



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTADE DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgánica

y

Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares

(CIQUS)

**SÍNTESIS DE NUEVOS DERIVADOS DEL
PERILENO Y DEL TRIPTICENO MEDIANTE
REACCIONES DE CICLOADICIÓN DE ARINOS**

Sara Collazos Suárez

Santiago de Compostela

Septiembre 2015



UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTADE DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgánica

y

Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares

(CIQUS)

**SÍNTESIS DE NUEVOS DERIVADOS DEL
PERILENO Y DEL TRIPTICENO MEDIANTE
REACCIONES DE CICLOADICIÓN DE ARINOS**

Memoria que, para optar al grado de Doctor en Química por la Universidade de Santiago de Compostela, presenta

Sara Collazos Suárez



D. DIEGO PEÑA GIL, PROFESOR TITULAR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA, Y D. ENRIQUE GUITIÁN RIVERA, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA ORGÁNICA, DE LA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

CERTIFICAN: Que la memoria adjunta titulada “**Síntesis de nuevos derivados del perileno y del tripticeno mediante reacciones de cicloadición de arinos**” que, para optar al título de Doctor en Química, presenta Sara Collazos Suárez, ha sido realizada bajo su dirección en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica y del Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares (CIQUS). Considerando que constituye trabajo de Tesis Doctoral, autorizan su presentación en la Universidade de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expiden el presente certificado en Santiago de Compostela, a 28 de Septiembre de 2015.

Fdo.: Diego Peña Gil

Fdo.: Enrique Guitián Rivera



AGRADECIMIENTOS

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

A mis directores de Tesis, el Prof. Enrique Guitián y el Prof. Diego Peña, por darme la oportunidad de realizar este trabajo con vosotros, por todo el apoyo y dedicación mostrados a lo largo de estos años y por la confianza depositada en mí.

A la Profa. Dolores Pérez, por la ayuda recibida durante este tiempo.

A Leo Gross, Gerhard Meyer, Bruno Schuler y Niko Pavlicek, por hacer posible que de esta colaboración haya salido un trabajo que parece ciencia ficción.

A Ramón y Mencha, por la ayuda recibida en todo lo relacionado con el RMN.

A todo el personal del CIQUS que hace posible el correcto funcionamiento del centro.

A los técnicos de los diferentes servicios del CACTUS.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, Alex, Diego, Lojo, Manu Vilas, Sabela, Manu Sulleiro, Andrea, Jenni, Cris, Iago, Juampe, Berta y Jose, por crear un buen ambiente de trabajo y por compartir desayunos, tardes de cañas y cenas. Gracias por la ayuda recibida. No cambiéis nunca.

A todos los compañeros del CIQUS, por estar siempre dispuestos a ayudar y a compartir equipos y reactivos.

A Susana y a Jessi, por estar ahí cuando os necesitaba, por vuestra paciencia y apoyo estos meses y por esas tardes y noches que tanto ayudaron a que esto fuera un poco más fácil.

A mis amigas, por estar siempre disponibles.

A mis padres y a mi hermano, por confiar en mí y por su esfuerzo y dedicación durante estos años aunque no haya sido fácil.

A mi abuelo, porque sé que le hubiera gustado ver esto terminado y se hubiera sentido orgulloso.





A mis padres

A mi hermano

A mi abuelo



ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

Å	Ångström
abs	Absorción
AFM	Microscopio de fuerza atómica (<i>Atomic Force Microscope</i>)
AR	Alta resolución
Atm	Atmósfera
Bu	Butilo
biphe	bifenilo
°C	Grados centígrados
δ	Desplazamiento químico expresado en ppm
d	Doblete
dba	<i>trans,trans</i> -Dibencilidenacetona
dd	Doble doblete
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DSC	Calorimetría diferencial de barrido (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EM	Espectro de masas
em	Emisión
equiv	Equivalente
Et	Etilo
eV	Electronvoltio
FVP	Pirólisis flash a vacío (<i>Flash Vacuum Pyrolysis</i>)
GNR	Nanocintas de grafeno (<i>Graphene Nanoribbons</i>)
GC/MS	Cromatografía de gases/espectrometría de masas
h	Hora
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisililazano
HPA	Hidrocarburo policíclico aromático
HR-TEM	Microscopio de transmisión electrónica de alta resolución (<i>High-</i>

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

	<i>Resolution Transmission Electron Microscope)</i>
Hz	Hercio
<i>I</i>	Intensidad
<i>i</i>	<i>Iso</i>
IE	Impacto electrónico
IFV	Volumen interno libre (<i>Internal Free Volume</i>)
<i>J</i>	Constante de acoplamiento expresada en Hz
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
λ	Longitud de onda expresada en nanómetros
M	Molar
m	Multiplete, <i>meta (m)</i>
MALDI	Ionización por desorción láser asistida por matriz (<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>)
max	Máximo
Me	Metilo
MHz	Megahercio
min	Minuto
ML	Monocapa (<i>Monolayer</i>)
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
NBS	N-Bromosuccinimida
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil Litio
NC-AFM	Microscopio de fuerza atómica sin contacto (<i>Non-Contact Atomic Force Microscope</i>)
nm	Nanómetro
Nu	Nucleófilo
<i>o</i>	<i>orto</i>
<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -Diclorobenceno
OFET	Transistor de efecto campo orgánico (<i>Organic Field-Effect Transistor</i>)

ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

OLED	Diodo emisor de luz orgánico (<i>Organic Light-Emitting Diode</i>)
OPVs	Células solares orgánicas (<i>Organic Plastic Solar Cell</i>)
opt	Óptico
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
<i>p</i>	<i>para</i>
pag	Página
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
pm	Picómetro
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete, segundo
STM	Microscopio de efecto túnel (<i>Scanning Tunneling Microscope</i>)
t	Triplete, tiempo o <i>tert</i> (<i>t</i>)
ta	Temperatura ambiente
Tf ₂ O	Anhídrido trifluorometanosulfónico (anhídrido tríflico)
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametilendiamina
TMS	Trimetilsililo
TOF	Tiempo de vuelo (<i>Time of Flight</i>)
UHV	Ultra alto vacío (<i>Ultra-High Vacuum</i>)
UV	Ultravioleta
V	Voltaje, voltio
Vis	Visible



ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Arinos	3
1.1.1	Métodos de generación de arinos.....	4
1.1.1.1	Métodos clásicos de generación de arinos.....	4
1.1.1.2	Métodos de generación de arinos mediante descomposición inducida por fluoruro	6
1.1.2	Reactividad de arinos	7
1.1.2.1	Reacciones de adición nucleófila e inserciones en enlaces sigma..	8
1.1.2.2	Reacciones de cicloadición (4+2).....	10
1.1.2.3	Reacciones catalizadas por metales de transición	12
1.2	Hydrocarburos Policíclicos Aromáticos	16
1.2.1	Rileno.....	20
1.2.2	Ipticeno	30
1.2.3	Otros HPAs preparados mediante química de arinos	36
1.2.3.1	Cicloadiciones (4+2).....	36
1.2.3.2	Cicloadiciones tándem.....	41
1.2.3.3	Cicloadiciones (2+2+2).....	43
1.3	Grafeno	48
2	OBJETIVOS.....	55
3	TRABAJO REALIZADO	59
3.1	Preparación de precursores de arino	61
3.1.1	Preparación de precursores de arino monocíclicos.	61
3.1.2	Preparación de precursores de arino policíclicos.....	65
3.2	Síntesis de derivados de perileno mediante reacciones de cicloadición	68
3.2.1	Reacciones de cicloadición (4+2) de perileno con alquinos.....	68

3.2.2 Reacciones de cicloadición (4+2) de perileno con arinos.....	72
3.2.2.1 Reacciones de cicloadición (4+2) con arinos monocíclicos	72
3.2.2.1.1 Síntesis del triflato 227 , precursor de naftoperilino 228	78
3.2.2.2 Reacciones de cicloadición (4+2) con arinos policíclicos.....	85
3.2.2.2.1 Síntesis del triflato 245 , precursor de antraperilino 246	90
3.2.3 Reacciones de los triflatos 227 y 245 , precursores de arino derivados del perileno.....	90
3.2.3.1 Reacciones de cicloadición (4+2)	91
3.2.3.2 Reacciones de cicloadición (2+2+2)	93
3.2.4 Caracterización de un arino policíclico en superficie.....	104
3.2.5 Estudio de las propiedades optoelectrónicas	114
3.3 Síntesis de nuevos derivados de triptíceno.....	124
3.3.1 Reacciones de cicloadición (4+2) de antraceno con arinos	124
3.3.2 Reacciones de los arinos derivados del triptíceno.....	131
3.3.2.1 Reacciones de cicloadición (4+2)	131
3.3.2.2 Reacciones de cicloadición (2+2+2)	133
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	139
4.1 Procedimientos generales.....	141
4.2 Procedimiento general para la preparación de precursores de arino	143
4.3 Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (131).....	144
4.4 Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,6-bis(trimetilsilil)naftalen-1,5-diilo (138)	145
4.5 Preparación del trifluorometanosulfonato de 4-yodo-2-(trimetilsilil)fenilenilo (266) y del trifluorometanosulfonato de 5-yodo-2-(trimetilsilil)fenilenilo (267).....	146
4.6 Preparación del trifluorometanosulfonato de 4,5-diyodo-2-(trimetilsilil)fenilenilo (262).....	147
4.7 Preparación del 1,2-dicarboxilato de dimetilo nafto[<i>ghi</i>]perileno (217) ..	147
4.8 Preparación del 1,2-dicarboxilato de didodecilo nafto[<i>ghi</i>]perileno (221)	148

4.9 Procedimiento general para la obtención de derivados de perileno mediante cicloadiciones (4+2) con arinos	149
4.10 Preparación del nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (97)	149
4.11 Preparación del 10-metil-nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (223)	150
4.12 Preparación del 10,11-dimetoxi-nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (224)	151
4.13 Preparación del 10,11-bis(hexiloxi)nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (225)	151
4.14 Preparación del 4,5,12,13-tetraquis(hexiloxi)dibenzo[<i>a,j</i>]coroneno (226)	152
4.15 Preparación del 10-acetato de 11-bromo-nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perilenilo (234)	153
4.16 Preparación del 10-trifluorometanosulfonato de 11-(trimetilsilil)nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perilenilo (227)	153
4.17 Preparación del antra[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (237)	154
4.18 Preparación del fenantro[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (238)	155
4.19 Preparación del trifenileno[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (239)	155
4.20 Preparación del benzo[5,6]fenantro[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (240)	156
4.21 Preparación del 11,12-dihidro-10 <i>H</i> -ciclopenta[6,7]nafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (242)	157
4.22 Preparación del 10,11-bis(hexiloxi)antra[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (243)	158
4.23 Preparación del 11-trifluorometanosulfonato de 12-(trimetilsilil)antra[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perilenilo (245)	158
4.24 Preparación del 10,11-diiodonafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (263)	159
4.25 Preparación del 10-yodonafto[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (264)	160
4.26 Procedimiento general para la obtención de derivados de perileno mediante cicloadiciones (4+2) entre los triflatos 227 y 245 y dienonas	160
4.27 Preparación del 10,11,12,13-tetrafenilana[1,2,3,4- <i>ghi</i>]perileno (248)	161
4.28 Preparación del 10,19-difenildibenzo[<i>l,n</i>]dinafto[8,1,2- <i>cde</i> :2',1',8',- <i>uva</i>]pentaceno (249)	162
4.29 Preparación del 10,19-difenildibenzo[<i>lm,qr</i>]dinafto[8,1,2- <i>cde</i> :2',1',8'- <i>yz</i>]hexaceno (250)	163
4.30 Preparación del 11,12,13,14-tetrafenildinafto[8,1,2- <i>cde</i> :2',1',8'- <i>uva</i>]pentaceno (251)	164

4.31 Preparación del 11,20-difenildibenzo[<i>n,p</i>]dinafto[8,1,2- <i>cde</i> :2',1',8'- <i>yz</i> a]hexaceno (252).....	165
4.32 Preparación del 11,20-difenildibenzo[<i>no,st</i>]dinafto[8,1,2- <i>cde</i> :2',1',8'- <i>c₁d₁a</i>]heptaceno (253).....	165
4.33 Preparación del nanografeno 231	166
4.34 Preparación del tetranafto[8,1,2- <i>cde</i> :2',1',8'- <i>jkl</i> :8'',1'',2''- <i>nop</i> :2''',1''',8'''- <i>uva</i>]pentaceno (257)	167
4.35 Preparación del nanografeno 258	167
4.36 Preparación del 7,8-dimetildicarboxilato de tetranafto[8,1,2- <i>cde</i> :2'1'8'- <i>c₁d₁a</i> :2'',1'',8''- <i>opq</i> :8''',1''',2'''- <i>stu</i>]heptafeno (260).....	168
4.37 Preparación del 7,8-didodecildicarboxilato de tetranafto[8,1,2- <i>cde</i> :2'1'8'- <i>c₁d₁a</i> :2'',1'',8''- <i>opq</i> :8''',1''',2'''- <i>stu</i>]heptafeno (261).....	168
4.38 Procedimiento general para la obtención de derivados de perileno mediante cicloadiciones (4+2) con arinos	169
4.39 Preparación del 9,10-dihidro-9,10-[1',2']-bencenoantraceno (103)	169
4.40 Preparación del 2,3,5,10-tetrahidro-1 <i>H</i> -5,10-[1',2']bencenociclopenta[<i>b</i>]antraceno (269).....	170
4.41 Preparación del 2-acetato-3-bromo-9,10-dihidro-9,10-[1',2']bencenoantraceno (280)	170
4.42 Preparación del 3-bromo-9,10-dihidro-9,10-[1',2']bencenoantraceno-2-ol (281).....	171
4.43 Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-9,10-dihidro-9,10-[1',2']bencenoantraceno (276)	171
4.44 Preparación del 8-trifluorometanosulfonato de 9-(trimetilsilil)-5,12-dihidro-5,12-[1',2']bencenotetraceno (278)	172
4.45 Preparación del 5,7,12,14-tetrahidro-5,14[1',2']:7,12[1'',2'']-dibencenopentaceno (104).....	172
4.46 Preparación del 5,8,13,16-tetrahidro-5,16[1',2']:8,13[1'',2'']-dibencenohexaceno (273).....	173
4.47 Preparación del 7,8,9,10-tetrafenil-5,12-dihidro-5,12-[1',2']bencenotetraceno (286).....	173
4.48 Preparación del 9,18-difenil-11,16-dihidro-11,16-[1',2']bencenodibenzo[<i>a,c</i>]pentaceno (287).....	174

4.49 Preparación del nonaíptico 277	175
4.50 Preparación del hexaíptico 290 y del triptico 291	175
4.51 Preparación del hexaíptico 292 y del triptico 293	176
5...CONCLUSIONES.....	179

6. ANEXO. Espectros







1 INTRODUCCIÓN



1.1 Arinos

Los arinos¹ son intermedios de reacción neutros que se pueden considerar derivados de sistemas aromáticos por pérdida formal de dos sustituyentes, permaneciendo dos electrones distribuidos entre dos orbitales. El miembro principal de este grupo de compuestos es el *o*-bencino o 1,2-dideshidrobenceno (**1a**), derivado resultado de la pérdida de dos sustituyentes vecinales del anillo bencénico. Aunque la mayoría de arinos descritos presentan dos orbitales reactivos en posición relativa *orto*, se postula también la existencia de isómeros en *meta* y *para*, el *m*-bencino (**1d**) y el *p*-bencino (**1e**), respectivamente.

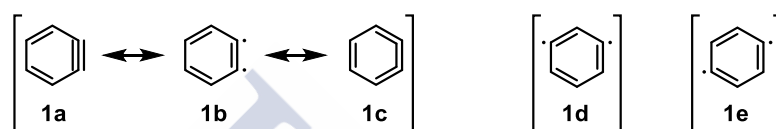


Figura 1. Representación estructural de las formas resonantes y los isómeros del bencino.

La existencia del *o*-bencino como intermedio de reacción fue sugerida por primera vez a principios del siglo XX.² Pero no fue hasta 1953 cuando Roberts y colaboradores confirmaron de forma inequívoca su existencia mediante experimentos de marcaje isotópico.³

El estudio experimental del bencino y, en general de los arinos, resulta difícil debido a su extrema reactividad ya que poseen tiempos de vida media muy cortos en disolución. Por ello, para su estudio ha sido necesario recurrir a su generación en matrices criogénicas, condiciones bajo las cuales ha sido posible registrar tanto el espectro IR del bencino,⁴ como el espectro ¹³C RMN dipolar en estado sólido.⁵ Se han descrito también los espectros de microondas⁶ y UV⁷ en fase gaseosa. Además,

¹ a) Hoffman, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**; b) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701; c) Sanz, R. *Org. Prep. Pro. Int.* **2008**, *40*, 215; d) Wentrup, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 979; e) Tadross, P. M.; Stoltz, B. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550; f) Bhunia A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140; g) Gampe, C. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3766.

² a) Stoermer, R.; Kahlert, B. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, *35*, 1633; b) Bachman, W. E.; Clarke, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2089.

³ a) Roberts, J. D.; Simmons, H. E. Jr.; Carlsmith, L. A.; Vaughan, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290; b) Roberts, J. D.; Semenov, D. A.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 601.

⁴ a) Chapman, G.; Mattes, K.; McIntosh, C. L.; Pacansky, J.; Calder, G. V.; Orr, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 6134; b) Chapman, O. L.; Chang, C-C.; Kolc, J.; Rosenquist, N. R.; Tomioka, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6586; c) Radziszewski, J. G.; Hess, B. A.; Zahradnik, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52.

⁵ Oerndt, A. M.; Faccelli, J. C.; Radziszewski, J. C.; Horton, W. J.; Grant, D. M.; Michi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 846.

⁶ Godfrey, P. D. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1076.

⁷ Berry, R. S.; Spokes, G. N.; Stiles, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3570.

gracias al trabajo de Warmuth ha sido posible registrar el espectro de RMN de ^1H y ^{13}C en disolución del *o*-bencino generado en la cavidad de un hemicarcerando.⁸

Son numerosos los estudios teóricos realizados sobre la estructura del bencino que sugieren la estructura **1a** (Figura 1) con un triple enlace formal, como contribución resonante predominante, aunque con cierto carácter dirradical (**1b**).⁹ Los estudios experimentales mediante RMN sugieren que el bencino podría tener cierto carácter cumulénico (**1c**),⁸ y algunos estudios teóricos recogen la aportación de esta forma resonante.¹⁰ Por otro lado, cálculos teóricos de los orbitales frontera del bencino han determinado un valor de la energía del HOMO similar al de moléculas con un triple enlace lineal, mientras que el valor de la energía del LUMO es muy inferior, probablemente debido a la tensión a la que se ve sometido el triple enlace formal del bencino. Esta baja energía del LUMO confiere a los arinos un fuerte carácter tanto electrófilo como dienófilo.¹¹

1.1.1 Métodos de generación de arinos

Como se ha mencionado anteriormente, los arinos son especies con tiempos de vida muy cortos, por lo que deben ser generados *in situ*. Existen numerosos procedimientos para la generación de arinos que implican la utilización de precursores aromáticos en diferentes condiciones de reacción, siendo también aplicables para la formación de arinos policíclicos.

1.1.1.1 Métodos clásicos de generación de arinos

Uno de los métodos clásicos más utilizados para generar arinos es la eliminación de un grupo saliente situado en posición *orto* a un anión bencénico **6** (Esquema 1).¹² La generación de este anión se puede realizar por distintos métodos: (a) Por tratamiento del compuesto monohalogenado **2** o el triflato de fenilo (**3**) con bases fuertes que inducen la abstracción del hidrógeno en *orto* al halógeno o al triflato, respectivamente.

⁸ Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347.

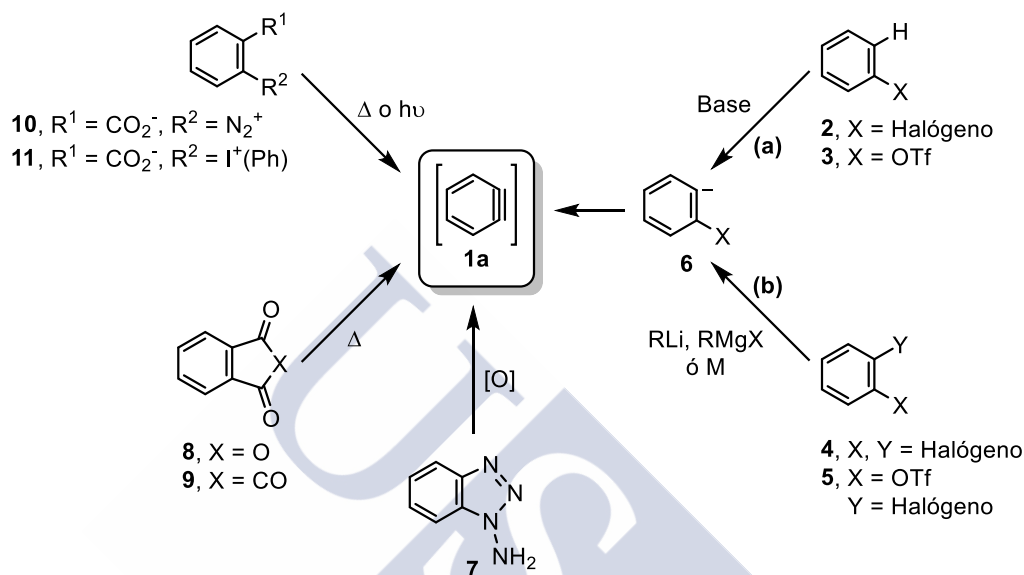
⁹ a) Maurin, P.; Ibrahim-Ouali, M.; Parrain, J. L.; Santelli, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *637*, 91; b) Price, J. M.; Nizzi, K. E.; Campbell, J. L.; Kenttämää, H. I.; Seierstad, M.; Cramer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 131; c) Nelson, E. D.; Artau, A.; Price, J. M.; Tichy, S. E.; Jing, L.; Kenttämää, H. I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10155; d) Clark, A. E.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10691.

¹⁰ Jiao, H.; Scheleyer, P. R.; Warmuth, R.; Houk, K. N.; Beno, B. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2761.

¹¹ a) Rondan, N. G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *3237*; b) Domingo, L. R.; Pérez, P.; Contreras, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 498.

¹² a) Wotiz, J. H.; Huba, F. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 595; b) Bachelet, J. P.; Caubère, P. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 234; c) Matsumoto, T.; Hosoya, T.; Katsuki, M.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6735.

La limitación más importante de este método es el empleo de bases fuertes, que deben ser compatibles con los sustratos y las condiciones de reacción. (b) Por reacción de *o*-dihalobencenos (**4**) o triflatos de *o*-halofenilo (**5**) con metales o reactivos organometálicos que inducen un intercambio halógeno-metal para dar lugar a sales de 2-halofenillitio o magnesio que evolucionan a través de la eliminación del grupo en *orto* al anión bencénico **6**.



Esquema 1

Por otro lado, la formación de *o*-bencino (**1a**) por fragmentación de sistemas cíclicos resulta favorable desde el punto de vista termodinámico siempre y cuando los fragmentos formados sean moléculas termodinámicamente estables. La oxidación del 1-aminobenzotriazol (**7**, Esquema 1) con reactivos como $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ conduce a la generación de un intermedio de tipo nitreno que evoluciona por pérdida de dos moléculas de N_2 para generar así, bencino.¹³ Sin embargo, la fragmentación de **8** y **9** requiere el empleo de altas temperaturas en fase gas o procesos fotoquímicos, aún a pesar de generar moléculas tan estables como CO y CO_2 . En el año 2009, el grupo de Johnson describió la descomposición térmica asistida por microondas del compuesto **8** depositado sobre grafito, lo que permitió la utilización de temperaturas y tiempos menores de reacción.¹⁴

Uno de los precursores de bencino más empleados durante el siglo XX fue el 2-carboxilato de bencenodiazonio (**10**), que se obtiene por tratamiento de ácido antranílico con nitrito de isoamilo.¹⁵ Esta sal de diazonio **10** se descompone en

¹³ Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C*. **1969**, 5, 742.

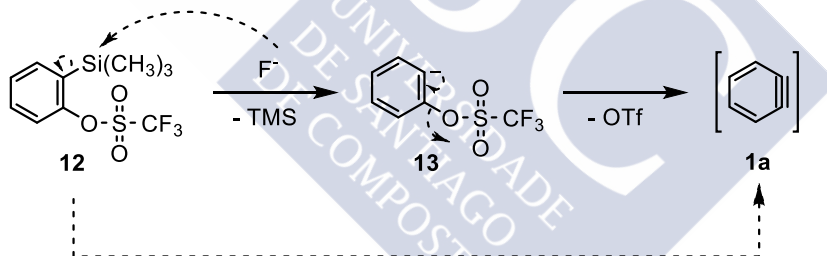
¹⁴ Cho, H. Y.; Ajaz, A.; Prashant, D. H.; Waske, A.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 4137.

¹⁵ Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1549.

disolventes orgánicos a temperaturas relativamente bajas (~ 50 °C) por pérdida de N₂ y CO₂, lo que lo convierte en un precursor con cierto carácter explosivo por fricción o calentamiento. Una alternativa más segura consiste en el uso del 2-carboxilato de difenilyodonio (**11**) que es una molécula considerablemente más estable y requiere temperaturas más elevadas para su descomposición (~220 °C).¹⁶

1.1.1.2 Métodos de generación de arinos mediante descomposición inducida por fluoruro

Durante la última década, el método más empleado para la generación de bencino ha sido el descrito por Kobayashi y colaboradores en 1983.¹⁷ El tratamiento del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**12**) con una fuente de iones fluoruro genera bencino en condiciones relativamente suaves de reacción y en ausencia de bases fuertes o agentes oxidantes. Posiblemente, el átomo de silicio del grupo trimetilsililo sufre el ataque del anión fluoruro seguido de una eliminación del grupo triflato en *orto* generándose así el bencino (**1a**). Cabe la posibilidad de que la generación del mismo no ocurra vía el anión arílico **13**, sino mediante un mecanismo concertado (Esquema 2).



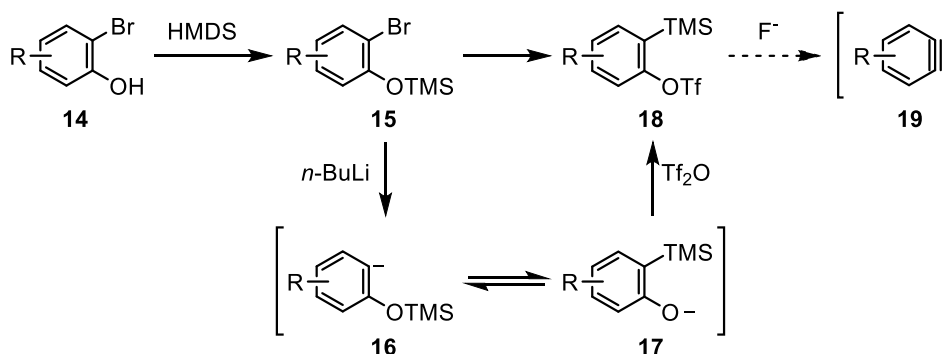
Esquema 2

Este método supuso un gran avance en el uso del bencino en la síntesis orgánica debido a la compatibilidad de las condiciones de generación del mismo con la mayoría de los grupos funcionales. Además el control de la solubilidad del ión fluoruro mediante la elección del disolvente, la temperatura o la presencia de aditivos como el éter corona, permite modular la velocidad de generación del bencino. Curiosamente, a pesar de sus ventajas evidentes, este método fue en principio escasamente empleado, hasta que a finales de los años 90 nuestro grupo de investigación comenzó a utilizarlo sistemáticamente. En el año 2002, nuestro grupo propuso además un método que permitió obtener los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **18** de manera sencilla a partir de los correspondientes *o*-bromofenoles **14**. Se trata de un proceso *one-pot* que implica

¹⁶ Fieser, L. F.; Haddadin, M. J. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 107.

¹⁷ Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

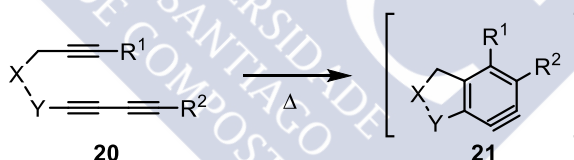
reacciones de O-sililación y metalación en *orto* seguida de una migración del grupo TMS y esterificación del fenóxido resultante con anhídrido trifílico (Esquema 3).¹⁸



Esquema 3

Cabe destacar que este método de generación de arinos se puede extender a otras moléculas de mayor complejidad estructural, aunque la preparación de los correspondientes precursores de arino presenta mayores dificultades sintéticas.¹⁹

Los métodos mencionados hasta el momento requieren un derivado bencénico como precursor, pero también se ha descrito la generación de arinos mediante una reacción de hexadeshidro-Diels-Alder intramolecular de un 1,3-diino con un alquino **20**. Esta transformación, ya descrita a finales de los años 90 por Johnson y redescubierta en 2012 por Hoye, permite explorar nuevas aplicaciones sintéticas de estos intermedios.²⁰



Esquema 4

1.1.2 Reactividad de arinos

Como ya se ha indicado, los arinos son moléculas extremadamente reactivas, comportándose como especies con marcado carácter electrófilo y dienófilo. La causante de la elevada reactividad y, por tanto, del tiempo de vida corto de estas especies es la tensión provocada por la distorsión de la linealidad en torno a los carbonos *sp*, al encontrarse formando parte de un anillo aromático de seis miembros.

¹⁸ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

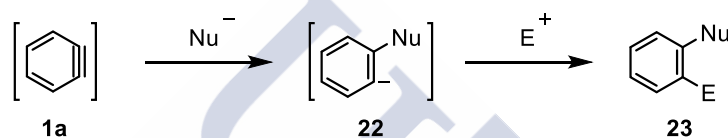
¹⁹ Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

²⁰ a) Bradley, A. Z.; Johnson, R. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9917; b) Hoye, T. R.; Baire, B.; Niu, D.; Willoughby, P. H.; Woods, B. P. *Nature* **2012**, *490*, 208.

La reactividad del bencino está dominada por las adiciones nucleófilas al triple enlace formal y por su participación como dienófilo en reacciones de cicloadición, especialmente en reacciones de tipo Diels-Alder. En los últimos años también han cobrado importancia las reacciones de inserción de arinos en enlaces sigma, especialmente empleadas en la síntesis de productos naturales.^{1e,f}

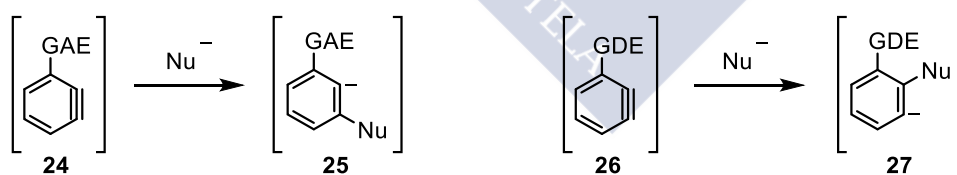
1.1.2.1 Reacciones de adición nucleófila e inserciones en enlaces sigma

El ataque de un nucleófilo al bencino conduce a la formación del carbanión arílico **22** que puede evolucionar reaccionando con un electrófilo para dar lugar a un compuesto *orto* disustituido **23** (Esquema 5).²¹



Esquema 5

Cuando la posición contigua al triple enlace está sustituida con un grupo atrayente de electrones (GAE), el proceso transcurre de forma altamente regioselectiva dominado por un efecto inductivo y la distorsión geométrica del arino originada por los sustituyentes.²² En este caso, la adición del nucleófilo es más favorable en la posición *meta*. Por el contrario, la presencia de un grupo dador de electrones (GDE) provoca que el nucleófilo se adicione en posición *orto*, aunque en este caso también hay que tener en cuenta los efectos estéricos (Esquema 6).²³



Esquema 6

Los arinos pueden reaccionar con una gran variedad de nucleófilos como alcoholes, aminas, tioles, etc. y los correspondientes aniones generados pueden ser atrapados

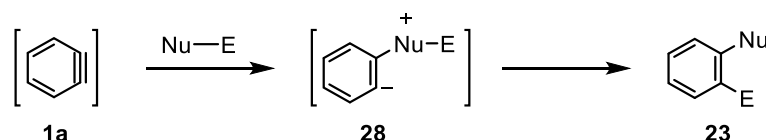
¹ e) Tadross, P. M.; Stoltz, B. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550; f) Bhunia, A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140.

