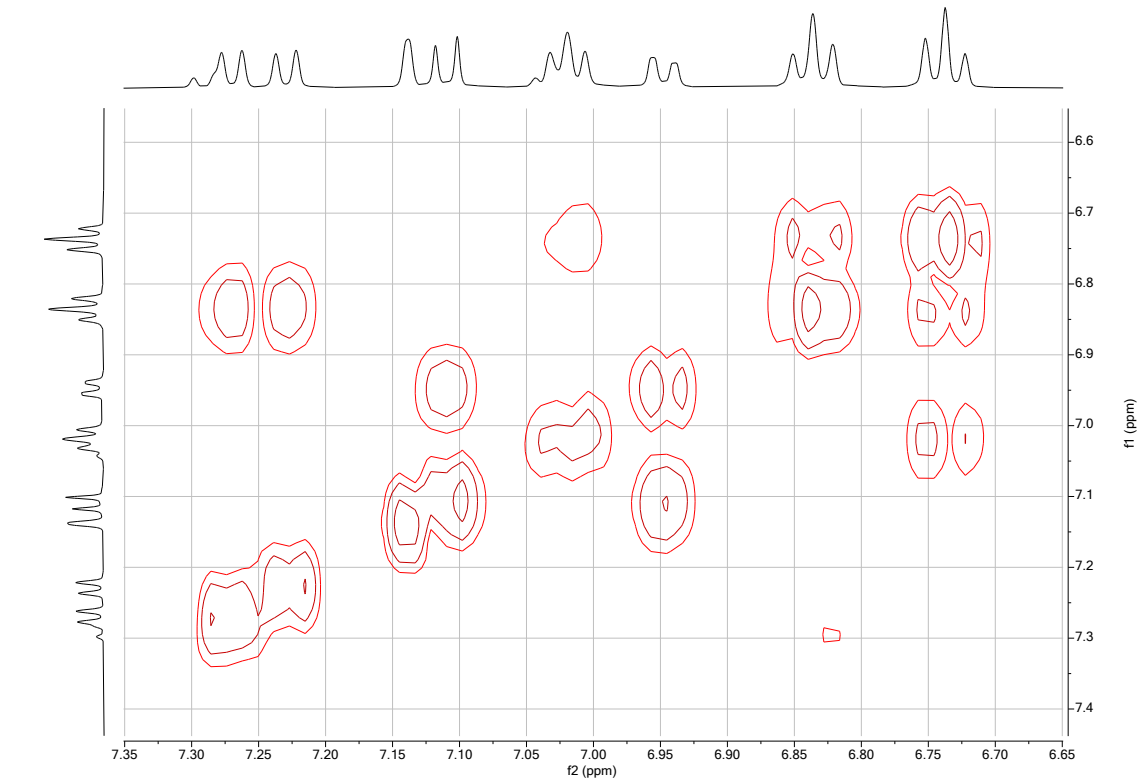
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

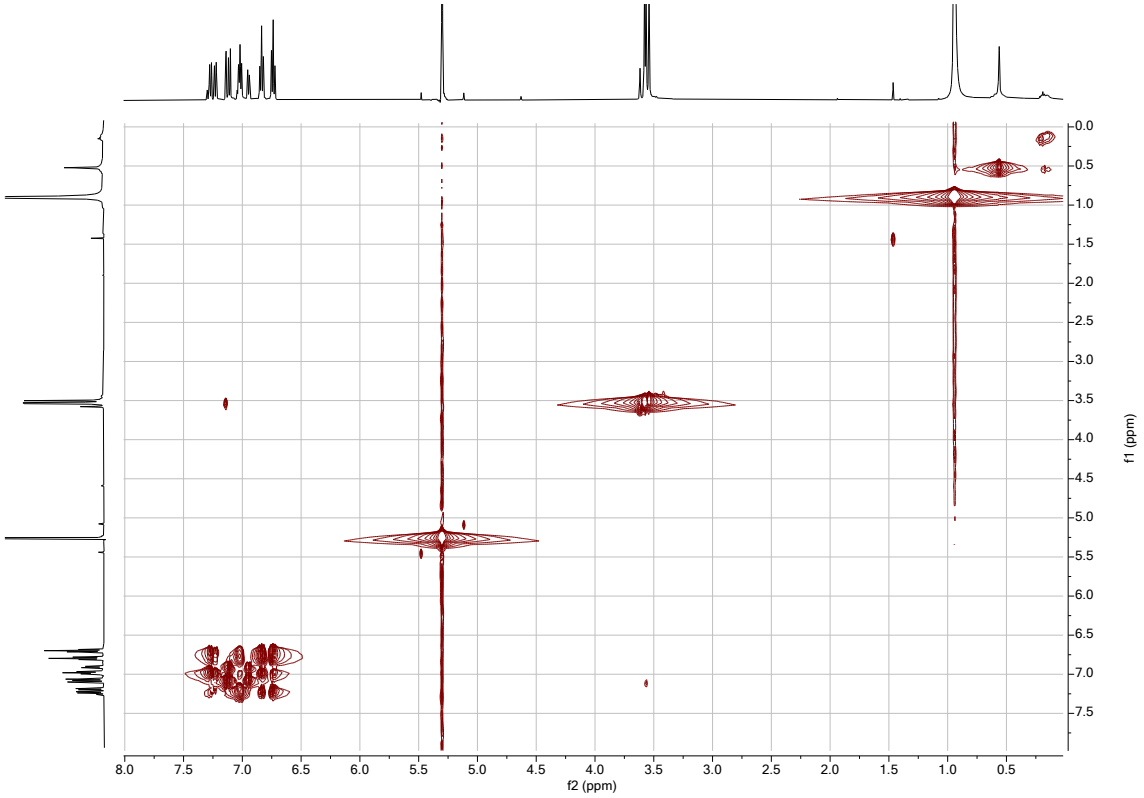



$^{1}$H RMN (300 MHz, $CDCl_3$) del truxeno monobromado **235**

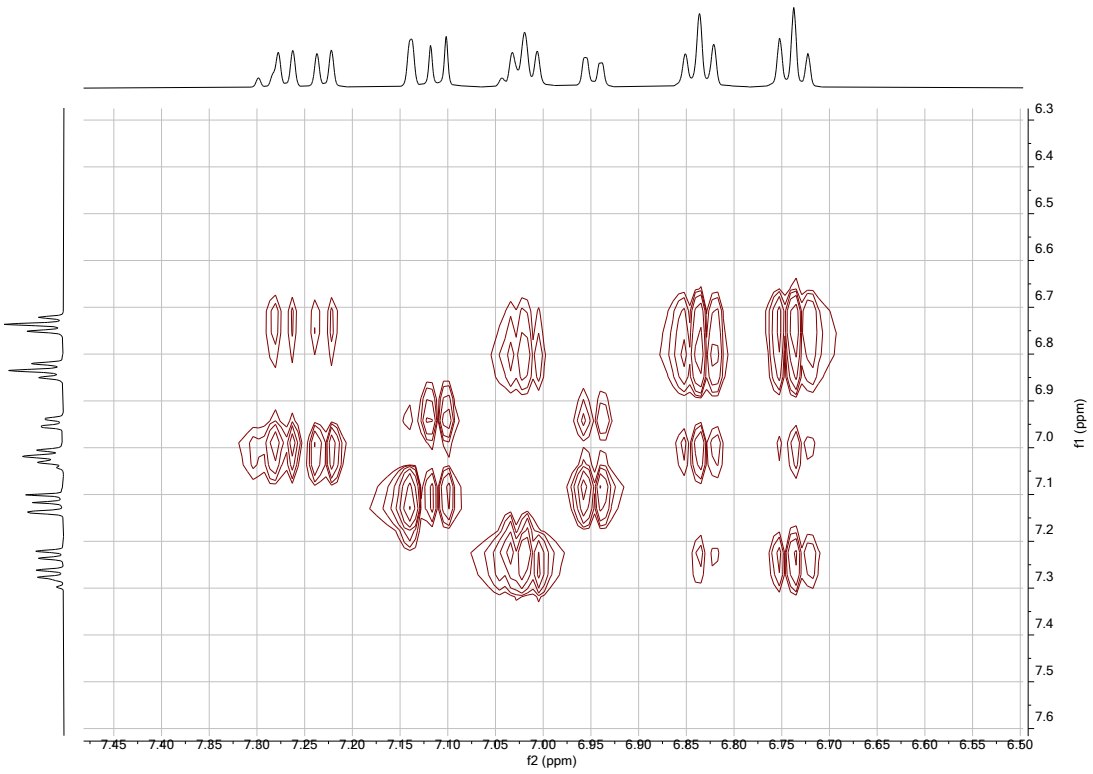



USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



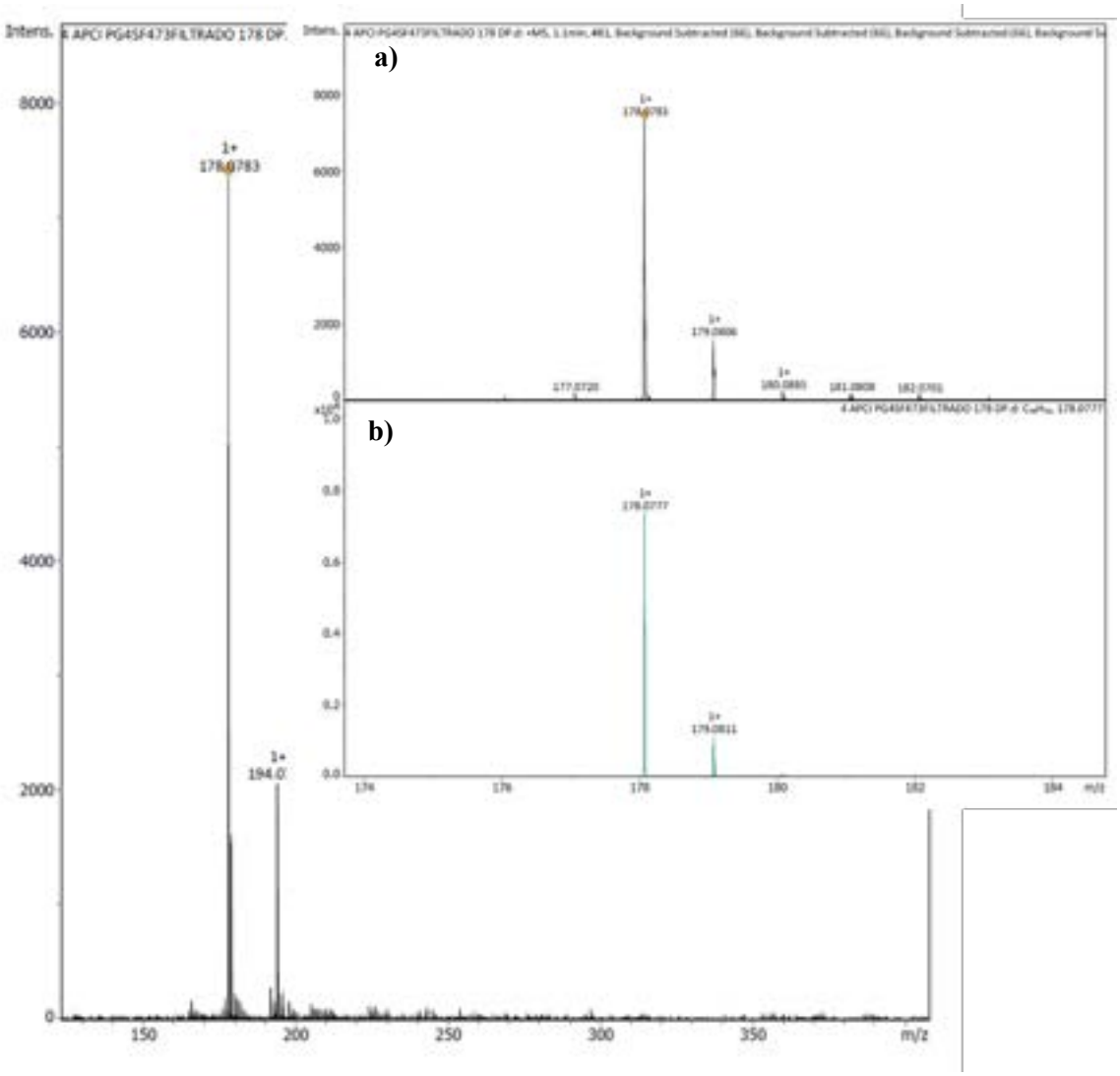




USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

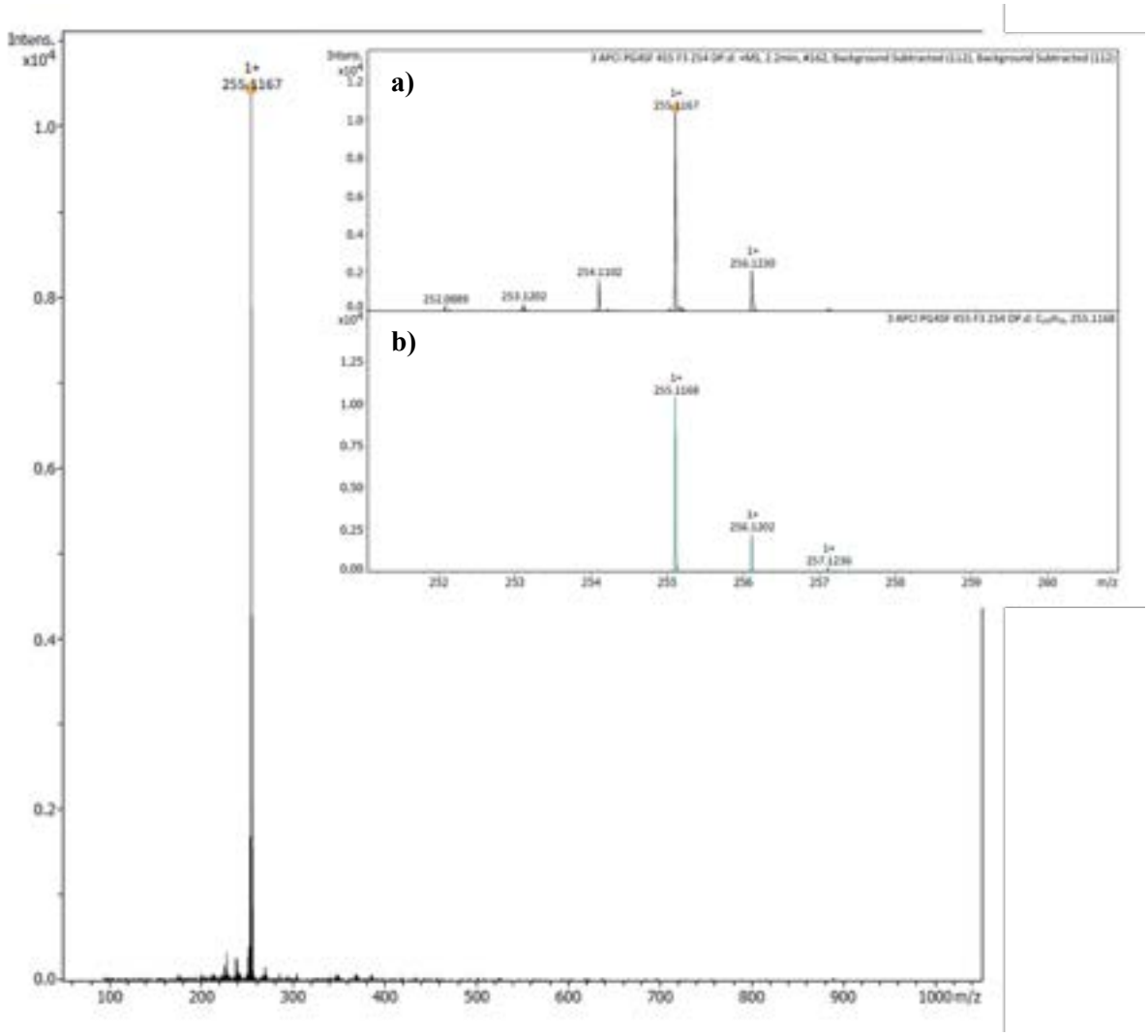



USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# ANEXO II: Espectrometría de masas

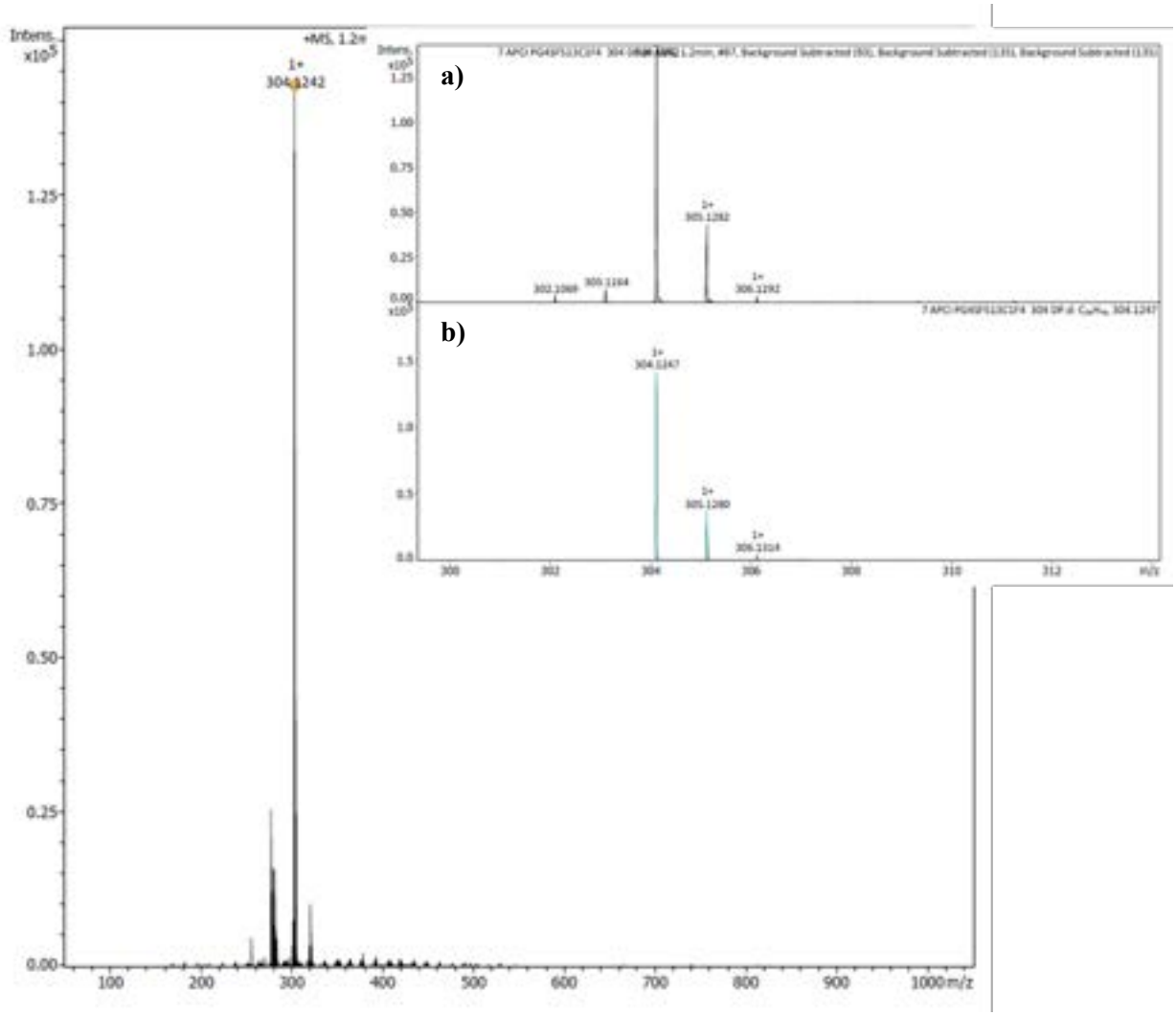



Espectro de APCI del benzo[a]azuleno (**50**). a) Experimental. b) Simulación

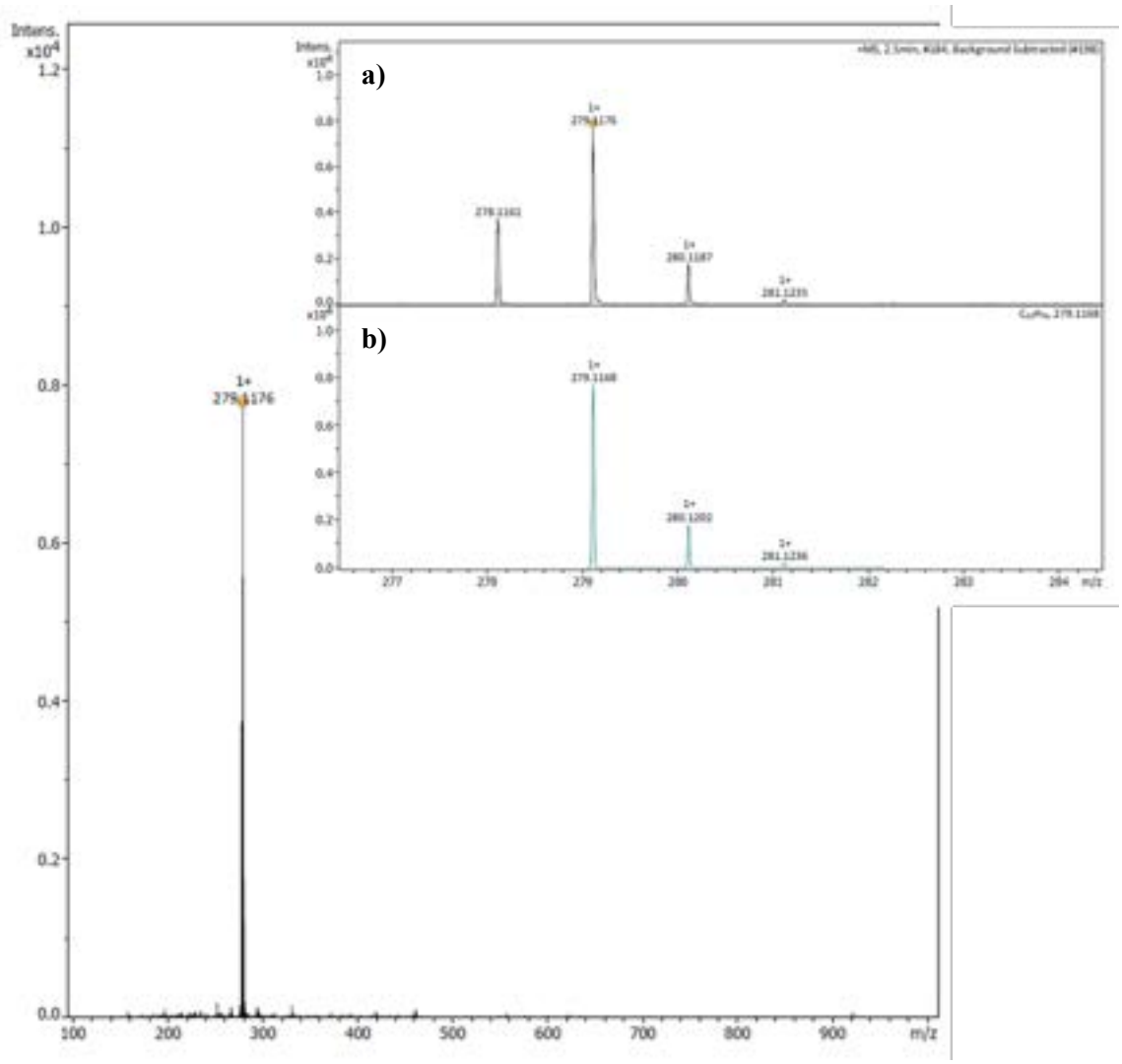



Espectro de APCI del derivado de azuleno extendido **55**. a) Experimental. b) Simulación

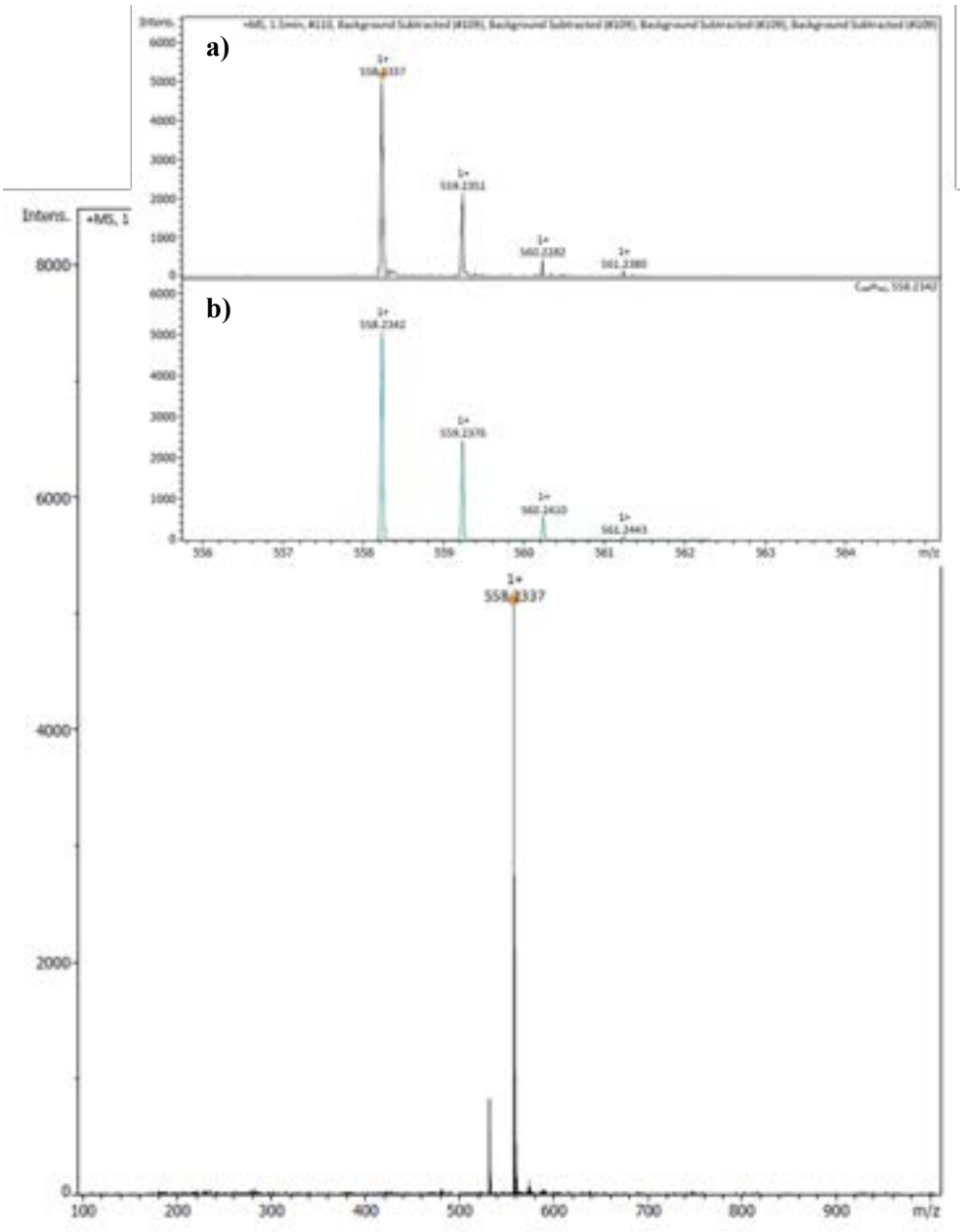
USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA




Espectro de APCI del derivado de azuleno extendido **191**. a) Experimental. b) Simulación

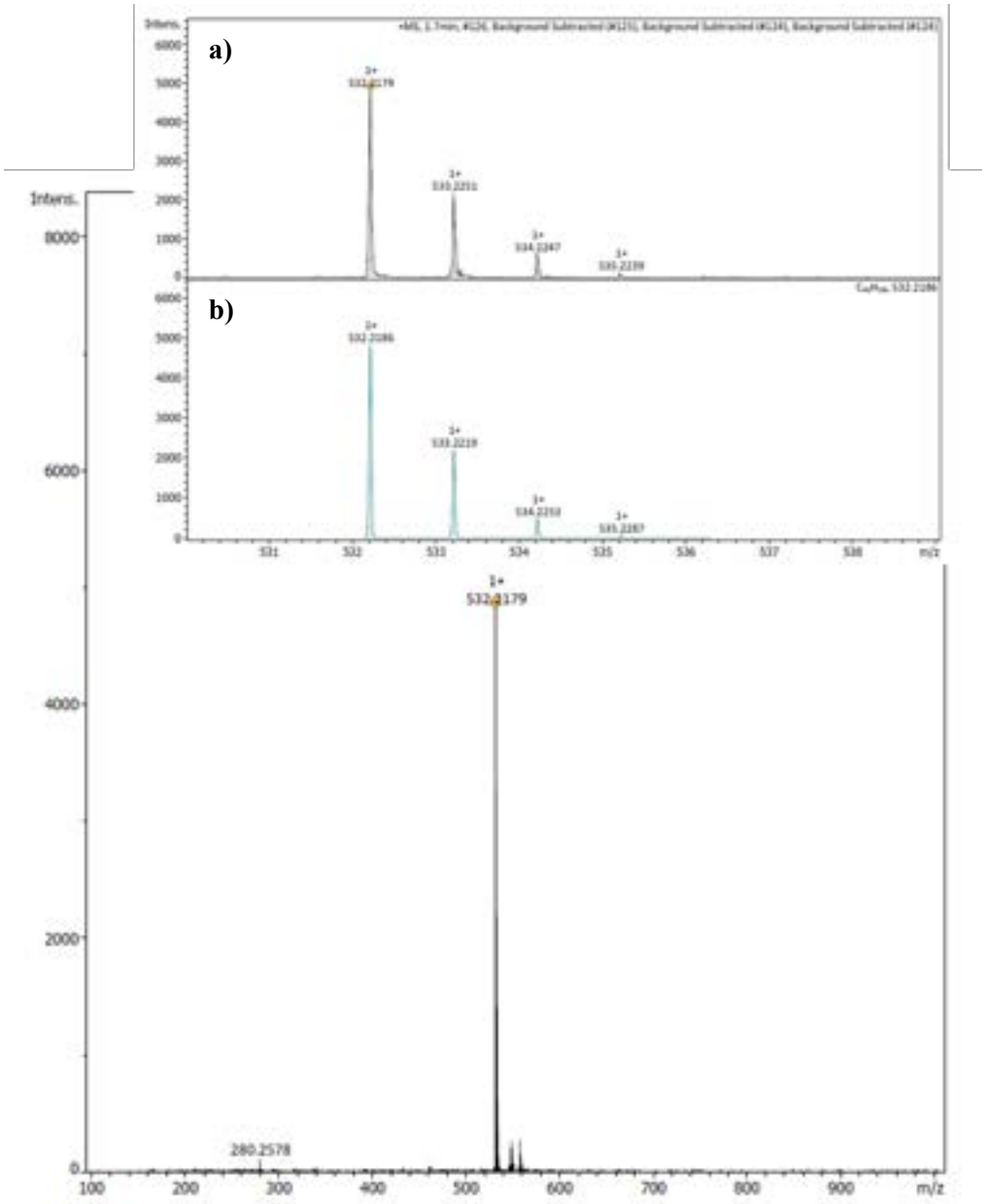



Espectro de APCI del antra[a]azuleno (**182**). a) Experimental. b) Simulación



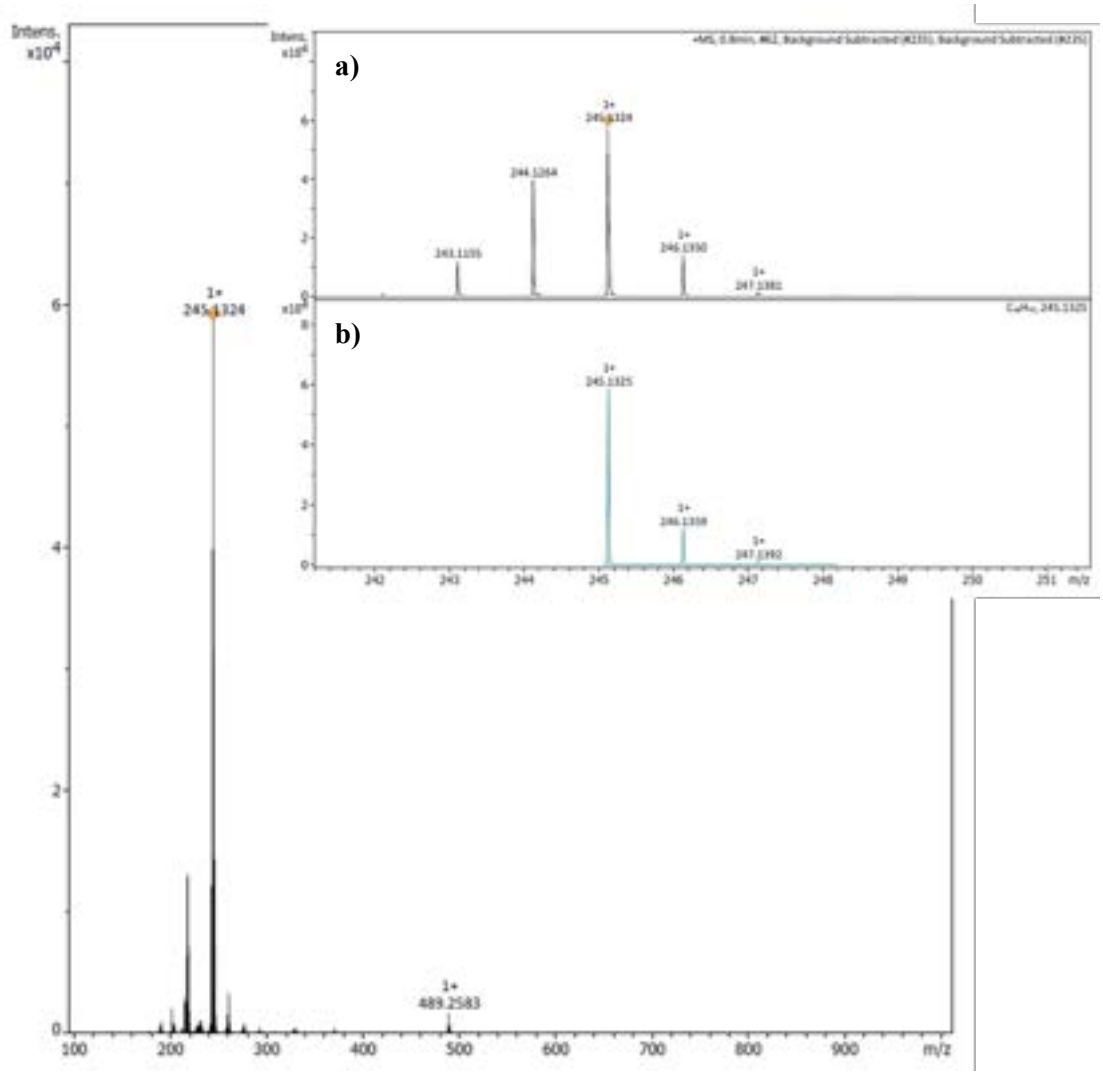

Espectro de APCI del derivado de azuleno extendido **200**. a) Experimental. b) Simulación