²¹ a) Haberfield, P.; Seif, L. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1508; b) Biehl, E. R.; Khanapure, S. P. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 275; c) Vinod, T. K.; Hart, H. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5461; d) Bhawal, B. M.; Khanapure, S. P.; Zhang, H.; Biehl, E. R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2846; e) Desmukh, A. R.; Zhang, H.; Tran, L.; Biehl, E. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2485.

²² Medina, J. M.; Mackey, J. L.; Garg, N. K.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 15798.

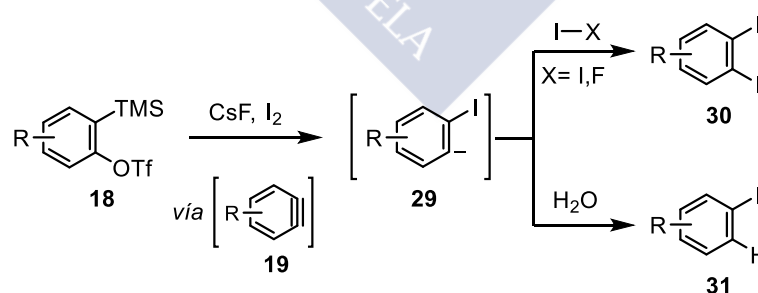
²³ Bronner, S. M.; Mackey, J. L.; Houk, K. N.; Garg, N. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13966.

por diferentes electrófilos. Cuando el nucleófilo y el electrófilo están unidos mediante un enlace σ , el proceso se inicia con el ataque del centro nucleófilo sobre el bencino para generar el intermedio zwitteriónico **28**. A continuación tiene lugar el ataque intramolecular del carbanión al centro electrófilo con rotura del enlace σ nucleófilo-electrófilo. Como resultado global tiene lugar la inserción del bencino en un enlace σ dando lugar a un areno *orto* disustituido (Esquema 7).



Esquema 7

Aunque las inserciones de arinos se conocen desde hace décadas, el descubrimiento de métodos de generación de arinos bajo condiciones suaves de reacción facilitó el desarrollo de este tipo de reacciones con una amplia variedad de enlaces σ y con buenos rendimientos.²⁴ Por ejemplo, recientemente, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una metodología que permite obtener *orto* diyodoarenos y tetrayodoarenos por reacción de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **18** con CsF y I₂. Aunque formalmente se podría considerar como una inserción de arino en el enlace σ I-I, probablemente el mecanismo transcurre como se indica en el esquema 8.²⁵ El fluoruro reaccionaría con el yodo molecular para generar yoduro, que se añadiría al bencino. El carbanión **29** generado de esta forma podría dar lugar al *orto* diyodoareno **30** o, en presencia de una fuente prótica, al yodoareno **31**. Este método es aplicable a arinos policíclicos e incluso a bisarinos, lo que resulta especialmente importante en el contexto de esta tesis doctoral.



Esquema 8

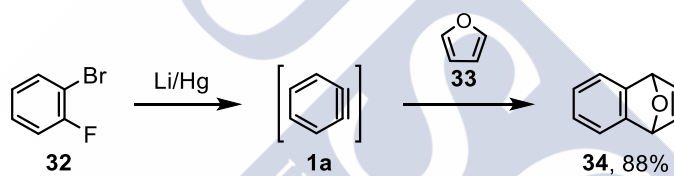
²⁴ a) Yoshida, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 199; b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579.

²⁵ Rodríguez-Lojo, D.; Cobas, A.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1363.

1.1.2.2 Reacciones de cicloadición (4+2)

La reacción de cicloadición (4+2) es, probablemente, la más importante en la química de arinos, ya que éstos se comportan como dienófilos muy potentes. Estas reacciones pueden tener lugar con dienos de diferente naturaleza como heterociclopentadienos o derivados aromáticos, moléculas especialmente poco reactivas frente a dienófilos.

Como se comentó anteriormente, los arinos se caracterizan por tener un orbital LUMO de baja energía. Para que tenga lugar una reacción concertada entre el bencino y un dieno se requiere un estado de transición en el que solapen los orbitales del triple enlace formal del bencino situados en el plano del anillo aromático y los lóbulos terminales del sistema π del dieno. La interacción más favorable se produce generalmente entre el LUMO del bencino y el HOMO del dieno. La primera cicloadición de arinos fue descrita por Wittig y Pohmer en 1955, quienes observaron una cicloadición (4+2) entre el bencino (**1a**) y el furano (**33**) para dar lugar al 1,4-dihidronaftaleno-1,4-endóxido (**34**).²⁶



Esquema 9

Además del furano, el bencino (**1a**) reacciona con otros ciclos de cinco miembros como ciclopentadienos **35**,²⁷ siloles **37**,²⁸ benzofuranos **39** o isoindoles **41**²⁹ (Esquema 10). Un ejemplo representativo es la reacción con la 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**43**) que conduce a la formación del aducto inestable **44**, el cual evoluciona por extrusión de CO para formar el tetrafenilnaftaleno **45**.³⁰

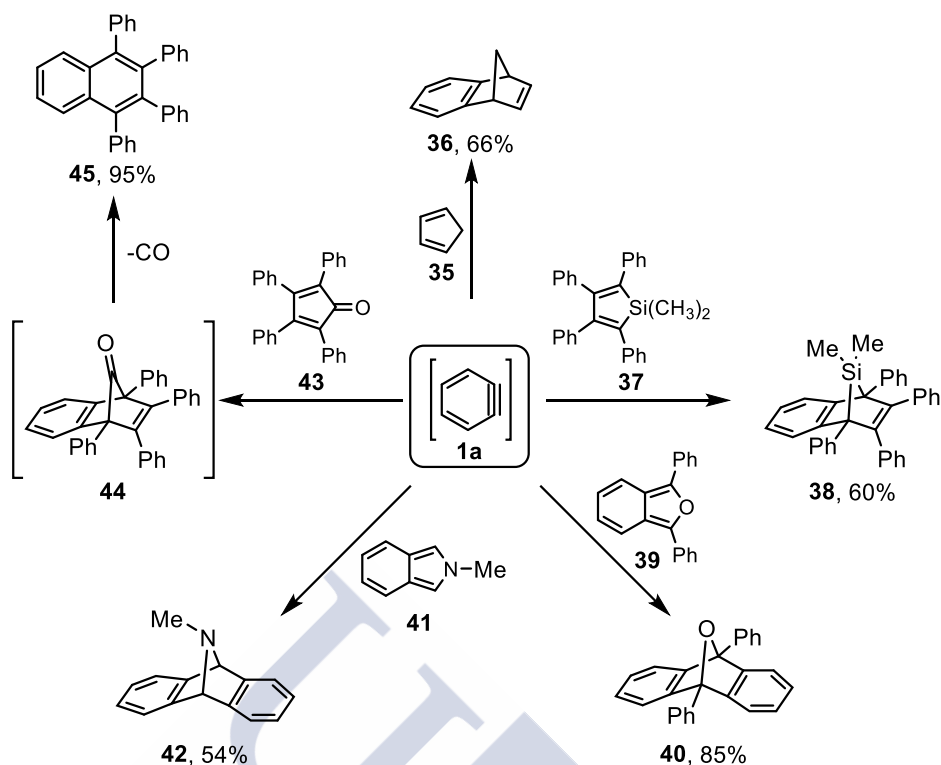
²⁶ a) Wittig, G.; Pohmer, L. *Angew. Chem.* **1955**, 67, 348; b) Wittig, G.; Ludwig, R. *Angew. Chem.* **1956**, 68, 40.

²⁷ Hill, R. K.; Carlson, R. M. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2414.

²⁸ Gilman, H.; Cottis, S. G.; Atwell, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1596.

²⁹ Wittig, G.; Knauss, E.; Niethammer, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, 630, 10.

³⁰ Kitamura, T.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6611.



Esquema 10

En general, las cicloadiciones (4+2) que dan lugar a aductos de tipo **40**, con una unidad de biciclo[2.2.1]hepteno con un heteroátomo como puente en el biciclo, constituyen una herramienta sintética importante en la síntesis de hidrocarburos aromáticos.³¹

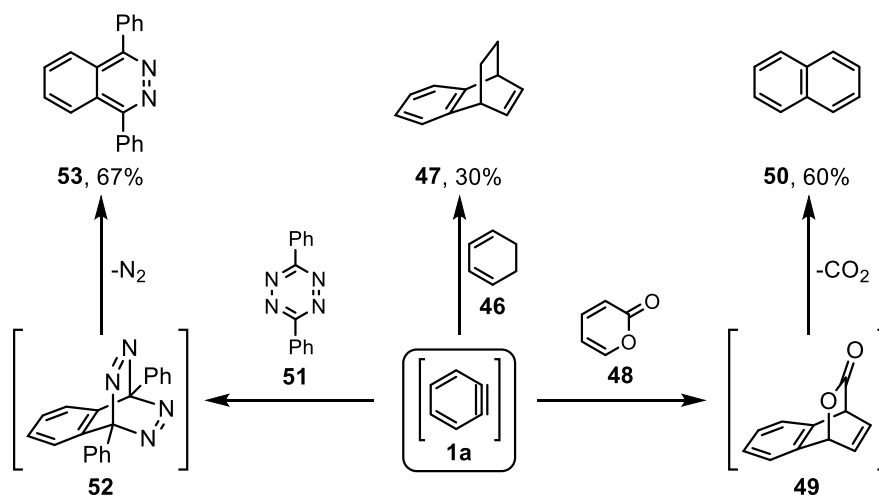
Por otro lado, el bencino (**1a**) también reacciona con dienos contenidos en anillos de seis miembros. El ejemplo más sencillo es la reacción con el ciclohexa-1,3-dieno (**46**) para formar el compuesto **47** con rendimientos moderados (Esquema 11).³² También se ha descrito la reacción con pironas (**48**)³³ o tetracinas (**51**)³⁴ formando aductos que aromatizan por eliminación de CO₂ y N₂, respectivamente.

³¹ Wong, H. N. C.; Ng, T. K.; Wong, T. Y. *Heterocycles* **1983**, *20*, 1815.

³² Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1657.

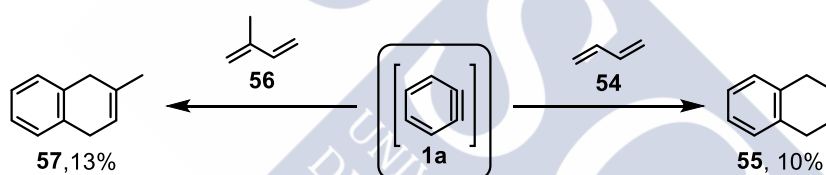
³³ Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5375.

³⁴ Sauer, J.; Heinrichs, G. *Tetrahedron Lett.* **1966**, *7*, 4979.



Esquema 11

El bencino (**1a**) también reacciona con dienos acíclicos como el 1,3-butadieno (**54**) o el isopreno (**56**), aunque, en general, los rendimientos son inferiores a los obtenidos con dienos cíclicos, posiblemente debido a la libertad de giro del enlace σ del dieno (Esquema 12).^{27, 35}



Esquema 12

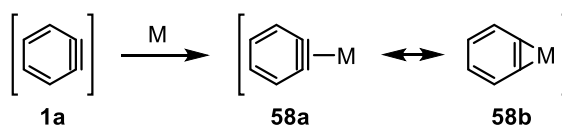
1.1.2.3 Reacciones catalizadas por metales de transición

Los arinos, al igual que otras moléculas tensionadas, se pueden estabilizar por complejación con metales de transición (Esquema 13). La coordinación de un metal al alquino provoca una distorsión de la linealidad del triple enlace que, en el caso de los arinos, es aprovechada para liberar parte de su tensión angular.³⁶

²⁷ Hill, R. K.; Carlson, R. M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2414.

³⁵ Wittig, G.; Dürr, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 55.

³⁶ a) Bennett, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1695; b) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1296; c) Buchwald, S. L.; Broene, R. D. En: Abel, E.W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. (eds), Hegedus, L.H. (vol ed) *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, vol 12. Pergamon, Oxford, 1995, p 771; d) Jones, W. M.; Klosin, J. *Transition-Metal Complexes of Arynes, Strained Cyclic Alkynes, and Strained Cyclic Cumulenes*. En: Stone, F. G. A; West, R. (eds) *Adv. Organometal. Chem.*, vol 42. Academic Press, San Diego, 1998, p 147.

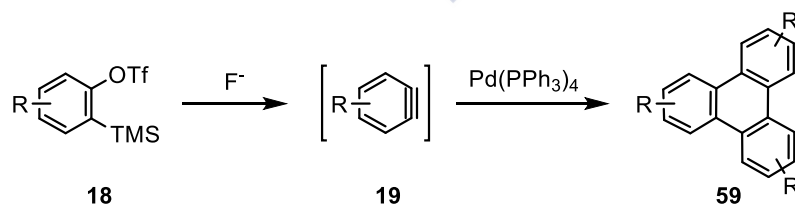


Esquema 13

La coordinación del bencino (**1a**) al núcleo aromático se puede representar por las dos formas de resonancia representadas por un complejo π (**58a**, Esquema 13) o por un metalaciclopropeno (**58b**). Dependiendo del metal, los ligandos y los sustituyentes sobre el anillo bencénico, una u otra forma resonante describirá mejor la estructura y la química de estos complejos. En general, se considera que la contribución de la forma resonante **58a** aumenta para complejos de los metales de los últimos grupos de transición (por ejemplo, Ni), mientras que para los metales de los primeros grupos (por ejemplo, Zr) predomina la forma resonante **58b**.³⁷

Los alquinos participan en un gran número de transformaciones de utilidad sintética catalizadas o promovidas por metales de transición (Pauson-Khand, cicloadiciones (2+2+2), etc.). Sin embargo, hasta finales de los años 90 no se conocían transformaciones análogas en las que intervinieran arinos y las investigaciones realizadas sobre los complejos bencino-metal se centraban en aspectos estructurales. Las aplicaciones sintéticas de estos complejos se veían principalmente limitadas por la falta de métodos de generación de arinos en condiciones suaves y por la necesidad de utilizar cantidades estequiométricas del metal en las reacciones.

En 1998 nuestro grupo de investigación demostró que el bencino y sus derivados funcionalizados **19**, generados por tratamiento de los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **18** con una fuente de ión fluoruro, participan en reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por complejos de paladio (0) para obtener los correspondientes trímeros de arino **59** (Esquema 14).³⁸

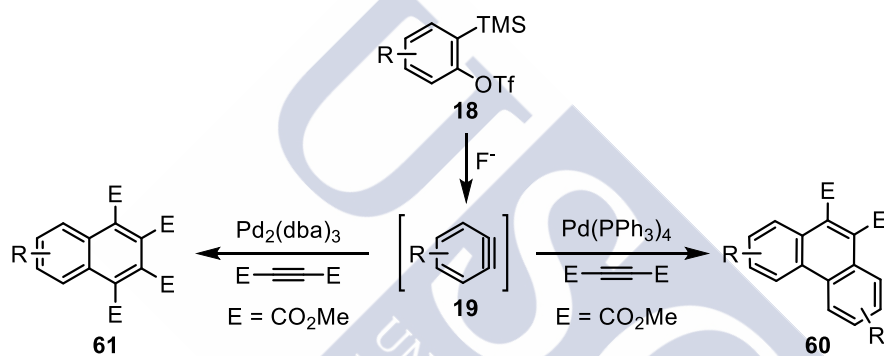


Esquema 14

³⁷ Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047.

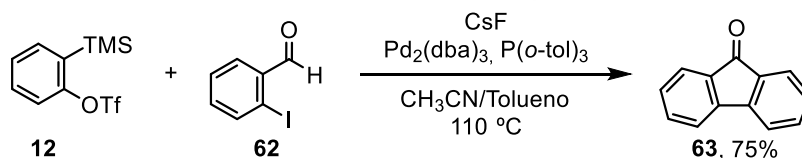
³⁸ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

Los alquinos deficientes en electrones como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD), también pueden participar en reacciones de cicloadición (2+2+2) con el bencino, en un proceso donde la quimioselectividad depende del ligando que esté coordinado al paladio.³⁹ De esta forma, la utilización de Pd(PPh₃)₄ como catalizador conduce mayoritariamente al fenantreno **60**, producto de cicloadición de una unidad de alquino con dos de arino **19**. Por el contrario, el empleo de Pd₂(dba)₃ da lugar al derivado naftalénico **61**, resultado de la cotrimerización de un arino con dos alquinos (Esquema 15). La clave de esta quimioselectividad está en el ligando empleado. La trifenilfosfina es un ligando que se coordina fuertemente al paladio, lo que puede dificultar la coordinación de una segunda molécula de alquino. Por el contrario, la dibencilidenacetona (dba) es un ligando lábil que puede ser desplazado por los moléculas de alquino.



Esquema 15

Además de las reacciones de cicloadición de arinos catalizadas por metales con alquinos y alquenos,⁴⁰ también se han descrito reacciones con derivados alílicos, CO y otros sustratos. Por ejemplo, cuando se genera bencino a partir del precursor **12** en presencia del *o*-iodoarenocarboxaldehído (**62**) y de catalizadores de paladio, se obtiene la fluorenona (**63**) con buenos rendimientos.⁴¹



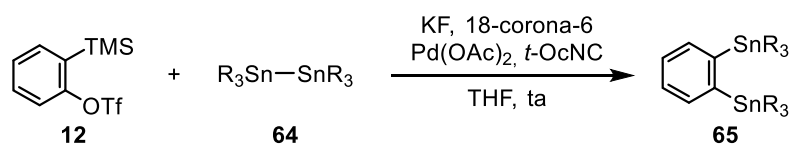
Esquema 16

³⁹ Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

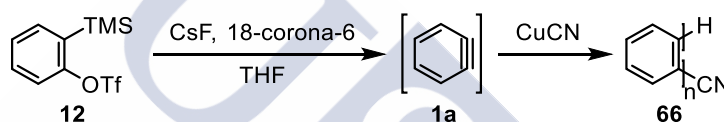
⁴⁰ Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3347.

⁴¹ Waldo, J. P.; Zhang, X.; Shi, F.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6679.

En los últimos años también se han combinado con éxito las reacciones de inserción de arinos en enlaces σ con la catálisis metálica. Así por ejemplo, la reacción del bencino con diestannanos en presencia de un catalizador de paladio da lugar a los correspondientes derivados bencénicos *orto* disustituidos **65**, como resultado de la inserción del bencino en el enlace Sn-Sn (Esquema 17).⁴²



Recientemente, también se ha descrito la polimerización del bencino (**1a**) catalizada por cobre, en un proceso que implica la unión de anillos aromáticos a través de sus posiciones *orto* para formar poli-*orto*-fenilenos (Esquema 18).⁴³



⁴² Yoshida, H.; Tanino, K.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5052.

⁴³ Mizukoshi, Y.; Mikami, K.; Uchiyama, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 74.

1.2 Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituyen una amplia familia de compuestos orgánicos formados por la fusión de dos o más anillos. Los HPAs son prácticamente omnipresentes en el planeta ya que se forman por la combustión de carbón, madera y otras materias orgánicas.⁴⁴ Además, también están presentes en la materia interestelar, siendo las moléculas más abundantes detectadas en el espacio. Históricamente los HPAs se consideran contaminantes ambientales muy comunes⁴⁵ incluso se han descrito las propiedades carcinogénicas de algunos de ellos, como el benzo[*a*]pireno o el dibenzo[*a,h*]antraceno (Figura 2). Más recientemente, los HPAs han despertado un enorme interés en el campo de la electrónica molecular. Por otro lado, el descubrimiento del grafeno,⁴⁶ el cual se puede considerar como un HPA gigante, ha impulsado el estudio de los poliarenos debido a sus propiedades electrónicas y optoelectrónicas únicas, y a sus posibles aplicaciones en transistores orgánicos de efectos campo (OFETs), diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) o células orgánicas fotovoltaicas (OPVs), entre otros dispositivos electrónicos.



Figura 2. Ejemplos de HPAs carcinogénicos.

Debido a la gran diversidad estructural de los HPAs, se ha establecido una clasificación en función del tipo de fusión que presentan sus anillos aromáticos. Cuando como resultado de la fusión todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la estructura, el HPA se denomina *cata*-fusionado. Moléculas como el pentaceno o el piceno, son algunos ejemplos clásicos (Figura 3). Por el contrario, se definen los HPAs *peri*-fusionados como aquellos que poseen átomos de carbono compartidos por tres anillos bencénicos fusionados, es decir, no todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la molécula. El pireno o el perileno constituyen ejemplos típicos de este tipo de HPAs (Figura 3).

⁴⁴ a) Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, **1997**; b) Fetzer, J. C. *Large (C=24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, **2000**; c) Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I/II, Academic Press, London, **1964**; d) Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2000**.

⁴⁵ Lunch, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Imperial College Press, London, **2005**.

⁴⁶ 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.

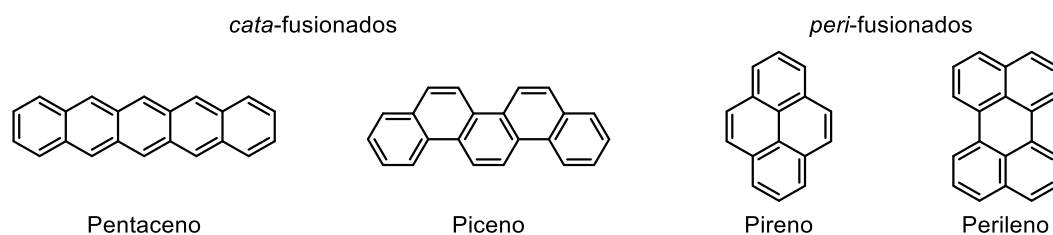


Figura 3. Ejemplos de HPAs *cata* y *peri*-fusionados.

Otro aspecto importante está relacionado con la periferia del núcleo aromático. En función de la geometría del HPA se definen periferias *zig-zag* como aquellas resultado de la fusión de los anillos bencénicos de forma lineal (Figura 4). Por el contrario, se definen periferias *armchair* como aquellas que contienen zonas cóncavas delimitadas por tres anillos bencénicos con fusión angular y que por su geometría se denominan *regiones bahía*. Si la concavidad está formada por 4 o 5 anillos fusionados de forma angular, estas regiones se denominan *cove* o *fiordo*, respectivamente.

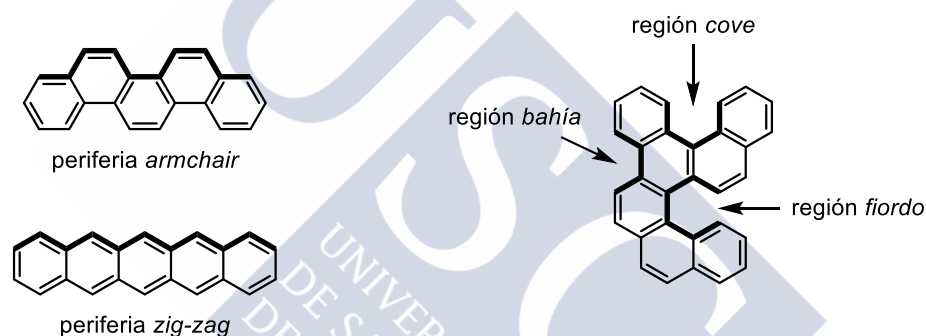


Figura 4. Periferias y regiones moleculares de los HPAs.

Esta distinción es importante porque tanto las propiedades como la estabilidad de estos compuestos están directamente relacionadas con su estructura y geometría. Clar introdujo unas reglas cualitativas que relacionaban directamente la estabilidad de los HPAs con su estructura, concretamente en función del número máximo de *sextetes de Robinson* que podían ser inscritos en la molécula. Un sextete, representado por un círculo, es un sistema formado por tres dobles enlaces conjugados contenidos en un anillo de seis miembros, y por tanto no pueden dibujarse sextetes en anillos adyacentes.⁴⁷ En 1972,⁴⁸ Clar formuló la regla que lleva su nombre, según la cual la estructura resonante más representativa de un HPA es aquella que se puede representar con el mayor número de sextetes. Por ejemplo, en el caso del fenantreno la forma resonante **B** es más importante que la **A**. Esto permite predecir la reactividad de los HPAs, en el caso del fenantreno marcada por la del doble enlace en el anillo central, como se puede reconocer en la estructura **B**.

⁴⁷ Armit, J. W.; Robinson, R. *J. Chem. Soc. Trans.* **1925**, 127, 1604.

⁴⁸ Clar, E. *The aromatic sextet*, Wiley, London, **1972**.



Figura 5. Estructuras resonantes del fenantreno y representación de sus sextetes.

En este sentido, a mayor número de sextetes mayor es la estabilidad del poliareno. En la figura 6 se muestran tres isómeros estructurales constituidos por cuatro anillos bencénicos *cata*-fusionados con diferente geometría. El trifenileno (tres sextetes) es más estable que el benzo[*a*]antraceno (dos sextetes) que a su vez es más estable que el tetraceno (un sextete).

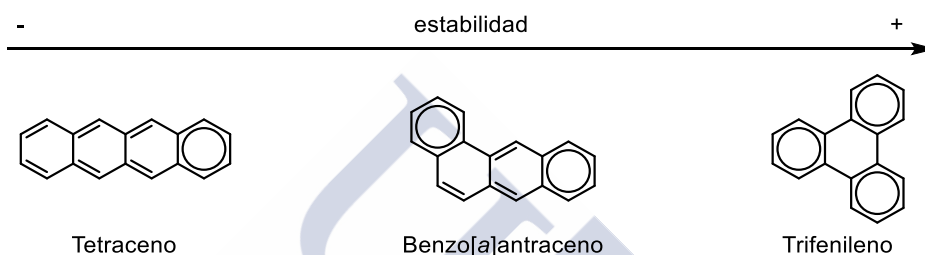


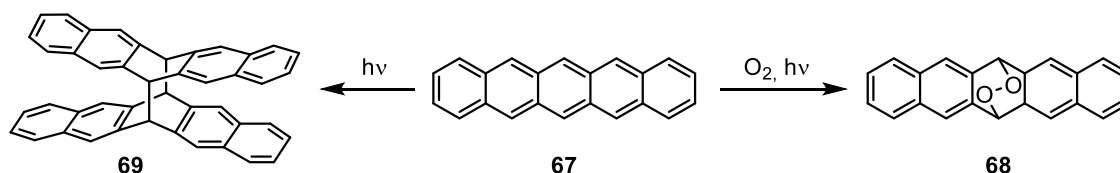
Figura 6. Relación entre el número de sextetes de Clar y la estabilidad relativa entre tres HPAs formados por cuatro anillos fusionados.

Los acenos son HPAs formados por anillos bencénicos *cata*-fusionados de manera lineal. Debido a la disposición geométrica de sus anillos, sólo se pueden representar con un sextete en su estructura independientemente de su tamaño. Por lo tanto, a medida que aumenta el número de anillos fusionados de forma lineal en esta serie, disminuye el carácter aromático de estas moléculas y se incrementa el carácter diénico de los dobles enlaces. Además, la diferencia energética *gap* HOMO-LUMO de los acenos disminuye notablemente a medida que aumenta el número de anillos bencénicos fusionados, debido principalmente a un aumento en la energía del HOMO. Esta característica los convierte en buenos semiconductores orgánicos. Concretamente, el pentaceno (**67**) ha sido ampliamente estudiado como semiconductor tipo *p* en OFETs ya que además de un *gap* en torno a 2.0 eV, presenta una alta movilidad de carga.⁴⁹ Sin embargo, su inestabilidad cinética limita su aplicación práctica en este tipo de dispositivos, debido a que se degrada mediante una reacción de fotooxidación en la que el anillo central reacciona con oxígeno en estado singlete para dar el endoperóxido **68**.⁵⁰ Incluso en ausencia de oxígeno el pentaceno es inestable en disolución, dando lugar al dímero **69** (Esquema 19).⁵¹

⁴⁹ a) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066; b) Bendikov, M.; Wudl, F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891; c) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99.

⁵⁰ Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179.

⁵¹ Berg, O.; Chronister, E. L.; Yamashita, T.; Scott, G. W.; Sweet, R. M.; Calabrese, J. J. *Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 2451.



Esquema 19

En 2009 investigadores de IBM-Research en Zúrich emplearon el pentaceno (**67**) depositado sobre una bicapa de NaCl depositada sobre Cu(111), para obtener la imagen molecular de mayor resolución obtenida hasta la fecha (Figura 7), mediante la utilización de un microscopio de fuerza atómica (AFM) operando en ultra alto vacío a una temperatura de 5K y con una punta modificada con una única molécula de CO.⁵²

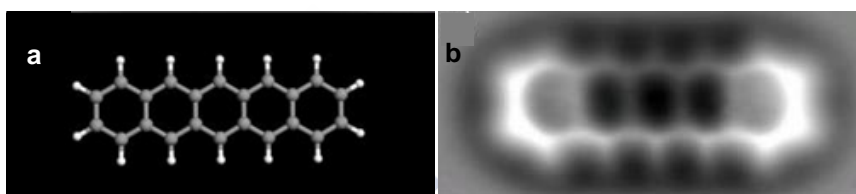


Figura 7. (a) Modelo de una molécula de pentaceno (**67**). (b) Imagen de AFM de una molécula de pentaceno (**67**) sobre sustrato de NaCl/Cu(111).⁵²

Cabe indicar que la introducción de determinados sustituyentes en el núcleo aromático del pentaceno, como los grupos (trialquilsilil)acetileno, permite acceder a derivados más solubles y estables cinéticamente.

⁵² Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, 325, 1110.

1.2.1 Rilenos

Los *peri*-naftalenos, también conocidos como rilenos según la nomenclatura introducida por Erich Clar,⁵³ constituyen una familia de HPAs estructuralmente constituidos por unidades de naftaleno fusionadas en sus posiciones *peri*. Su fórmula general se muestra en la figura 8 y los miembros principales son el perileno (**70**, $n = 0$), el terrileno (**71**, $n = 1$) y el cuaterrileno (**72**, $n = 2$).

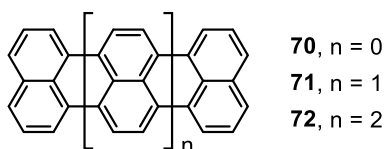


Figura 8. Estructura general de los rilenos.

El perileno (**70**) y sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a su accesibilidad sintética y a sus interesantes propiedades electrónicas. El estudio de homólogos superiores como el terrileno (**71**) y el cuaterrileno (**72**) sigue siendo un reto debido a las dificultades derivadas de su baja solubilidad.