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA



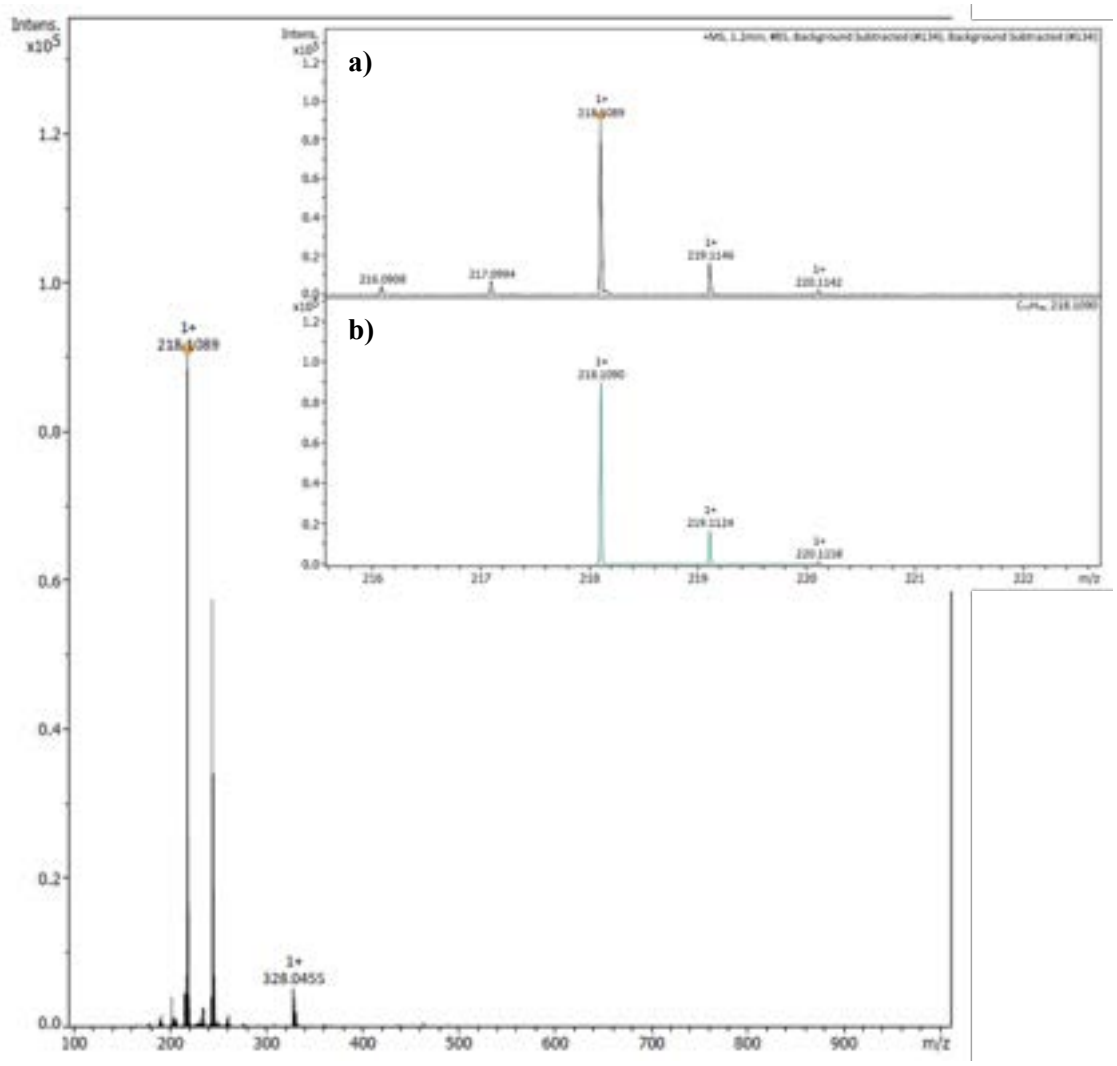

Espectro de APCI del azuleno extendido **195**. a) Experimental. b) Simulación

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

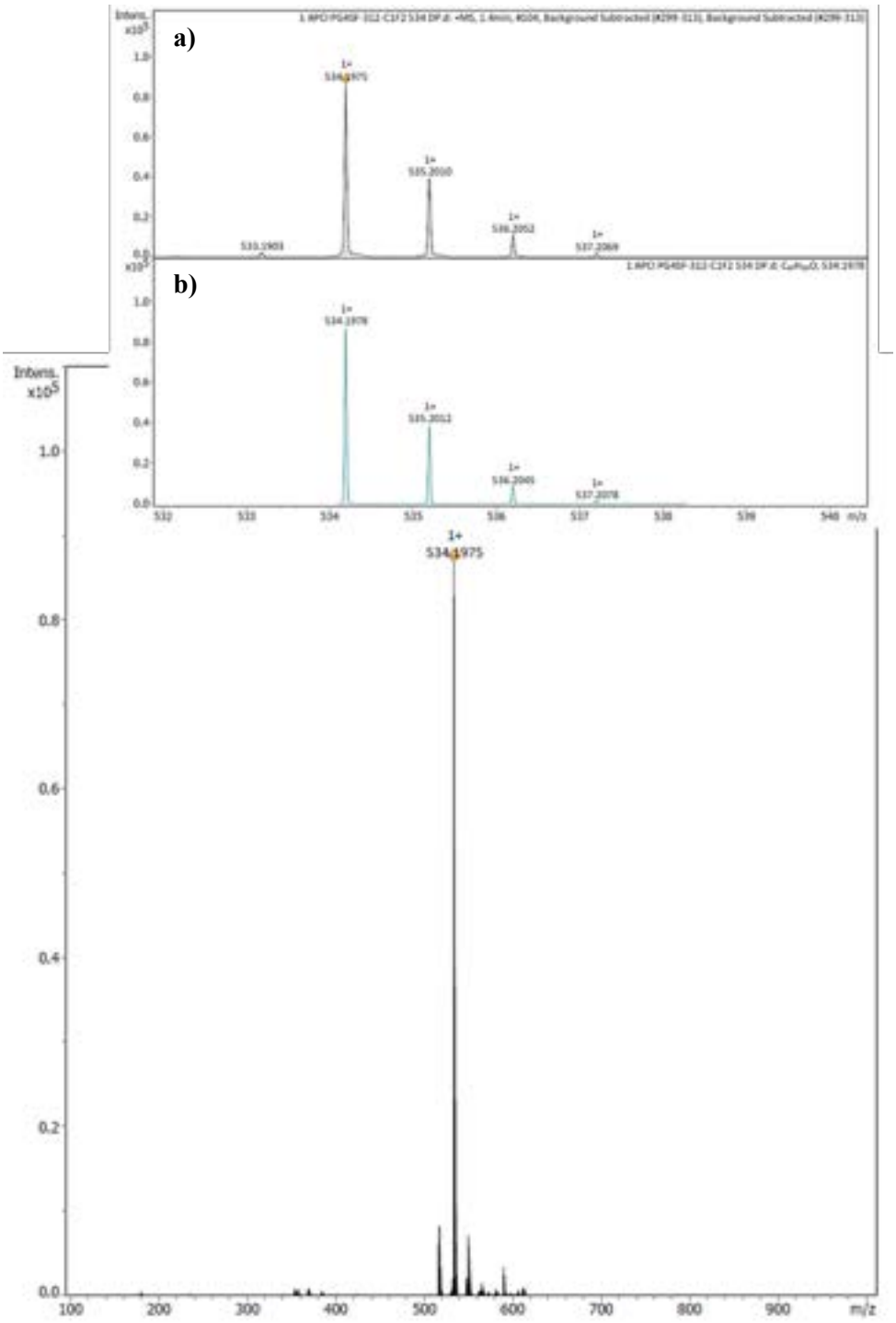



Espectro de APCI del derivado de azuleno extendido **208**. a) Experimental. b) Simulación

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

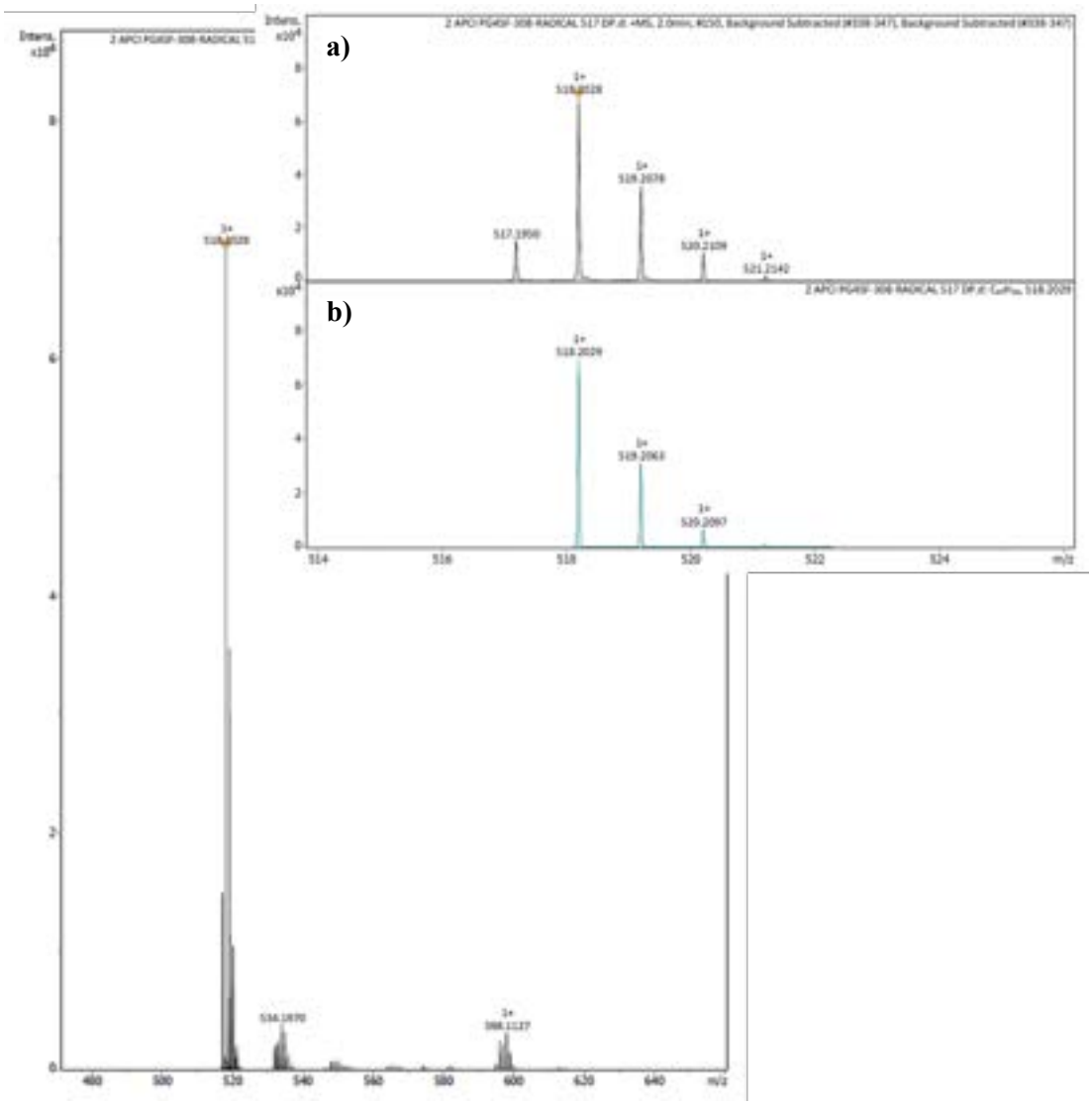



Espectro de APCI del azuleno extendido **196**. a) Experimental. b) Simulación



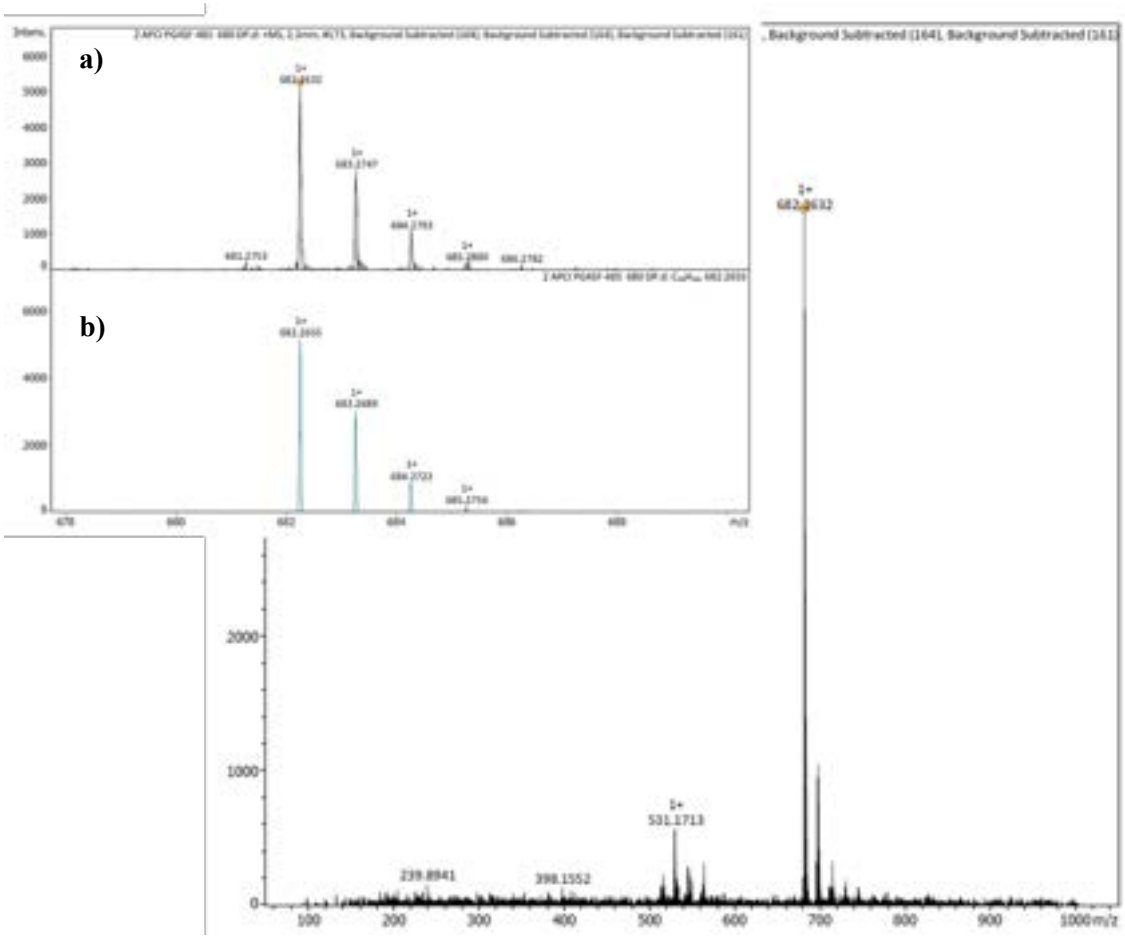

Espectro de APCI del alcohol **216**. a) Experimental. b) Simulación

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA




Espectro de APCI del derivado de Chichibabin **210-OS**. a) Experimental. b) Simulación

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

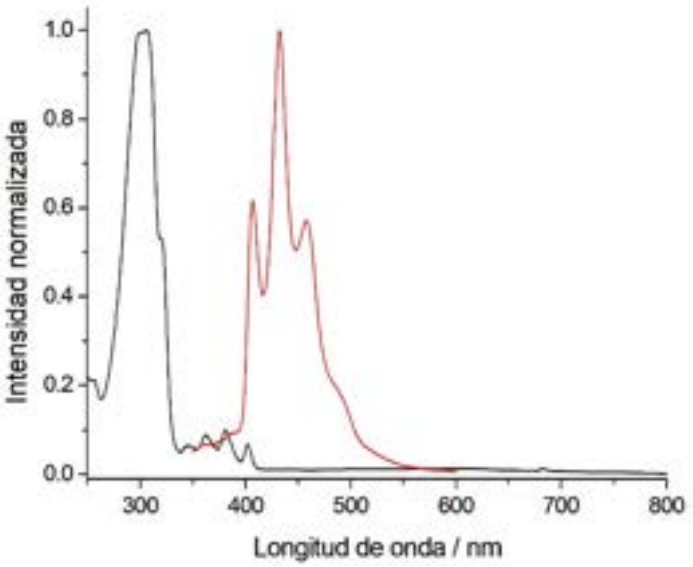



Espectro de APCI delderivado de Chichibabin **211-OS**. a) Experimental. b) Simulación

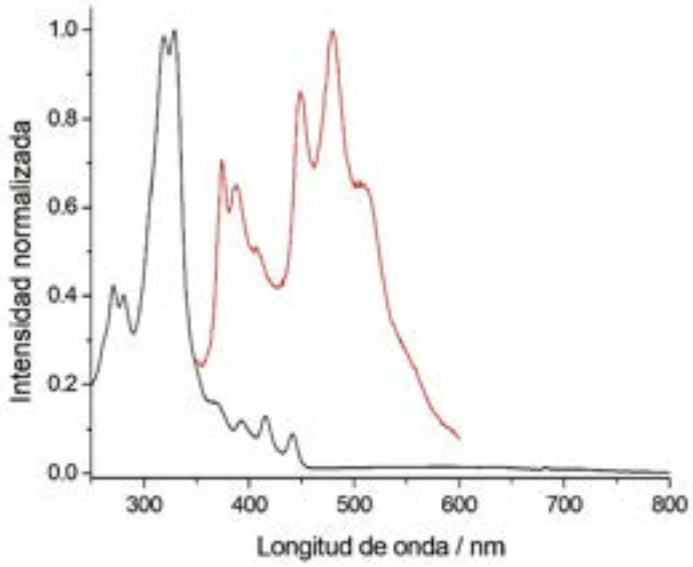
USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# ANEXO III: Espectros de UV-visible y emisión

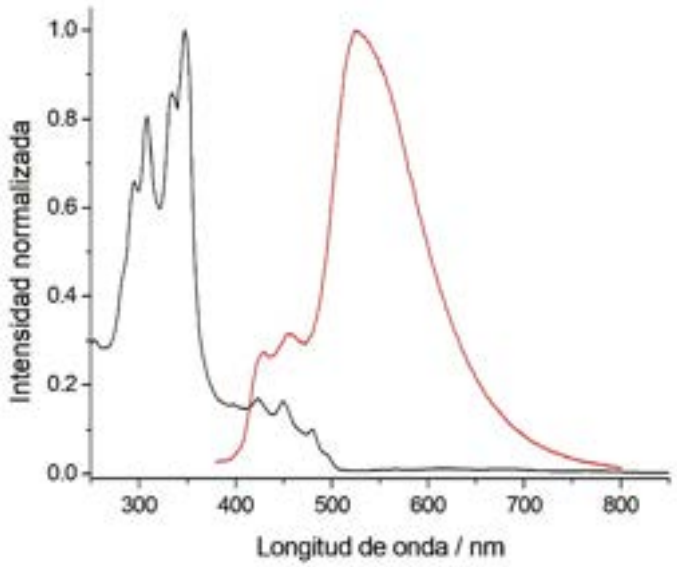



Espectros de absorción (línea negra) y emisión (línea roja) normalizados del benzo[*a*]azuleno (**50**) en $CH_2Cl_2$

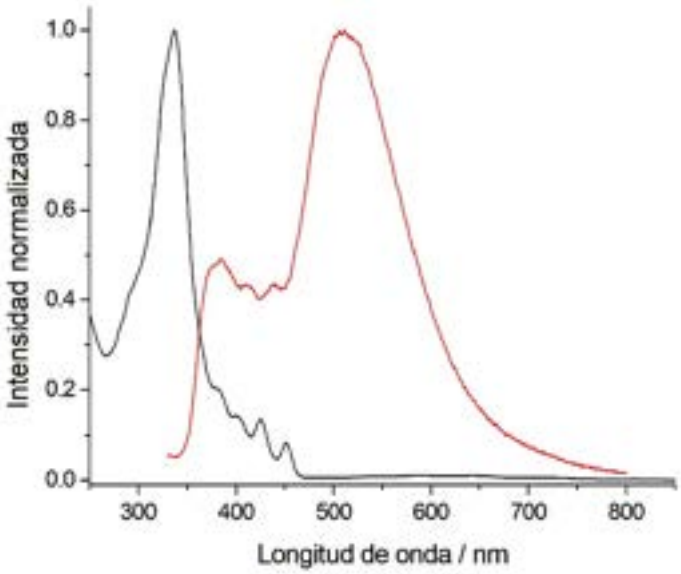



Espectros de absorción (línea negra) y emisión (línea roja) normalizados del nafto[*a*]azuleno (**181**) en $CH_2Cl_2$

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

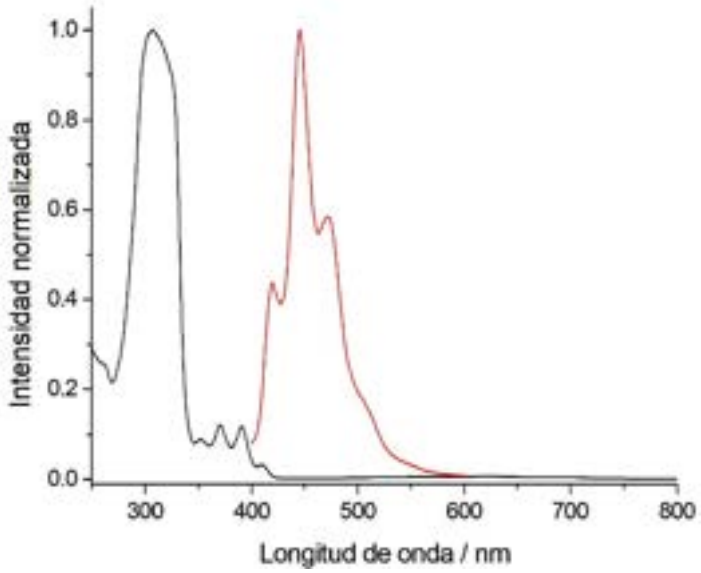



Espectros de absorción (línea negra) y emisión (línea roja) normalizados del antra[*a*]azuleno (**182**) en $CH_2Cl_2$

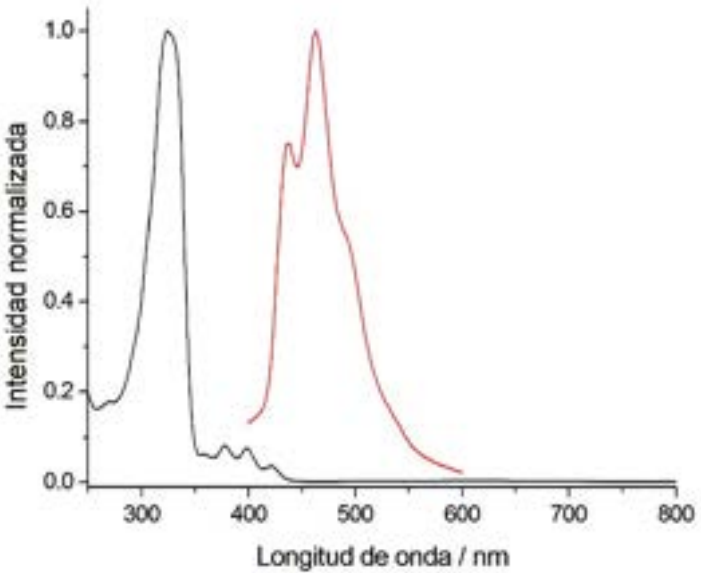



Espectros de absorción (línea negra) y emisión (línea roja) normalizados del tetrafenilnafto[*a*]azuleno **195** en $CH_2Cl_2$

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




Espectros de absorción (línea negra) y emisión (línea roja) normalizados del benzo[*a*]azuleno **196** en $CH_2Cl_2$

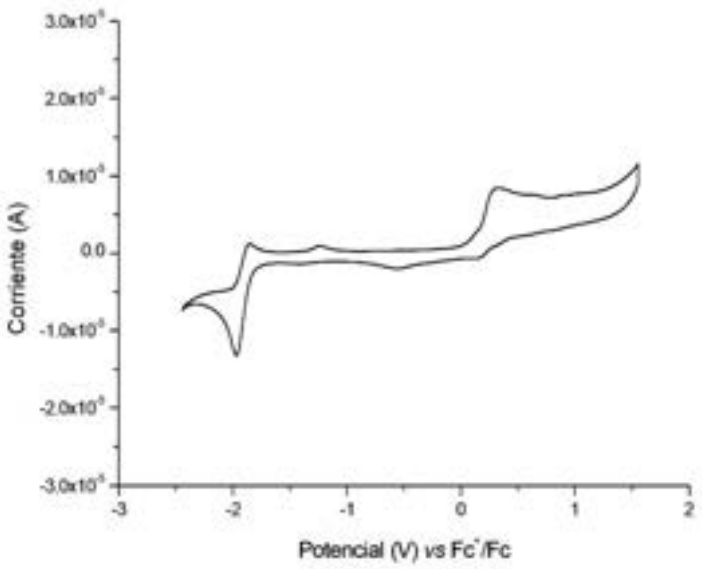



Espectros de absorción (línea negra) y emisión (línea roja) normalizados del benzo[*a*]azuleno **197** en $CH_2Cl_2$

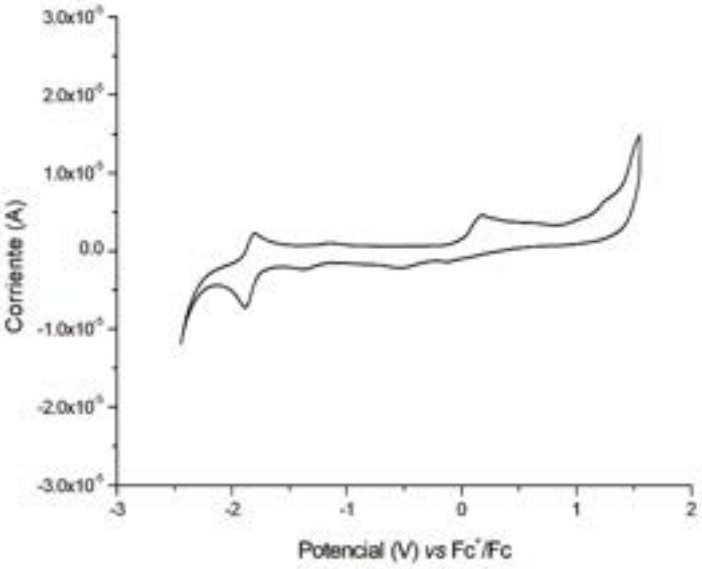
USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# ANEXO IV: Voltamperometría cíclica

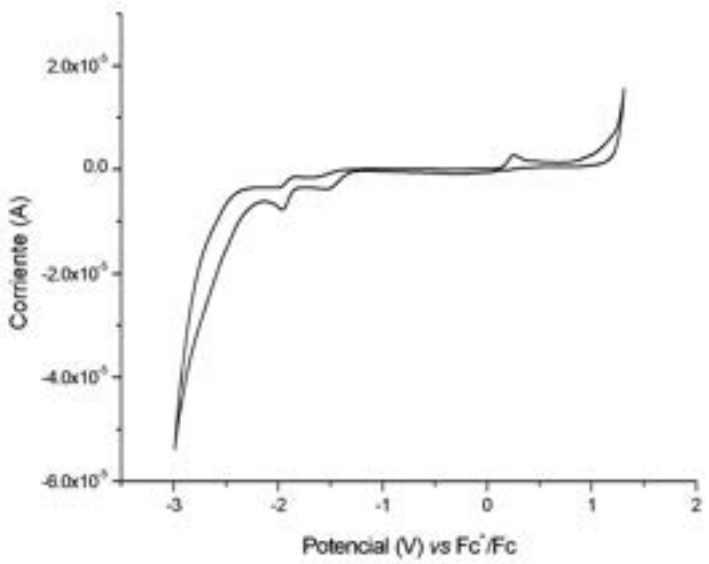



Voltamperograma cíclico del benzo[*a*]azuleno (**50**), medido en $CH_3CN$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.

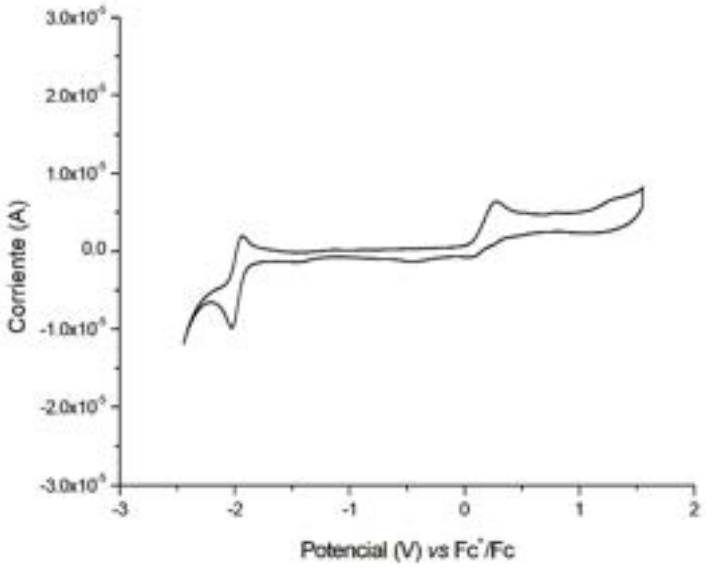



Voltamperograma cíclico del nafto[a]azuleno, medido en $CH_3CN$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

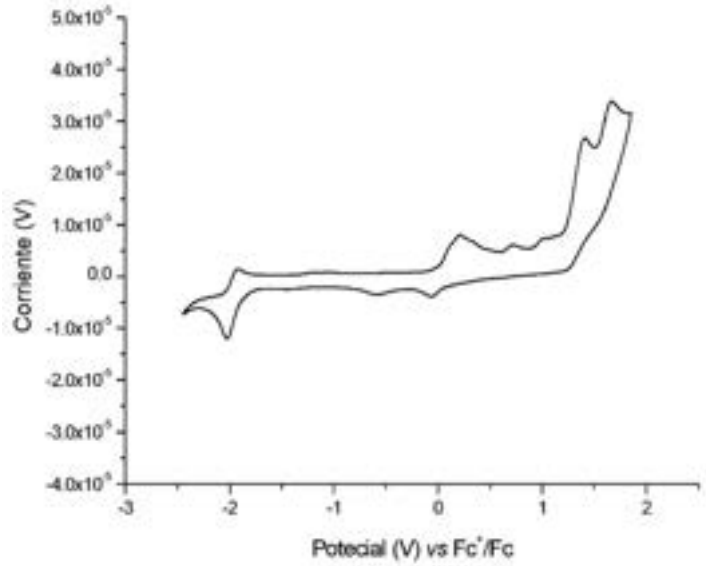



Voltamperograma cíclico del tetrafenilnafto[*a*]azuleno **195**, medido en $CH_3CN$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.

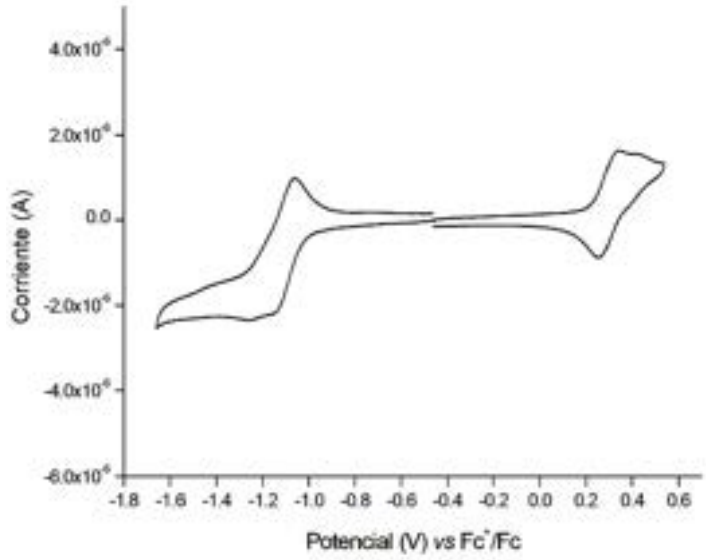



Voltamperograma cíclico del benzo[*a*]azuleno **196**, medido en $CH_3CN$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

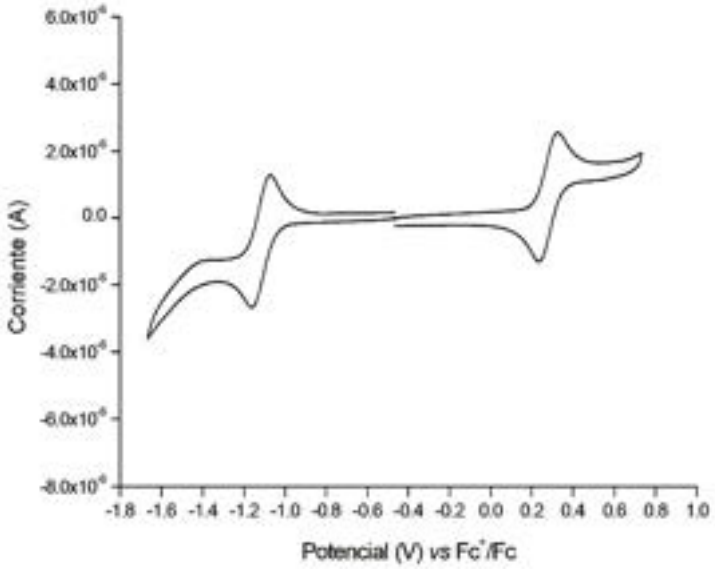



Voltamperograma cíclico del benzo[*a*]azuleno **197**, medido en $CH_3CN$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.




Voltamperograma cíclico del derivado de Chichibabin **122-OS**, medido en $CH_2Cl_2$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA




Voltamperograma cíclico del derivado de Chichibabin **210-OS**, medido en $CH_2Cl_2$ seco y desoxigenado, utilizando *n*-$Bu_4NPF_6$ (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, alambre de Pt como contraelectrodo, AgCl/Ag como electrodo de referencia y una velocidad de barrido de 100mV/s por 3 ciclos.