El perileno (**70**) es un HPA de fórmula $C_{20}H_{12}$ formado por cinco anillos bencénicos *peri*-fusionados con dos átomos de carbono internos, es decir, con dos átomos de carbono compartidos cada uno por tres anillos.^{44c} Se presenta como un sólido naranja con una gran fluorescencia azul en disolución y aunque se puede aislar del petróleo, se han desarrollado diferentes métodos para su preparación (Esquema 20). Concretamente, se ha descrito su preparación por dimerización del naftaleno (**50**) y posterior tratamiento del 1,1'-bisnaftilo (**77**) con potasio en THF,⁵⁴ por reacción del fenantreno (**78**) con dos moléculas de acroleína en presencia de fluoruro de hidrógeno,⁵⁵ o a partir del antraceno (**73**), por clorometilación para dar el intermedio **74**, alquilación con un malonato, seguida de hidrólisis y descarboxilación para generar el diácido **75**, ciclación a la dicetona **76** y reducción.^{44c} Para usos industriales se suele aislar de fracciones del alquitrán de hulla.⁵⁶

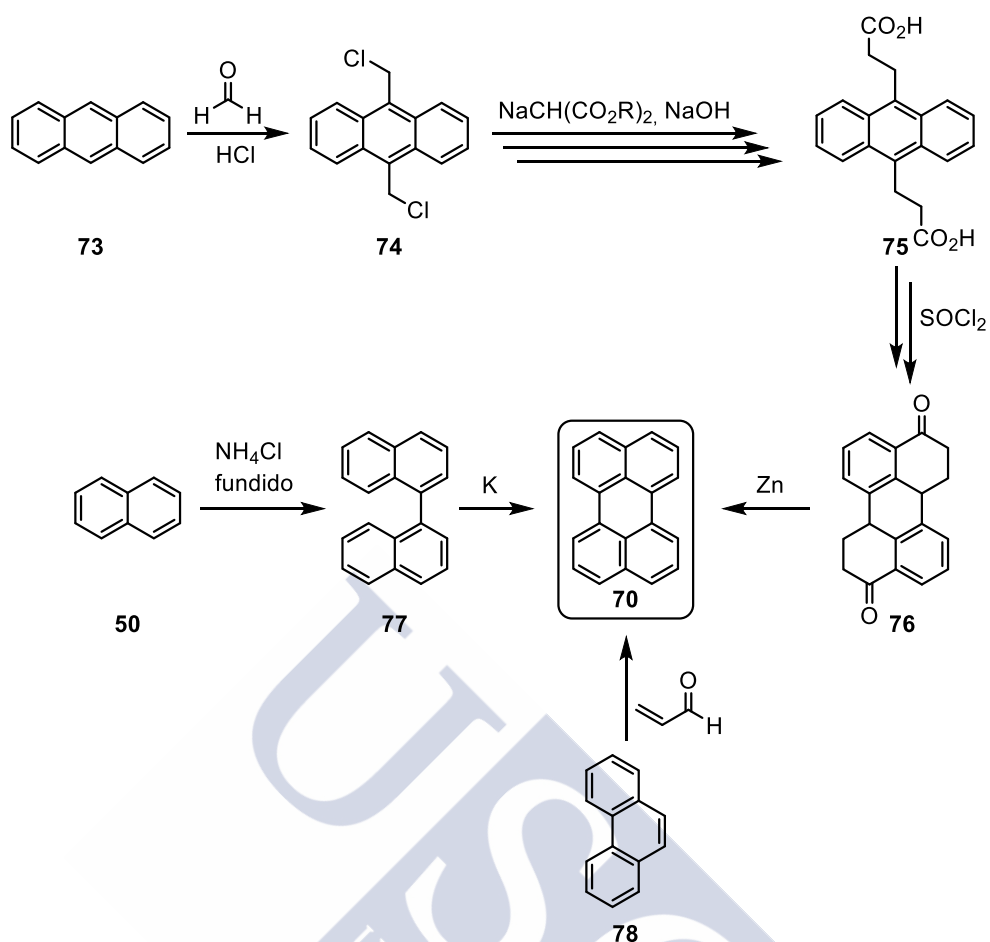
⁵³ Clar, E. *Chem. Ber.* **1948**, 81, 52.

^{44c} Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Vol. I/II, Academic Press, London, **1964**.

⁵⁴ Rickhaus, M.; Belanger, A. P.; Wegner, H. A.; Scott, L. T. *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7358.

⁵⁵ Weinmayr, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, 61, 949.

⁵⁶ a) Cook, J. W.; Hewett, C. L.; Hieger, I. *J. Chem. Soc.* **1933**, 396; b) Cook, F. W.; Carruthers, W. *J. Chem. Soc.* **1954**, 2047.



Esquema 20

El núcleo del perileno presenta tres posiciones funcionalizables: Las posiciones 3, 4, 9 y 10 conocidas como posiciones *peri*-; las 1, 6, 7 y 12 conocidas como posiciones *bahía*- y las 2, 5, 8 y 11 conocidas como posiciones *orto*- (Figura 9).

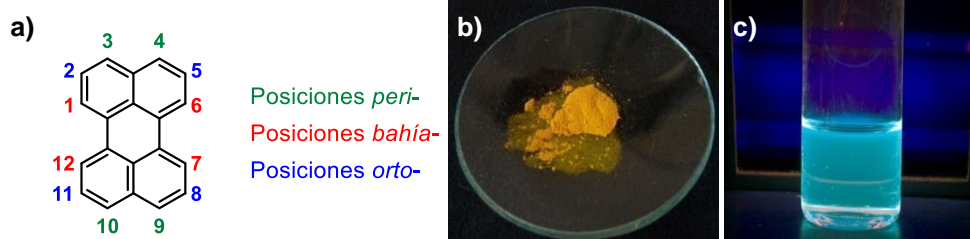
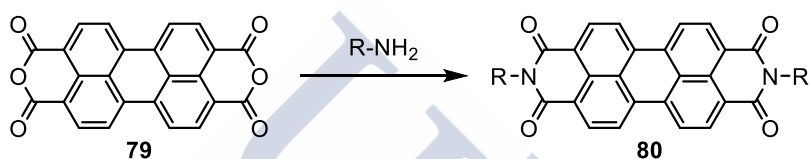


Figura 9. (a) Posiciones funcionalizables del núcleo del perileno. (b) Perileno en estado sólido. (c) Emisión del perileno en disolución bajo luz UV.

Los derivados del perileno más estudiados hasta la fecha son las 3,4,9,10-tetracarboxiperilendiimidias (PDIs, **80**, Esquema 21).⁵⁷ Son compuestos coloreados y térmicamente estables que desde su descubrimiento han sido ampliamente utilizados como pigmentos industriales.⁵⁸ Sin embargo, otras propiedades como los elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia, la elevada estabilidad fotoquímica y las elevadas movilidades de carga han convertido a las PDIs en excelentes semiconductores de tipo *n* empleados en dispositivos fotovoltaicos⁵⁹ y en OFETs.⁶⁰ El principal método de síntesis de diimidias derivadas del perileno **80** implica una reacción de condensación entre el dianhídrido del ácido 3,4,9,10-tetracarboxiperileno (**79**) y una amina primaria, obteniéndose por lo general las PDIs con buenos rendimientos (Esquema 21).



Esquema 21

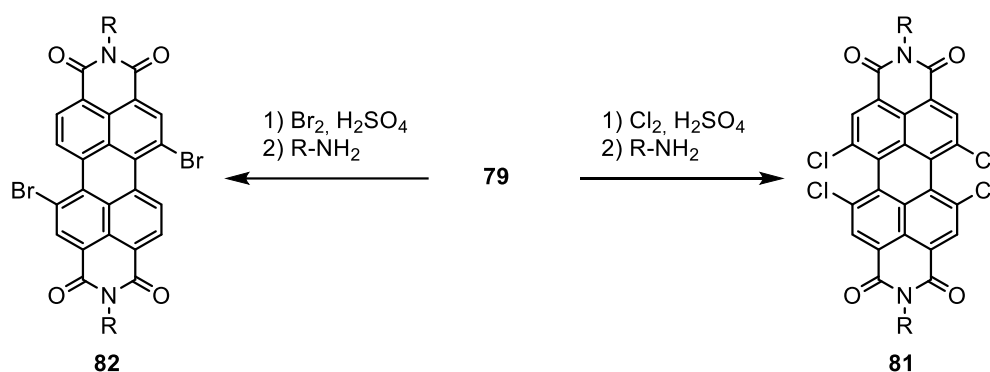
Mediante la funcionalización de las diferentes posiciones del núcleo del perileno, se pueden modificar las propiedades de las PDIs. La introducción de sustituyentes en la zona *bahía* afecta, principalmente, a la planaridad y en consecuencia a la solubilidad y al empaquetamiento en fase sólida, así como a las propiedades electrónicas. Los derivados halogenados **81** y **82** se utilizan, normalmente, en acoplamientos cruzados catalizados por metales de transición, concretamente en reacciones de tipo Suzuki, Stille y Sonogashira y se pueden preparar fácilmente a partir del anhídrido **79** (Esquema 22).^{57a}

⁵⁷ a) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386; b) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.

⁵⁸ Nagao, Y. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43.

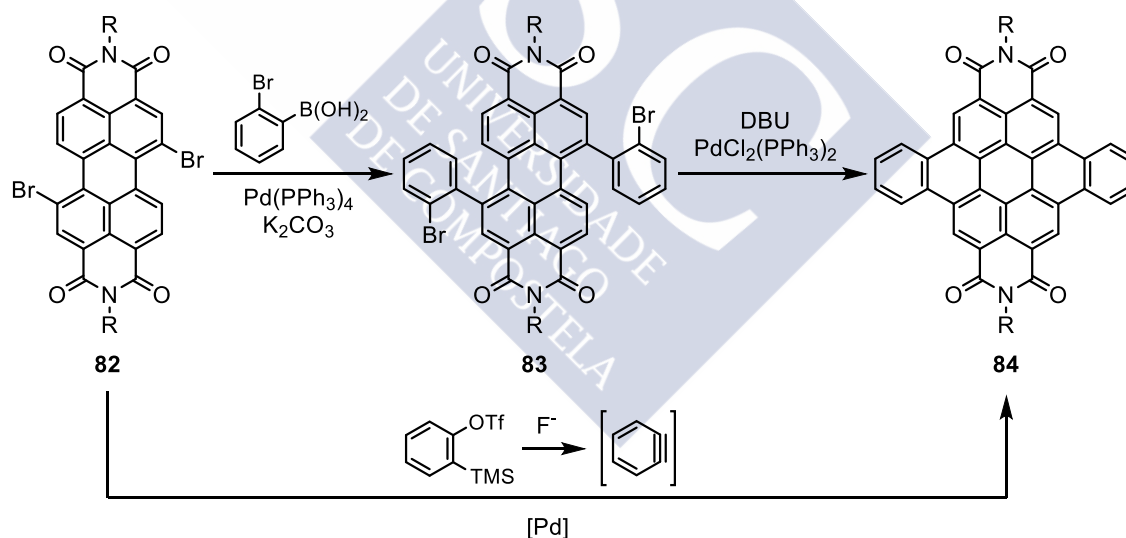
⁵⁹ a) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119; b) Anthony, J. E. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 583.

⁶⁰ a) Chen, H. Z.; Ling, M. M.; Mo, X.; Shi, M. M.; Wang, M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 816; b) Jung, B. J.; Tremblay, N. J.; Yeh, M.-L.; Katz, H. E. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 568; c) Zhan, X. W.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.



Esquema 22

Estos derivados halogenados han permitido extender el núcleo aromático de las PDIs como se muestra en el esquema 23 por reacción del compuesto dibromado **82** con ácido 2-bromofenilborónico para dar lugar al compuesto **83** con un rendimiento del 53%. En este caso, una segunda etapa de ciclación intramolecular catalizada por paladio conduce a la formación del derivado de dibenzocoroneno **84**. La transformación de **82** a **84** se puede hacer en un solo paso de reacción con bencino en presencia de complejos de paladio, dando lugar al dibenzocoroneno **84** con un 80% de rendimiento (Esquema 23).⁶¹



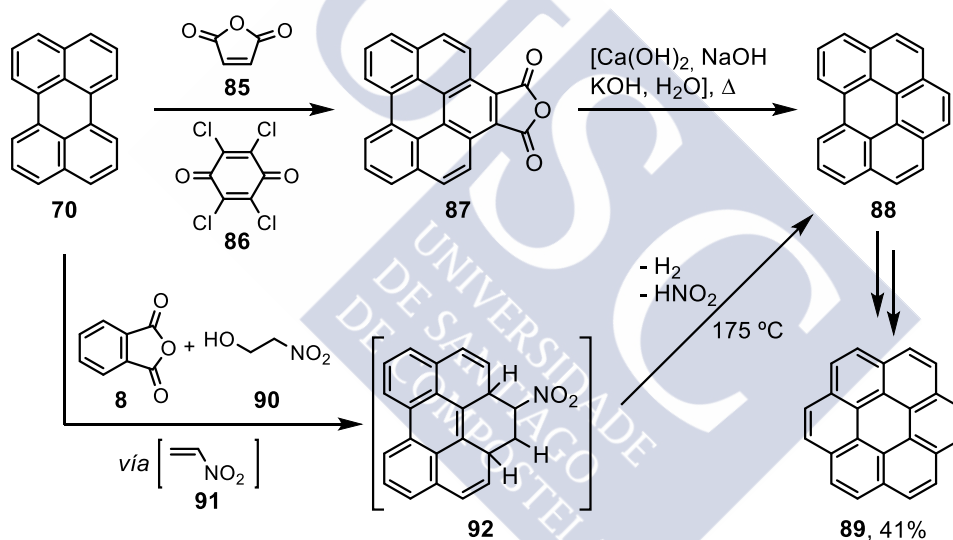
Esquema 23

Por otro lado, la introducción de sustituyentes en los grupos imida no conduce a cambios importantes en las propiedades optoelectrónicas, pero sí afecta drásticamente a la solubilidad y agregación de estos compuestos. Normalmente, esta funcionalización se lleva a cabo por reacciones de condensación del dianhídrido **79** con anilinas y aminas alifáticas primarias a altas temperaturas (Esquema 21).^{57a}

⁶¹ Avlasevich, Y.; Li, C.; Müllen, K. *J. Mat. Chem.* **2010**, *20*, 3814.

^{57a} Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386.

De especial interés en el contexto de esta tesis doctoral, resulta el estudio de las reacciones de Diels-Alder en la zona *bahía* del perileno (**70**). Aunque estos compuestos son muy estables y poco reactivos, las zonas *bahía* pueden participar como dienos en cicloadiciones (4+2) en condiciones drásticas de reacción. En 1957, Clar y Zander describieron la formación del benzo[ghi]perileno (**88**) a partir del perileno (**70**), en un proceso que comienza con la reacción de Diels-Alder del perileno y el anhídrido maleico (**85**), en presencia del agente oxidante **86** para aromatizar el anillo formado. La posterior pérdida de CO y CO₂ del intermedio **87** conduce a la formación del benzo[ghi]perileno (**88**) con rendimientos moderados.⁶² En 2010, Scott y colaboradores obtuvieron el mismo compuesto mediante la reacción de perileno (**70**) con el dienófilo **91** generado *in situ* a partir de anhídrido ftálico (**8**) y 2-nitroetanol (**90**). El intermedio inestable **92** evoluciona por pérdida formal de H₂ y HNO₂ para dar lugar al benzoperileno **88** con un 58% de rendimiento.⁶³ Cabe destacar que este compuesto ha sido utilizado como precursor en la síntesis del coroneno (**89**, Esquema 24).^{62, 64}



Esquema 24

La reactividad del perileno con otro tipo de dienófilos como los alquinos, también ha sido estudiada por el grupo de Scott.⁶⁵ En 2009 demostraron que las reacciones de cicloadición (4+2) en las regiones *bahía* de los HPAs están favorecidas en sistemas aromáticos extendidos. Esto se puede explicar teniendo en cuenta la energía de activación que conduce a los aductos intermedios, que es más pequeña cuanto mayor es la longitud del HPA, algo que se puede predecir teniendo en cuenta el número de sextetes en los correspondientes aductos (Figura 10).

⁶² Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616.

⁶³ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6626.

⁶⁴ Van Dijk, J. T. M.; Hartwijk, A.; Bleeker, A. C.; Lugtenburg, J.; Cornelisse, J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1136.

⁶⁵ Fort, E. H.; Donovan, P. M.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006.

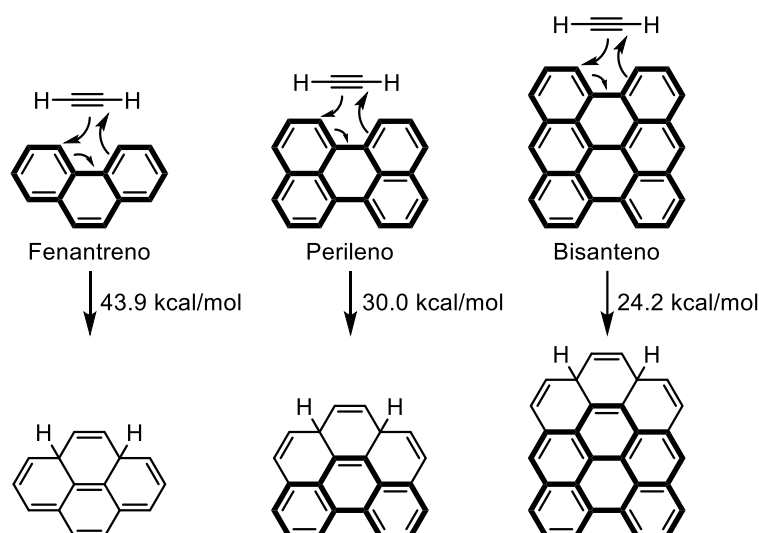
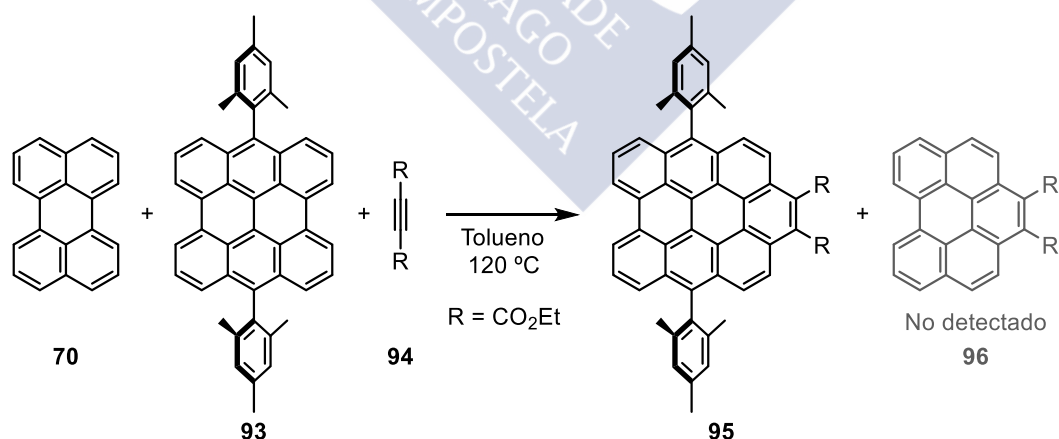


Figura 10. Energías de activación calculadas (B3LYP/6-31G*). Las líneas en negro indican los núcleos aromáticos conjugados de los aductos.⁶⁶

De esta forma, en el caso del bisanteno estas reacciones tienen lugar a temperaturas por debajo de los 150 °C, siempre y cuando se utilice un dienófilo lo suficientemente reactivo. Además, la aromatización del anillo formado tiene lugar de forma espontánea sin necesidad de utilizar un agente oxidante externo.^{65,66} Como prueba de ello, Scott y colaboradores ensayaron la reacción de una mezcla del 7,14-dimesitilbisanteno (**93**) y perileno (**70**) con acetilendicarboxilato de dietilo (**94**) en tolueno (Esquema 25). Después de 22 horas a 100 °C comprobaron que únicamente el periaceno más extendido, el compuesto **93**, se había transformado en el correspondiente aducto **95**, mientras que el perileno (**70**) permaneció inalterado.

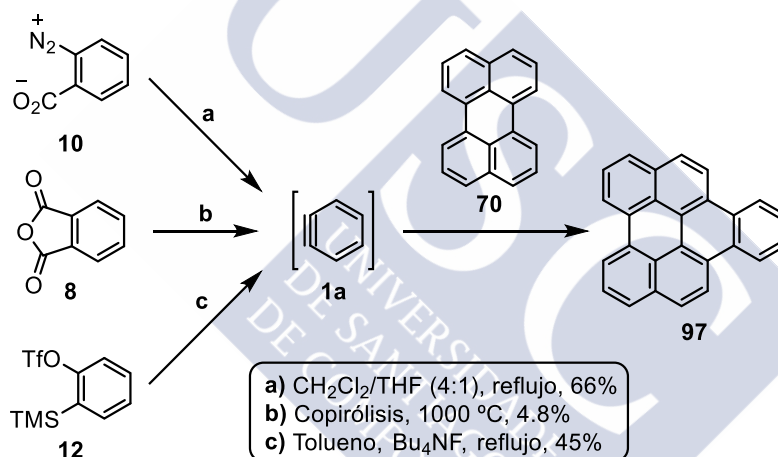


Esquema 25

⁶⁶ Fort, E. H.; Jeffreys, M. S.; Scott, L. T. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 8102.

⁶⁵ Fort, E. H.; Donovan, P. M.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 16006.

En 1966, Stork y Matsuda describieron la reacción entre el bencino (**1a**), generado a partir del 2-carboxilato de bencenodiazonio (**10**), y el perileno (**70**) para dar lugar al nafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**97**) con un 66% de rendimiento (Esquema 26a).⁶⁷ Con esta reacción no solo se demostró la capacidad del bencino para adicionarse a las regiones *bahía* de los HPAs mediante una reacción de tipo Diels-Alder, sino que también se puso de manifiesto la facilidad con la que se produce la rearomatización de los aductos intermedios en ausencia de agentes oxidantes adicionales, ya que lo más probable es que el oxidante sea otra molécula de bencino. A partir de los trabajos de Brown y Friedman, es conocido que el anhídrido ftálico puede generar bencino (**1a**) en fase gas por eliminación de monóxido y dióxido de carbono a temperaturas superiores a 650 °C.⁶⁸ Utilizando este método, el grupo de Scott también obtuvo el nafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**97**) con un rendimiento del 4.8% demostrando, además, que el bencino puede adicionarse a las regiones *bahía* de los HPAs en ausencia de disolvente (Esquema 26b).⁶⁹



Esquema 26

En 2011, cuando en nuestro grupo de investigación habíamos empezado a investigar la reacción de bencino con perileno, el grupo de Scott describió esta reacción utilizando el trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**12**) como precursor de bencino, obteniéndose el compuesto **97** con un 45% de rendimiento (Esquema 26c).⁶⁹

⁶⁷ Stork, G.; Matsuda, Patent US 3364275 **1968**.

⁶⁸ a) Friedman, L.; Lindow, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2329; b) Barry, M.; Brown, R. F. C.; Eastwood, F. W.; Gunawardana, D. A.; Vogel, C. *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 1643; c) Brown, R. F. C.; Coulston, K. J.; Eastwood, F. W.; Vogel, C. *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1687.

⁶⁹ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051.

Estos compuestos, como en general los HPAs nanométricos, han despertado un enorme interés en la comunidad científica debido a que se pueden considerar nanografenos o fragmentos de grafeno con tamaño y forma definidos. De esta forma los antenos y poliperiacenos, formados por la condensación de dos o más unidades de aceno en sus posiciones *peri*, constituyen modelos útiles para estudiar las propiedades de los nanografenos con periferias *zig-zag* y *armchair* bien definidas (Figura 11).

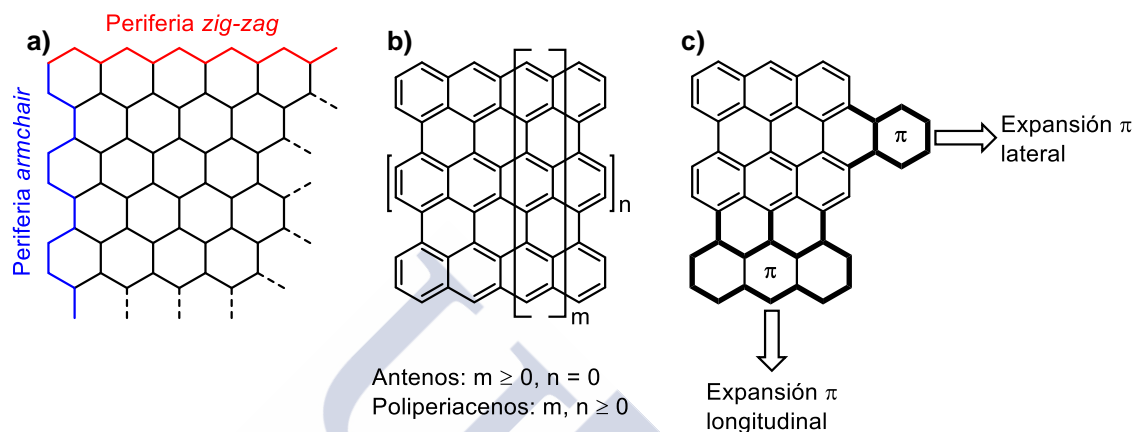
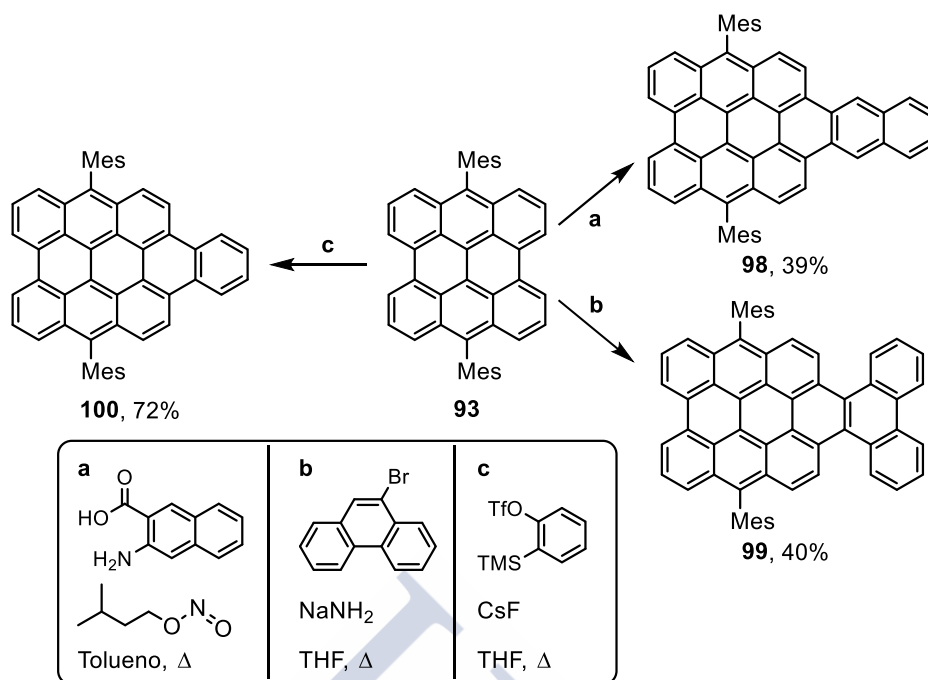


Figura 11. (a) Periferias de los nanografenos. (b) Estructura molecular de antenos y poliperiacenos. (c) Clases de expansiones π .

Por tanto, resulta clave el desarrollo de métodos de síntesis que permitan la expansión π de estos derivados tanto en dirección lateral como longitudinal, con el fin de modificar las propiedades de las moléculas tipo grafeno. En este contexto, se ha descrito la expansión lateral del bisanteno **93** por medio de una reacción de cicloadición (4+2) con arinos, generados a partir de diferentes precursores, seguida de una deshidrogenación en condiciones suaves. De esta forma se obtuvieron derivados de bisanteno **98**, **99** y **100** con 39%, 40% y 72% de rendimiento, respectivamente (Esquema 27).⁷⁰

⁷⁰ Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *Chem. Lett.* **2013**, *42*, 592.



Esquema 27

En cuanto a los homólogos superiores de la familia de los rilenos, el terrileno (**71**) tiene interesantes propiedades fotoelectrónicas. Concretamente la alta fotoestabilidad,⁷¹ semiconductividad⁷² y un alto rendimiento cuántico de fluorescencia, lo hacen un candidato prometedor para ciertas aplicaciones tecnológicas como OLEDs y OFETs.⁷³ La síntesis del terrileno (**71**) ha sido descrita a partir de precursores parcialmente hidrogenados^{53,74} mediante pirolisis del naftaleno,⁷⁵ o por calentamiento del perileno y un bromonaftaleno,⁷⁶ en todos los casos con rendimientos moderados. En 2006, Müllen y colaboradores describieron un método más eficiente mediante acoplamiento de tipo Suzuki del 3-bromoperileno (**101**) y el ácido borónico (**102**), seguido de una ciclodeshidrogenación promovida por AlCl_3 .⁷⁷

⁷¹ Kulzer, F.; Koberling, F.; Christ, T.; Mews, A.; Basche, T. *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 23.

⁷² Stallinga, P.; Gomes, H. L.; Murgia, M.; Müllen, K. *Org. Electron.* **2002**, *3*, 43.

⁷³ Deperasinska, I.; Kozankiewicz, B.; Buktchantaev, I.; Sepiol, J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 810.

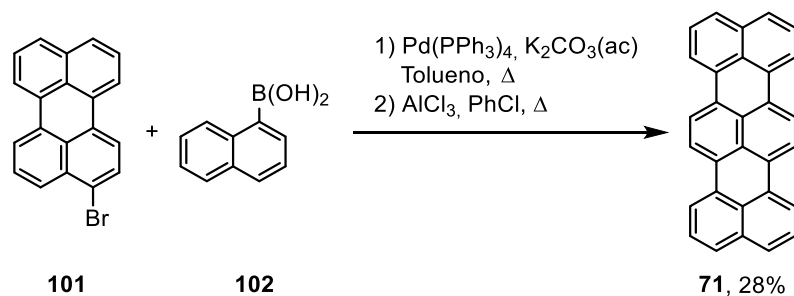
⁵³ Clar, E. *Chem. Ber.*, **1948**, *81*, 52.

⁷⁴ Clar, E. *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 495.

⁷⁵ Lang, K. F.; Buffleb, H.; Kalowy, J. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2888.

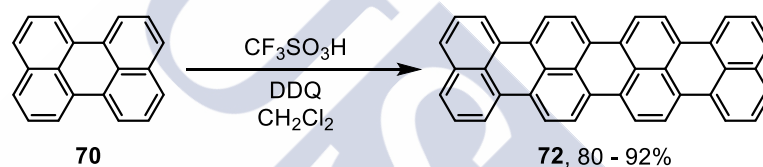
⁷⁶ Zinke, A.; Nussmueller, H.; Ott, R. *Monatsh. Chem.* **1955**, *86*, 853.

⁷⁷ Avlasevich, Y.; Kohl, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1053.



Esquema 28

En 1948,⁵³ Clar describió por primera vez la síntesis del cuaterrileno (**72**) con bajos rendimientos y durante años no existió una síntesis eficiente y escalable de este HPA. En el año 2013 el grupo de Johnson describió una variante de la reacción de Scholl que permitió la obtención de este compuesto con buenos rendimientos. Así, la dimerización del perileno (**70**) tiene lugar empleando ácido trifluorometanosulfónico (TfOH) como catalizador y DDQ como oxidante (Esquema 29).⁷⁸



Esquema 29

Recientemente, también se ha descrito la síntesis del cuaterrileno (**72**) a partir del perileno (**70**) en el interior de nanotubos de carbono de pared simple (SWNTs) (Figura 12).⁷⁹

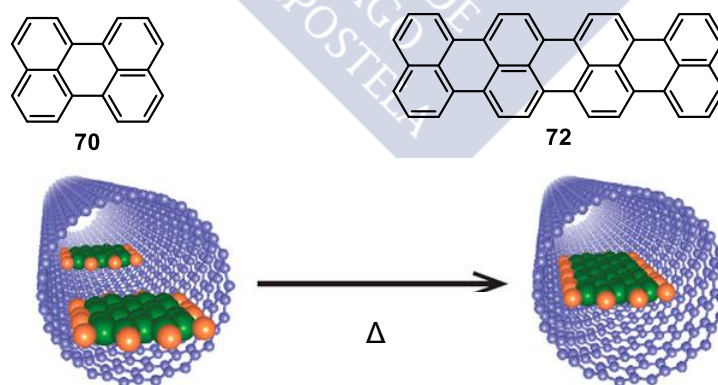


Figura 12. Síntesis del cuaterrileno (**72**) a partir de perileno (**70**) dentro de un nanotubo de carbono.⁷⁹

⁵³ Clar, E. *Chem. Ber.* **1948**, *81*, 52.

⁷⁸ Thammatam, R.; Skraba, S. L.; Johnson, R. P. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9122.

⁷⁹ Koyama, T.; Tsunekawa, T.; Saito, T.; Asaka, K.; Saito, Y.; Kishida, H.; Nakamura, A. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21671.

1.2.2 Ipticenos

El término ipticeno fue propuesto por Hart⁸⁰ para referirse a una familia de compuestos aromáticos caracterizada por contener unidades estructurales formadas por un biciclo[2.2.2]octatrieno fusionado a tres arenos. El número de arenos fusionados se indica añadiendo un prefijo como por ejemplo, *tripticeno* (3 unidades), *pentaipiticeno* (5 unidades) o *heptaipiticeno* (7 unidades) (Figura 13). Estas estructuras presentan unas características geométricas únicas con la presencia de cavidades moleculares. En los últimos 70 años se han descrito una gran cantidad de ipticenos con aplicaciones en química supramolecular,⁸¹ ciencia de materiales⁸² y como máquinas moleculares.⁸³

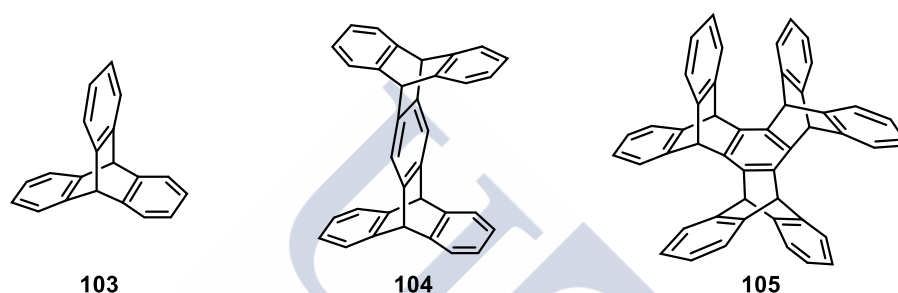


Figura 13. Representación de tripticeno (**103**), pentaipiticeno (**104**) y heptaipiticeno (**105**).

El tripticeno (**103**), el miembro más sencillo de la familia de los ipticenos, está formado por tres anillos bencénicos conectados a través de dos carbonos sp^3 cabeza de puente, que además son las posiciones más reactivas susceptibles de ser funcionalizables. La primera síntesis del tripticeno (**103**) se realizó en 1942 por Bartlett y colaboradores⁸⁴ mediante una reacción de Diels-Alder entre el antraceno (**73**) y la *p*-benzoquinona (**106**) en una síntesis de seis etapas (Esquema 30).

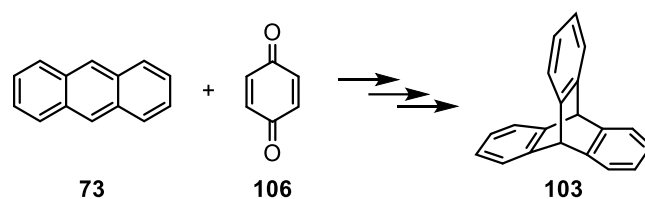
⁸⁰ Hart, H.; Shamouilian, S.; Takehira, Y. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4427.

⁸¹ a) Han, Y.; Cao, J.; Li, P.; Zong, Q.; Zhao, J.; Guo, J.; Xiang, J.; Chen, C. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 3235; b) Ma, Y.; Han, Y.; Cao, J.; Chen, C. *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8183.

⁸² a) Rabbani, M. G.; Reich, T. E.; Kassab, R. M.; Jackson, K. T.; El-Kaderi, H. M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1141; b) Schneider, M. W.; Oppel, I. M.; Griffin, A.; Mastalerz, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3611; c) Taylor, R. G. D.; Carta, M.; Bezzu, C. G.; Walker, J.; Msayib, K. J.; Kariuki, B. M.; McKeown, N. B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 1848.

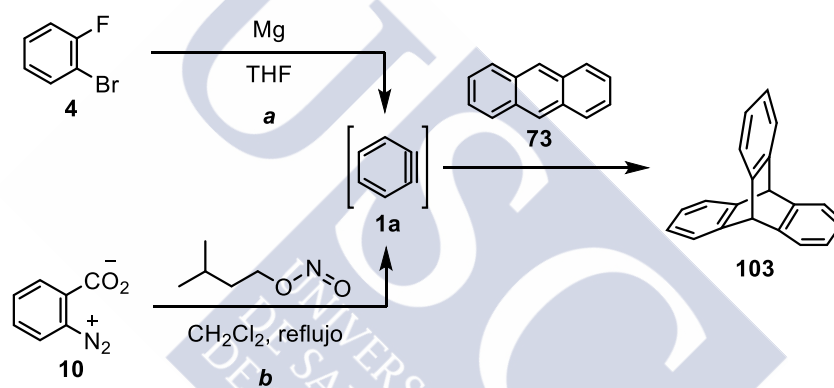
⁸³ a) Kelly, T. R.; De Silva, H.; Silva, R. A. *Nature* **2001**, *401*, 150; b) Kelly, T. R.; Sestelo, J. P.; Tellitu, I. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1866.

⁸⁴ Bartlett, P. D.; Ryan, M. J.; Cohen, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2649.



Esquema 30

La complejidad de la síntesis de Bartlett supuso un obstáculo en el desarrollo de esta química y hubo pocos avances durante 14 años. En 1956, Wittig y Ludwig^{26b} describieron un método sencillo para la preparación de triptico (**103**) a través de una reacción de cicloadición (4+2) con bencino generado a partir del precursor **4** (Esquema 31a). Poco después, Friedman y Logullo¹⁵ consiguieron una mejora significativa del rendimiento empleando un método de generación de bencino diferente, aumentando el rendimiento de un 28 a un 59% (Esquema 31b).



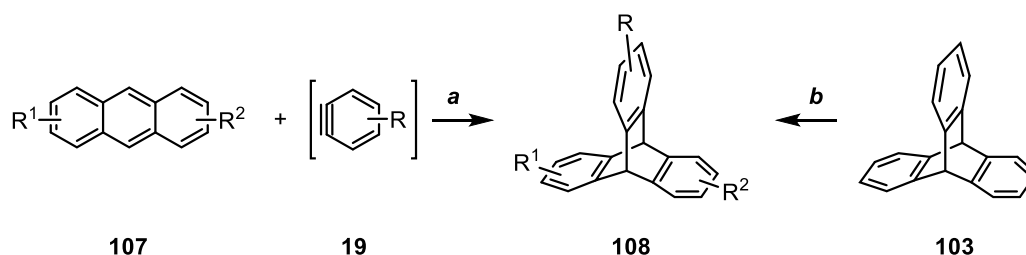
Esquema 31

Principalmente existen dos estrategias para la preparación de tripticenos sustituidos:

- Mediante una reacción de Diels-Alder entre un antraceno y un bencino sustituido (Esquema 32a).
- Mediante la funcionalización selectiva de un triptico no sustituido (Esquema 32b).

^{26b} Wittig, G.; Ludwig, R. *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 40.

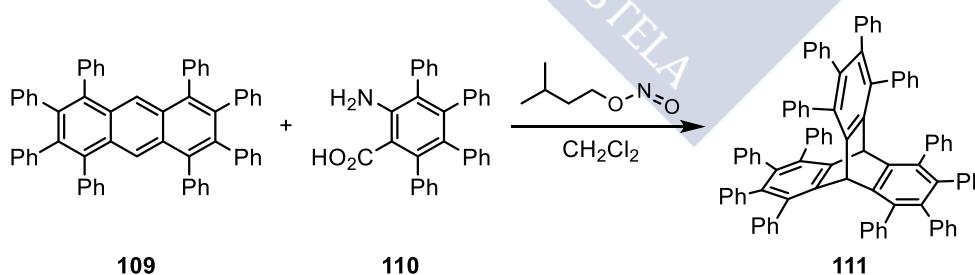
¹⁵ Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.



Esquema 32

La reacción de Diels-Alder entre un arino mono-, di-, tri- o tetra- sustituido **19** generado *in situ* y un antraceno **107** permite obtener el correspondiente tripticeno sustituido **108** en una única etapa de reacción. Por lo general, la introducción de sustituyentes dadores de electrones en las posiciones 9 y 10 del antraceno aumenta la reactividad del mismo en este tipo de reacciones, mientras que sustituyentes aceptores de electrones producen el efecto opuesto. En algunas ocasiones sin embargo, el efecto estérico de los sustituyentes puede contrarrestar el efecto electrónico y disminuir la reactividad del antraceno.

Empleando esta aproximación diferentes tripticenos han sido sintetizados por combinación de arinos y antracenos sustituidos, con rendimientos satisfactorios.⁸⁵ De esta forma, Pascal y colaboradores describieron en 2002 la formación del 1,2,3,4,5,6,7,8,13,14,15,16-dodecafeniltripticeno (**111**) por tratamiento de ácido 3,4,5,6-tetrafenilantranílico (**110**) con nitrito de isoamilo en presencia de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafenilantraceno (**109**). Así se obtuvo el tripticeno **111** con un 11% de rendimiento (Esquema 33), siendo uno de los derivados de tripticeno con mayor congestión estérica de los descritos hasta la fecha.⁸⁶



Esquema 33

⁸⁵ a) Jiang, Y.; Chen, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 6377; b) Ma, Y.; Meng, Z.; Chen, C. *Synlett* **2015**, 26, 6.

⁸⁶ Lu, J.; Zhang, J.; Shen, X.; Ho, D. M.; Pascal, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 8035.

Otro triptíceno congestionado con 12 sustituyentes, es el pentadecaíptíceno **112**, descrito por Hart en 1990 mediante una síntesis compleja de nueve etapas. Este compuesto presenta seis unidades de 9,10-antraceno fusionadas en torno a un triptíceno central (Figura 14).⁸⁷

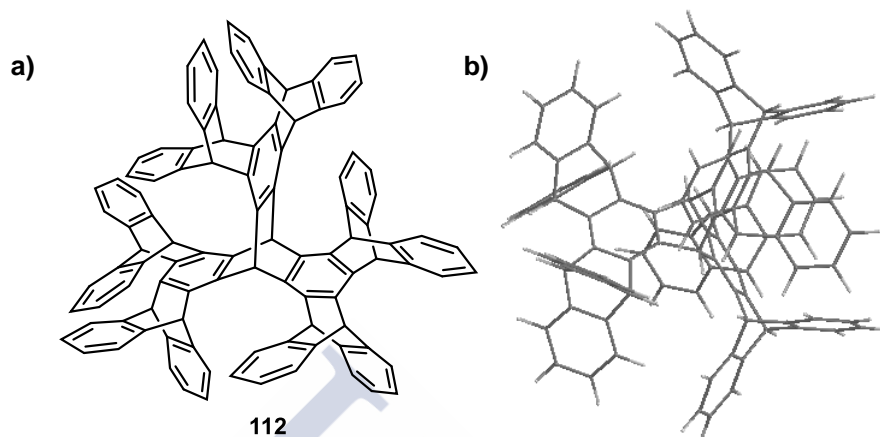


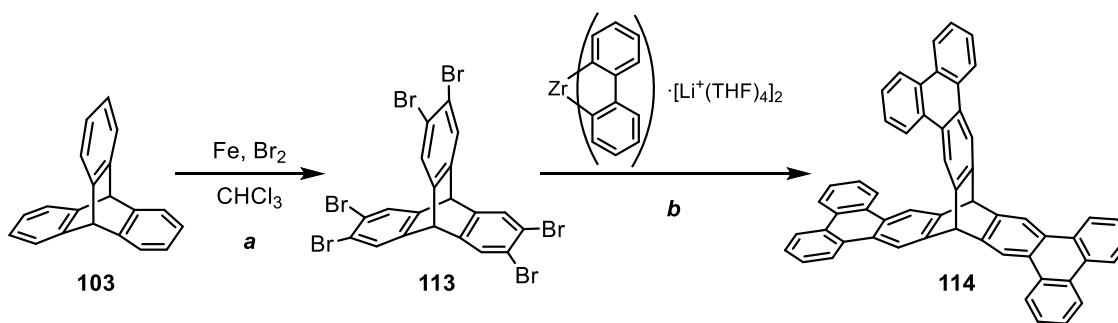
Figura 14. (a) Representación del pentadecaíptíceno **112**, también llamado *supertriptíceno*. (b) Geometría optimizada Gaussian (AM1).

Como se ha comentado anteriormente, la reacción de Diels-Alder proporciona un método sencillo y útil para la obtención directa de triptícenos sustituidos. Sin embargo, esta estrategia presenta una serie de inconvenientes: a) la reacción con antracenos sustituidos se puede complicar debido a la formación de isómeros; b) la síntesis de algunos triptícenos implica varias etapas de reacción, lo que resulta costoso y poco práctico; c) el arino debe ser generado *in situ* y su reactividad juega un papel importante en el rendimiento de la reacción. Todo esto hace que en ocasiones sean necesarias rutas alternativas que permitan obtener triptícenos sustituidos con buenos rendimientos. Por ello, teniendo en cuenta que la síntesis del triptíceno (**103**) es sencilla y barata, su derivatización supone una ruta alternativa eficiente. Este método permite introducir por ejemplo, grupos acetilo, nitro o halógenos que se pueden transformar en otros grupos funcionales de manera relativamente sencilla.

Así, por ejemplo, en 2009 el grupo de King⁸⁸ obtuvo el hexabromotriptíceno **113** con un 64% de rendimiento (Esquema 34a).

⁸⁷ Shahlai, K.; Hart, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3687.

⁸⁸ Hilton, K. L.; Jamison, C. R.; Zane, H. K.; King, B. T. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 405.



Esquema 34

Este compuesto fue utilizado por el mismo grupo para la preparación del tripticeno extendido **114** con un 9% de rendimiento, mediante un procedimiento de bifenilación con $[\text{Li}(\text{THF})_4]_2\text{-Zr}(\text{biphe})_3$ (Esquema 34b). Esta extensión en la estructura da lugar a un gran volumen libre interno (IFV) de esta molécula en fase cristalina. Swager definió el IFV como el volumen que queda entre las caras aromáticas del tripticeno, formando cavidades, debido a la dificultad que presentan estas estructuras para empaquetarse (Figura 15).⁸⁹ Gracias a esto y a su geometría rígida, los tripticenos han sido ampliamente utilizados en el campo de la ingeniería cristalina como bloques en la construcción de estructuras supramoleculares como cristales líquidos o polímeros orgánicos porosos que permiten la adsorción de gases.

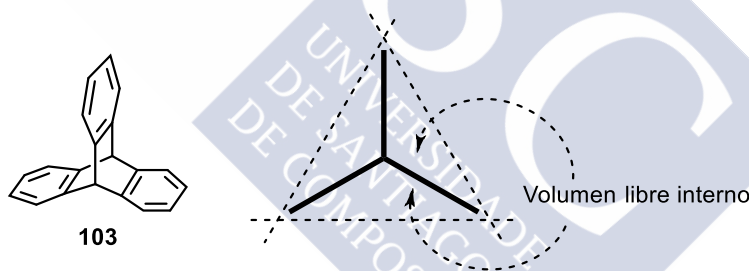


Figura 15. Representación del tripticeno (**103**) y definición de su volumen interno libre.

Mediante la extensión de las caras aromáticas o el aumento del número de cabezas de puente del tripticeno, se puede aumentar el IFV y generar por tanto estructuras más porosas. En el año 2001, Swager y colaboradores encontraron que la minimización del IFV entre las tres caras aromáticas del derivado de tripticeno **115** (Figura 16) es la fuerza impulsora a la hora de conseguir determinados empaquetamientos y estructuras.⁹⁰

⁸⁹ Tsui, N. T.; Paraskos, A. J.; Torun, L.; Swager, T. M.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3350.

⁹⁰ Long, T. M.; Swager, T. M. *Adv. Mat.* **2001**, *13*, 601.

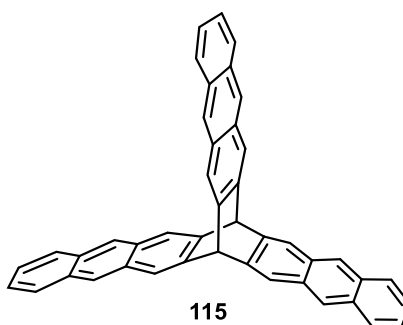


Figura 16. Estructura del compuesto **115**.

Hart y colaboradores sintetizaron y cristalizaron el heptaípticeno **105** y el tritripticeno **116** (Figura 17). Cuando **105** se cristaliza de clorobenceno, las moléculas se ordenan de forma que los anillos bencénicos de una de las moléculas ocupan el volumen libre de otra molécula formando capas de que se separan por moléculas de clorobenceno (Figura 17a).⁹¹ Sin embargo, si **116** se cristaliza de acetona, las moléculas se ordenan de forma que se maximizan las interacciones π entre los anillos bencénicos, ocupando parte del IFV (Figura 17b). El espacio que permanece libre, es ocupado por moléculas de acetona desordenadas que dan lugar a canales llenos de disolvente.⁹²

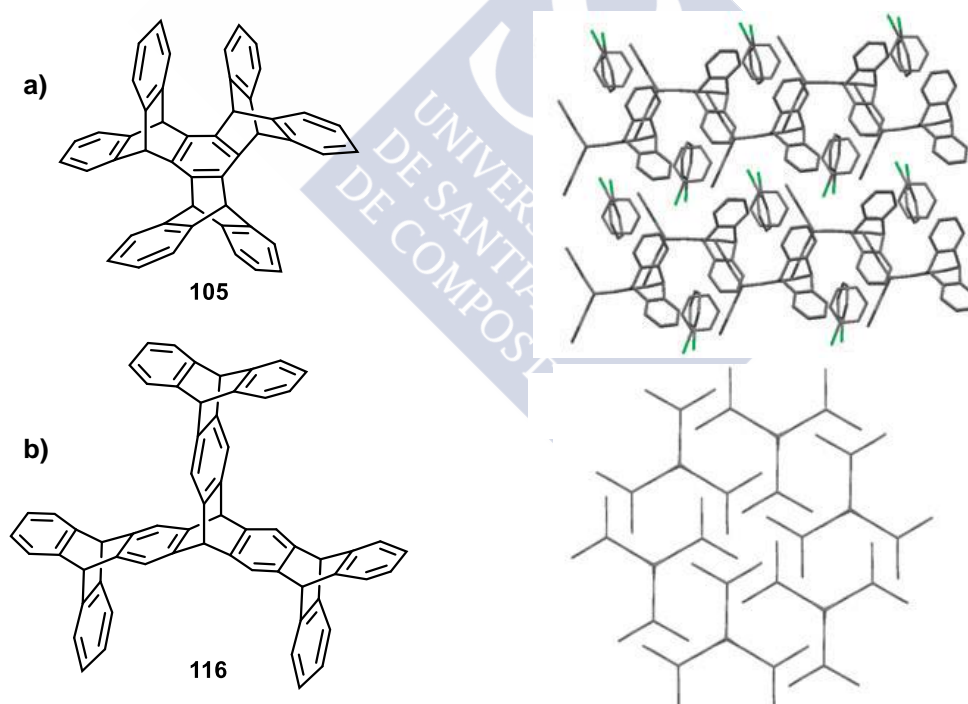


Figura 17. Representación y empaquetamiento del (a) heptaípticeno **105** y (b) del tritripticeno **116**.

⁹¹ a) Venugopalan, P.; Bürgi, H.; Frank, N. L.; Baldrige, K. K.; Siegel, J. S. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2419; b) Chong, J. H.; MacLachlan, M. J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3301.

⁹² Abdollah, B.; Hart, H.; Ward, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6675.

1.2.3 Otros HPAs preparados mediante química de arinos

Los HPAs extendidos con tamaño nanométrico y geometría plana han despertado un enorme interés en los últimos años entre la comunidad científica debido a su relación estructural con el grafeno y otras nanoestructuras basadas en carbono. La síntesis controlada de estos sistemas policíclicos supone un reto importante en la química actual debido a su tamaño nanométrico y a su baja solubilidad. Algunas de las estrategias sintéticas existentes implican ciclaciones oxidativas, reacciones de cicloadición o acoplamientos cruzados catalizados por metales, entre otras.

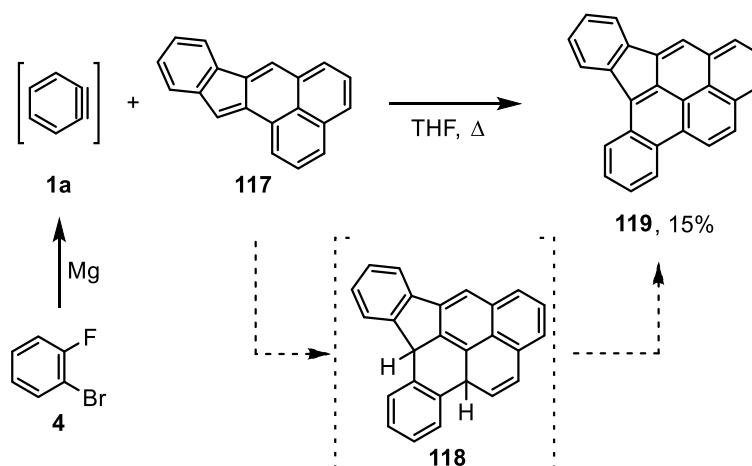
Debido a su elevada reactividad y versatilidad química, los arinos constituyen una herramienta sintética importante en la construcción de HPAs complejos.⁹³ Concretamente, las reacciones de cicloadición de arinos permiten incorporar anillos bencénicos o fragmentos aromáticos mediante la formación de dos o más enlaces carbono-carbono en una sola etapa de reacción. En esta línea se describen a continuación estrategias sintéticas especialmente eficientes seguidas por nuestro grupo de investigación durante los últimos años.

1.2.3.1 Cicloadiciones (4+2)

Las reacciones de cicloadición (4+2) han sido extensamente empleadas en la preparación de HPAs de conjugación extendida. Uno de los primeros ejemplos fue el descrito por Aitken y Reid en 1960, que describieron la reacción de cicloadición (4+2) entre el bencino (**1a**), generado a partir del precursor **4**, con el indeno[2,1-*a*]fenaleno (**117**, Esquema 35).⁹⁴ Esta reacción dio lugar a la formación del benzo[*pqr*]indeno[1,2,3,4-*gh*]tetrafeno (**119**) por deshidrogenación del intermedio **118**, probablemente promovida por el exceso de bencino presente en el medio de reacción que actúa como oxidante.

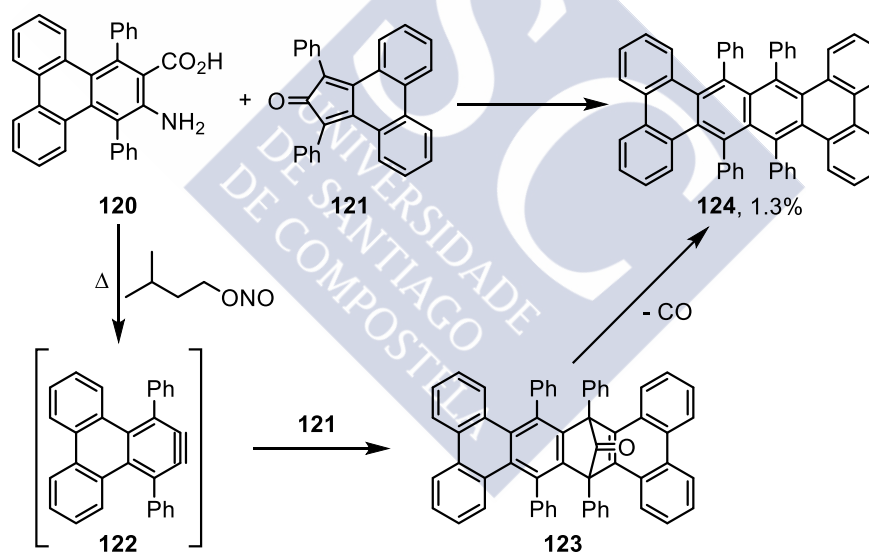
⁹³ Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

⁹⁴ Aitken, I. M.; Reid, D. H. *J. Chem. Soc.* **1960**, 663.



Esquema 35

Las dienonas han sido muy empleadas en este tipo de reacciones. En el año 1990, Pascal y colaboradores describieron la formación del tetraceno **124** mediante una reacción de cicloadición (4+2) entre el trifenilino estéricamente impedido **122**, que se generó *in situ* a partir del correspondiente ácido antránico **120**, y la ciclopentadienona **121**, seguida de la extrusión de CO (Esquema 36).⁹⁵

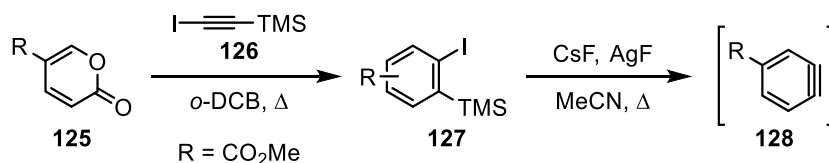


Esquema 36

Durante la primera década del siglo XXI, la generalización en el empleo de los triflatos de (trimetilsilil)arilo como precursores eficientes de arinos supuso un impulso en la preparación de HPAs complejos mediante química de arinos. Como una variación de este método de generación de arinos, en el año 2010 Harrity y colaboradores propusieron el uso de los 2-(trimetilsilil)iodobencenos **127** como precursores preparados mediante una reacción de cicloadición (4+2) entre el cumalato de metilo

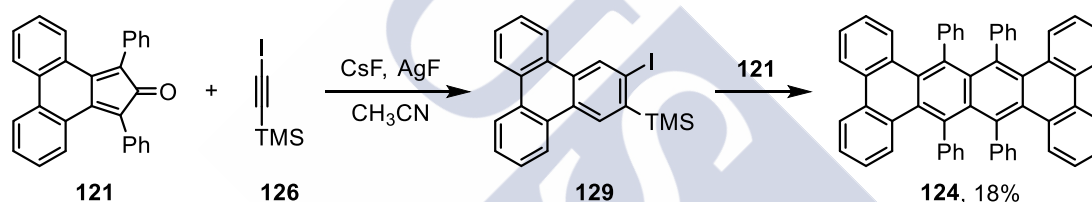
⁹⁵ Smyth, N.; Engen, D. V.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937.

(**125**) y el (trimetilsilil)iodoacetileno (**126**) seguida de la extrusión de CO₂ (Esquema 37).⁹⁶



Esquema 37

En base a este precedente, nuestro grupo de investigación decidió llevar a cabo la síntesis del tetraceno **124**, preparado previamente por Pascal y colaboradores (Esquema 36) a partir del yoduro **129**, obtenido siguiendo la metodología descrita en el esquema 37. El tratamiento de este yoduro con la ciclopentadienona **121** en presencia de CsF y AgF dio lugar al tetraceno esperado **124** con un 18% de rendimiento (Esquema 38).⁹⁷



Esquema 38

De esta forma se obtuvieron cantidades suficientes del compuesto **124** para obtener cristales que se estudiaron mediante difracción de rayos X, mostrando que este tetrabenzotetraceno se encuentra fuertemente torsionado (Figura 18). De hecho, se confirmaron las predicciones computacionales descritas por el grupo de Pascal,⁹⁸ ya que el compuesto presenta una torsión longitudinal de extremo a extremo de 104.5°.

⁹⁶ Crossley, J. A.; Kirkham, J. D.; Browne, D. L.; Harrity, J. P. A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 6608.

⁹⁷ Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

⁹⁸ Pascal Jr., R. A.; Qin, Q. *Tetrahedron* **2008**, 64, 8630.

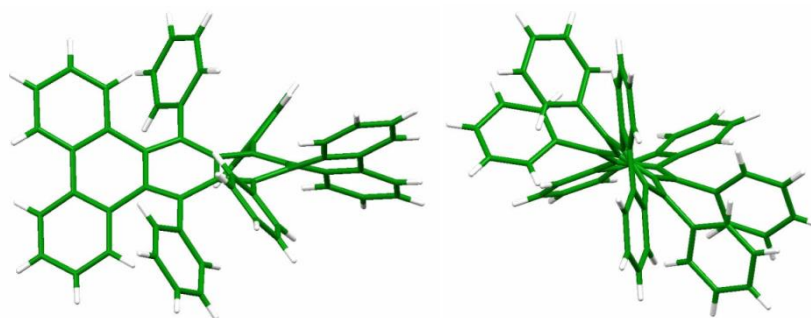
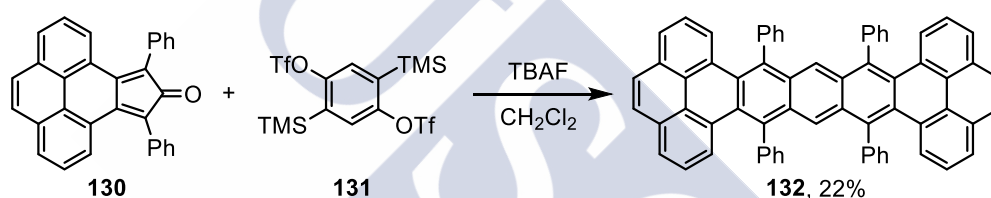


Figura 18. Representaciones de la estructura del tetrabenzotetraceno sustituido **124** obtenidas mediante difracción de rayos X.⁹⁷

Por otro lado también se han descrito ejemplos del empleo de precursores formales de bisarino para la preparación de HPAs mediante una doble reacción de cicloadición (4+2) con dienos en un proceso donde se generan cuatro nuevos enlaces carbono-carbono. Así por ejemplo, Wudl describió la formación del aceno **132** por reacción de la ciclopentadienona **130** con el bistriflato **131** (Esquema 39).⁹⁹



Esquema 39

Aunque el bistriflato **131** se considera un precursor formal del bisbencino **133** (Figura 19), es probable que este intermedio no se forme en estas condiciones de reacción. Como ya se ha dicho, el tiempo de vida media de un arino en disolución es extremadamente corto, por lo que la generación simultánea de dos arinos en un mismo núcleo aromático es poco probable. Debido a esto, lo más probable es que la formación de los dos arinos tenga lugar de forma secuencial y las estructuras **133** y **134** se pueden considerar sintones.