USC
UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

# ANEXO V: Parámetros de las simulaciones de los espectros de ESR

## Espectro de cwESR simulado del monorradical 210-OS

| **210-OS** | |
|---|---|
| Parámetro | Valor |
| $a_{iso}$ (4 x $^1$H) / MHz | 10.2 |
| $\sigma_L$ / mT | 0.27 |
| $\sigma_G$ / mT | 0.18 |
| Factor g | 2.00090 |

**Tabla 4.** Parámetros de simulación utilizados para obtener el espectro de cwESR del monorradical **210-OS** (Figura 65)

## Espectros de cwESR simulado del dirradical 122-OS

| **122-OS (doblete)** | | **122-OS (triplete)** | |
|---|---|---|---|
| Parámetros | Valor | Parámetros | Valor |
| $a_{iso}$ (4 x $^1$H) / MHz | 10.3 | $a_{iso}$ (8 x $^1$H) / MHz | 5.6 |
| $\sigma_L$ / mT | 0.28 | $\sigma_L$ / mT | 0.29 |
| $\sigma_G$ / mT | 0.16 | $\sigma_G$ / mT | 0.22 |
| Factor g | 2.00087 | Factor g | 2.00090 |

**Tabla 5.** Parámetros de simulación utilizados para obtener los espectros de cwESR del dirradical **122-OS**, con estado fundamental doblete (izquierda) y con estado fundamental triplete (derecha) (Figura 66)

## Espectro de FID simulado del monorradical 210-OS

| **210-OS** | |
|---|---|
| Parámetro | Valor |
| $a_{iso}$ (4 x $^1$H) / MHz | 10.2 |
| $\sigma_L$ / mT | 0.10 |
| $\sigma_G$ / mT | 0.08 |
| Tensor $g_1$ | 2.00226 |
| Tensor $g_2$ | 2.00170 |
| Tensor $g_3$ | 2.00131 |

**Tabla 6.** Parámetros de simulación utilizados para obtener el espectro de FID del monorradical **210-OS** (Figura 67)

## Espectros de FID simulados del dirradical 122-OS

| **122-OS (doblete)** | | **122-OS (triplete)** | |
|---|---|---|---|
| Parámetros | Valor | Parámetros | Valor |
| $a_{iso}$ (4 x $^1$H) / MHz | 10.2 | $a_{iso}$ (8 x $^1$H) / MHz | 4.9 |
| $\sigma_L$ / mT | 0.10 | $\sigma_L$ / mT | 0.10 |
| $\sigma_G$ / mT | 0.0.8 | $\sigma_G$ / mT | 0.08 |
| Tensor $g_1$ | 2.00231 | Tensor $g_1$ | 2.00240 |
| Tensor $g_2$ | 2.00172 | Tensor $g_2$ | 2.00119 |
| Tensor $g_3$ | 2.00136 | Tensor $g_3$ | 2.00170 |
| _ | _ | D / MHz | -72 |

**Tabla 7.** Parámetros de simulación utilizados para obtener los espectros del FID del dirradical **122-OS** con estado fundamental doblete (izquierda) y con estado fundamental triplete (derecha) (Figura 70)

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# ANEXO VI: Lista de publicaciones

Parte de los resultados discutidos en la sección 5.1 han sido publicados en el siguiente artículo:

*Dodecacene Generated on Surface: Reopening of the Energy Gap*

Frank Eisenhut, Tim Kühne, Fátima García, Saleta Fernández, Enrique Guitián, Dolores Pérez, Georges Trinquier, Gianaurelio Cuniberti, Christian Joachim, Diego Peña, Francesca Moresco

*ACS Nano* **2020**, *14*, 1011–1017. DOI: 10.1021/acsnano.9b08456

Información de la revista: ISSN 19360851. Factor de impacto: 15.881. Quartil 2020: Q1

Contribución personal: Procedimiento experimental en la síntesis del pentaepoxidodecaceno.

Parte de los resultados discutidos en la sección 5.3.5 han sido publicados en el siguiente artículo:

*Magnetic Fingerprints in an All-Organic Radical Molecular Break Junction*

Thomas Y. Baum, Saleta Fernández, Diego Peña, Herre S. J. van der Zant

*Nano Lett.* **2022**, *22*, 8086–8092. DOI: 10.1021/acs.nanolett.2c02326

Información de la revista: ISSN 1530-6984. Factor de impacto: 10.8. Quartil 2022: Q1

*Contribución personal*: Procedimiento experimental en la síntesis de las moléculas objeto de estudio.

Parte de los resultados discutidos en la sección 5.4 han sido publicados en el siguiente artículo:

*Nonbenzenoid High-Spin Polycyclic Hydrocarbons Generated by Atom Manipulation*

Shantanu Mishra, Shadi Fatayer, Saleta Fernández, Katharina Kaiser, Diego Peña, Leo Gross

*ACS Nano* **2022***, 16*, 3264–3271. DOI: 10.1021/acsnano.1c11157

Información de la revista: ISSN 1936-0851. Factor de impacto: 16.7. Quartil 2022: Q1

Contribución personal: Procedimiento experimental en la síntesis del truxeno.

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

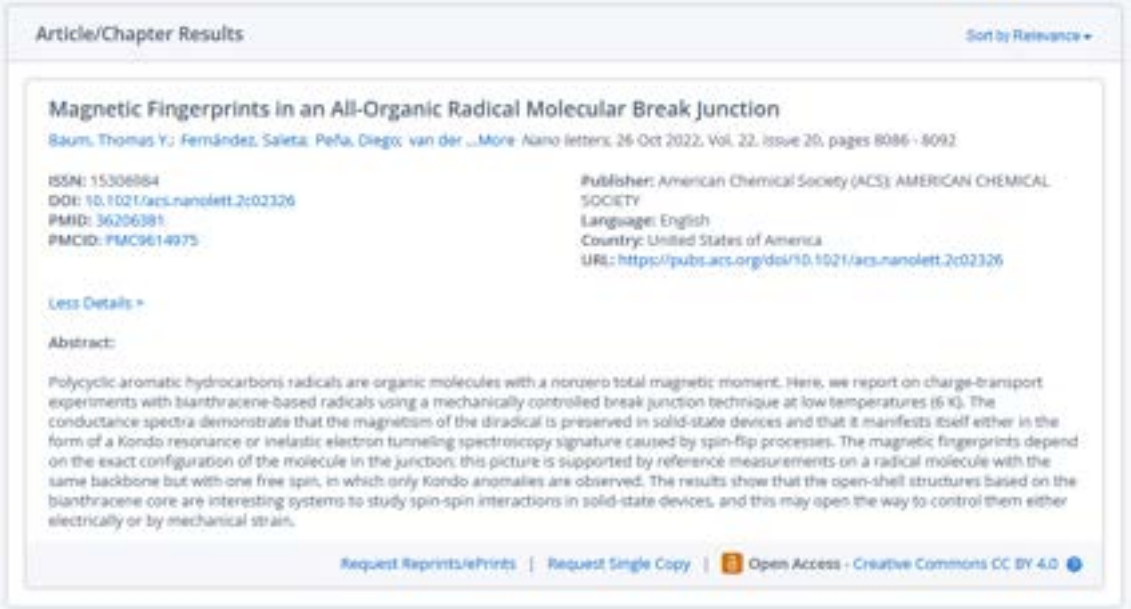
USC
UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO
DE COMPOSTELA

# ANEXO VII: Permisos de reproducción

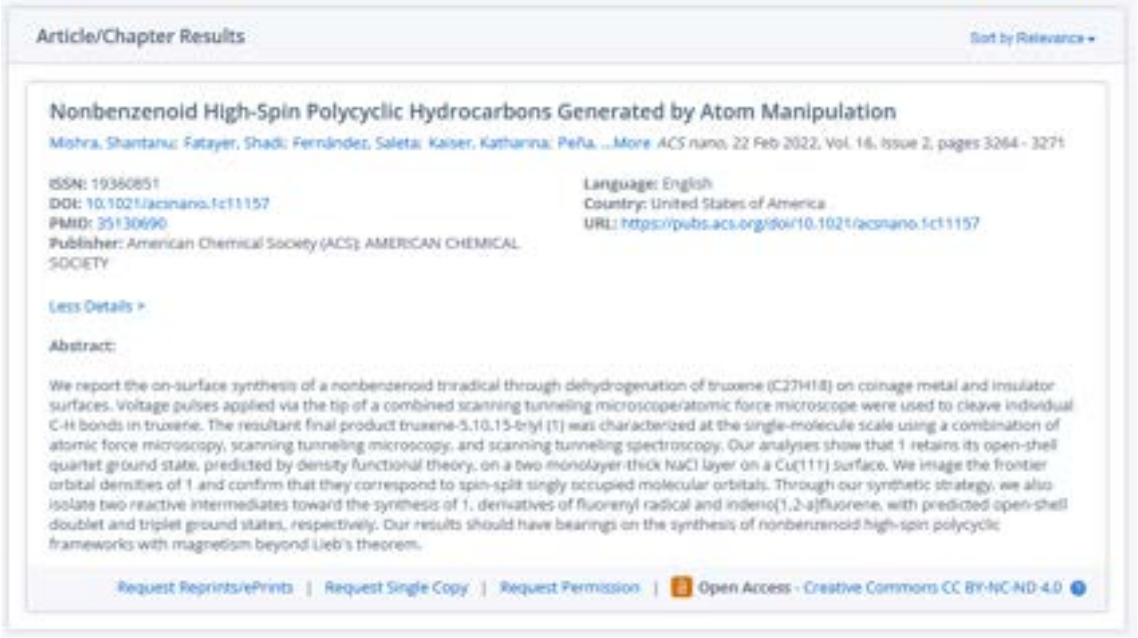
**Permiso de reproducción de los resultados del artículo discutido en la sección 5.1**




**Permiso de reproducción de los resultados del artículo discutido en la sección 5.3.5**



**Permiso de reproducción de los resultados del artículo discutido en la sección 5.4**



Article/Chapter Results

Sort by Relevance

Nonbenzenoid High-Spin Polycyclic Hydrocarbons Generated by Atom Manipulation

Mishra, Shantanu; Fatayer, Shadi; Fernández, Saleta; Kaiser, Katharina; Peña, ...More *ACS nano*, 22 Feb 2022, Vol. 16, Issue 2, pages 3264 - 3271

ISSN: 19360851
DOI: 10.1021/acsnano.1c11157
PMID: 35130690
Publisher: American Chemical Society (ACS); AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

Language: English
Country: United States of America
URL: https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.1c11157

Less Details >

Abstract:

We report the on-surface synthesis of a nonbenzenoid triradical through dehydrogenation of truxene ($C_{27}H_{18}$) on coinage metal and insulator surfaces. Voltage pulses applied via the tip of a combined scanning tunneling microscope/atomic force microscope were used to cleave individual C-H bonds in truxene. The resultant final product truxene-5,10,15-triyl (1) was characterized at the single-molecule scale using a combination of atomic force microscopy, scanning tunneling microscopy, and scanning tunneling spectroscopy. Our analyses show that 1 retains its open-shell quartet ground state, predicted by density functional theory, on a two monolayer-thick NaCl layer on a Cu(111) surface. We image the frontier orbital densities of 1 and confirm that they correspond to spin-split singly occupied molecular orbitals. Through our synthetic strategy, we also isolate two reactive intermediates toward the synthesis of 1, derivatives of fluorenyl radical and indeno[1,2-a]fluorene, with predicted open-shell doublet and triplet ground states, respectively. Our results should have bearings on the synthesis of nonbenzenoid high-spin polycyclic frameworks with magnetism beyond Lieb's theorem.

Request Reprints/ePrints | Request Single Copy | Request Permission | Open Access - Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## Permiso de reproducción de la figura 6



Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/7a584820-fb...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454215-1 | | |
| ISSN | 1433-7851 | Publisher | WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA |
| | | Portion | Image/photo/Illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Angewandte Chemie | Rightsholder | John Wiley & Sons - Books |
| Article Title | From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis. | Publication Type | Journal |
| | | Start Page | 7640 |
| | | End Page | 7654 |
| Author/Editor | Gesellschaft Deutscher Chemiker. | Issue | 31 |
| | | Volume | 51 |
| Date | 01/01/1962 | | |
| Language | English | | |
| Country | Germany | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/Illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic Institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos:acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de Santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

1 de 7 26/02/2024, 17:34

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 1 | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis. |
| **Editor of Portion(s)** | Dr., Chen, Long; Dr., Hernandez, Yenny; Prof., Feng, Xinliang; Prof., Müllen, Klaus | **Author of Portion(s)** | Dr., Chen, Long; Dr., Hernandez, Yenny; Prof., Feng, Xinliang; Prof., Müllen, Klaus |
| **Volume / Edition** | 51 / International ed. in English. | **Publication Date of Portion** | 2012-07-27 |
| **Page or Page Range of Portion** | 7640-7654 | | |

## RIGHTSHOLDER TERMS AND CONDITIONS

No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto. You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley material. This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process. In no instance may the total amount of Wiley Materials used in any Main Product, Compilation or Collective work comprise more than 5% (if figures/tables) or 15% (if full articles/chapters) of the (entirety of the) Main Product, Compilation or Collective Work. Some titles may be available under an Open Access license. It is the Licensors' responsibility to identify the type of Open Access license on which the requested material was published, and comply fully with the terms of that license for the type of use specified Further details can be found on Wiley Online Library http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html.

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content,** which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Conformation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## Permiso de reproducción de la figura 9

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/b26dd5ae-20...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454220-1 | Publisher | AMERICAN ASSOCIATION FOR THE ADVANCEMENT OF SCIENCE |
| ISSN | 1095-9203 | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Science | Publication Type | e-Journal |
| Article Title | The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. | Start Page | 1110 |
| | | End Page | 1114 |
| Author/Editor | American Association for the Advancement of Science. | Issue | 5944 |
| | | Volume | 325 |
| Date | 01/01/1880 | URL | http://www.sciencemag.org/archive |
| Language | English | | |
| Country | United States of America | | |
| Rightsholder | American Association for the Advancement of Science | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic Institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de Santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| Order Reference Number | N/A |

1 de 7 26/02/2024, 17:34

| | |
|---|---|
| **The Requesting Person / Organization to Appear on the License** | Saleta Fernández Castro |

## REQUESTED CONTENT DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 1C | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | The chemical structure of a molecule resolved by atomic force microscopy. |
| **Editor of Portion(s)** | Gross, Leo; Mohn, Fabian; Moll, Nikolaj; Liljeroth, Peter; Meyer, Gerhard | **Author of Portion(s)** | Gross, Leo; Mohn, Fabian; Moll, Nikolaj; Liljeroth, Peter; Meyer, Gerhard |
| **Volume / Edition** | 325 | **Issue, if Republishing an Article From a Serial** | 5944 |
| **Page or Page Range of Portion** | 1110-1114 | **Publication Date of Portion** | 2009-08-28 |

## RIGHTSHOLDER TERMS AND CONDITIONS

If the AAAS material covered by this permission was published in Science during the years 1974 - 1994, you must also obtain permission from the author, who may grant or withhold permission, and who may or may not charge a fee if permission is granted. See original article for author's address. This condition does not apply to news articles. Whenever possible, we ask that electronic uses of the AAAS material permitted herein include a hyperlink to the original work on AAAS's website (hyperlink may be embedded in the reference citation). AAAS material reproduced in your work identified herein must not account for more than 30% of the total contents of that work. AAAS must publish the full paper prior to use of any text. AAAS material must not imply any endorsement by the American Association for the Advancement of Science. AAAS makes no representations or warranties as to the accuracy of any information contained in the AAAS material covered by this permission, including any warranties of merchantability or fitness for a particular purpose.

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) In the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, Intranet, Internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## Permiso de reproducción de las imágenes del esquema 5



Tetracene Formation by On-Surface Reduction

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

**Permiso de reproducción de la Figura 10c.**

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/91e8ce9c-5f...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454224-1 | | |
| ISSN | 1359-7345 | Publisher | THE SOCIETY, |
| | | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Chemical communications : Chem comm | Publication Type | Journal |
| | | Start Page | 1583 |
| Article Title | Imaging the electronic structure of on-surface generated hexacene. | End Page | 1586 |
| | | Issue | 10 |
| Author/Editor | ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN) | Volume | 53 |
| | | URL | http://www.rsc.org/ Publishing/Journals/cc/ Article.asp? Type=CurrentIssue |
| Date | 01/01/1996 | | |
| Language | English | | |
| Country | United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland | | |
| Rightsholder | Royal Society of Chemistry | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de Santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| Order Reference Number | N/A |

1 de 7 26/02/2024, 17:32

| | |
|---|---|
| **The Requesting Person / Organization to Appear on the License** | Saleta Fernández Castro |

## REQUESTED CONTENT DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 2d | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | Imaging the electronic structure of on-surface generated hexacene. |
| **Editor of Portion(s)** | Krüger, Justus; Eisenhut, Frank; Alonso, José M; Lehmann, Thomas; Guitián, Enrique; Pérez, Dolores; Skidin, Dmitry; Gamaleja, Florian; Ryndyk, Dmitry A; Joachim, Christian; Peña, Diego; Moresco, Francesca; Cuniberti, Gianaurelio | **Author of Portion(s)** | Krüger, Justus; Eisenhut, Frank; Alonso, José M; Lehmann, Thomas; Guitián, Enrique; Pérez, Dolores; Skidin, Dmitry; Gamaleja, Florian; Ryndyk, Dmitry A; Joachim, Christian; Peña, Diego; Moresco, Francesca; Cuniberti, Gianaurelio |
| **Volume / Edition** | 53 | **Issue, If Republishing an Article From a Serial** | 10 |
| **Page or Page Range of Portion** | 1583-1586 | **Publication Date of Portion** | 2017-02-04 |

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) In the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content,** which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Conformation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## Permiso de reproducción de la Figura 11b

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/b1408f76-92...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454227-1 | Publisher | WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA |
| ISSN | 1433-7851 | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Angewandte Chemie | Rightsholder | John Wiley & Sons - Books |
| Article Title | Decacene: On-Surface Generation. | Publication Type | Journal |
| | | Start Page | 11945 |
| Author/Editor | Gesellschaft Deutscher Chemiker. | End Page | 11948 |
| | | Issue | 39 |
| Date | 01/01/1962 | Volume | 56 |
| Language | English | | |
| Country | Germany | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de Santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

1 de 7 26/02/2024, 17:31

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 2e | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | Decacene: On-Surface Generation. |
| **Editor of Portion(s)** | Krüger, Justus; Dr., García, Fátima; Eisenhut, Frank; Skidin, Dmitry; Dr., Alonso, José M.; Prof. Dr., Guitián, Enrique; Prof. Dr., Pérez, Dolores; Prof. Dr., Cuniberti, Gianaurelio; Dr., Moresco, Francesca; Prof. Dr., Peña, Diego | **Author of Portion(s)** | Krüger, Justus; Dr., García, Fátima; Eisenhut, Frank; Skidin, Dmitry; Dr., Alonso, José M.; Prof. Dr., Guitián, Enrique; Prof. Dr., Pérez, Dolores; Prof. Dr., Cuniberti, Gianaurelio; Dr., Moresco, Francesca; Prof. Dr., Peña, Diego |
| **Volume / Edition** | 56 / International ed. in English. | **Publication Date of Portion** | 2017-09-18 |
| **Page or Page Range of Portion** | 11945-11948 | | |

## RIGHTSHOLDER TERMS AND CONDITIONS

No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto. You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley material. This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process. In no instance may the total amount of Wiley Materials used in any Main Product, Compilation or Collective work comprise more than 5% (if figures/tables) or 15% (if full articles/chapters) of the (entirety of the) Main Product, Compilation or Collective Work. Some titles may be available under an Open Access license. It is the Licensors' responsibility to identify the type of Open Access license on which the requested material was published, and comply fully with the terms of that license for the type of use specified Further details can be found on Wiley Online Library http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html.