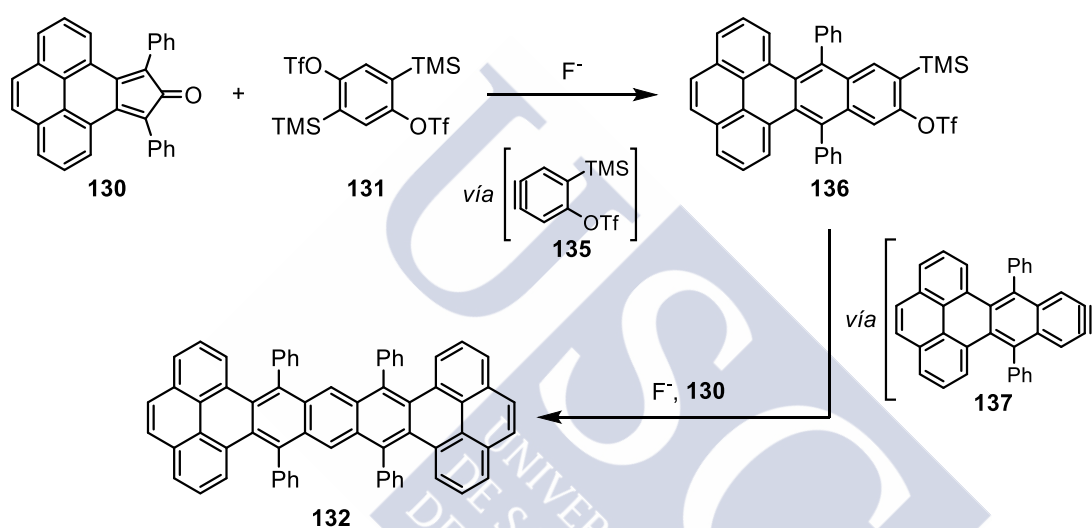


Figura 19. Estructuras del 1,4-benzodiino y del 2,6-naftodiino.

⁹⁷ Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

⁹⁹ Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.

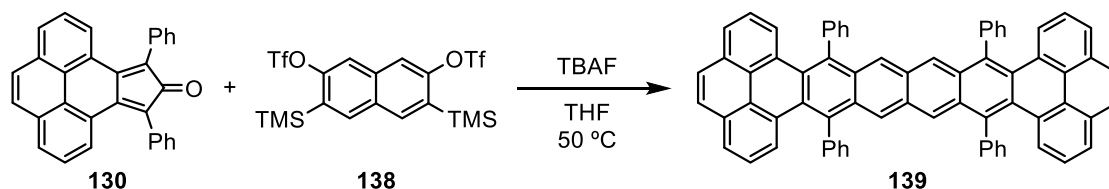
Teniendo en cuenta esto, lo más probable es que el mecanismo para este tipo de reacciones transcurra como se indica en el esquema 40, a través de dos reacciones de cicloadición (4+2) que tiene lugar de forma consecutiva. Este proceso implicaría la formación en primer lugar del arino **135**, el cual reaccionaría con el sistema diénico **130** mediante una reacción de Diels-Alder, seguida de extrusión quelotrópica de CO, dando lugar a la especie intermedia **136**. En el propio medio de reacción se podría generar el arino **137** que reaccionaría con una segunda molécula de dienona **130** para formar el aceno **132**. La posibilidad de detener la reacción en el intermedio **136** apoya la hipótesis de que la formación de los bisarinos tiene lugar de forma secuencial y esto ha sido un aspecto clave en el contexto de esta tesis doctoral.



Esquema 40

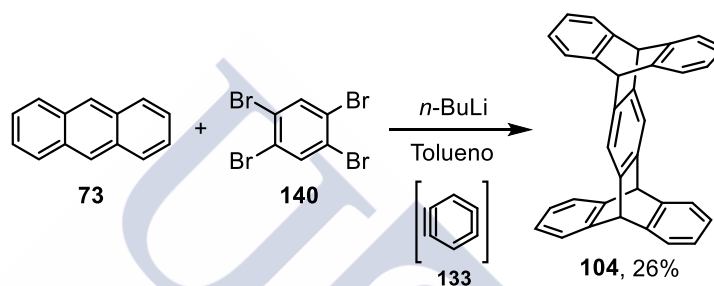
Con el fin de acceder al aceno **139**, benzólogo superior del aceno **132**, en nuestro grupo de investigación se estudió la reacción del bistriflato **138** con la ciclopentadienona **130** (Esquema 41).¹⁰⁰ Para ello se siguió un procedimiento *one pot* como el indicado en el esquema 40 y se obtuvo el tetrabenzooctaceno **139** con un rendimiento del 18%. Como era de esperar, este compuesto resultó ser inestable en condiciones ambientales debido a su tendencia a la fotooxidación, dificultando así, su aislamiento y caracterización.

¹⁰⁰ Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5418.



Esquema 41

Por otra parte, la reacción de cicloadición (4+2) de bisarinos con antraceno (**73**) fue estudiada por el grupo de Hart.⁸⁰ Así, la reacción entre el antraceno (**73**) y el tetrabenceno **140**, precursor formal del bisbencino **133**, en presencia de *n*-BuLi condujo a la formación del pentaípticeno **104** con un 26% de rendimiento.



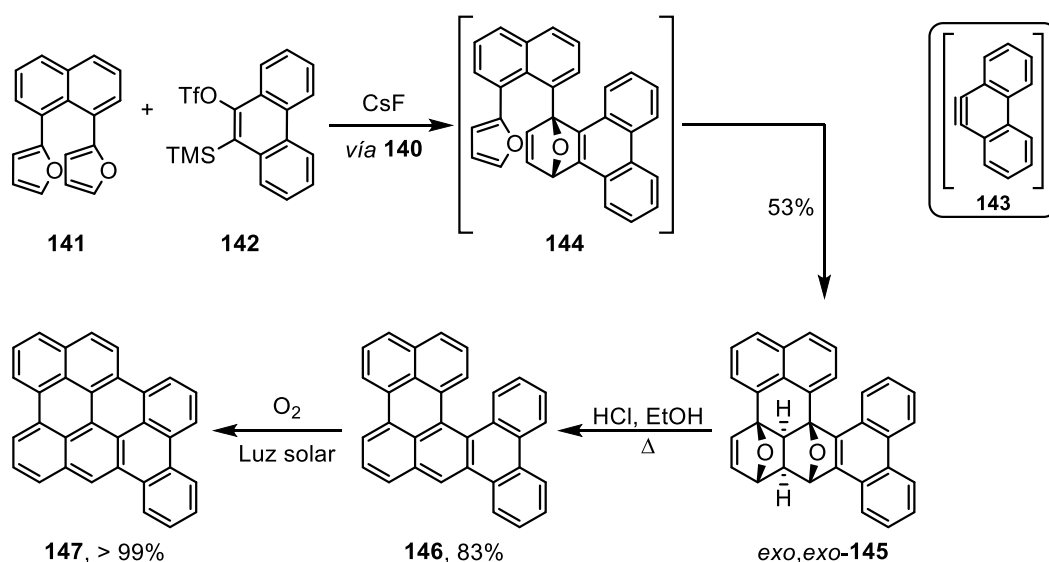
Esquema 42

1.2.3.2 Cicloadiciones tándem

En nuestro grupo de investigación también se han descrito recientemente reacciones de cicloadición (4+2)/(4+2) de tipo tándem entre 1,8-difurilnaftalenos y arinos, estrategia que permitió obtener HPAs *peri*-condensados.¹⁰¹ Esta transformación implica dos cicloadiciones tipo Diels-Alder en cascada en las que se forman cuatro nuevos enlaces carbono-carbono y seis centros estereogénicos adyacentes con control total de la estereoquímica relativa (Esquema 43). Concretamente, la reacción entre el 9,10-fenantreno (**143**), generado a partir del precursor **142**, con el 1,8-difurilnaftaleno (**141**) condujo a la formación del aducto **144** que, tras una cicloadición (4+2) intramolecular, dio lugar al aducto *exo,exo*-**145** con un rendimiento del 53%. El tratamiento de éste con HCl en etanol a temperatura de reflujo, condujo a la formación del fenantreno[9,10-*a*]perileno (**146**) con buenos rendimientos.

⁸⁰ Hart, H.; Shamouilian, S.; Takehira, Y. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4427.

¹⁰¹ a) Criado, A.; Peña, D.; Cobas, A.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9736; b) Criado, A.; Vilas-Varela, M.; Cobas, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 12637.



Esquema 43

Finalmente, la exposición de una disolución del tribenzopentaheliceno **146** a condiciones ambientales condujo a la formación del dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno (**147**) de manera cuantitativa. Este es un resultado sorprendente, ya que normalmente las reacciones de ciclodeshidrogenación en este tipo de compuestos requieren condiciones drásticas de reacción, como radiación ultravioleta prolongada, oxidantes fuertes o pirólisis flash a vacío (FVP).¹⁰²

En el año 2011, nuestro grupo de investigación inició una colaboración con Leo Gross, Gerhard Meyer y colaboradores, investigadores de IBM Research-Zurich en Suiza para la caracterización de HPAs mediante el empleo de microscopía de fuerza atómica sin contacto (NC-AFM) con puntas funcionalizadas con una molécula de CO. Empleando esta técnica fue posible obtener imágenes de moléculas individuales del poliareno **147** con resolución atómica (Figura 20).¹⁰³ Además, también se pudieron detectar pequeñas diferencias en las longitudes de los enlaces carbono-carbono internos de la molécula, que se relacionaron con los diferentes órdenes de enlace.

¹⁰² Xue, X.; Scott, L. T. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3937.

¹⁰³ Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, 337, 1326.

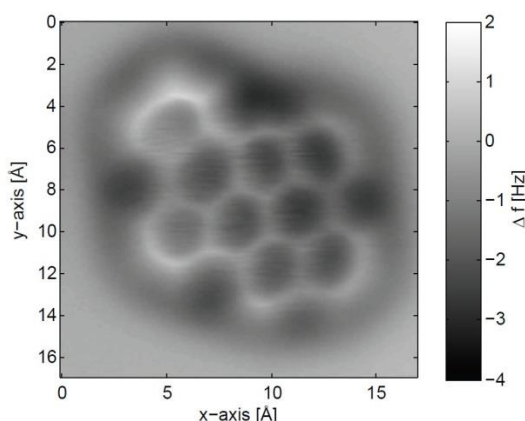


Figura 20. Imagen de AFM de **147** depositado sobre un sustrato de bicapas de NaCl sobre Cu(111), usando una punta de sonda de Cu funcionalizada con una única molécula de CO, en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y a 5K.¹⁰³

Como se comentará más adelante, esta colaboración ha sido crucial en el desarrollo de esta tesis doctoral.

1.2.3.3 Cicloadiciones (2+2+2)

Las reacciones de cicloadición (2+2+2) de arinos catalizadas por complejos de metales de transición, introducidas por nuestro grupo de investigación en 1998,³⁸ constituyen una herramienta sintética eficiente para la obtención de HPAs *cata*-condensados complejos, especialmente aquellos con simetría trigonal.⁹³ Empleando esta metodología, en nuestro grupo de investigación se ha preparado el hexafenilhexabenz[10]estarfeno **153**, el poliareno *cata*-fusionado más grande sintetizado hasta la fecha, formado por 16 anillos bencénicos *cata*-fusionados y 102 átomos de carbono sp² (Esquema 44).¹⁰⁴ Para su preparación se trató el triflato **148**, precursor del arino monocíclico **149**, con TBAF en presencia de la ciclopentadienona **121**, lo que condujo a la formación del benzotrifeno **150** mediante una reacción de cicloadición (4+2) seguida de extrusión quelotrópica de CO. El tratamiento de **150** con HMDS, *n*-BuLi y Tf₂O siguiendo la secuencia que se indica en el esquema 3, dio lugar al triflato **151** con un rendimiento del 71%. La generación del arino policíclico **152** por tratamiento del triflato **151** con CsF, en presencia de cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄ dio lugar al trímero **153** con un 22% de rendimiento, mediante una reacción de cicloadición (2+2+2) del arino **152**. Por otra parte, la reacción con un alquino pobre

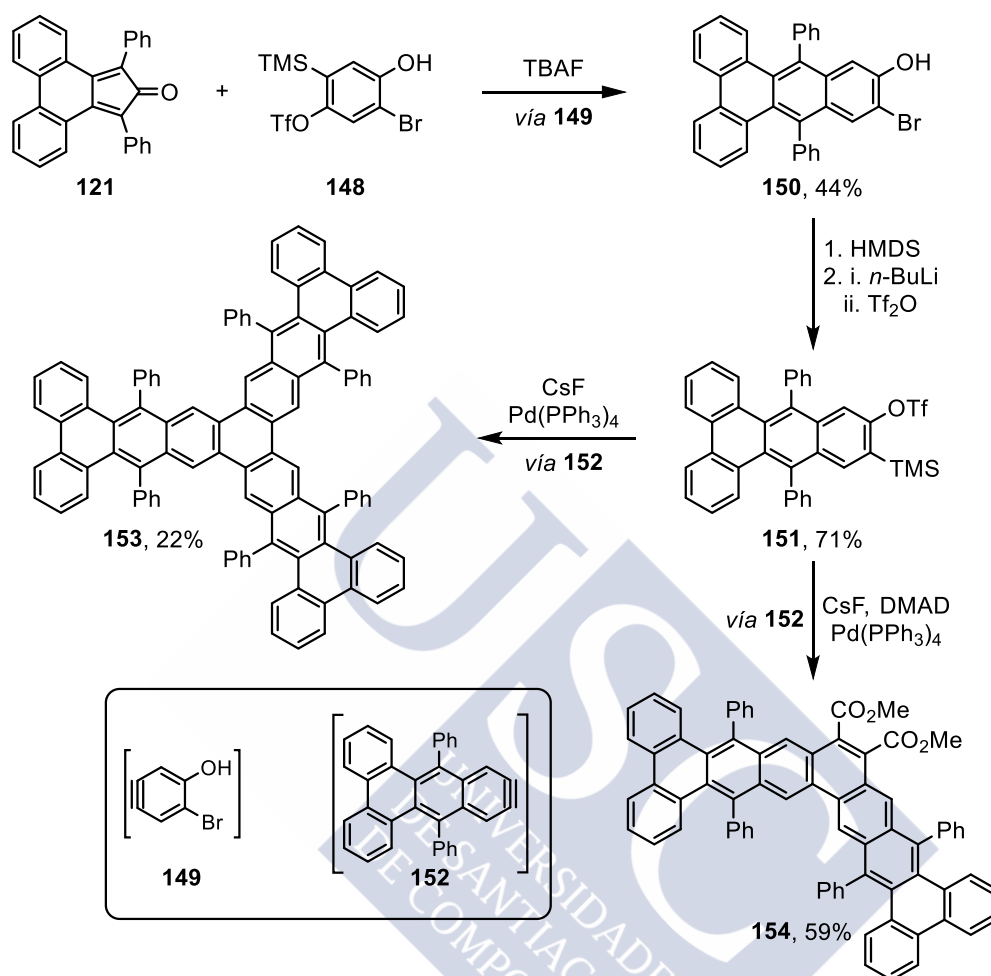
¹⁰³ Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326.

³⁸ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

⁹³ Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

¹⁰⁴ Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

en electrones como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) permitió el aislamiento del fenaceno **154** con un 59% de rendimiento, resultado de la cicloadición (2+2+2) entre dos moléculas de arino y una de alquino.



Esquema 44

Debido a la similitud estructural del compuesto **153** con las hojas de trébol, se propuso para este tipo de compuestos el nombre trivial de *cloverfeno* (Figura 21). Por analogía con la nomenclatura empleada para otras familias de HPAs como los helicenos o los estarfenos, este compuesto se trataría de un hexafenil[16]cloverfeno.

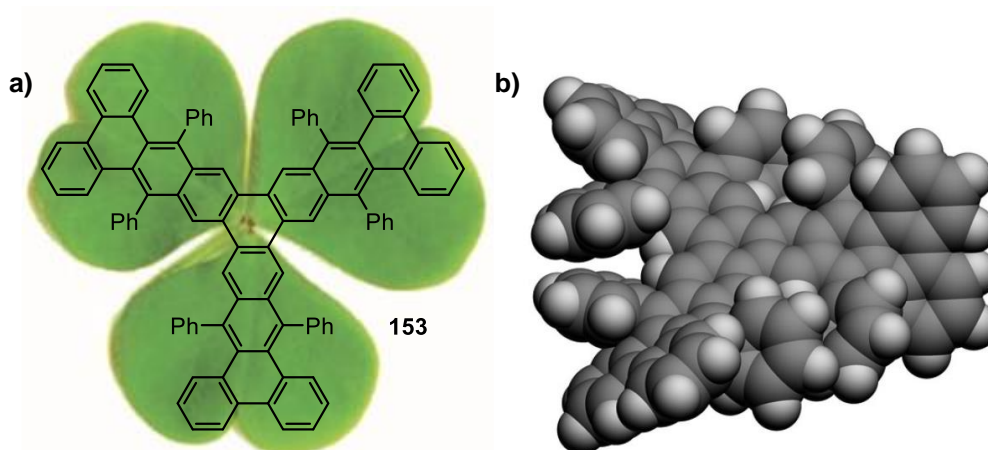


Figura 21. (a) Estructura del hexafenil[16]cloverfeno **153**. (b) Geometría optimizada (MM2) de **153** con simetría D_3 .¹⁰⁴

Empleando esta metodología sintética también se obtuvieron derivados extendidos del trifenileno que han sido estudiados por sus propiedades como cristales líquidos discóticos. Se trata de compuestos que muestran mesofases columnares (Figura 22), típicas de moléculas con una estructura aromática plana rodeada de cadenas alquílicas. Estos compuestos se apilan en columnas que adoptan una disposición hexagonal. Este tipo de ordenamiento puede suponer una gran movilidad de carga en la dirección de las columnas, comparable a la del silicio amorfo, convirtiendo a estos compuestos en materiales apropiados para su uso en dispositivos electrónicos tales como LEDs o células fotovoltaicas.¹⁰⁵



Figura 22. Esquema de mesofase columnar de un cristal líquido discótico.

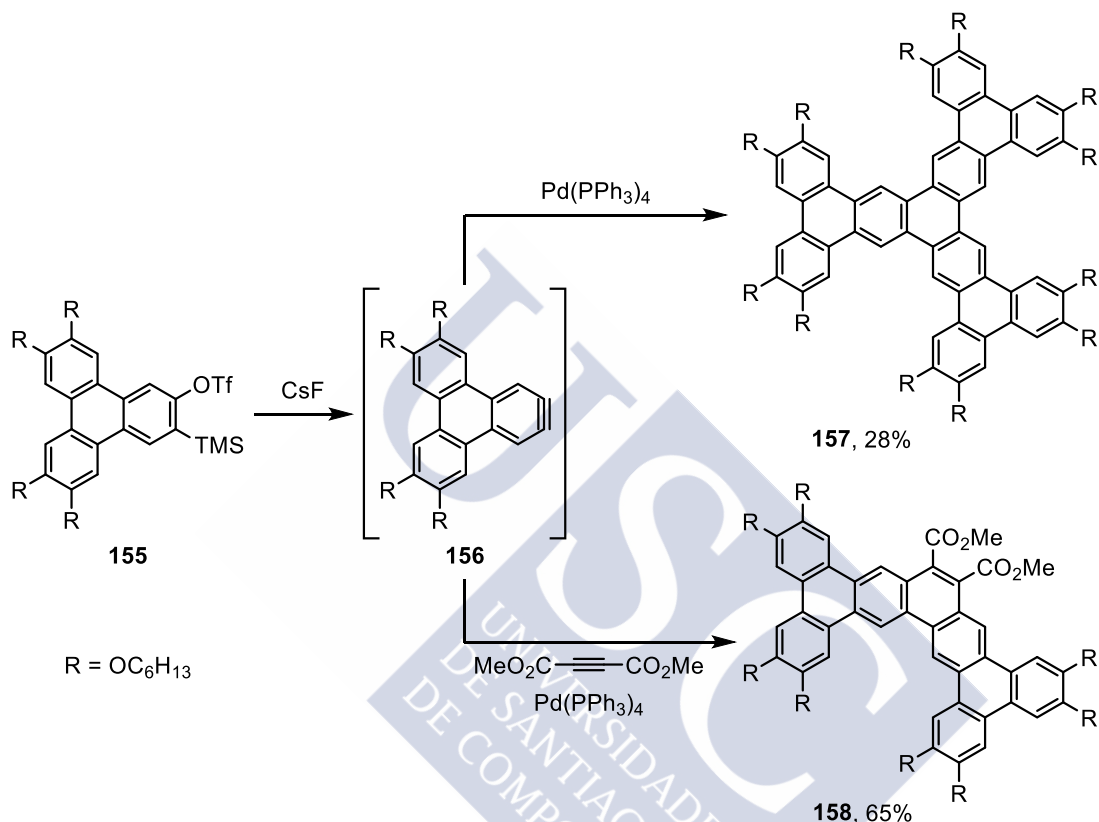
Con esta característica en mente, en nuestro grupo de investigación se han preparado una serie de derivados del tetrabenzopentafeno **158** (Esquema 45) que han mostrado interesantes propiedades como cristales líquidos en un amplio rango de temperaturas, formando mesofases columnares hexagonales.^{19,106} Concretamente, partiendo del

¹⁰⁴ Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

¹⁰⁵ Sergeye, S.; Pisula, W.; Geerts, Y. H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1902.

¹⁹ Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

triflato de *o*-(trimetilsilil)trifenileno **155** se prepararon los compuestos **157** y **158** con rendimientos del 28 y 65%, respectivamente, mediante reacciones de cicloadición (2+2+2) de arinos catalizadas por paladio. Estos compuestos mostraron además propiedades gelantes en diferentes disolventes orgánicos debido a la gran tendencia de este núcleo aromático al autoensamblaje mediante interacciones π - π intermoleculares.

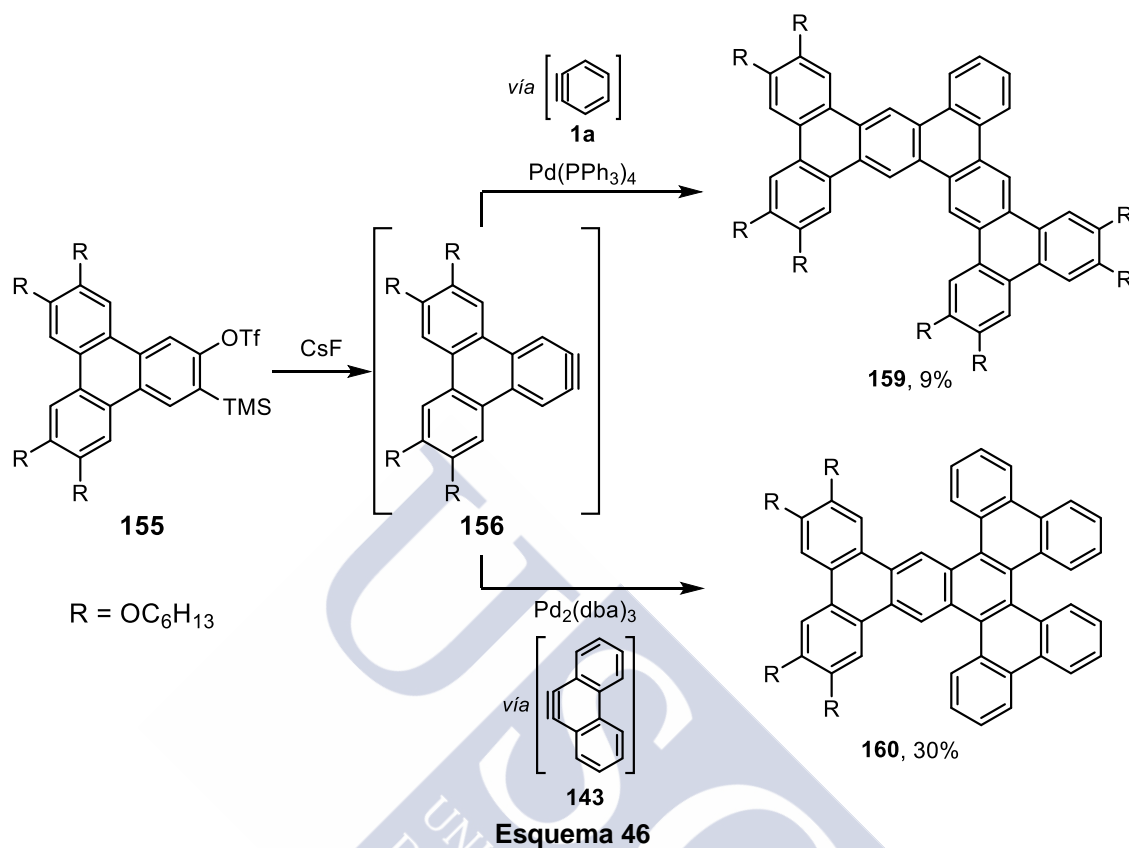


Además, también se demostró que es posible llevar a cabo cicloadiciones (2+2+2) cruzadas con diferentes arinos. Teniendo en cuenta la gran diversidad de precursores de arino que han sido descritos, esta aproximación permite obtener una amplia variedad de HPAs con diferentes estructuras complejas (Esquema 45). Por ejemplo, la generación del trifenilino **156** en presencia de bencino (**1a**) y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, permitió aislar el compuesto **159** con un 9% de rendimiento, resultado de una cociclación (2+2+2) entre dos moléculas de trifenilino **156** y una molécula de bencino (**1a**).¹⁹ De la misma forma, por reacción entre los arinos **156** y **143** en presencia de $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ se obtuvo el compuesto **160** con un 30% de rendimiento, teniendo lugar en este caso una

¹⁰⁶ Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Termine, R.; Golemme, A.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4725.

¹⁹ Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

cociclación (2+2+2) entre una molécula del trifenilino **156** y dos moléculas del fenantrino **143**.¹⁰⁷



¹⁰⁷ Rodríguez-Lojo, D.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 3386.

1.3 Grafeno

El grafeno es una monocapa de grafito formada por un conjunto de átomos de carbono con hibridación sp^2 empaquetados en una estructura de hexágonos fusionados en dos dimensiones (Figura 23).^{46,108} En los últimos años este material ha despertado un enorme interés debido a un conjunto de propiedades superlativas: elasticidad, dureza, transparencia y elevada conductividad térmica y eléctrica.¹⁰⁹ Prueba del gran impacto que ha provocado este material, es la concesión del Premio Nobel de Física en 2010 a sus descubridores Novoselov y Geim.⁴⁶ En su trabajo original del año 2004, se describe la obtención del grafeno mediante exfoliación micromecánica del grafito empleando cinta adhesiva. Desde entonces se han desarrollado distintos métodos para producir grafeno, como la grafitización a vacío de carburo de silicio,¹¹⁰ la reducción de óxido de grafito,¹¹¹ la apertura de nanotubos de carbono¹¹² o la sonicación de grafito en un disolvente adecuado.¹¹³

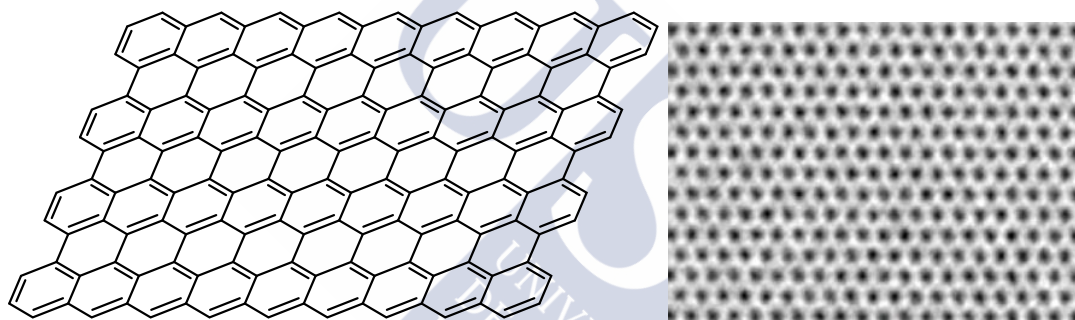


Figura 23. (a) Estructura molecular del grafeno. (b) Imagen de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) del grafeno.^{108d}

La mayoría de los métodos de preparación descritos hasta el momento consisten en aproximaciones *top-down* (o descendentes), como la exfoliación del grafito citada anteriormente, que no permiten el control del tamaño ni de la forma del grafeno a escala molecular, algo que resulta crucial para poder modular las propiedades del

⁴⁶ 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.

¹⁰⁸ a) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197; b) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60; c) Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582; d) Singh, V.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1178.

¹⁰⁹ a) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385; b) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.-H.; Kim, P.; Choi, J.-Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706.

¹¹⁰ Berger, C.; Shong, Z.; Li, X.; Wu, X.; Brown, N.; Naud, C.; Mayou, D.; Li, T.; Hass, J.; Marchenkov, A. N.; Conrad, E. H.; First, P. N.; de Heer, W. A. *Science* **2006**, *312*, 1191.

¹¹¹ a) Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H. B.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2007**, *448*, 457; b) Xu, Y.; Bai, H.; Lu, G.; Li, C.; Shi, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856.

¹¹² Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. *Nature* **2009**, *458*, 872.

¹¹³ Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. *Science* **2008**, *319*, 1229.

mismo. Por ello, en los últimos años los químicos sintéticos se han esforzado en desarrollar aproximaciones *bottom-up* (o ascendentes, fusionando anillos bencénico) que permitan controlar el tamaño y la forma de este material, obteniendo grafenos de tamaño nanométrico, denominados *nanografenos*. Müllen y colaboradores han clasificado recientemente los diferentes grafenos en función del tamaño (Figura 24).¹¹⁴ Según estos autores, *nanografeno* se define como un fragmento de grafeno con un tamaño comprendido entre 1-100 nm. Dentro de este grupo se encuentran las *moléculas grafénicas* con un tamaño entre 1-5 nm; donde se encontrarían la mayor parte de los HPAs conocidos. Cuando la red hexagonal de carbonos sp^2 excede los 100 nm, estos autores proponen emplear el término *grafeno* propiamente dicho.

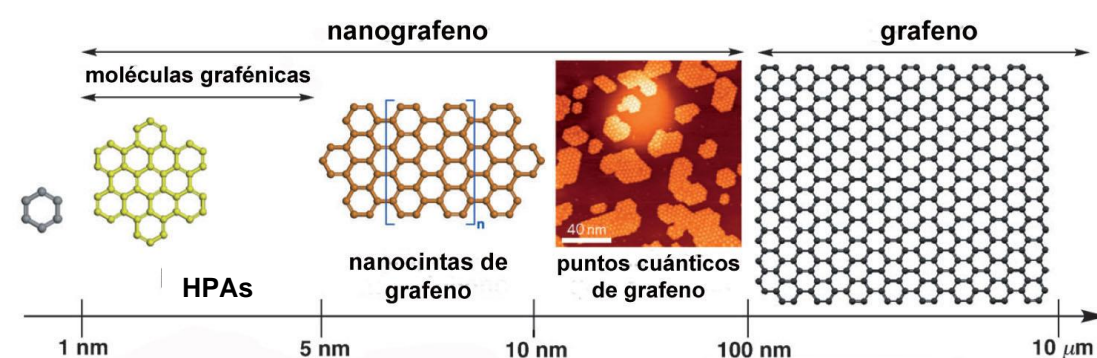


Figura 24. Representación esquemática de derivados de grafeno en función del tamaño.¹¹⁰

El grupo de Müllen ha trabajado ampliamente en la síntesis de estos nanografenos, obteniendo resultados excelentes como es el caso del disco de nanografeno **163** formado por 91 anillos bencénicos *peri*-fusionados y 222 átomos de carbono, siendo el HPA más grande sintetizado en disolución descrito hasta la fecha. En la figura 25 se muestran algunos de los ejemplos más interesantes que han obtenido por ciclodeshidrogenación de los precursores polifenílicos correspondientes, todos ellos con anillos bencénicos *peri*-fusionados y más de 100 átomos de carbono.¹¹⁵

¹¹⁴ Chen, L.; Hernández, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

¹¹⁵ a) Wu, J.; Tomovic, Z.; Kastler, M.; Pretsch, R.; Negri, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7794. b) Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9526. c) Wu, J.; Tomovic, Z.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5179. d) Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1424. e) Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Diedrich, J.; Keegstra, M. A.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1603.

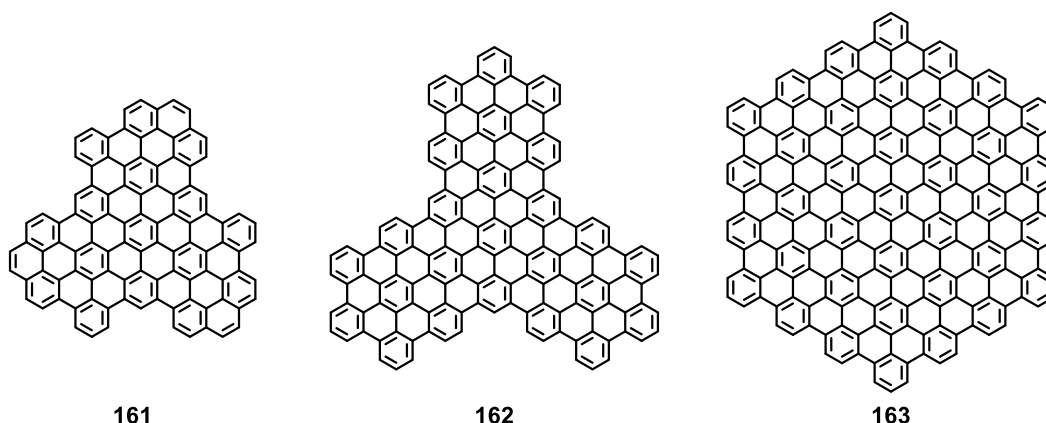


Figura 25. Ejemplos de nanografenos *peri*-fusionados sintetizados por el grupo de Müllen.

Por otro lado, las nanocintas de grafeno (GNRs) se definen como tiras de grafeno de tamaño nanométrico y su obtención de forma controlada es uno de los retos más importantes en la química de grafeno. La perfección estructural es un aspecto clave en su síntesis debido a la dependencia de las propiedades electrónicas con la anchura de las nanocintas. Un ejemplo de síntesis de GNRs siguiendo aproximaciones *top-down* consiste en la apertura de nanotubos de carbono,^{112,116} aunque no permite obtener periferias definidas atómicamente. El empleo de aproximaciones *bottom-up* mediante química en disolución¹¹⁷ o reacciones llevadas a cabo en superficie,¹¹⁸ permiten controlar estos parámetros y construir GNRs de alta calidad. Hasta ahora, estas aproximaciones *bottom-up* se han centrado, principalmente, en la síntesis de nanocintas con periferia *armchair* (AGNRs), mientras que existen menos métodos de preparación de nanocintas con periferia tipo *zig-zag* (ZGNRs) (Figura 26).¹¹⁹

¹¹² Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. *Nature* **2009**, *458*, 872.

¹¹⁶ Jiao, L.; Zhang, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Dai, H. *Nature* **2009**, *458*, 877.

¹¹⁷ a) Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540; b) Schwab, M. G.; Narita, A.; Hernandez, Y.; Balandina, T.; Mali, K. S.; Feyter, S.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18169; c) Narita, A.; Feng, Hernandez, Y.; Jensen, S. A.; Bonn, M.; Yang, H.; Verzhbitskiy, I. A.; Casiraghi, C.; Hanses, M. R.; Koch, A. H. R.; Fytas, G.; Ivasenko, O.; Li, B.; Mali, K. S.; Balandina, T.; Mahesh, S.; Feyter, S.; Müllen, K. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 126.

¹¹⁸ a) Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470; b) Basagni, A.; Sedona, F.; Pignedoli, C. A.; Mattia, C.; Nicolas, L.; Casarin, M.; Sambri, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1802; c) Massimi, L.; Ourdjini, O.; Lafferentz, L.; Koch, M.; Grill, L.; Cavaliere, E.; Gavioli, L.; Cardoso, C.; Prezzi, D.; Molinari, E.; Ferretti, A.; Mariani, C.; Betti, M. G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 2427; d) Zhang, H.; Lin, H.; Sun, K.; Chen, L.; Zaganyarski, Y.; Aghdassi, N.; Duhm, S.; Li, Q.; Zhong, D.; Li, Y.; Müllen, K.; Fuchs, H.; Chi, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4022.

¹¹⁹ a) Konishi, A.; Hirao, Y.; Nakano, M.; Shimizu, A.; Botek, E.; Champagne, B.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Matsumoto, K.; Kurata, H.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11021; b) Konishi, A.; Hirao, Y.; Matsumoto, Y.; Kurata, H.; Kishi, R.; Shiget, Y.; Nakano, M.; Tokunaga, K.; Kamada, K.; Kubo, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1430; c) Zhong, Y.; Kumar, B.; Oh, S.; Trinh, M. T.; Wu, Y.; Elbert, K.; Li, P.; Zhu, X.; Xiao, S.; Ng, F.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8122; d) Ball, M.; Zhong, Y.; Wu, Y.; Schenck, C.; Ng, F.; Steigerwald, M.; Xiao, S.; Nuckolls, C. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 267.

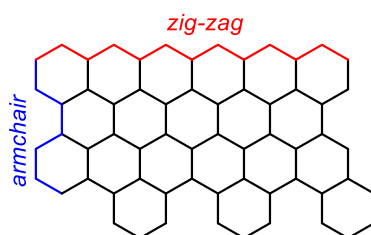
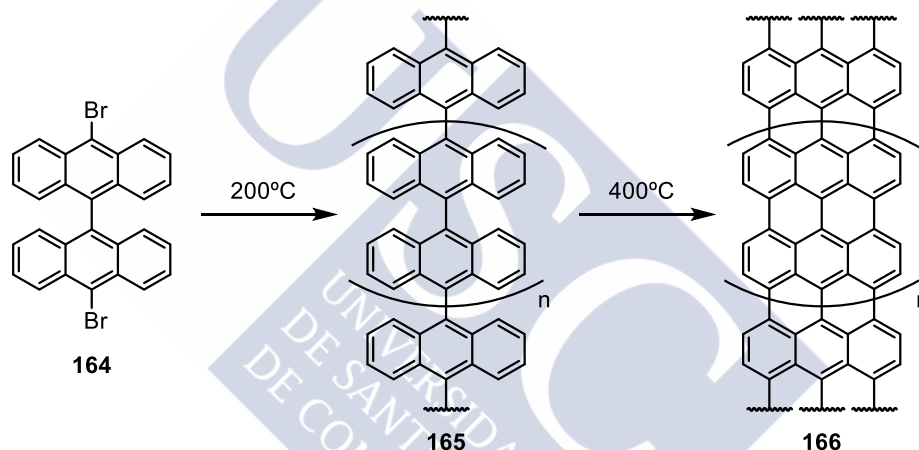


Figura 26. Periferias típicas de las nanocintas de grafeno.

El ejemplo más representativo descrito hasta el momento de construcción de GNRs en superficie con periferia tipo *armchair* es el descrito por Müllen y colaboradores en el año 2010.^{118a} A partir del bisantraceno dibromado **164** depositado sobre un sustrato de Au(111) pudieron obtener las nanocintas **166** mediante un proceso de polimerización de tipo Ullmann a altas temperaturas y posterior policiclodeshidrogenación del polímero **165** (Esquema 47).



Esquema 47

Estas nanocintas de varios nanómetros de longitud pudieron ser estudiadas mediante microscopía de efecto túnel (STM) como se muestra en la figura 27.

^{118a} Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470.

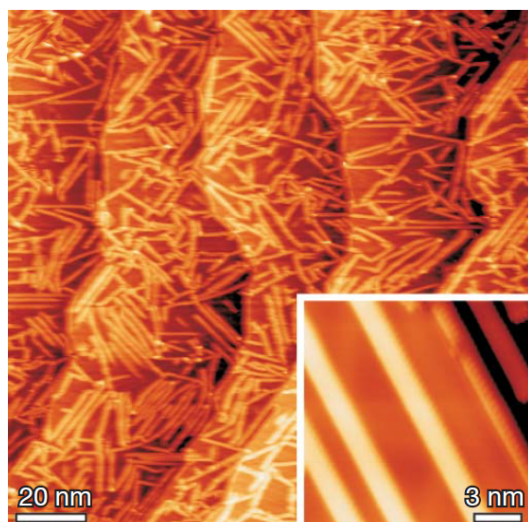
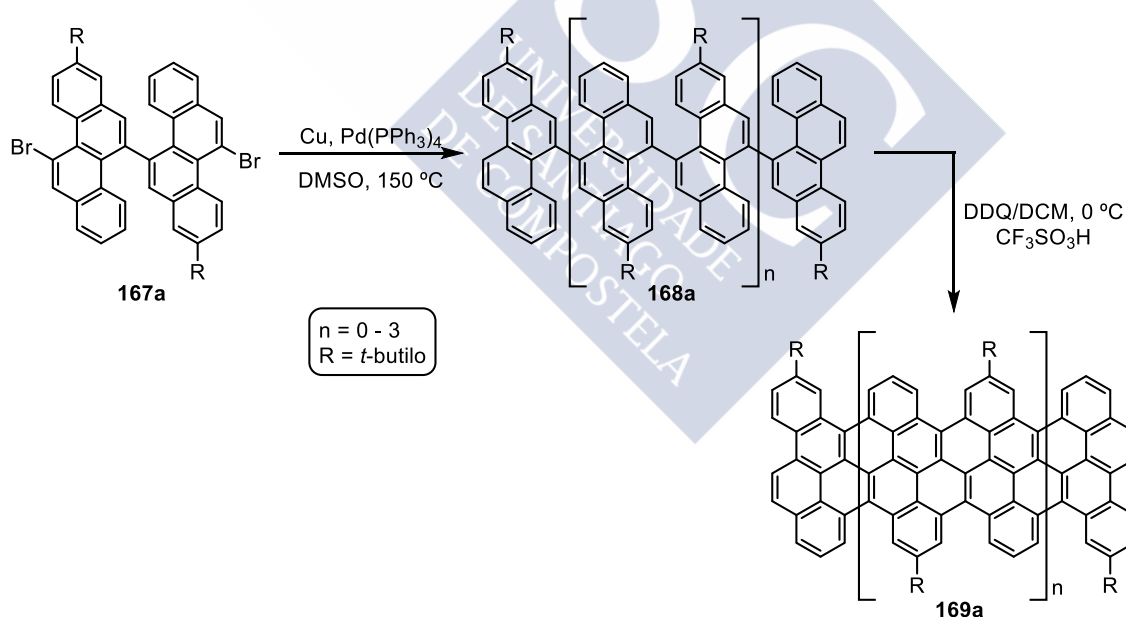


Figura 27. Imagen STM de las nanocintas de grafeno **166**.^{118a}

Este grupo de investigación también ha descrito recientemente la preparación de nanocintas de grafeno en disolución con periferia tipo *cove* mediante una aproximación *bottom-up* en disolución.¹²⁰ La síntesis implica un acoplamiento tipo Ullmann del monómero dibromado **167a** seguido de una policiclodeshidrogenación del compuesto **168a** que da lugar a los correspondientes GNRs **169a** (Esquema 48).



Esquema 48

^{118a} Cai, J.; Ruffieux, P.; Jaafar, R.; Bieri, M.; Braun, T.; Blankenburg, S.; Muoth, M.; Seitsonen, A. P.; Saleh, M.; Feng, X.; Müllen, K.; Fasel, R. *Nature* **2010**, *466*, 470.

¹²⁰ Liu, J.; Li, B.; Tan, Y.; Giannakopoulos, A.; Sánchez-Sánchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097.

Además, estas nanocintas también se prepararon siguiendo la misma metodología pero sobre una superficie de de Au (111) a partir del monómero **167b**. Estas cintas de grafeno fueron estudiadas mediante microscopía de efecto túnel (STM), detectándose cintas de hasta 20 nm de longitud (Figura 28b, c).

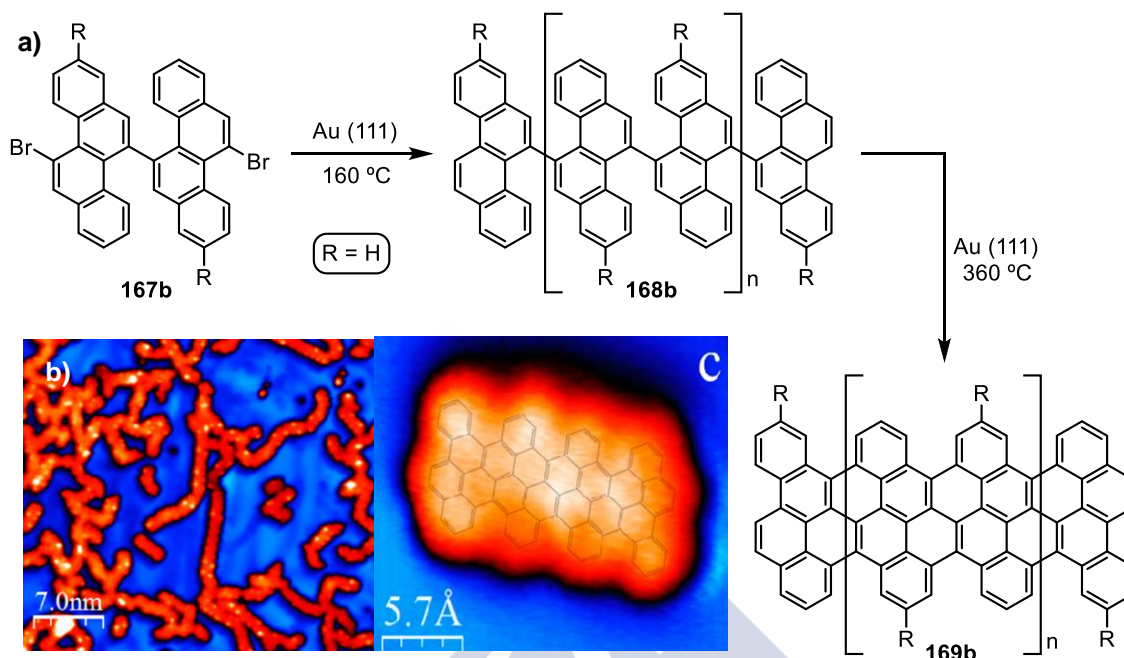


Figura 28. (a) Reacción del monómero **167b** sobre Au(111). Imagen (b) STM y (c) STM de alta resolución.¹²⁰

El crecimiento de nanocintas de grafeno en el interior de nanotubos de carbono (CNTs) también resulta una alternativa interesante para construir cintas con la configuración adecuada. En el año 2012 el grupo de Shinohara obtuvo GNRs mediante el dopaje de CNTs con coroneno y dicoronileno. Una vez encapsuladas estas moléculas dentro de los CNTs, se produce su crecimiento y polimerización (Figura 29).¹²¹

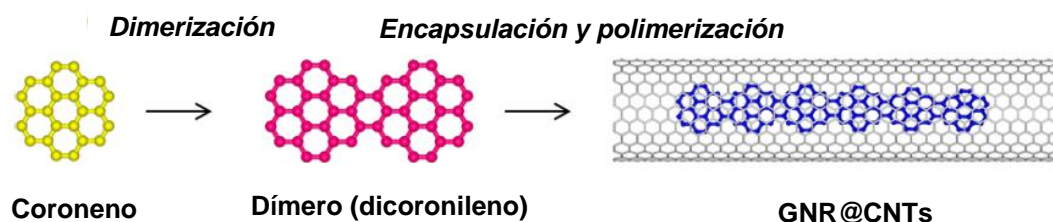


Figura 29. Obtención de GNRs dentro de CNTs.¹²¹

¹²⁰ Liu, J.; Li, B.; Tan, Y.; Giannakopoulos, A.; Sánchez-Sánchez, C.; Beljonne, D.; Ruffieux, P.; Fasel, R.; Feng, X.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6097.

¹²¹ Fujihara, M.; Miyata, Y.; Kitaura, R.; Nishimura, Y.; Camacho, C.; Irle, S.; Iizumi, Y.; Okazaki, T.; Shinohara, H. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15141.

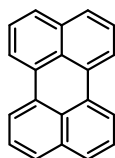
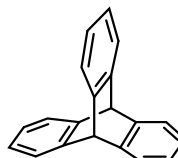




2 OBJETIVOS



Partiendo de la experiencia del grupo de investigación en química de arinos y su aplicación en la síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos y de nanografenos, en esta tesis doctoral nos planteamos como objetivo principal la síntesis de derivados del perileno (**70**) y del tripticeno (**103**) mediante reacciones de cicloadición de arinos, y el estudio de las propiedades optoelectrónicas de los productos formados.

Perileno (**70**)Tripticeno (**103**)

Objetivos específicos:

- Modificación del núcleo aromático del perileno, en su región bahía, mediante reacciones de cicloadición (4+2) con arinos.
- Síntesis de precursores de nuevos arinos policíclicos derivados del perileno mediante reacciones de cicloadición (4+2) con precursores formales de bisarino.
- Síntesis de diferentes nanografenos mediante reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por paladio de arinos policíclicos.
- Síntesis de derivados del tripticeno mediante reacciones de cicloadición (4+2) entre el antraceno y precursores de arino o precursores formales de bisarino.
- Síntesis de tripticenos complejos mediante reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por paladio de arinos derivados del tripticeno.
- Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los nuevos sistemas policíclicos sintetizados.
- Estudio de los nanografenos más significativos sobre superficie, en colaboración con IBM Research Zúrich.
- Estudio de la generación y caracterización de un arino policíclico sobre superficie, en colaboración con IBM Research Zúrich.



3 TRABAJO REALIZADO



En esta tesis doctoral se ha planteado como objetivo principal la síntesis de nuevos hidrocarburos policíclicos aromáticos mediante reacciones de cicloadición de arinos. Algunos de estos compuestos ricos en carbono se pueden considerar nanografenos mientras que otros son hidrocarburos tridimensionales. El primer apartado se centra en la síntesis de precursores de arino de diferente complejidad estructural. En segundo lugar, se recoge la síntesis de derivados de perileno mediante reacciones de cicloadición de arinos y otros dienófilos con la región bahía del perileno. En un tercer apartado se describe la síntesis de derivados de tripticeno mediante reacciones de cicloadición entre antraceno y diferentes arinos. Además, el trabajo también recoge el estudio de las propiedades optoelectrónicas de algunas de las moléculas preparadas, así como la caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de efecto túnel (STM) de intermedios y compuestos finales, en este caso en colaboración con IBM Research Zúrich.

3.1 Preparación de precursores de arino

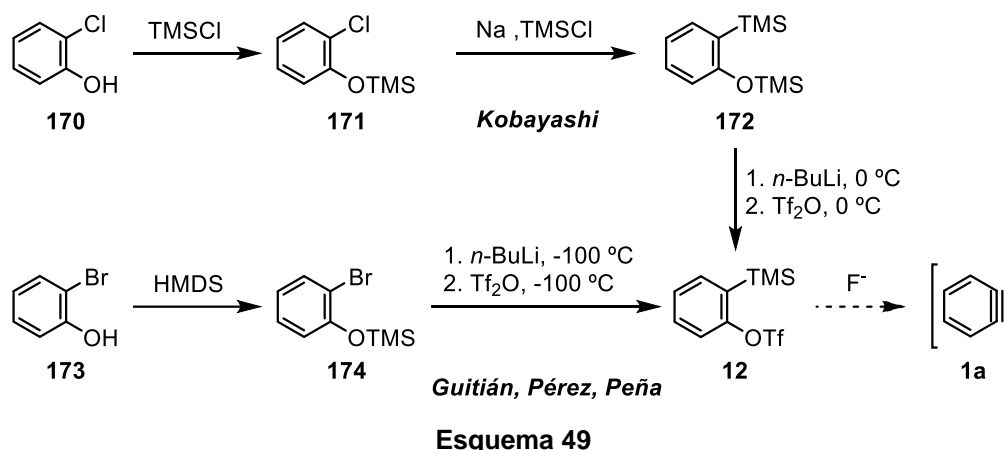
La química de arinos ha constituido la herramienta sintética clave para el desarrollo de esta tesis doctoral. En este primer apartado se describirá la preparación de los correspondientes precursores de arino.

3.1.1 Preparación de precursores de arino monocíclicos.

El método que se ha empleado en este trabajo para la generación de bencino (**1a**) es el descrito por Kobayashi y colaboradores en 1983, quienes describieron su formación por tratamiento del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**12**) con una fuente de iones fluoruro (Esquema 49).¹⁷

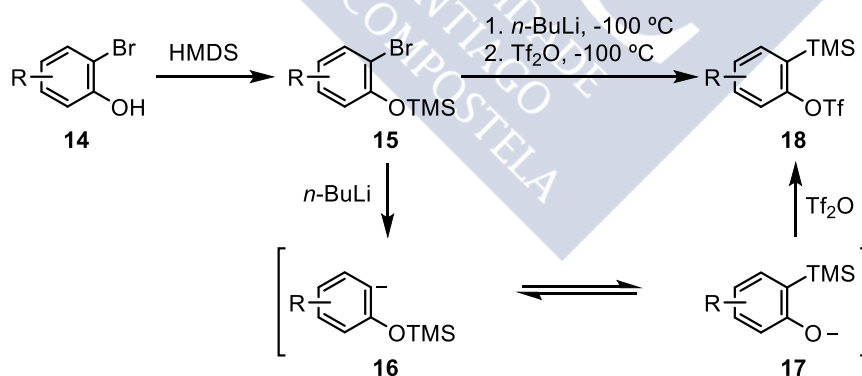
La ruta sintética originalmente propuesta por Kobayashi para obtener el triflato **12** parte del 2-clorofenol (**170**) que, por tratamiento con cloruro de trimetilsililo (TMSCl) y Na, da lugar al *o*-(trimetilsilil)fenoxitrimetilsililo (**172**) con un 94% de rendimiento. El posterior tratamiento de **172** con *n*-BuLi y Tf₂O conduce al triflato **12** con un 87% de rendimiento.

¹⁷ Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.



En 2002, nuestro grupo de investigación propuso un método alternativo que permite obtener el triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**12**) a partir del *o*-bromofenol (**173**, Esquema 49) en tres pasos realizados en un único matraz de reacción (*one-pot*).¹⁸

De forma general y de acuerdo con este método, el calentamiento de un bromofenol **14** en presencia de hexametildisilazano (HMDS) proporciona el derivado sililado **15** de forma cuantitativa (Esquema 50). La adición de *n*-BuLi (1.1 equiv) a -100 °C induce el intercambio halógeno-metal formándose el intermedio **16**. Este compuesto se encuentra en equilibrio con el fenóxido **17** debido a la migración del grupo TMS del oxígeno al carbanión en *orto*. Por último, este fenóxido es atrapado con anhídrido trifílico (1.2 equiv), aislándose de esta forma el triflato **18**, precursor del correspondiente arino.



Siguiendo esta metodología se prepararon algunos de los precursores de arino utilizados en este trabajo. Concretamente, los triflatos **12**, **175**¹⁸ y **148**,¹⁰⁴ se obtuvieron con rendimientos del 91%, 62% y 71% respectivamente (Figura 30).

¹⁸ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

¹⁰⁴ Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

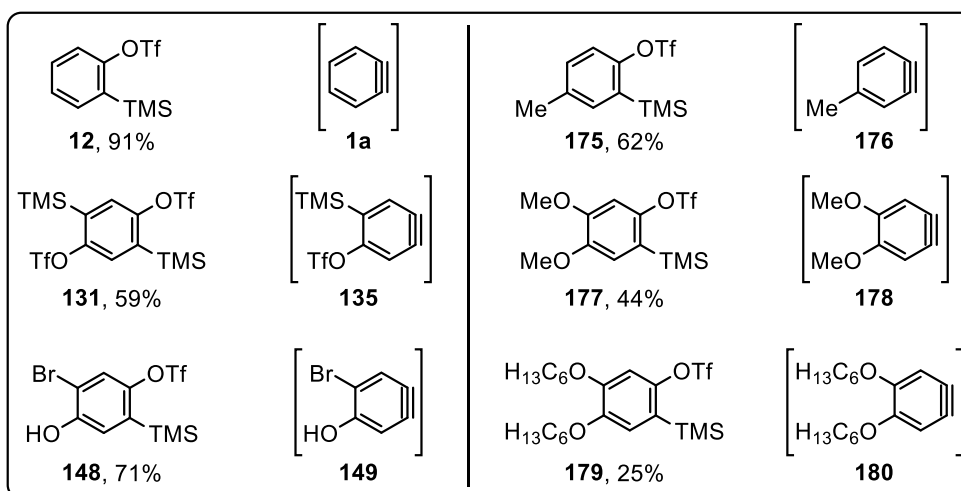
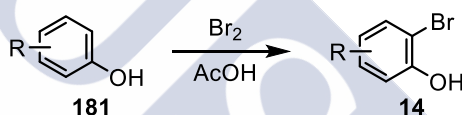


Figura 30. Precusores y correspondientes arinos monocíclicos.

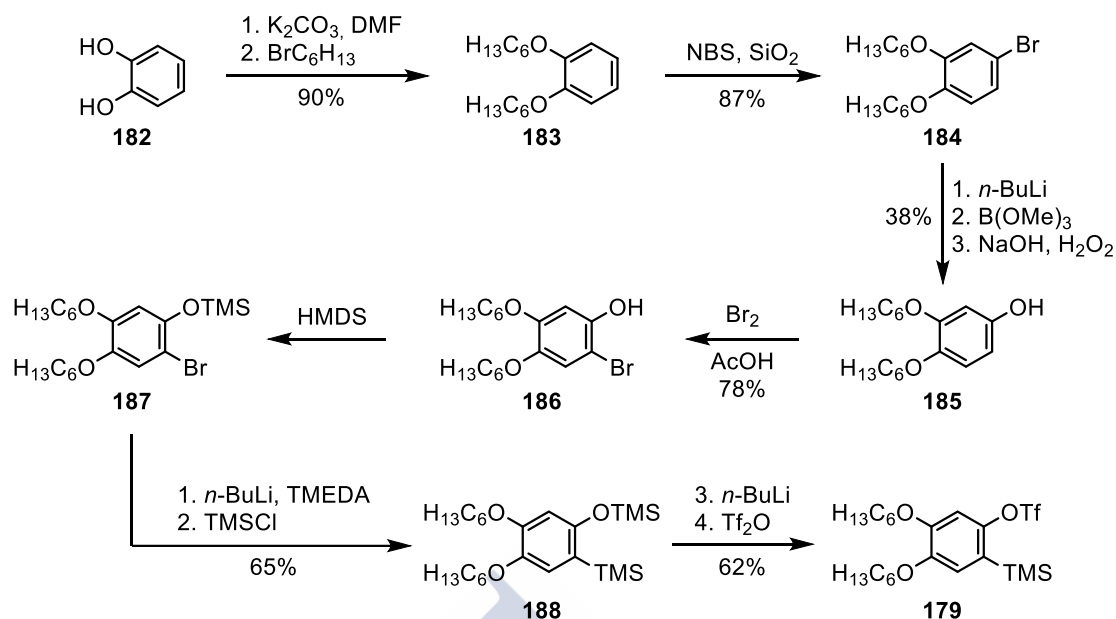
Para la preparación de los triflatos **131** y **177** previamente se llevó a cabo la bromación en *orto* de los correspondientes fenoles comerciales por tratamiento con Br_2 en ácido acético (Esquema 51).¹²²



Esquema 51

Siguiendo la metodología que se indica en el esquema 50 y una vez preparado el *o*-bromofenol correspondiente, se obtuvo el triflato **177** con un 44% de rendimiento. En la preparación de los triflatos **131** y **179**, una vez obtenidos los *o*-bromofenoles correspondientes, la ruta sintética se varió significativamente debido a los bajos rendimientos obtenidos al emplear la metodología *one-pot* anteriormente descrita. Concretamente, en el caso del triflato **179**, en primer lugar se procedió a la preparación del bromofenol **186**. El tratamiento del catecol (**182**) con K_2CO_3 y bromohexano condujo a la formación del 1,2-bis(hexiloxi)benzeno (**183**) que por tratamiento con NBS dio lugar al derivado monobromado **184**. A continuación se llevó a cabo el intercambio de bromo por un grupo hidroxilo por oxidación de un ácido borónico intermedio. Finalmente, se procedió a la bromación *o*-selectiva siguiendo el procedimiento habitual.

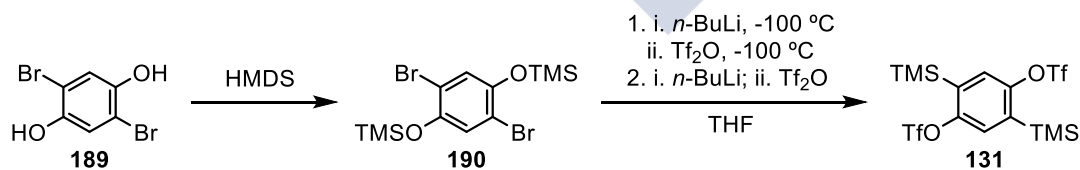
¹²² Britze, A.; Jacob, J.; Choudhary, V.; Moellmann, V.; Grundmeier, G.; Luftmann, H.; Kuckling, D. *Polymer* **2010**, *51*, 5294.



Esquema 52

Una vez obtenido el bromofenol **186**, el compuesto **188** se obtuvo por tratamiento secuencial con HMDS, *n*-BuLi en presencia de TMEDA y TMSCl (Esquema 52). Posteriormente, **188** se trató con *n*-BuLi y Tf₂O para obtener el triflato **179** con un 52% de rendimiento.¹²³

Para la preparación del bistriflato **131** se modificó el procedimiento descrito por Wudl⁹⁹ y el mejor resultado se obtuvo cuando la preparación de las dos unidades de *o*-(trimetilsilil)triflato se llevó a cabo secuencialmente (Esquema 53). El tratamiento de **189** con HMDS (2.2 equiv) condujo a la formación del derivado doblemente sililado **190** de forma cuantitativa. A continuación, esta molécula se trató con *n*-BuLi (1.1 equiv), seguido de Tf₂O (1.1 equiv) a -100 °C. Este tratamiento se repitió, aislándose finalmente el bistriflato **131** con un 59% de rendimiento.



Esquema 53

¹²³ Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 7028.

⁹⁹ Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.

3.1.2 Preparación de precursores de arino policíclicos.

Siguiendo la metodología habitual de preparación de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo en *one pot* (Esquema 50), se prepararon los triflatos **191** y **193**, precursores de 1-naftalino (**192**) y 2-naftalino (**194**) respectivamente, a partir de los *o*-bromonaftoles comerciales correspondientes.¹⁸ Partiendo del 2,3-dihidroinaftaleno y siguiendo un procedimiento similar al descrito en el esquema 52, se preparó el triflato **195**, precursor de naftalino sustituido con dos cadenas hexiloxi **196**.