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) In the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, Intranet, Internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la Figura 13b.**



CCC Marketplace

**Order Number:** 1463475
**Order Date:** 20 Mar 2024

## Payment Information

Saleta Fernández Castro
saletafernandez.castro@usc.es
**Payment method:** Invoice

**Billing Address:**
Miss Saleta Fernández Castro
calle Jenaro de la Fuente
Santiago De Compostela, A Coru
ña 15705
Spain

+34 673555932
saletafernandez.castro@usc.es

**Customer Location:**
Miss Saleta Fernández Castro
calle Jenaro de la Fuente
Santiago De Compostela, A Coru
ña 15705
Spain

## Order Details

### 1. Small Methods

**Billing Status:** Open

**Article:** Azulene-Based Molecules, Polymers, and Frameworks for Optoelectronic and Energy Applications

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Order License ID** | 1463475-1 | **Type of Use** | Republish in a thesis/ dissertation |
| **Order detail status** | Completed | | |
| **ISSN** | 2366-9608 | **Publisher** | John Wiley & Sons |
| | | **Portion** | image/photo/illustration |

**0,00 EUR**
Republication Permission

### LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Publication Title** | Small Methods | **Rightsholder** | John Wiley & Sons - Books |
| **Article Title** | Azulene-Based Molecules, Polymers, and Frameworks for Optoelectronic and Energy Applications | **Publication Type** | e-Journal |
| | | **Issue** | 10 |
| | | **Volume** | 4 |
| **Date** | 01/01/2017 | | |
| **Country** | United States of America | | |

### REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Portion Type** | Image/photo/illustration | **Distribution** | Worldwide |
| **Number of Images / Photos / Illustrations** | 1 | **Translation** | Original language of publication |
| **Format (select all that apply)** | Print, Electronic | **Copies for the Disabled?** | No |
| **Who Will Republish the Content?** | Academic institution | **Minor Editing Privileges?** | No |
| | | **Incidental Promotional Use?** | No |
| **Duration of Use** | Life of current edition | **Currency** | EUR |
| **Lifetime Unit Quantity** | Up to 14,999 | | |
| **Rights Requested** | Main product | | |

### NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title** | Diseño y síntesis de nuevos polifenenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | **Institution Name** | Universidad de Santiago de Compostela |
| | | **Expected Presentation Date** | 2024-04-30 |
| **Instructor Name** | Saleta Fernández Castro | | |



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

## ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| **The Requesting Person / Organization to Appear on the License** | Saleta Fernández Castro |

## REQUESTED CONTENT DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | 1 | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | Azulene-Based Molecules, Polymers, and Frameworks for Optoelectronic and Energy Applications |
| **Editor of Portion(s)** | Huang, Jiaqian; Huang, Senhe; Zhao, Yuzhen; Feng, Boxu; Jiang, Kaiyue; Sun, Sai; Ke, Changchun; Kymakis, Emmanuel; Zhuang, Xiaodong | **Author of Portion(s)** | Huang, Jiaqian; Huang, Senhe; Zhao, Yuzhen; Feng, Boxu; Jiang, Kaiyue; Sun, Sai; Ke, Changchun; Kymakis, Emmanuel; Zhuang, Xiaodong |
| **Volume / Edition** | 4 | | |
| **Page or Page Range of Portion** | 2000628 | **Publication Date of Portion** | 2020-10-01 |

## John Wiley & Sons - Books Terms and Conditions

No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto. You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley material. This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process. In no instance may the total amount of Wiley Materials used in any Main Product, Compilation or Collective work comprise more than 5% (if figures/tables) or 15% (if full articles/chapters) of the (entirety of the) Main Product, Compilation or Collective Work. Some titles may be available under an Open Access license. It is the Licensors' responsibility to identify the type of Open Access license on which the requested material was published, and comply fully with the terms of that license for the type of use specified Further details can be found on Wiley Online Library http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html.

**Total Items: 1**

Subtotal: 0,00 EUR

**Order Total: 0,00 EUR**

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works.

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content,** which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission;
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission;
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class; and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or Internet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

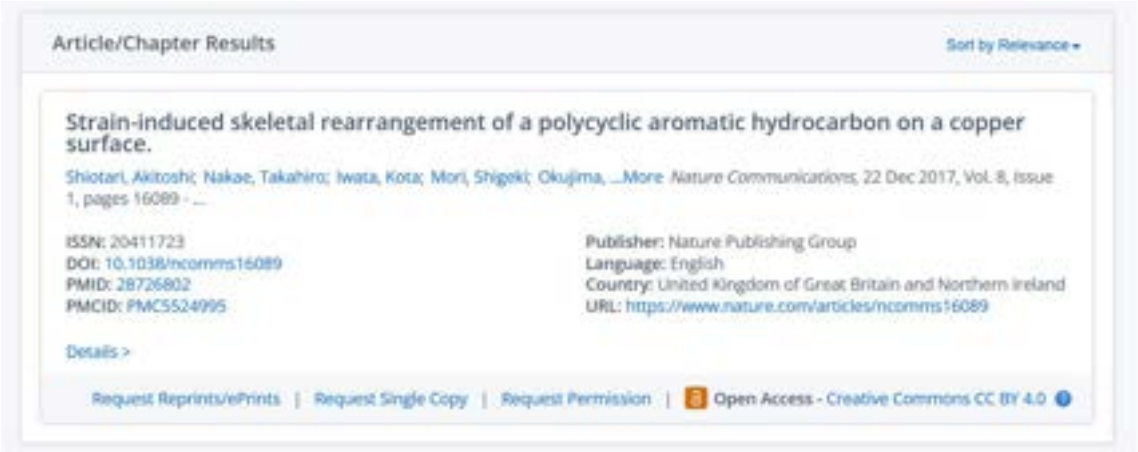
e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la Figura 14.**


Article/Chapter Results

Sort by Relevance

Strain-induced skeletal rearrangement of a polycyclic aromatic hydrocarbon on a copper surface.

Shiotari, Akitoshi; Nakae, Takahiro; Iwata, Kota; Mori, Shigeki; Okujima, ...More *Nature Communications*, 22 Dec 2017, Vol. 8, Issue 1, pages 16089 - ...

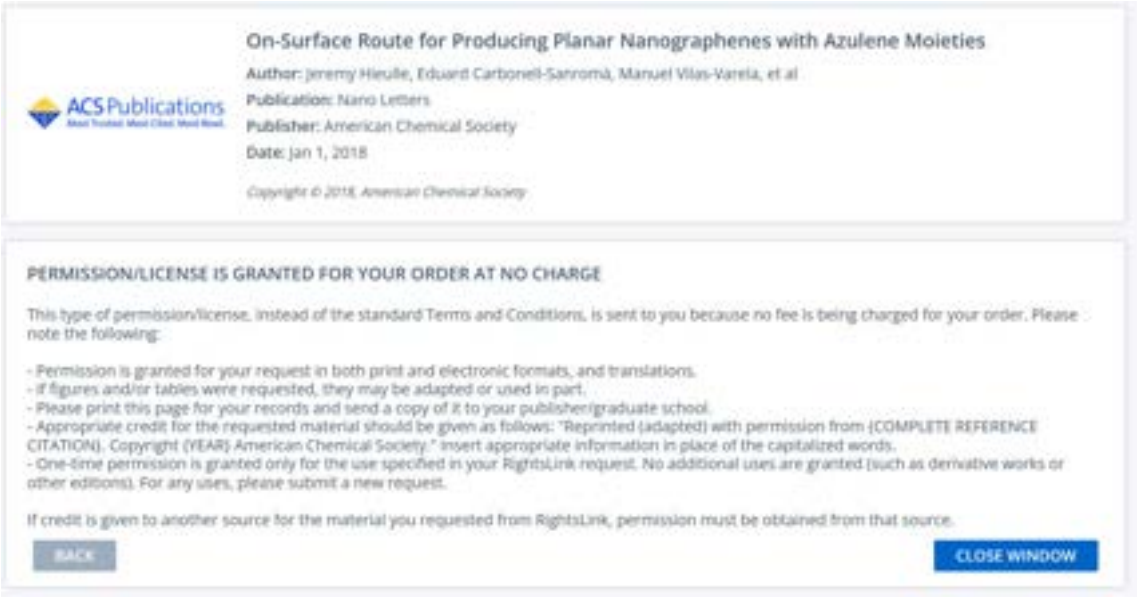
ISSN: 20411723
DOI: 10.1038/ncomms16089
PMID: 28726802
PMCID: PMC5524995

Publisher: Nature Publishing Group
Language: English
Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
URL: https://www.nature.com/articles/ncomms16089

Details >

Request Reprints/ePrints | Request Single Copy | Request Permission | Open Access - Creative Commons CC BY 4.0

**Permiso de reproducción de la Figura 15.**


ACS Publications

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.

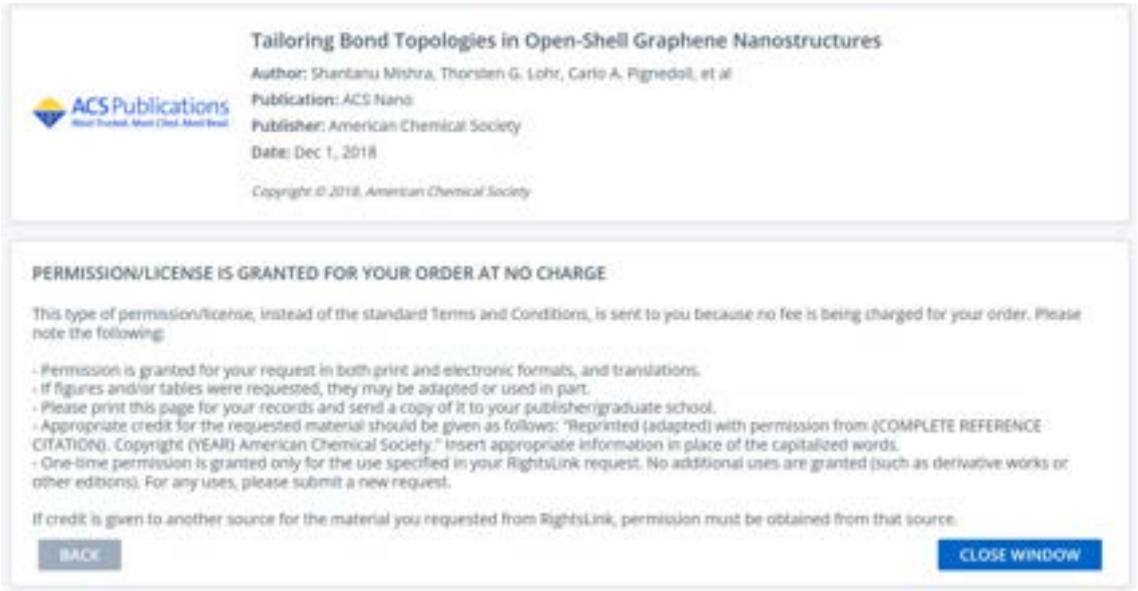
If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

BACK

CLOSE WINDOW

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la figura 16.**



Tailoring Bond Topologies in Open-Shell Graphene Nanostructures

**Author:** Shantanu Mishra, Thorsten G. Lohr, Carlo A. Pignedoli, et al

**Publication:** ACS Nano

**Publisher:** American Chemical Society

**Date:** Dec 1, 2018

*Copyright © 2018, American Chemical Society*

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

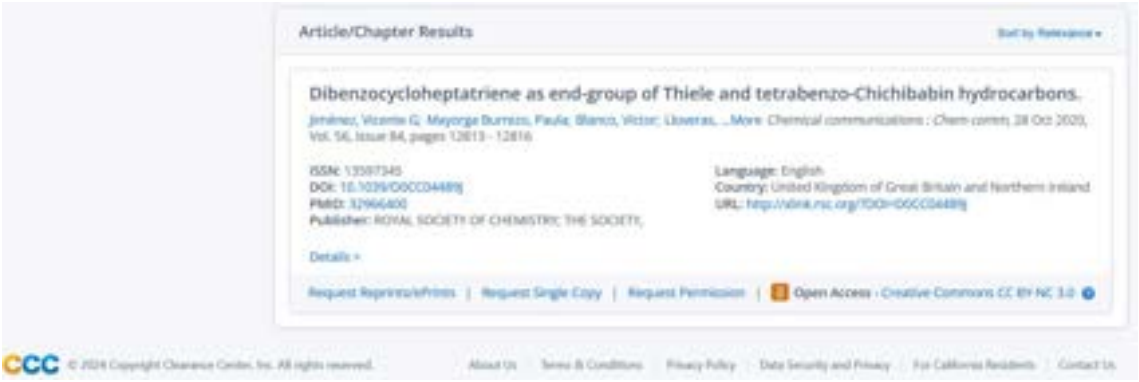
This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- 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

**Permiso de reproducción de la Figura 26.**



Article/Chapter Results

Dibenzocycloheptatriene as end-group of Thiele and tetrabenzo-Chichibabin hydrocarbons.

Jiménez, Vicente G. Mayorga Burrezo, Paula; Blanco, Víctor; Lloveras, ...More Chemical communications : Chem comm, 28 Oct 2020, Vol. 56, Issue 84, pages 12813 - 12816

ISSN: 13597345
DOI: 10.1039/D0CC04489J
PMID: 32966400
Publisher: ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, THE SOCIETY,

Language: English
Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
URL: http://xlink.rsc.org/?DOI=D0CC04489J

Details +

Request Reprints/ePrints | Request Single Copy | Request Permission | Open Access - Creative Commons CC BY NC 3.0

CCC © 2024 Copyright Clearance Center, Inc. All rights reserved. About Us Terms & Conditions Privacy Policy Data Security and Privacy For California Residents Contact Us

**Permiso de reproducción de las Figura 27b-c.**



Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/fb913f94-c1...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454233-1 | | |
| ISSN | 2041-6520 | Publisher | Royal Society of Chemistry |
| | | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Chemical science | Rightsholder | Royal Society of Chemistry |
| Article Title | Aggregation-induced emission and aggregation-promoted photochromism of bis(diphenylmethylene)dihydroacene | Publication Type | Journal |
| | | Start Page | 3538 |
| | | End Page | 3543 |
| Author/Editor | Royal Society of Chemistry (Great Britain) | Issue | 6 |
| | | Volume | 6 |
| Date | 01/01/2010 | | |
| Language | English | | |
| Country | United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic institution | Incidental Promotional Use? | No |
| | | Currency | EUR |
| Duration of Use | Life of current edition | | |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos polienenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidade de Santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Reference Number | N/A | The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s) | Figure 2 | Title of the Article / Chapter the Portion Is From | Aggregation-induced emission and aggregation-promoted photochromism of bis(diphenylmethylene)dihydrou |

1 de 6 26/02/2024, 17:30

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Editor of Portion(s)** | He, Zikai; Shan, Liang; Mei, Ju; Wang, Hong; Lam, Jacky W. Y.; Sung, Herman H. Y.; Williams, Ian D.; Gu, Xiao; Miao, Qian; Tang, Ben Zhong | **Author of Portion(s)** | He, Zikai; Shan, Liang; Mei, Ju; Wang, Hong; Lam, Jacky W. Y.; Sung, Herman H. Y.; Williams, Ian D.; Gu, Xiao; Miao, Qian; Tang, Ben Zhong |
| **Volume / Edition** | 6 | **Issue, if Republishing an Article From a Serial** | 6 |
| **Page or Page Range of Portion** | 3538-3543 | **Publication Date of Portion** | 2015-06-18 |

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works.