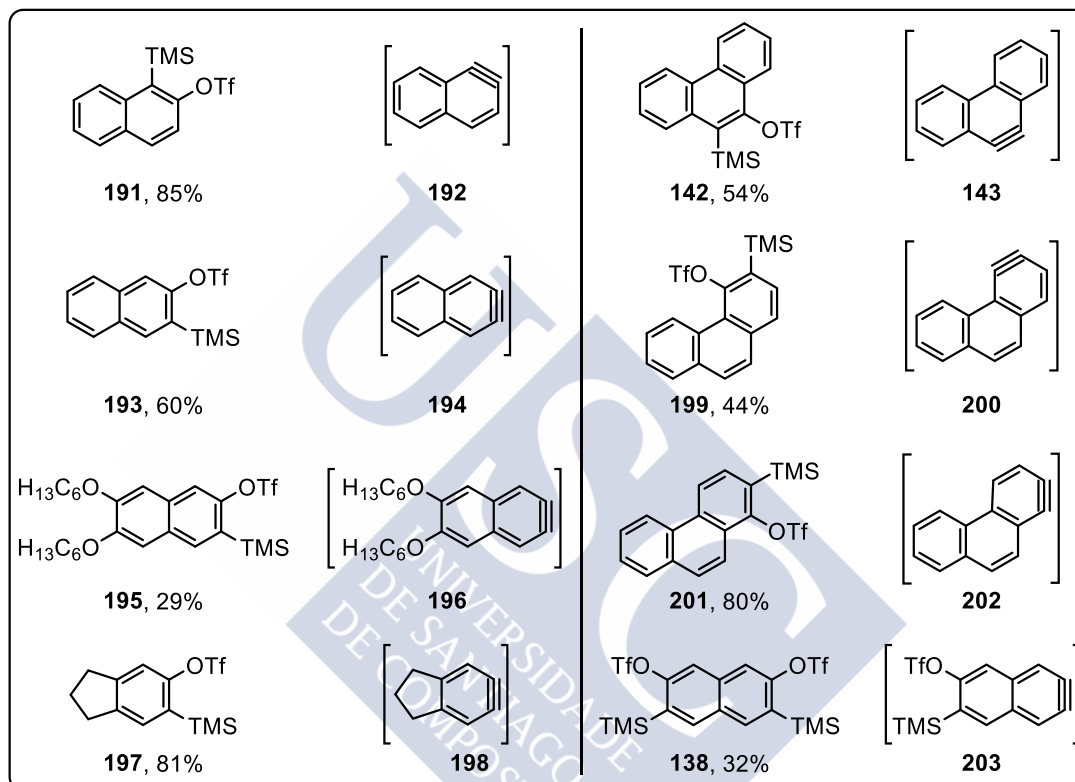
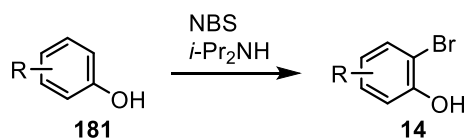


Figura 31. Precursores y correspondientes arinos policíclicos.

Para la síntesis de los triflatos **197** y **142** fue necesaria la bromación de los correspondientes hidroxiarenos comerciales, empleando en este caso NBS en presencia de cantidades catalíticas de diisopropilamina (Esquema 54).¹²⁴ El tratamiento posterior con HMDS, *n*-BuLi y Tf₂O en las condiciones habituales (Esquema 50), condujo a la formación de los triflatos **197** y **142**, con rendimientos del 81% y 54% respectivamente.

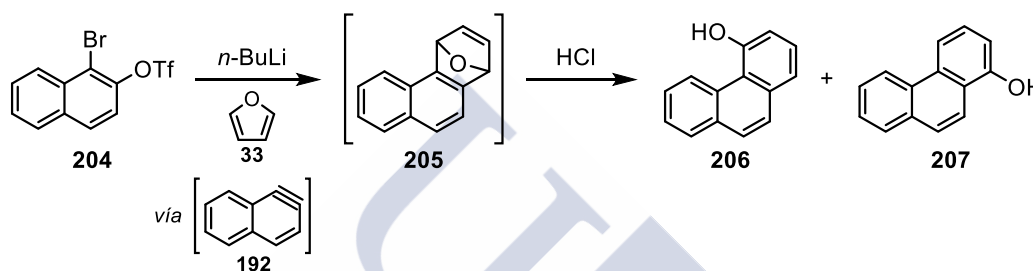
¹⁸ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

¹²⁴ Fujisaki, S.; Eguchi, H.; Omura, A.; Okamoto, A.; Nishida, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1576.



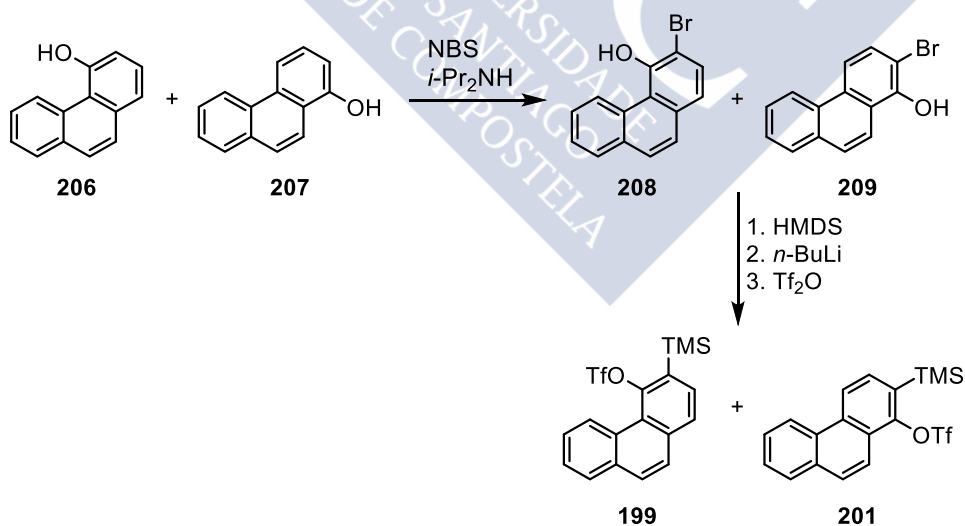
Esquema 54

Los triflatos **199** y **201** fueron preparados a partir de los fenantroles **206** y **207**, que se obtuvieron mediante una reacción de cicloadición (4+2) entre furano (**33**) y 1-naftalino (**192**), generado en este caso por reacción del triflato **204** con *n*-BuLi (Esquema 55). El tratamiento del endóxido intermedio **205** con medio ácido acuoso condujo a la formación de la mezcla de fenantroles **206** y **207**.



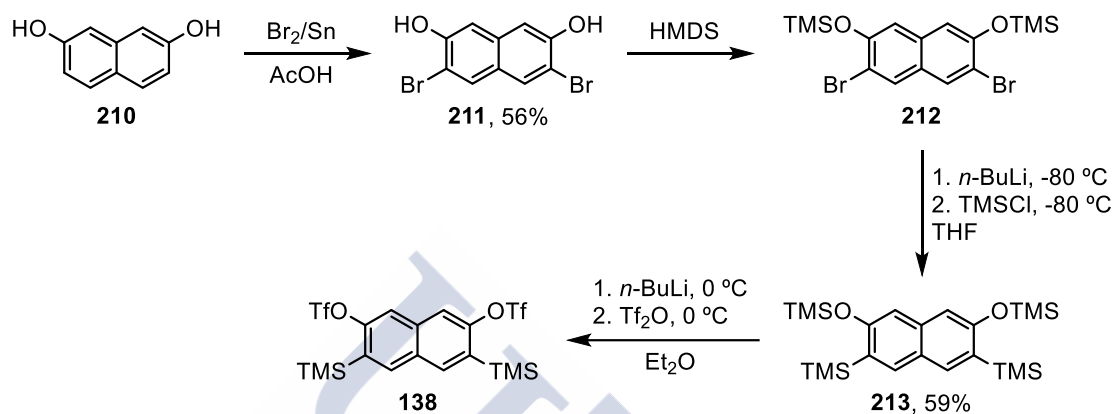
Esquema 55

La mezcla de fenantroles se sometió a un proceso de *o*-bromación y, a partir de los bromofenoles **208** y **209**, se prepararon los triflatos de *o*-(trimetilsilil)fenantrilo **199** y **201** siguiendo el procedimiento habitual como se indica en el esquema 56.



Esquema 56

Finalmente, para la obtención del bistriflato **138** se partió del 2,7-naftalenodiol (**210**), el cual se trató con Br_2 y Sn en AcOH a temperatura ambiente, obteniéndose el compuesto dibromado **211**, con un 56% de rendimiento.¹²⁵ El tratamiento de este compuesto con HMDS, *n*-BuLi, TMSCl y Tf_2O condujo a la formación del derivado tetrasililado **213**, que se trató con *n*-BuLi y Tf_2O para dar lugar al bistriflato **138** con un rendimiento global del 32%.¹²⁶



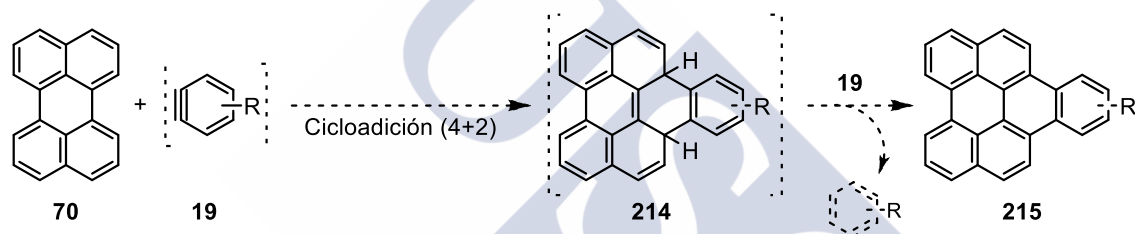
Esquema 57

¹²⁵ Cooke, R. G.; Johnson, B. L.; Owen, W. R. *Aust. J. Chem.* **1960**, *13*, 256.

¹²⁶ Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890.

3.2 Síntesis de derivados de perileno mediante reacciones de cicloadición

Como ya se ha mencionado en la introducción, existen precedentes bibliográficos que apuntan hacia la moderada reactividad de la zona *bahía* del perileno (**70**) en reacciones de tipo Diels-Alder (ver introducción, apartado 2.1; pág. 22).^{63,66} En base a estos precedentes, uno de los objetivos principales de esta tesis doctoral se ha centrado en el estudio de este tipo de reacciones con diferentes dienófilos, y particularmente con arinos como **19** para dar lugar a aductos de tipo **214** que podrían evolucionar para formar nafto[1,2,3,4-*ghi*]perilenos **215**, en un proceso donde posiblemente una segunda molécula de arino actuaría como oxidante.¹²⁷ De esta forma se ha podido desarrollar un método para la construcción de sistemas policíclicos de diferente complejidad estructural y propiedades electrónicas, tal y como se describirá en este apartado de la memoria.



Esquema 58

3.2.1 Reacciones de cicloadición (4+2) de perileno con alquinos

La reactividad del perileno con el acetilendicarboxilato de dietilo, un alquino deficiente en electrones, fue estudiada por el grupo de Scott en el año 2009 (ver introducción, apartado 2.1; pág. 24).⁶⁵

Partiendo de este precedente, decidimos estudiar la reactividad del perileno con diferentes alquinos. En concreto, la reacción con el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **216**), un alquino deficiente en electrones y con marcado carácter electrófilo, se llevó a cabo en las condiciones empleadas por el grupo de Scott, es decir, en tolueno a 150 °C (Esquema 59). Después de 3 días de reacción, aunque no se consumió totalmente la sustancia de partida, se observó mediante espectroscopía de ¹H RMN de la mezcla de reacción una señal a 4.17 ppm que se corresponde con los dos ésteres metílicos del aducto **217**. Después de purificar mediante cromatografía en

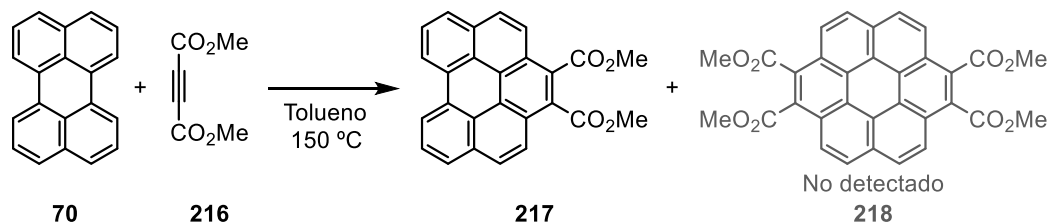
⁶³ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6626.

⁶⁶ Fort, E. H.; Jeffreys, M. S.; Scott, L. T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8102.

¹²⁷ Niu, D.; Willoughby, P. H.; Woods, B. P.; Baire, B.; Hoye, T. R. *Nature* **2013**, *501*, 531.

⁶⁵ Fort, E. H.; Donovan, P. M.; Scott, L. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16006.

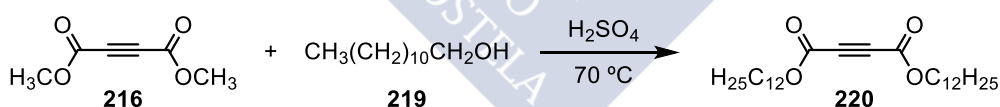
columna, se aisló el compuesto **217**¹²⁸ con un 27% de rendimiento, resultado similar al obtenido por Scott con el acetilendicarboxilato de dietilo. En nuestro caso tampoco se detectó la formación del aducto **218**, resultado de la reacción de perileno con dos moléculas de alquino **216**.



Esquema 59

A continuación se decidió llevar a cabo un ensayo con el acetilendicarboxilato de bisdodecilo (**220**). Este alquino aportaría mayor solubilidad al aducto formado gracias a la longitud de las cadenas alquílicas, pudiendo favorecer la formación del producto resultante de una doble cicloadición (4+2), un compuesto que tendría una estructura especialmente interesante. Además, sería probable que los productos formados presentasen propiedades de cristal líquido, ya que la formación de mesofases discóticas está relacionada con la existencia de un núcleo aromático rodeado de cadenas alifáticas largas (ver introducción, apartado 2.3.3; pág. 42).^{19, 106}

El acetilendicarboxilato de bisdodecilo (**220**) no es un compuesto comercial, por lo que se procedió a su preparación mediante la transesterificación de DMAD (**216**) con 1-dodecanol (**219**) en medio ácido. De esta forma se obtuvo el alquino **220** con un 26% de rendimiento (Esquema 60).



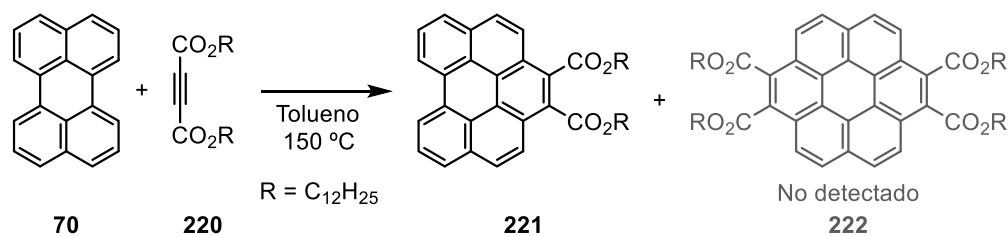
Esquema 60

A continuación, la reacción del alquino **220** con el perileno (**70**) en las condiciones anteriormente descritas, condujo a la formación del aducto **221** con un 47% de rendimiento. Desafortunadamente, en este caso tampoco se detectó la formación del compuesto **222**, resultado de la reacción con dos moléculas de alquino.

¹²⁸ a) Alibert-Fouet, S.; Seguy, I.; Bobo, J.; Destruel, P.; Bock, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746; b) Hirayama, S.; Sakai, H.; Araki, Y.; Tanaka, M.; Imakawa, M.; Wada, T.; Takenobu, T.; Hasobe, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9081.

¹⁹ Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

¹⁰⁶ Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Termine, R.; Golemme, A.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4725.



Se estudió también la síntesis del compuesto **222** por reacción entre el aducto **221** y el alquino **220**, aunque en ningún caso se observó la formación del producto deseado, recuperándose las sustancias de partida **220** y **221**.

Seguidamente se estudiaron los benzoperilenos **217** y **221** como posibles cristales líquidos. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica que permite identificar las temperaturas y entalpías asociadas a procesos de transformación o transición de fase. Concretamente, resulta especialmente útil en el estudio de cristales líquidos, permitiendo determinar las temperaturas y cambios de energía asociados a las transiciones de fase. El estudio del compuesto **217** mediante DSC mostró un único cambio de fase a 220 °C (Figura 32a), concluyéndose que no se trata de un cristal líquido. Por el contrario, el DSC del aducto **221** mostró transiciones a 67 y 25 °C durante el enfriamiento (Figura 32b), lo que sugiere la presencia de una mesofase entre estas temperaturas.

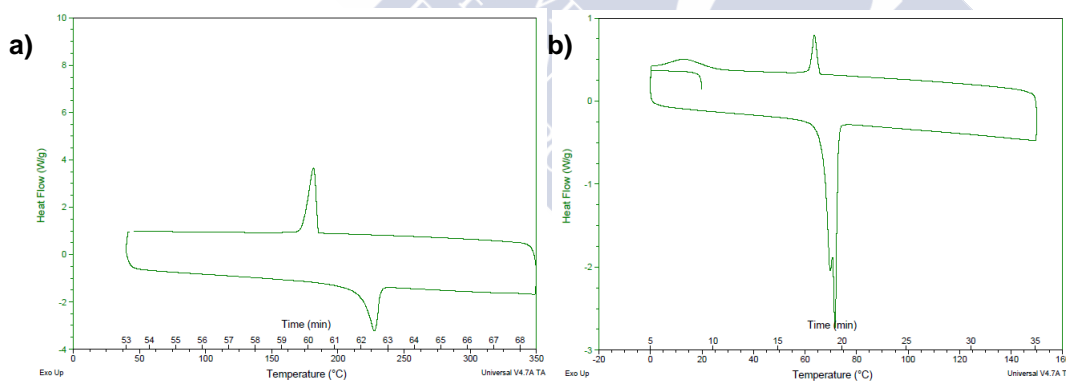


Figura 32. DSC de los compuestos (a) **217** y (b) **221**.

El estudio mediante microscopía óptica con luz polarizada (POM) del compuesto **221** confirmó que se trata de un cristal líquido. Concretamente, a 65 °C se identificó una textura típica de una transición líquido-mesofase (Figura 33), la cual se mantuvo durante el enfriamiento hasta 32 °C, temperatura a la cual se empezó a observar la formación del sólido cristalino.

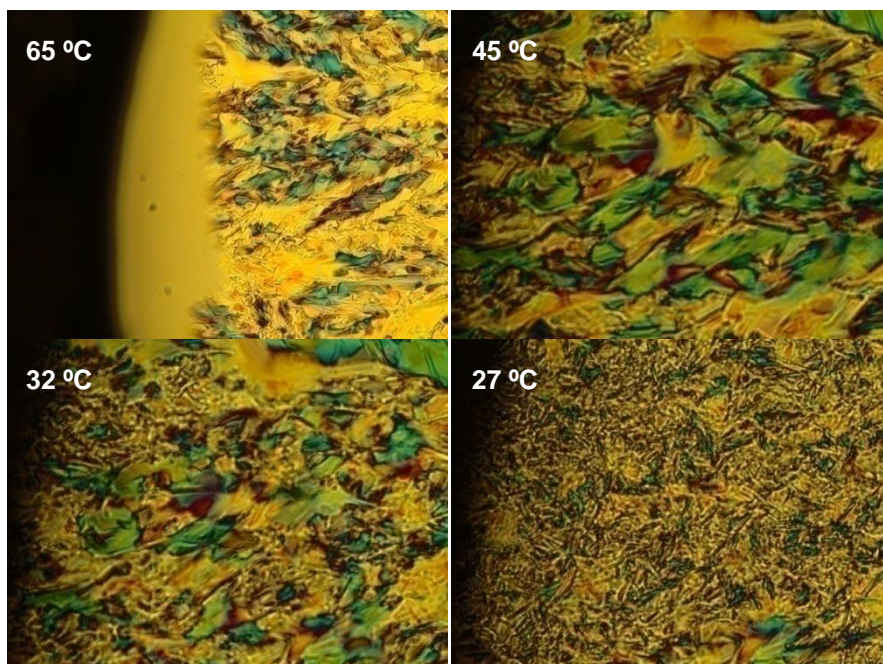


Figura 33. Texturas observadas por POM del compuesto **221** durante el enfriamiento de 80 a 20 °C.

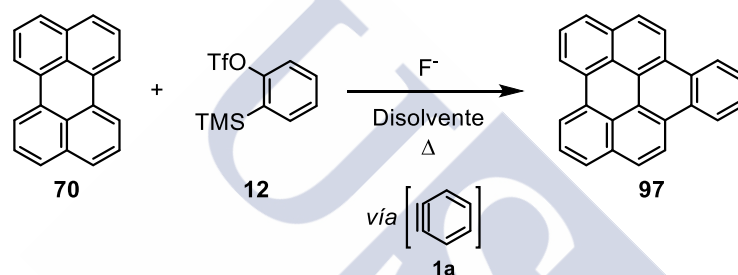


3.2.2 Reacciones de cicloadición (4+2) de perileno con arinos

La reacción de cicloadición (4+2) entre el perileno y el bencino generado a partir de diferentes precursores, ya fue descrita hace décadas por Stork y Matsuda⁶⁷ (ver introducción, apartado 2.1; pág. 24). A continuación se detalla el estudio de esta reacción realizado en el marco de esta tesis doctoral.

3.2.2.1 Reacciones de cicloadición (4+2) con arinos monocíclicos

Teniendo en cuenta las excelentes propiedades como dienófilo del bencino y una vez preparado su precursor, el trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**12**), se decidió estudiar su reacción con el perileno (**70**).



Esquema 62

Para ello se hizo reaccionar el triflato **12** (6 equiv) con perileno (**70**) y CsF en una mezcla CHCl₃/CH₃CN (1:1). Se eligió esta mezcla de disolventes debido a que el CsF es parcialmente soluble en CH₃CN, con lo que se mantiene una pequeña cantidad de ión fluoruro en disolución generándose de esta forma el bencino de forma controlada. Por otro lado, el empleo de CHCl₃ fue necesario para solubilizar parcialmente el perileno. Además, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C para favorecer la disolución de los reactivos (Entrada 1, Tabla 1). Después de 14 h se observó la formación de un precipitado amarillo que se aisló por centrifugación y que se sometió a sucesivos lavados con H₂O, MeOH y Et₂O. De esta forma se aisló el producto **97** con un 6.5% de rendimiento. El compuesto se caracterizó mediante espectroscopía de ¹H RMN y la realización de un espectro bidimensional tipo NOESY (Figura 34) permitió asignar los diferentes hidrógenos de la molécula, observándose correlación tipo NOE entre el hidrógeno H^f (9.08 ppm) y H^e (8.96 ppm).

⁶⁷ Stork, G.; Matsuda, Patent US 3364275 1968.

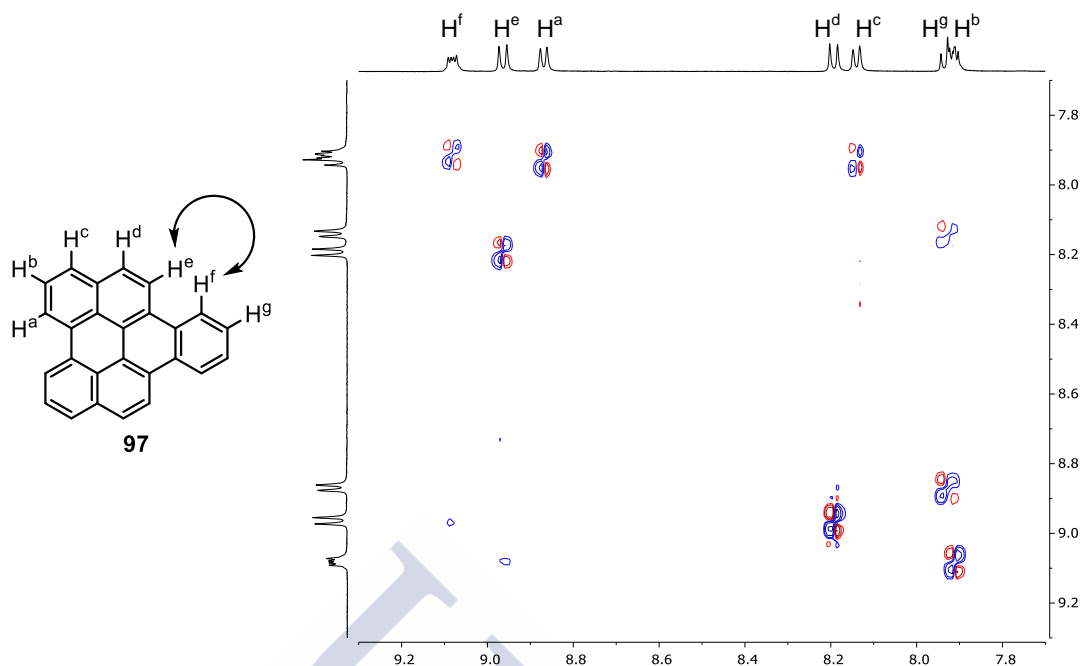


Figura 34. Espectro bidimensional NOESY para **97**.

Se realizaron pruebas de la reacción a diferentes concentraciones, observándose un aumento significativo del rendimiento al aumentar la concentración de la mezcla de reacción. Concretamente, al realizar la reacción con una concentración de perileno 16 mM se obtuvo el compuesto **97** con un 39% de rendimiento (Entrada 2, Tabla 1).

Tabla 1. Optimización de la reacción del perileno (**70**) con bencino (**1a**).

Entrada	70:12 (equiv) ^[a]	F ⁻ (equiv) ^[a]	Disolvente (mM) ^[b]	97 (%)
1	1:6	CsF (18)	CHCl ₃ /CH ₃ CN (5.5)	6.5
2	1:6	CsF (18)	CHCl ₃ /CH ₃ CN (16)	39
3	1:20	TBAF (20)	Tolueno	< 10
4	1:20	CsF (30)	CHCl ₃ /CH ₃ CN (5.5)	33
5	1:20	CsF (30)	THF/CH ₃ CN (5.5)	53
6	1:3	CsF (9)	THF/CH ₃ CN (16)	78
7	1:2	CsF (6)	THF/CH ₃ CN (16)	58

^[a] El término equivalente se emplea en esta tesis doctoral como relación molar. ^[b] Mezclas de disolventes en relación 1:1.

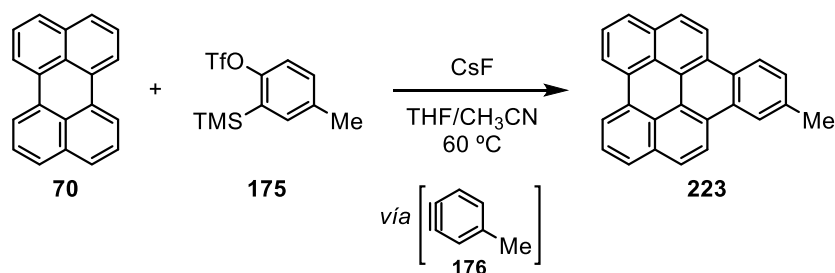
Mientras se estaban realizando estos ensayos, el grupo de L. T. Scott describió la reacción entre el perileno y el bencino en condiciones ligeramente diferentes a las

descritas aquí.⁶⁹ En su trabajo original hacían reaccionar perileno (**70**) con el triflato **12** en presencia de TBAF y calentando a reflujo. Tratando de reproducir los resultados obtenidos por este grupo, se preparó una disolución de perileno (**70**) y 20 equivalentes de TBAF en tolueno (1M). La mezcla se calentó a reflujo y sobre ella se adicionó gota a gota, durante una hora, una disolución de precursor de bencino **12** (20 equiv) en tolueno. Se obtuvo el producto **97** pero con un rendimiento que no alcanzó el 10% (Entrada 3, Tabla 1), muy inferior al descrito en el trabajo de Scott. Se decidió entonces seguir la metodología que habíamos empleado hasta el momento pero utilizando 20 equivalentes del triflato **12** y CsF en una mezcla de CHCl₃/CH₃CN (1:1) (Entrada 4, Tabla 1), obteniéndose el aducto **97** con un 33% de rendimiento. Empleando las mismas condiciones que las descritas en la entrada 4 pero utilizando THF en lugar de cloroformo, se obtuvo una mejora significativa del rendimiento (53%, Entrada 5, Tabla 1).

Con el fin de disminuir el número de equivalentes bencino necesarios, se realizó una prueba en la que se hicieron reaccionar 3 equivalentes del triflato **12** con perileno en una mezcla de THF/CH₃CN concentrada (1:1, 16 mM, Entrada 6). Después de 16 h se aisló el compuesto **97** con un excelente rendimiento del 78%. Al disminuir los equivalentes del triflato **12** (de 3 a 2), el rendimiento disminuyó significativamente (Entrada 7). En vista de los resultados obtenidos se pudo concluir que las condiciones óptimas de reacción son las indicadas en la entrada 6.

A continuación se decidió estudiar la reacción del perileno (**70**) con otros precursores de arino. Se comenzó por el triflato **175**, precursor del 4-metilbencino (**176**), ya que el aducto resultante **223** sería previsiblemente más soluble debido a la presencia del grupo metilo. Esto permitiría una manipulación y caracterización del aducto formado más sencilla que en el caso del compuesto **97**. Para ello se preparó una suspensión de perileno (**70**) y dos equivalentes del triflato **175** en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1) y en presencia de CsF. Después de 16 h a 60 °C, el crudo se purificó mediante cromatografía en columna, aislándose el aducto **223** con un 78% de rendimiento.

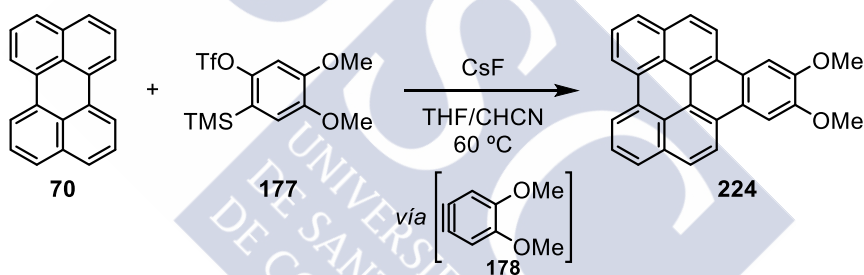
⁶⁹ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 2051.



Esquema 63

La señal diagnóstica del compuesto **223** en el espectro de ^1H RMN fue un singlete alifático a 2.71 ppm que integró por tres hidrógenos, correspondientes al grupo metilo.

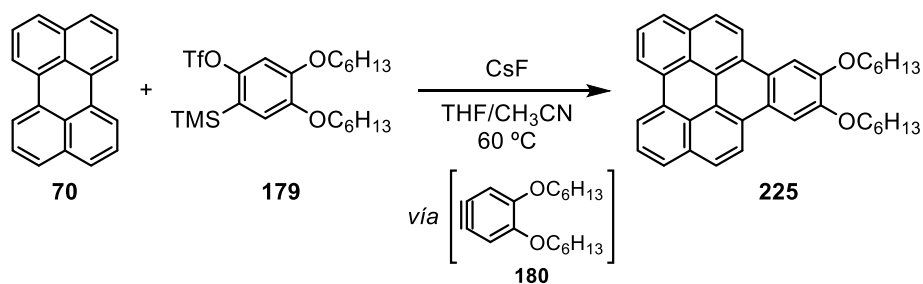
Se decidió entonces abordar la síntesis del compuesto **224** sustituido con dos grupos metoxilo. Para ello se eligió el trifluorometanosulfonato de 4,5-dimetoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**177**) como precursor de arino. Se preveía que los grupos metoxilo podrían aportar mayor solubilidad y polaridad al aducto formado. Además, se podría producir una modificación de las propiedades electrónicas del naftoperileno final, concretamente una mayor riqueza electrónica en el núcleo aromático.