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content,** which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or Intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

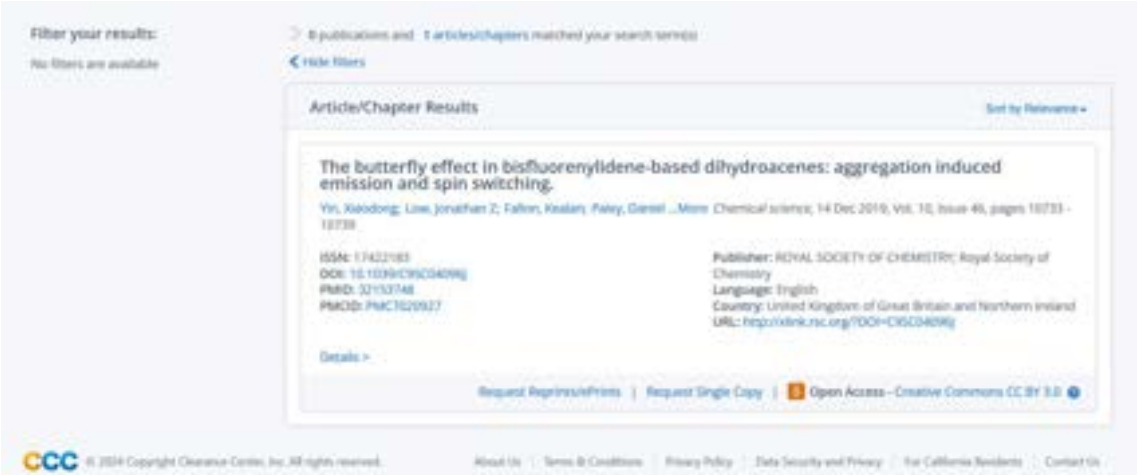
e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la Figura 28b.**



**Permiso de reproducción de la Figura 32.**

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/654bc9a5-30...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454245-1 | | |
| ISSN | 1748-3395 | Publisher | Nature Research |
| | | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Nature nanotechnology | Publication Type | e-Journal |
| Article Title | Synthesis and characterization of triangulene. | Start Page | 308 |
| | | End Page | 311 |
| | | Issue | 4 |
| Date | 01/01/2006 | Volume | 12 |
| Language | English | URL | http://www.nature.com/nnano |
| Country | United States of America | | |
| Rightsholder | Springer Nature BV | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic Institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

1 de 7 26/02/2024, 17:11

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 3a | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | Synthesis and characterization of triangulene. |
| **Editor of Portion(s)** | Pavliček, Niko; Mistry, Anish; Majzik, Zsolt; Moll, Nikolaj; Meyer, Gerhard; Fox, David J.; Gross, Leo | **Author of Portion(s)** | Pavliček, Niko; Mistry, Anish; Majzik, Zsolt; Moll, Nikolaj; Meyer, Gerhard; Fox, David J.; Gross, Leo |
| **Volume / Edition** | 12 | **Publication Date of Portion** | 2017-05-01 |
| **Page or Page Range of Portion** | 308-311 | | |

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works.

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

*a) Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***handouts)***. For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets)***. For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Conformation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an Intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

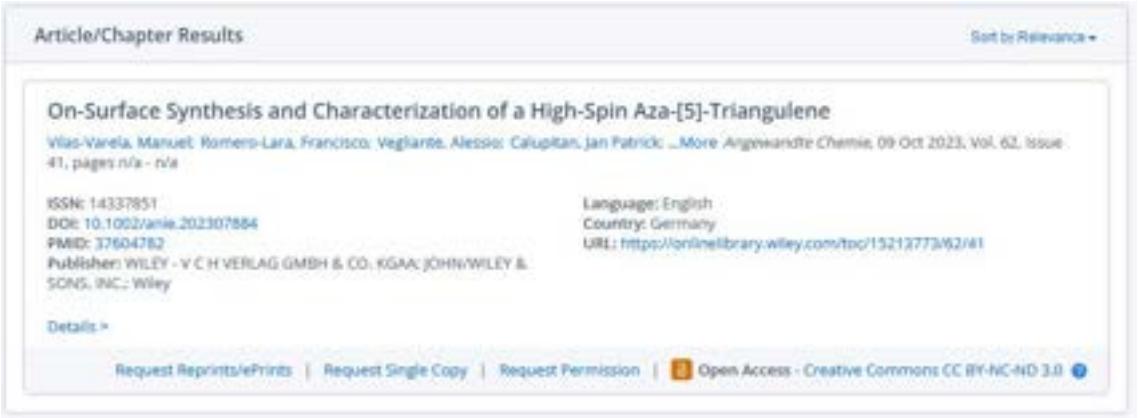
e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la Figura 33.**


Article/Chapter Results

Sort by Relevance

On-Surface Synthesis and Characterization of a High-Spin Aza-[5]-Triangulene

Vilas-Varela, Manuel; Romero-Lara, Francisco; Veglante, Alessio; Calupitan, Jan Patrick; ...More Angewandte Chemie, 09 Oct 2023, Vol. 62, Issue 41, pages n/a - n/a

ISSN: 14337851
DOI: 10.1002/anie.202307884
PMID: 37604782
Publisher: WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA; JOHN WILEY & SONS, INC.; Wiley

Language: English
Country: Germany
URL: https://onlinelibrary.wiley.com/toc/15213773/62/41

Details >

Request Reprints/ePrints | Request Single Copy | Request Permission | Open Access - Creative Commons CC BY-NC-ND 3.0

**Permiso de reproducción de la Figura 34.**


Article/Chapter Results

Sort by Relevance

Bistability between π-diradical open-shell and closed-shell states in indeno[1,2-a]fluorene

Mishra, Shantanu; Vilas-Varela, Manuel; Lieske, Leonard-Alexander; Ortiz, Ricardo; Fatayer, ...More Nature chemistry, 08 Feb 2024, pages 1 - 7

ISSN: 17554330
DOI: 10.1038/s41557-023-01431-7
PMID: 38332330
Publisher: Nature Publishing Group UK; Nature Research; IEC

Language: English
Country: United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland
URL: https://www.nature.com/articles/s41557-023-01431-7

Details >

Request Reprints/ePrints | Request Single Copy | Request Permission | Open Access - Creative Commons CC BY 4.0

USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la Figura 35.**



CC BY-SA 2.0 AT DEED

Atribución-CompartirIgual 2.0 Austria

**Notice**

This is an older version of this license. Compared to previous versions, the 4.0 versions of all CC licenses are more user-friendly and more internationally robust. If you are licensing your own work, we strongly recommend the use of the 4.0 license instead: CC BY-SA 4.0 Deed | Atribución-CompartirIgual 4.0 Internacional

See the legal code

**Usted es libre de:**

**Compartir** — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato para cualquier propósito, incluso comercialmente.

**Adaptar** — remezclar, transformar y construir a partir del material para cualquier propósito, incluso comercialmente.

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

**Bajo los siguientes términos:**

**Atribución** — Usted debe dar crédito de manera adecuada, brindar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.

**CompartirIgual** — Si remezcla, transforma o crea a partir del material, debe distribuir su contribución bajo la la misma licencia del original.

**No hay restricciones adicionales** — No puede aplicar términos legales ni medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

**Avisos:**

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso está permitido por una excepción o limitación aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como publicidad, privacidad, o derechos morales pueden limitar la forma en que utiliza el material.

Creative Commons is the nonprofit behind the open licenses and other legal tools that allow creators to share their work. Our legal tools are free to use.

**Permiso de reproducción de la Figura 36a-b.**

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/e95315be-95...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454307-1 | | |
| ISSN | 0931-5195 | Publisher | Springer |
| | | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Springer series in surface sciences | Country | United States of America |
| | | Rightsholder | Springer Nature BV |
| Date | 01/01/1986 | Publication Type | Monographic Series |
| Language | English | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic Institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de Santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s) | Figure STM | Title of the Article / Chapter the Portion is From | N/A |
| Editor of Portion(s) | N/A | Author of Portion(s) | N/A |
| Volume / Edition | N/A | Publication Date of Portion | 1986-01-01 |

1 de 6 26/02/2024, 17:09

**Page or Page Range of Portion** 3531-3543

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works.

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular archology would be systematically marketed at multiple institutions.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent [3%] or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content,** which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, Intranet, Internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or Intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

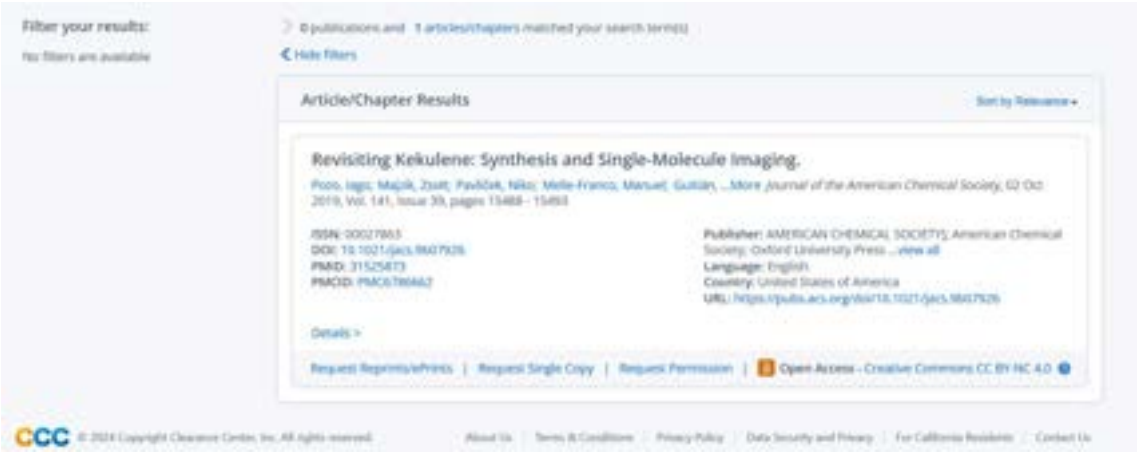
e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de la Figura 38**



**Permiso de reproducción de la Figura 39a-b.**

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/b0396fa7-73...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454312-1 | | |
| ISSN | 1755-4330 | Publisher | Nature Research |
| | | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Nature chemistry | Publication Type | Journal |
| Article Title | On-surface generation and imaging of arynes by atomic force microscopy. | Start Page | 623 |
| | | End Page | 628 |
| | | Issue | 8 |
| Date | 01/01/2009 | Volume | 7 |
| Language | English | | |
| Country | United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland | | |
| Rightsholder | Springer Nature BV | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 2 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

1 de 7 26/02/2024, 17:02

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 3a and Figure 4a | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | On-surface generation and imaging of arynes by atomic force microscopy. |
| **Editor of Portion(s)** | Pavliček, Niko; Schuler, Bruno; Collazos, Sara; Moll, Nikolaj; Pérez, Dolores; Guitián, Enrique; Meyer, Gerhard; Peña, Diego; Gross, Leo | **Author of Portion(s)** | Pavliček, Niko; Schuler, Bruno; Collazos, Sara; Moll, Nikolaj; Pérez, Dolores; Guitián, Enrique; Meyer, Gerhard; Peña, Diego; Gross, Leo |
| **Volume / Edition** | 7 | **Publication Date of Portion** | 2015-08-01 |
| **Page or Page Range of Portion** | 623-628 | | |

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works.

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**7) General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

**8) Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

**9) Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

**10) Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

**11) Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

**12) Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

**13) Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

**14) Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

***a) Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) in the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.

***b) Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay-per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content,** which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content**, which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Conformation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and
- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service,



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, intranet, internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permisos de reproducción de las Figuras 41,42, 43a-b, 44 correspondientes a las secciones 6.1.4 y 6.1.5**



## Permisos de reproducción de la Figura 43c.

Firefox https://marketplace.copyright.com/rs-ui-web/mp/license/e2e15229-98...

CCC Marketplace

This is a License Agreement between Saleta Fernández Castro ("User") and Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the Rightsholder identified in the order details below. The license consists of the order details, the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below, and any Rightsholder Terms and Conditions which are included below.

All payments must be made in full to CCC in accordance with the Marketplace Permissions General Terms and Conditions below.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Order Date | 26-Feb-2024 | Type of Use | Republish in a thesis/ dissertation |
| Order License ID | 1454414-1 | Publisher | WILEY - V C H VERLAG GMBH & CO. KGAA |
| ISSN | 1433-7851 | Portion | Image/photo/illustration |

LICENSED CONTENT

| | | | |
|---|---|---|---|
| Publication Title | Angewandte Chemie | Rightsholder | John Wiley & Sons - Books |
| Article Title | Decacene: On-Surface Generation. | Publication Type | Journal |
| | | Start Page | 11945 |
| Author/Editor | Gesellschaft Deutscher Chemiker. | End Page | 11948 |
| | | Issue | 39 |
| Date | 01/01/1962 | Volume | 56 |
| Language | English | | |
| Country | Germany | | |

REQUEST DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Portion Type | Image/photo/illustration | Distribution | Worldwide |
| Number of Images / Photos / Illustrations | 1 | Translation | Original language of publication |
| Format (select all that apply) | Print, Electronic | Copies for the Disabled? | No |
| | | Minor Editing Privileges? | No |
| Who Will Republish the Content? | Academic institution | Incidental Promotional Use? | No |
| Duration of Use | Life of current edition | Currency | EUR |
| Lifetime Unit Quantity | Up to 499 | | |
| Rights Requested | Main product | | |

NEW WORK DETAILS

| | | | |
|---|---|---|---|
| Title | Diseño y síntesis de nuevos poliarenos: acenos, azulenos y derivados de capa abierta | Institution Name | Universidad de santiago de Compostela |
| | | Expected Presentation Date | 2024-04-30 |
| Instructor Name | Saleta Fernández Castro | | |

ADDITIONAL DETAILS

| | |
|---|---|
| The Requesting Person / Organization to Appear on the License | Saleta Fernández Castro |

REQUESTED CONTENT DETAILS

1 de 7 26/02/2024, 18:27

| | | | |
|---|---|---|---|
| **Title, Description or Numeric Reference of the Portion(s)** | Figure 2 | **Title of the Article / Chapter the Portion Is From** | Decacene: On-Surface Generation. |
| **Editor of Portion(s)** | Krüger, Justus; Dr., García, Fátima; Eisenhut, Frank; Skidin, Dmitry; Dr., Alonso, José M.; Prof. Dr., Guitián, Enrique; Prof. Dr., Pérez, Dolores; Prof. Dr., Cuniberti, Gianaurelio; Dr., Moresco, Francesca; Prof. Dr., Peña, Diego | **Author of Portion(s)** | Krüger, Justus; Dr., García, Fátima; Eisenhut, Frank; Skidin, Dmitry; Dr., Alonso, José M.; Prof. Dr., Guitián, Enrique; Prof. Dr., Pérez, Dolores; Prof. Dr., Cuniberti, Gianaurelio; Dr., Moresco, Francesca; Prof. Dr., Peña, Diego |
| **Volume / Edition** | 56 / International ed. in English. | **Publication Date of Portion** | 2017-09-18 |
| **Page or Page Range of Portion** | 11945-11948 | | |

## RIGHTSHOLDER TERMS AND CONDITIONS

No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto. You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley material. This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process. In no instance may the total amount of Wiley Materials used in any Main Product, Compilation or Collective work comprise more than 5% (if figures/tables) or 15% (if full articles/chapters) of the (entirety of the) Main Product, Compilation or Collective Work. Some titles may be available under an Open Access license. It is the Licensors' responsibility to identify the type of Open Access license on which the requested material was published, and comply fully with the terms of that license for the type of use specified Further details can be found on Wiley Online Library http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html.

## Marketplace Permissions General Terms and Conditions

The following terms and conditions ("General Terms"), together with any applicable Publisher Terms and Conditions, govern User's use of Works pursuant to the Licenses granted by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC") on behalf of the applicable Rightsholders of such Works through CCC's applicable Marketplace transactional licensing services (each, a "Service").

1) **Definitions.** For purposes of these General Terms, the following definitions apply:

"License" is the licensed use the User obtains via the Marketplace platform in a particular licensing transaction, as set forth in the Order Confirmation.

"Order Confirmation" is the confirmation CCC provides to the User at the conclusion of each Marketplace transaction. "Order Confirmation Terms" are additional terms set forth on specific Order Confirmations not set forth in the General Terms that can include terms applicable to a particular CCC transactional licensing service and/or any Rightsholder-specific terms.

"Rightsholder(s)" are the holders of copyright rights in the Works for which a User obtains licenses via the Marketplace platform, which are displayed on specific Order Confirmations.

"Terms" means the terms and conditions set forth in these General Terms and any additional Order Confirmation Terms collectively.

"User" or "you" is the person or entity making the use granted under the relevant License. Where the person accepting the Terms on behalf of a User is a freelancer or other third party who the User authorized to accept the General Terms on the User's behalf, such person shall be deemed jointly a User for purposes of such Terms.

"Work(s)" are the copyright protected works described in relevant Order Confirmations.

2) **Description of Service.** CCC's Marketplace enables Users to obtain Licenses to use one or more Works in accordance with all relevant Terms. CCC grants Licenses as an agent on behalf of the copyright rightsholder identified in the relevant Order Confirmation.

3) **Applicability of Terms.** The Terms govern User's use of Works in connection with the relevant License. In the event of any conflict between General Terms and Order Confirmation Terms, the latter shall govern. User acknowledges that Rightsholders have complete discretion whether to grant any permission, and whether to place any limitations on any



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

grant, and that CCC has no right to supersede or to modify any such discretionary act by a Rightsholder.

4) **Representations; Acceptance.** By using the Service, User represents and warrants that User has been duly authorized by the User to accept, and hereby does accept, all Terms.

5) **Scope of License; Limitations and Obligations.** All Works and all rights therein, including copyright rights, remain the sole and exclusive property of the Rightsholder. The License provides only those rights expressly set forth in the terms and conveys no other rights in any Works

6) **General Payment Terms.** User may pay at time of checkout by credit card or choose to be invoiced. If the User chooses to be invoiced, the User shall: (i) remit payments in the manner identified on specific invoices, (ii) unless otherwise specifically stated in an Order Confirmation or separate written agreement, Users shall remit payments upon receipt of the relevant invoice from CCC, either by delivery or notification of availability of the invoice via the Marketplace platform, and (iii) if the User does not pay the invoice within 30 days of receipt, the User may incur a service charge of 1.5% per month or the maximum rate allowed by applicable law, whichever is less. While User may exercise the rights in the License immediately upon receiving the Order Confirmation, the License is automatically revoked and is null and void, as if it had never been issued, if CCC does not receive complete payment on a timely basis.

7) **General Limits on Use.** Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User (i) involves only the rights set forth in the Terms and does not include subsequent or additional uses, (ii) is non-exclusive and non-transferable, and (iii) is subject to any and all limitations and restrictions (such as, but not limited to, limitations on duration of use or circulation) included in the Terms. Upon completion of the licensed use as set forth in the Order Confirmation, User shall either secure a new permission for further use of the Work(s) or immediately cease any new use of the Work(s) and shall render inaccessible (such as by deleting or by removing or severing links or other locators) any further copies of the Work. User may only make alterations to the Work if and as expressly set forth in the Order Confirmation. No Work may be used in any way that is unlawful, including without limitation if such use would violate applicable sanctions laws or regulations, would be defamatory, violate the rights of third parties (including such third parties' rights of copyright, privacy, publicity, or other tangible or intangible property), or is otherwise illegal, sexually explicit, or obscene. In addition, User may not conjoin a Work with any other material that may result in damage to the reputation of the Rightsholder. Any unlawful use will render any licenses hereunder null and void. User agrees to inform CCC if it becomes aware of any infringement of any rights in a Work and to cooperate with any reasonable request of CCC or the Rightsholder in connection therewith.

8) **Third Party Materials.** In the event that the material for which a License is sought includes third party materials (such as photographs, illustrations, graphs, inserts and similar materials) that are identified in such material as having been used by permission (or a similar indicator), User is responsible for identifying, and seeking separate licenses (under this Service, if available, or otherwise) for any of such third party materials; without a separate license, User may not use such third party materials via the License.

9) **Copyright Notice.** Use of proper copyright notice for a Work is required as a condition of any License granted under the Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, a proper copyright notice will read substantially as follows: "Used with permission of [Rightsholder's name], from [Work's title, author, volume, edition number and year of copyright]; permission conveyed through Copyright Clearance Center, Inc." Such notice must be provided in a reasonably legible font size and must be placed either on a cover page or in another location that any person, upon gaining access to the material which is the subject of a permission, shall see, or in the case of republication Licenses, immediately adjacent to the Work as used (for example, as part of a by-line or footnote) or in the place where substantially all other credits or notices for the new work containing the republished Work are located. Failure to include the required notice results in loss to the Rightsholder and CCC, and the User shall be liable to pay liquidated damages for each such failure equal to twice the use fee specified in the Order Confirmation, in addition to the use fee itself and any other fees and charges specified.

10) **Indemnity.** User hereby indemnifies and agrees to defend the Rightsholder and CCC, and their respective employees and directors, against all claims, liability, damages, costs, and expenses, including legal fees and expenses, arising out of any use of a Work beyond the scope of the rights granted herein and in the Order Confirmation, or any use of a Work which has been altered in any unauthorized way by User, including claims of defamation or infringement of rights of copyright, publicity, privacy, or other tangible or intangible property.

11) **Limitation of Liability.** UNDER NO CIRCUMSTANCES WILL CCC OR THE RIGHTSHOLDER BE LIABLE FOR ANY DIRECT, INDIRECT, CONSEQUENTIAL, OR INCIDENTAL DAMAGES (INCLUDING WITHOUT LIMITATION DAMAGES FOR LOSS OF BUSINESS PROFITS OR INFORMATION, OR FOR BUSINESS INTERRUPTION) ARISING OUT OF THE USE OR INABILITY TO USE A WORK, EVEN IF ONE OR BOTH OF THEM HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. In any event, the total liability of the Rightsholder and CCC (including their respective employees and directors) shall not exceed the total amount actually paid by User for the relevant License. User assumes full liability for the actions and omissions of its principals, employees, agents, affiliates, successors, and assigns.

12) **Limited Warranties.** THE WORK(S) AND RIGHT(S) ARE PROVIDED "AS IS." CCC HAS THE RIGHT TO GRANT TO USER THE RIGHTS GRANTED IN THE ORDER CONFIRMATION DOCUMENT. CCC AND THE RIGHTSHOLDER DISCLAIM ALL OTHER WARRANTIES RELATING TO THE WORK(S) AND RIGHT(S), EITHER EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING WITHOUT LIMITATION



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

IMPLIED WARRANTIES OF MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE. ADDITIONAL RIGHTS MAY BE REQUIRED TO USE ILLUSTRATIONS, GRAPHS, PHOTOGRAPHS, ABSTRACTS, INSERTS, OR OTHER PORTIONS OF THE WORK (AS OPPOSED TO THE ENTIRE WORK) IN A MANNER CONTEMPLATED BY USER; USER UNDERSTANDS AND AGREES THAT NEITHER CCC NOR THE RIGHTSHOLDER MAY HAVE SUCH ADDITIONAL RIGHTS TO GRANT.

13) **Effect of Breach.** Any failure by User to pay any amount when due, or any use by User of a Work beyond the scope of the License set forth in the Order Confirmation and/or the Terms, shall be a material breach of such License. Any breach not cured within 10 days of written notice thereof shall result in immediate termination of such License without further notice. Any unauthorized (but licensable) use of a Work that is terminated immediately upon notice thereof may be liquidated by payment of the Rightsholder's ordinary license price therefor; any unauthorized (and unlicensable) use that is not terminated immediately for any reason (including, for example, because materials containing the Work cannot reasonably be recalled) will be subject to all remedies available at law or in equity, but in no event to a payment of less than three times the Rightsholder's ordinary license price for the most closely analogous licensable use plus Rightsholder's and/or CCC's costs and expenses incurred in collecting such payment.

14) **Additional Terms for Specific Products and Services.** If a User is making one of the uses described in this Section 14, the additional terms and conditions apply:

a) ***Print Uses of Academic Course Content and Materials (photocopies for academic coursepacks or classroom handouts).*** For photocopies for academic coursepacks or classroom handouts the following additional terms apply:

i) The copies and anthologies created under this License may be made and assembled by faculty members individually or at their request by on-campus bookstores or copy centers, or by off-campus copy shops and other similar entities.

ii) No License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied) (ii) permit "publishing ventures" where any particular anthology would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any Publisher Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the academic pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to no more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular anthology, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) In the case of a photocopy permission, no materials may be entered into electronic memory by User except in order to produce an identical copy of a Work before or during the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted. In the event that User shall choose to retain materials that are the subject of a photocopy permission in electronic memory for purposes of producing identical copies more than one day after such retention (but still within the scope of any permission granted), User must notify CCC of such fact in the applicable permission request and such retention shall constitute one copy actually sold for purposes of calculating permission fees due; and

F) any permission granted shall expire at the end of the class. No permission granted shall in any way include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied).

iv) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the academic pay-per-use Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any photocopies sold or by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this License for any reason.



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

b) ***Digital Pay-Per-Uses of Academic Course Content and Materials (e-coursepacks, electronic reserves, learning management systems, academic institution intranets).*** For uses in e-coursepacks, posts in electronic reserves, posts in learning management systems, or posts on academic institution intranets, the following additional terms apply:

i) The pay per-uses subject to this Section 14(b) include:

A) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for text-based content**, which grants authorizations to import requested material in electronic format, and allows electronic access to this material to members of a designated college or university class, under the direction of an instructor designated by the college or university, accessible only under appropriate electronic controls (e.g., password);

B) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks for material consisting of photographs or other still images not embedded in text,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorization: to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above, including any necessary resizing, reformatting or modification of the resolution of such requested material (provided that such modification does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material, and provided that the resulting modified content is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms), but not including any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material;

C) **Posting e-reserves, course management systems, e-coursepacks or other academic distribution for audiovisual content,** which grants not only the authorizations described in Section 14(b)(i)(A) above, but also the following authorizations: (i) to include the requested material in course materials for use consistent with Section 14(b)(i)(A) above; (ii) to display and perform the requested material to such members of such class in the physical classroom or remotely by means of streaming media or other video formats; and (iii) to "clip" or reformat the requested material for purposes of time or content management or ease of delivery, provided that such "clipping" or reformatting does not alter the underlying editorial content or meaning of the requested material and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular authorization described in the Order Confirmation and the Terms. Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, the License does not authorize any other form of manipulation, alteration or editing of the requested material.

ii) Unless expressly set forth in the relevant Order Confirmation, no License granted shall in any way: (i) include any right by User to create a substantively non-identical copy of the Work or to edit or in any other way modify the Work (except by means of deleting material immediately preceding or following the entire portion of the Work copied or, in the case of Works subject to Sections 14(b)(1)(B) or (C) above, as described in such Sections) (ii) permit "publishing ventures" where any particular course materials would be systematically marketed at multiple institutions.

iii) Subject to any further limitations determined in the Rightsholder Terms (and notwithstanding any apparent contradiction in the Order Confirmation arising from data provided by User), any use authorized under the electronic course content pay-per-use service is limited as follows:

A) any License granted shall apply to only one class (bearing a unique identifier as assigned by the institution, and thereby including all sections or other subparts of the class) at one institution;

B) use is limited to not more than 25% of the text of a book or of the items in a published collection of essays, poems or articles;

C) use is limited to not more than the greater of (a) 25% of the text of an issue of a journal or other periodical or (b) two articles from such an issue;

D) no User may sell or distribute any particular materials, whether photocopied or electronic, at more than one institution of learning;

E) electronic access to material which is the subject of an electronic-use permission must be limited by means of electronic password, student identification or other control permitting access solely to students and instructors in the class;

F) User must ensure (through use of an electronic cover page or other appropriate means) that any person, upon gaining electronic access to the material, which is the subject of a permission, shall see:

- a proper copyright notice, identifying the Rightsholder in whose name CCC has granted permission,
- a statement to the effect that such copy was made pursuant to permission,
- a statement identifying the class to which the material applies and notifying the reader that the material has been made available electronically solely for use in the class, and



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

- a statement to the effect that the material may not be further distributed to any person outside the class, whether by copying or by transmission and whether electronically or in paper form, and User must also ensure that such cover page or other means will print out in the event that the person accessing the material chooses to print out the material or any part thereof.

G) any permission granted shall expire at the end of the class and, absent some other form of authorization, User is thereupon required to delete the applicable material from any electronic storage or to block electronic access to the applicable material.

iv) Uses of separate portions of a Work, even if they are to be included in the same course material or the same university or college class, require separate permissions under the electronic course content pay-per-use Service. Unless otherwise provided in the Order Confirmation, any grant of rights to User is limited to use completed no later than the end of the academic term (or analogous period) as to which any particular permission is granted.

v) Books and Records; Right to Audit. As to each permission granted under the electronic course content Service, User shall maintain for at least four full calendar years books and records sufficient for CCC to determine the numbers of copies made by User under such permission. CCC and any representatives it may designate shall have the right to audit such books and records at any time during User's ordinary business hours, upon two days' prior notice. If any such audit shall determine that User shall have underpaid for, or underreported, any electronic copies used by three percent (3%) or more, then User shall bear all the costs of any such audit; otherwise, CCC shall bear the costs of any such audit. Any amount determined by such audit to have been underpaid by User shall immediately be paid to CCC by User, together with interest thereon at the rate of 10% per annum from the date such amount was originally due. The provisions of this paragraph shall survive the termination of this license for any reason.

c) ***Pay-Per-Use Permissions for Certain Reproductions (Academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting) (Non-academic internal/external business uses and commercial document delivery).*** The License expressly excludes the uses listed in Section (c)(i)-(v) below (which must be subject to separate license from the applicable Rightsholder) for: academic photocopies for library reserves and interlibrary loan reporting; and non-academic internal/external business uses and commercial document delivery.

i) electronic storage of any reproduction (whether in plain-text, PDF, or any other format) other than on a transitory basis;

ii) the input of Works or reproductions thereof into any computerized database;

iii) reproduction of an entire Work (cover-to-cover copying) except where the Work is a single article;

iv) reproduction for resale to anyone other than a specific customer of User;

v) republication in any different form. Please obtain authorizations for these uses through other CCC services or directly from the rightsholder.

Any license granted is further limited as set forth in any restrictions included in the Order Confirmation and/or in these Terms.

d) ***Electronic Reproductions in Online Environments (Non-Academic-email, Intranet, Internet and extranet).*** For "electronic reproductions", which generally includes e-mail use (including instant messaging or other electronic transmission to a defined group of recipients) or posting on an intranet, extranet or intranet site (including any display or performance incidental thereto), the following additional terms apply:

i) Unless otherwise set forth in the Order Confirmation, the License is limited to use completed within 30 days for any use on the Internet, 60 days for any use on an intranet or extranet and one year for any other use, all as measured from the "republication date" as identified in the Order Confirmation, if any, and otherwise from the date of the Order Confirmation.

ii) User may not make or permit any alterations to the Work, unless expressly set forth in the Order Confirmation (after request by User and approval by Rightsholder); provided, however, that a Work consisting of photographs or other still images not embedded in text may, if necessary, be resized, reformatted or have its resolution modified without additional express permission, and a Work consisting of audiovisual content may, if necessary, be "clipped" or reformatted for purposes of time or content management or ease of delivery (provided that any such resizing, reformatting, resolution modification or "clipping" does not alter the underlying editorial content or meaning of the Work used, and that the resulting material is used solely within the scope of, and in a manner consistent with, the particular License described in the Order Confirmation and the Terms.

15) **Miscellaneous.**

a) User acknowledges that CCC may, from time to time, make changes or additions to the Service or to the Terms, and that Rightsholder may make changes or additions to the Rightsholder Terms. Such updated Terms will replace the



USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

prior terms and conditions in the order workflow and shall be effective as to any subsequent Licenses but shall not apply to Licenses already granted and paid for under a prior set of terms.

b) Use of User-related information collected through the Service is governed by CCC's privacy policy, available online at www.copyright.com/about/privacy-policy/.

c) The License is personal to User. Therefore, User may not assign or transfer to any other person (whether a natural person or an organization of any kind) the License or any rights granted thereunder; provided, however, that, where applicable, User may assign such License in its entirety on written notice to CCC in the event of a transfer of all or substantially all of User's rights in any new material which includes the Work(s) licensed under this Service.

d) No amendment or waiver of any Terms is binding unless set forth in writing and signed by the appropriate parties, including, where applicable, the Rightsholder. The Rightsholder and CCC hereby object to any terms contained in any writing prepared by or on behalf of the User or its principals, employees, agents or affiliates and purporting to govern or otherwise relate to the License described in the Order Confirmation, which terms are in any way inconsistent with any Terms set forth in the Order Confirmation, and/or in CCC's standard operating procedures, whether such writing is prepared prior to, simultaneously with or subsequent to the Order Confirmation, and whether such writing appears on a copy of the Order Confirmation or in a separate instrument.

e) The License described in the Order Confirmation shall be governed by and construed under the law of the State of New York, USA, without regard to the principles thereof of conflicts of law. Any case, controversy, suit, action, or proceeding arising out of, in connection with, or related to such License shall be brought, at CCC's sole discretion, in any federal or state court located in the County of New York, State of New York, USA, or in any federal or state court whose geographical jurisdiction covers the location of the Rightsholder set forth in the Order Confirmation. The parties expressly submit to the personal jurisdiction and venue of each such federal or state court.

*Last updated October 2022*

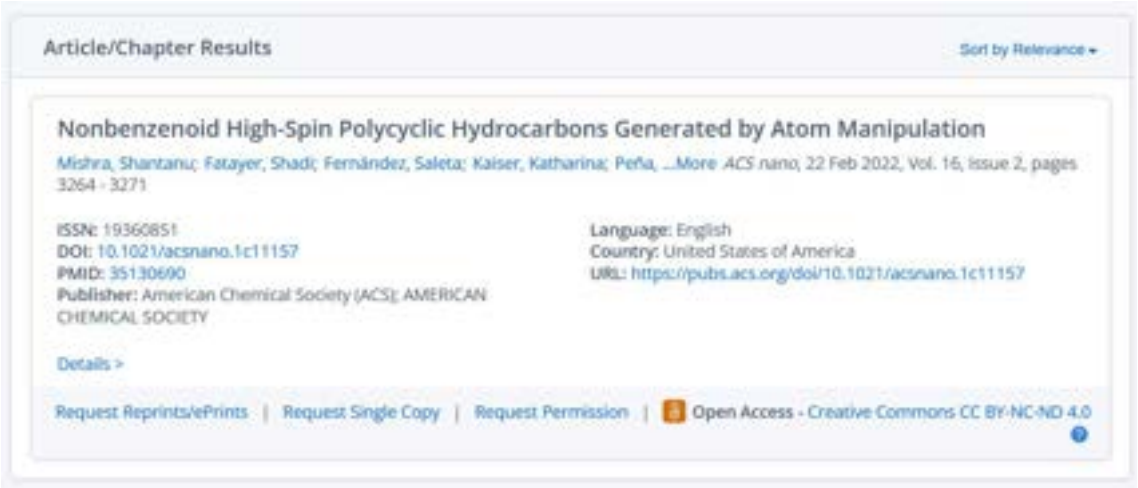


USC UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**Permiso de reproducción de las figuras 77 a 80 correspondientes a la sección 6.3.5**




**Permiso de reproducción de las Figuras 84 a 88 correspondientes a las secciones 6.4.3 y 6.4.4**









Esta tesis doctoral, titulada "Diseño y Síntesis de Nuevos Poliarenos: Acenos, Azulenos y Derivados de Chichibabin", se centra en la preparación de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) mediante síntesis química. En cuatro capítulos, se describen el diseño, la preparación y el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de diversas familias de HPAs. El primer capítulo detalla la síntesis del pentaepoxidodecaceno y su conversión en dodecaceno. El segundo capítulo investiga HPAs con unidades de azuleno y sus propiedades optoelectrónicas. El tercer capítulo aborda HPAs derivados del hidrocarburo de Chichibabin, analizados mediante ESR. El cuarto capítulo presenta la síntesis y deshidrogenación de un HPA derivado del truxeno usando STM, en colaboración con expertos en STM, AFM y ESR.