Esquema 64

Así, la reacción entre el perileno (**70**) y el triflato **177** se llevó a cabo en presencia de CsF en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1) a 60 °C. Después de 16 h de reacción se observó la formación de un precipitado que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con H₂O, MeOH y Et₂O, obteniéndose el naftoperileno **224** con un rendimiento del 33%. En el espectro de ^1H RMN se observó un singlete a 4.17 ppm característico de los dos grupos metoxilo.

Sin embargo, el aducto **224** no presentó la solubilidad que se esperaba, por lo que se decidió llevar a cabo la reacción con el triflato **179** (Esquema 65). La presencia de cadenas hexiloxi en el naftoperileno **225** aportaría previsiblemente mayor solubilidad, facilitando la manipulación del producto y el estudio de sus propiedades electrónicas.



La reacción del perileno (**70**) con el triflato **179** se llevó a cabo en las condiciones optimizadas de reacción, es decir, en presencia de CsF en una mezcla THF/CH₃CN (1:1) a 60 °C. Después de 16 h de reacción, se observó la formación de un precipitado amarillo que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con H₂O, MeOH y Et₂O. El análisis mediante espectroscopía de ¹H RMN de este sólido reveló la presencia de dos productos. Uno de ellos presentaba seis señales en la zona aromática mientras que el otro solamente tres señales, lo que se podría corresponder con el monoadducto **225** y el bisadducto **226** respectivamente (Figura 35). Dado que aparentemente el compuesto **225** presentaba mayor solubilidad en la mezcla THF/CH₃CN (1:1), se hicieron lavados que permitieron aislar el compuesto **226** como un sólido amarillo con un 8% de rendimiento. La formación de este compuesto se confirmó mediante espectroscopía de ¹H RMN donde presenta como señal más característica un singlete a 8.54 ppm que integra por cuatro hidrógenos correspondientes a las posiciones en *orto* a los grupos hexiloxi (Figura 35). Además, en el espectro de masas (*IE*) de alta resolución se observó el pico ion molecular a *m/z* 800.4810 que estaba en concordancia con la masa esperada (*m/z* 800.4805).

En el espectro de ¹H RMN del sobrenadante de la mezcla de reacción se observaron señales que se podrían corresponder con el monoadducto **225**, por lo que se llevó a cabo su purificación mediante cromatografía en columna, aislándose el compuesto **225** como un sólido amarillo con un 40% de rendimiento. El espectro de ¹H RMN, mostró como señal aromática más característica un singlete a 8.10 ppm que integró por los dos hidrógenos en *orto* a los grupos hexiloxi (Figura 35). Además, el espectro de masas (*IE*) mostró una señal a *m/z* 526.2878 en concordancia con la masa esperada (*m/z* 526.2872).

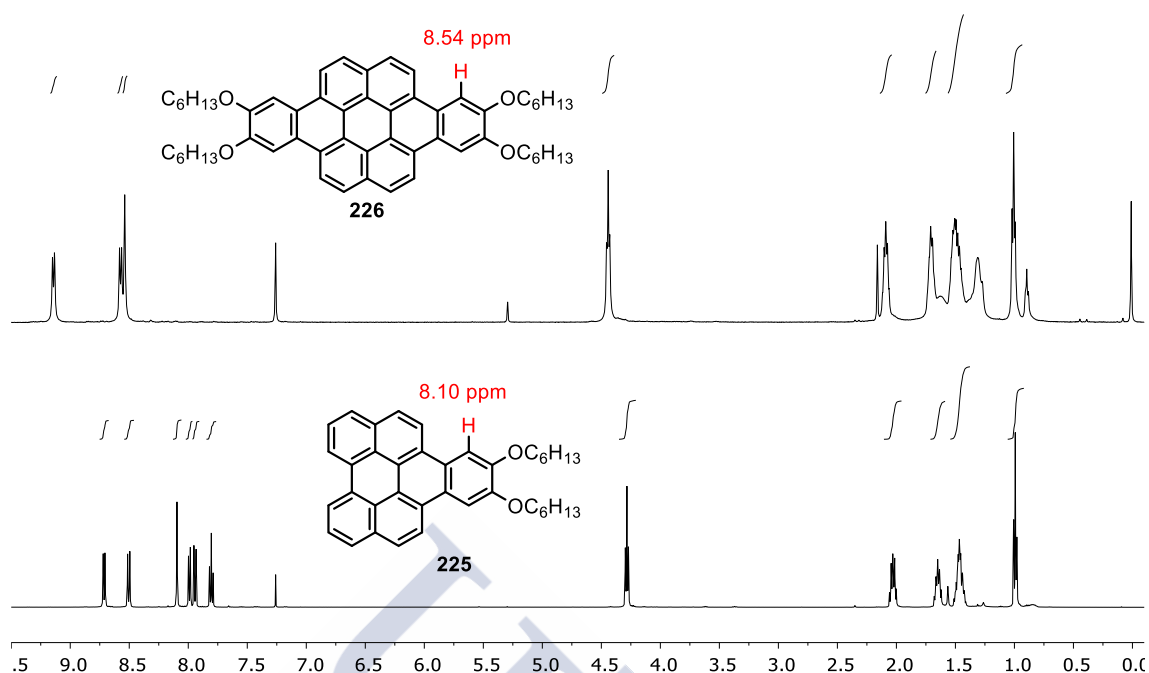


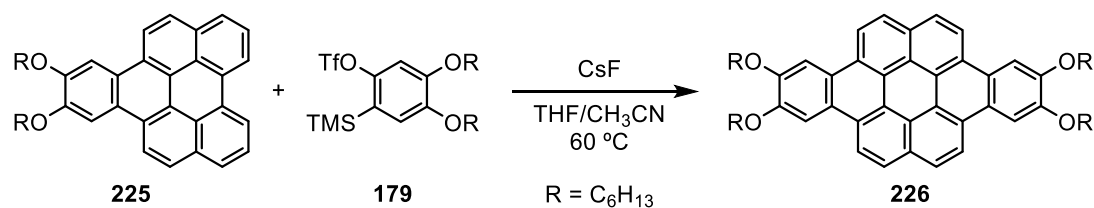
Figura 35. Espectro de ¹H RMN en CDCl₃ del compuesto **225** a temperatura ambiente y de **226** a 50 °C.

Con el objetivo de optimizar la formación del monoadducto **225**, decidimos repetir la reacción empleando un único equivalente del triflato **179** en las condiciones habituales de reacción. Mediante filtración se aisló el aducto **226** con un 3% de rendimiento, mientras que por cromatografía en columna del sobrenadante se aisló el compuesto **225** con un 51% de rendimiento.

Cabe destacar que en los casos descritos anteriormente con otros dienófilos (alquinos o arinos) nunca se habían aislado los correspondientes bisaductos. Posiblemente, esto es debido a la baja solubilidad de los monoadductos correspondientes, lo que dificulta la reacción de la segunda zona *bahía* del núcleo del perileno inicial.

Por otro lado, el núcleo aromático del bisaducto **226** es un dibenzocoroneno, una estructura especialmente interesante de la que existen pocos precedentes bibliográficos.¹²⁸ Por ello se decidió estudiar su preparación por etapas a partir del monoadducto **225** (Esquema 66).

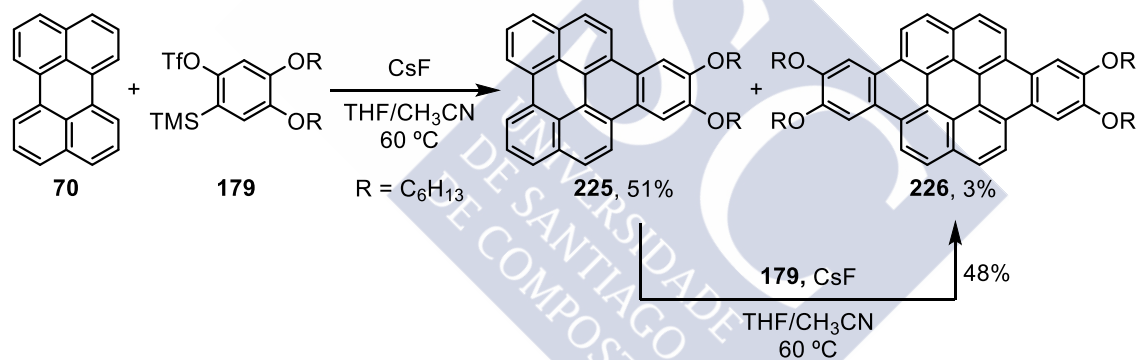
¹²⁸ a) Alibert-Fouet, S.; Seguy, I.; Bobo, J.; Destruel, P.; Bock, H. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 1746; b) Hirayama, S.; Sakai, H.; Araki, Y.; Tanaka, M.; Imakawa, M.; Wada, T.; Takenobu, T.; Hasobe, T. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9081.



Esquema 66

Se estudió la reacción entre el aducto **225** y el triflato **179** (2 equiv) en THF/CH₃CN a 60 °C y en presencia de CsF. Después de 16 h de reacción se observó la formación de un precipitado que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con H₂O, MeOH, Et₂O y una mezcla THF/CH₃CN (1:1). De esta forma se aisló el compuesto **226** con un 48% de rendimiento.

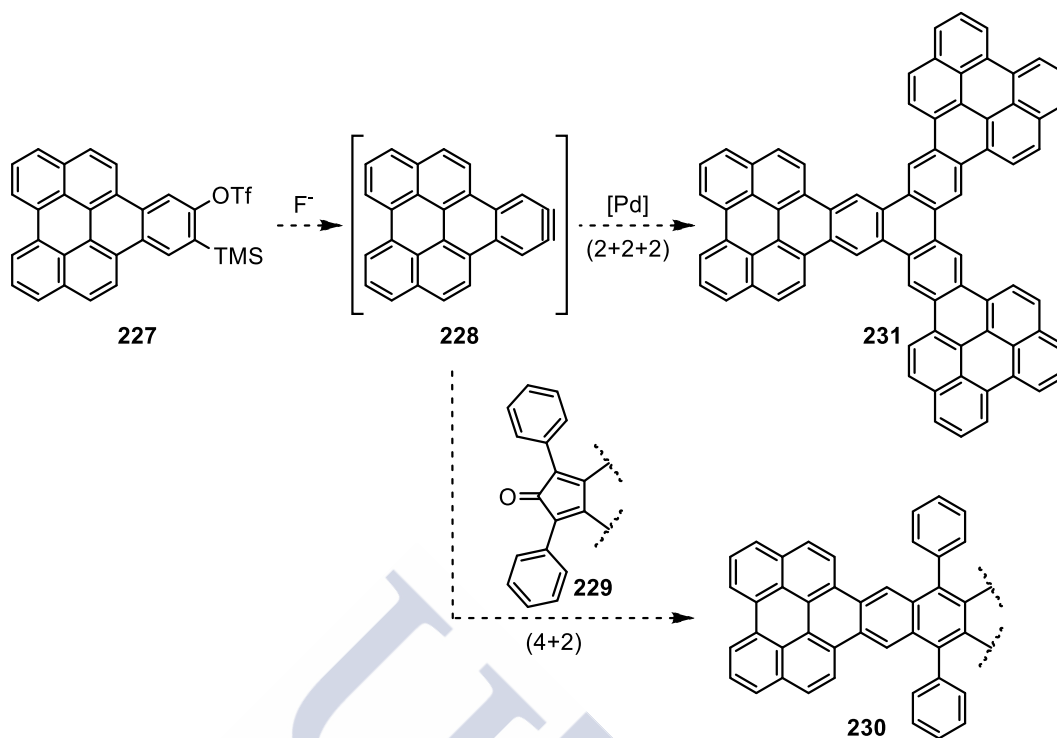
En vista de estos resultados se puede concluir que se han encontrado unas condiciones óptimas para la obtención del monoadducto **225** (51% de rendimiento) empleando un único equivalente del triflato **179**. Para la obtención del bisadducto **226**, se ha optimizado en dos etapas a partir del perileno, a través de la formación del monoadducto **225** (Esquema 67).



Esquema 67

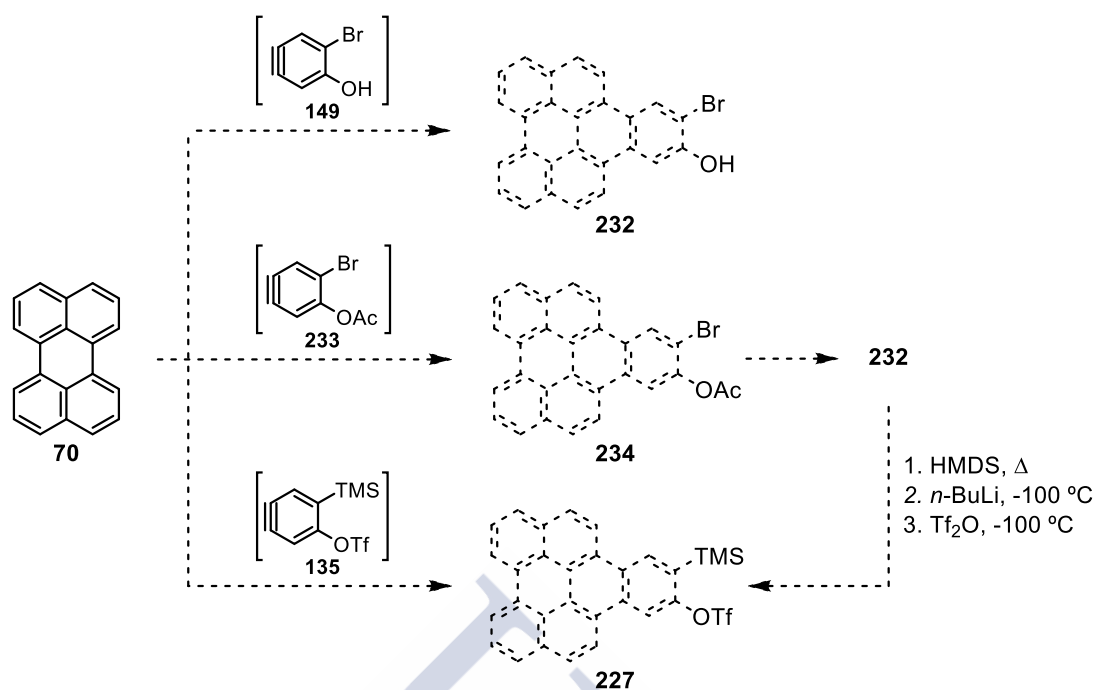
3.2.2.1.1 Síntesis del triflato **227**, precursor de naftoperilino **228**

Una vez optimizadas las reacciones del perileno con diferentes arinos se planteó la posibilidad de emplear esta metodología para preparar un nuevo precursor de arino policíclico, el triflato **227**. El arino **228** generado a partir de este compuesto y formado por la fusión de siete anillos bencénicos, podría dar lugar a poliarenos de tamaño nanométrico del tipo **230** mediante cicloadiciones (4+2) con ciclopentadienonas tipo **229**, o al trímero **231** mediante una cicloadición (2+2+2) catalizada por paladio (Esquema 68). Este trímero formado por 22 anillos bencénicos fusionados tendría especial interés debido a su similitud estructural con el grafeno y a sus posibles aplicaciones en dispositivos electrónicos de tamaño nanométrico.



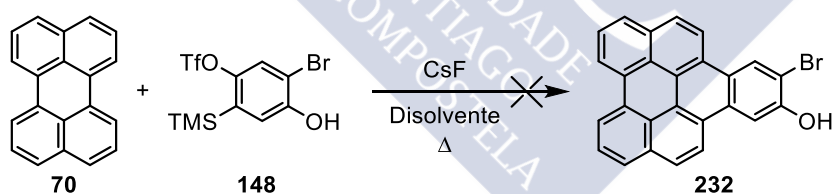
Esquema 68

Con este objetivo en mente, se intentó preparar el triflato **227** siguiendo diferentes rutas sintéticas (Esquema 69). Mediante una reacción de cicloadición (4+2) entre el perileno (**70**) y el arino **149** se obtendría el bromofenol **232** que siguiendo la metodología habitual descrita por el grupo (Esquema 50), se transformaría en el correspondiente triflato **227**. En el caso de que el hidroxilo libre en **149** no fuese compatible con el arino, se pensó en la posibilidad de emplear un grupo acetato como protector, concretamente el arino **233**. La desprotección del grupo acetilo del compuesto **234** daría lugar al bromofenol **232**. Otra alternativa sería la formación selectiva del arino **135**, a partir del precursor de bisbencino **131**, cuya reacción con perileno daría lugar al triflato **227** deseado en una única etapa de reacción.



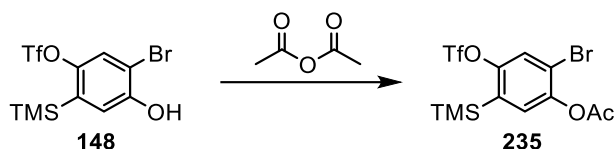
Esquema 69

En un primer ensayo se hizo reaccionar perileno (**70**) con 2 equivalentes del triflato **148** en una mezcla de THF/ CH_3CN (1:1) en presencia de CsF y a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de 24 h, en el espectro de ^1H RMN del crudo de reacción no se detectó la formación del aducto **232**, observándose únicamente material de partida. Ensayos posteriores en los que se modificaron variables como la temperatura de reacción o la mezcla de disolventes empleada, condujeron a resultados similares.



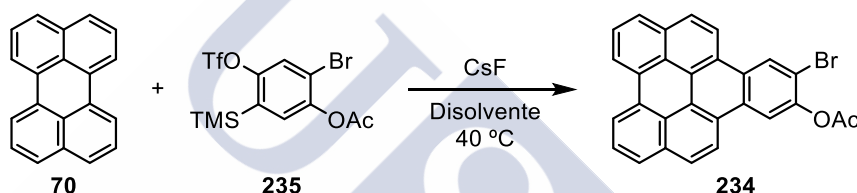
Esquema 70

Se pensó que el principal problema de esta reacción podría estar en la presencia del grupo hidroxilo del triflato **148**, el cual podría actuar como nucleófilo reaccionando con otra molécula de arino en el medio de reacción. Para evitar esta posibilidad, se llevó a cabo la protección del grupo hidroxilo del precursor con un grupo acetato. Para ello, se preparó el triflato **235** con un 68% de rendimiento por reacción del triflato **148** con anhídrido acético (Esquema 71).



Esquema 71

Una vez preparado el triflato **235**, se estudió su reacción con el perileno (**70**) como se indica en el esquema 72. Inicialmente, se emplearon 2 equivalentes del triflato **235** en presencia de CsF y en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1). Después de 16 h a 40 °C se obtuvo el compuesto **234** con un 30% de rendimiento (Entrada 1, tabla 2). En el espectro de ¹H RMN de este compuesto se observaron dos singletes a 8.93 y a 8.47 ppm correspondientes a los hidrógenos en *orto* a los grupos acetato y bromuro. Además, también se observó un singlete alifático a 2.55 ppm correspondiente a los tres hidrógenos del metilo del grupo acetato.



Esquema 72

Con el objetivo de mejorar este rendimiento, se decidió aumentar el número de equivalentes del triflato **235** (Entradas 2-5, tabla 2) obteniéndose **234** con rendimientos que alcanzaron el 62%.

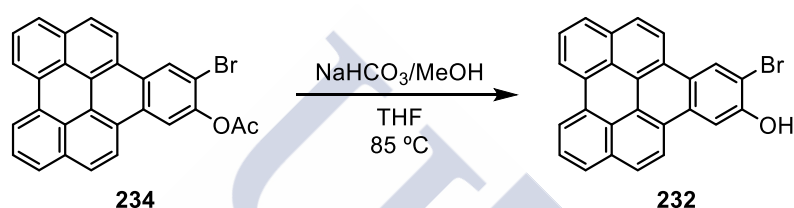
Tabla 2. Optimización de la reacción del perileno (**70**) con el triflato **235** a 40 °C.

Entrada	70:235 (equiv)	CsF (equiv)	Disolvente (mM) ^[a]	234 (%)
1	1:2	6	THF/CH ₃ CN (5.5)	30
2	1:3	9	THF/CH ₃ CN (5.5)	33
3	1:4	12	THF/CH ₃ CN (5.5)	40
4	1:6	18	THF/CH ₃ CN (5.5)	53
5	1:8	24	THF/CH ₃ CN (5.5)	62
6	1:6	18	THF/CH ₃ CN (16)	53
7	1:6	18	CHCl ₃ /CH ₃ CN (5.5)	-

^[a] Mezclas de disolventes en relación 1:1.

Empleando una mayor concentración, no se obtuvo mejora significativa en el rendimiento de **234** (Entrada 6, tabla 2). Finalmente, se realizó una prueba cambiando la mezcla de disolventes (Entrada 7, tabla 2), aunque no se observó la formación del aducto **234**. En vista de los resultados obtenidos, se pudo concluir que las mejores condiciones para la reacción entre el triflato **235** y el perileno (**70**) son las indicadas en la entrada 5.

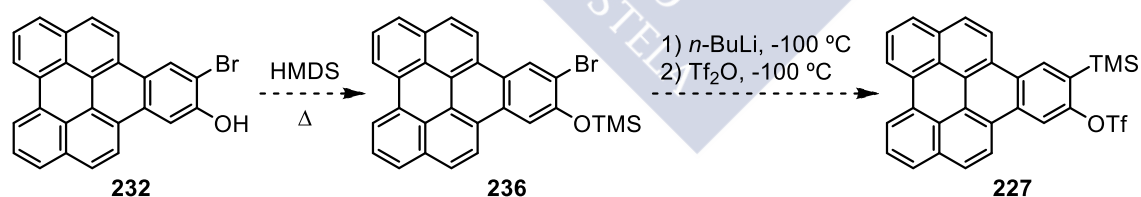
A continuación se estudió la desprotección del grupo acetato del compuesto **234** (Esquema 73). Para ello se utilizó THF como disolvente en presencia de una mezcla de disolución acuosa saturada de NaHCO₃/MeOH (1:1). Después de calentar a reflujo durante 4 h, se obtuvo el compuesto **232** con un 82% de rendimiento.



Esquema 73

El espectro de ¹H RMN del compuesto **232** presentó dos singletes desapantallados a 8.91 y 8.35 ppm que integraron por un hidrógeno cada uno correspondientes a los protones en *orto* a los grupos hidroxilo y bromuro, y una señal ancha a 5.81 ppm típica del grupo hidroxilo.

Una vez obtenido el bromofenol **232**, se intentó obtener el triflato **227** empleando la metodología habitual (Esquema 74).

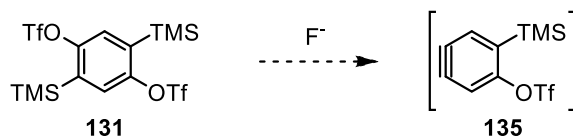


Esquema 74

Sin embargo, la baja solubilidad del aducto **232** dificultó el empleo de esta ruta. Teniendo esto en cuenta y lo laborioso que resultaba la obtención de cantidades suficientes del material de partida **232**, se decidió analizar otras alternativas para la preparación del triflato **227**.

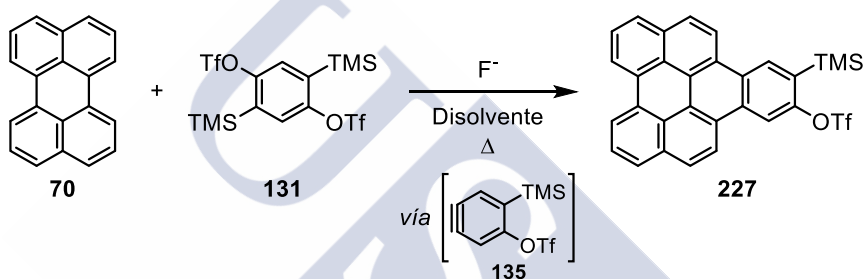
Como ya se ha indicado en la introducción (ver introducción, apartado 2.3.1; pág. 38) existen precedentes bibliográficos sobre el empleo de precursores formales de bisarino para la preparación de acenos mediante una doble cicloadición (4+2) con

dienos.⁹⁹ En estas reacciones es poco probable la formación del intermedio bisbencino, postulándose la formación y reacción de los dos arinos de forma secuencial. Así, en el caso del bistriflato **131** se formaría en un principio el arino **135** (Esquema 75).



Esquema 75

Esto nos hizo plantearnos la posibilidad de estudiar la reacción de este arino **135** con perileno para obtener directamente el precursor de arino heptacíclico **227** (Esquema 76).



Esquema 76

Inicialmente, se hicieron reaccionar 2 equivalentes del bistriflato **131** con perileno (**70**) en presencia de 2 equivalentes de CsF en una mezcla de THF/ CH_3CN (1:1). Después de 16 h a 40 °C, se aisló el compuesto **227** mediante cromatografía en columna con un 12% de rendimiento (Entrada 1, tabla 3). La baja solubilidad de este compuesto en la mezcla de reacción fue clave para evitar su reacción con el CsF y por tanto posibilitar su obtención. En el espectro de 1H RMN del triflato **227** se observaron dos singletes a 9.05 y 8.81 ppm correspondientes a los hidrógenos en *orto* a los grupos triflato y trimetilsililo. Además también se observó un singlete a 0.64 ppm que integró por 9 protones correspondientes a los hidrógenos del grupo TMS.

⁹⁹ Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.

Tabla 3. Optimización de la reacción del perileno (**70**) con el bistriflato **131**.

Entrada	70:131 (equiv)	F ⁻ (equiv)	Disolvente (mM) ^[a]	T (°C)	227 (%)
1	1:2	CsF (2)	THF/CH ₃ CN (25)	40	12
2	1:4	CsF (4)	THF/CH ₃ CN (25)	40	22
3	1:6.5	CsF (6.5)	THF/CH ₃ CN (25)	40	49
4	1:4	CsF (4)	THF/CH ₃ CN (25)	60	41
5*	1:4	CsF (4)	THF/CH ₃ CN (25)	60	49

El compuesto **227** se aisló por cromatografía en columna excepto en la entrada 5 (*) donde se aisló por centrifugación. ^[a] Mezclas de disolventes en relación 1:1.

Dado que se recuperó material de partida, se decidió aumentar el número de equivalentes del triflato **131**, aislándose hasta un 49% del producto deseado (Entradas 2 y 3, tabla 3).

El aumento en la temperatura de reacción de 40 a 60 °C permitió mejorar el rendimiento de la reacción de 22 a 41% (comparar entradas 2 y 4). Por otro lado, dada la limitada solubilidad del compuesto **227** en el medio de reacción, su aislamiento por centrifugación en lugar de cromatografía en columna permitió mejorar ligeramente su rendimiento hasta el 49% (comparar entradas 4 y 5).

De esta forma se pudo concluir que las condiciones óptimas de reacción son las propuestas en la entrada 5. Además, se ha desarrollado un método sencillo para la obtención del precursor de arino policíclico **227** en una única etapa de reacción. La temperatura y la mezcla de disolventes empleada permitieron controlar la solubilidad de la sal de flúor para generar el arino **135** y, al mismo tiempo, provocar la precipitación del triflato **227** y evitar así su transformación incontrolada en el arino **228**. Cabe destacar que de forma simultánea a este trabajo, en el grupo de investigación también se han desarrollado estrategias similares para la síntesis de precursores de arinos policíclicos derivados de acenos¹²⁹ y para la obtención del primer precursor de arino derivado de C₆₀.¹³⁰

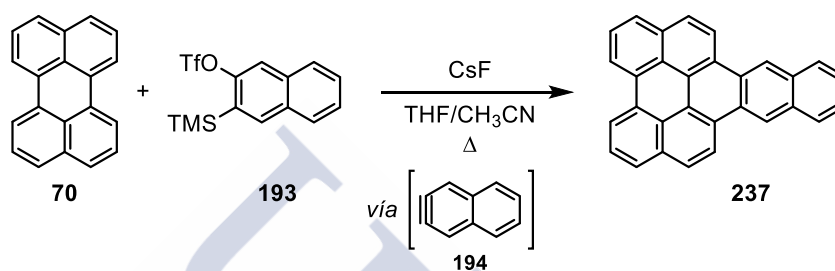
¹²⁹ Rodríguez-Lojo, D.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synlett* **2015**, 26, 1633.

¹³⁰ Tesis Diego García Peña, Universidad de Santiago de Compostela.

3.2.2.2 Reacciones de cicloadición (4+2) con arinos policíclicos

Nos planteamos a continuación estudiar la reacción de cicloadición (4+2) del perileno con arinos policíclicos. Esto permitiría la obtención de compuestos aromáticos estructuralmente más complejos con núcleos aromáticos extendidos en una única etapa de reacción.

Inicialmente, se estudió la reacción entre el perileno (**70**) y el trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**193**), con la idea de obtener el antra[1,2,3,4-*ghi*]perileno **237**.

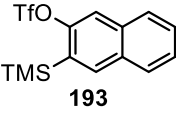
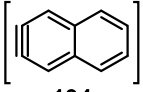
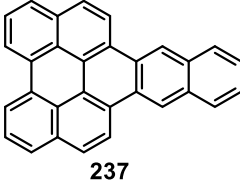
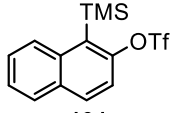
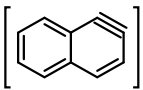
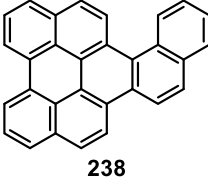
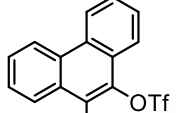
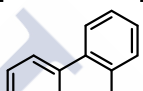
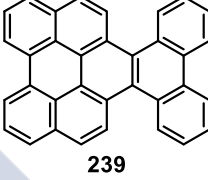
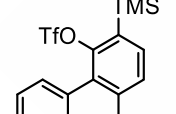
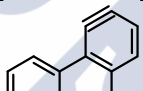
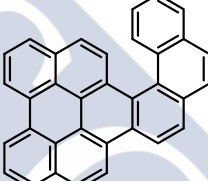


Esquema 77

Siguiendo la metodología desarrollada para arinos monocíclicos, la reacción entre el perileno (**70**) y el triflato **193** (2 equiv) se llevó a cabo en presencia de CsF y a 60 °C. Después de 3 h de reacción se observó la formación de un precipitado naranja que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con H₂O, MeOH y Et₂O, obteniéndose el aducto **237** con un 31% de rendimiento. Con el objetivo de mejorar este resultado, se realizó una prueba en la que se incrementó el tiempo de reacción. Concretamente, después de 16 h se aisló el compuesto **237** con un rendimiento del 50% (Entrada 1, tabla 4).

De forma análoga se prepararon otros tres nuevos hidrocarburos policíclicos aromáticos derivados del perileno con buenos rendimientos. En particular, la reacción con el 1,2-naftalino **192** condujo a la obtención del fenantroperileno **238** con un 48% de rendimiento (Entrada 2, tabla 4).

Tabla 4. Reacción entre el perileno (**70**) y diferentes arinos policíclicos.

Entrada	Precursor	Arino	Producto	n (%)
1	 193	 194	 237	50
2	 191	 192	 238	48
3	 142	 143	 239	40
4	 199	 200	 240	51

Condiciones de reacción: triflato (2 equiv), CsF (6 equiv). THF/CH₃CN (1:1), 60 °C, 16 h.

Cabe destacar que el compuesto **238** presentó mayor solubilidad que su isómero **237**, lo que se puede asociar con la diferente planaridad de estas dos moléculas. Como se puede observar en la Figura 36, el compuesto **237** es totalmente plano favoreciendo el apilamiento mediante interacciones π-π. Por el contrario, en el aducto **238** el impedimento estérico en la zona fiordo de la molécula provoca que el núcleo aromático se distorsione de la planaridad, lo que desfavorece la agregación por interacciones π-π y aumenta su solubilidad.

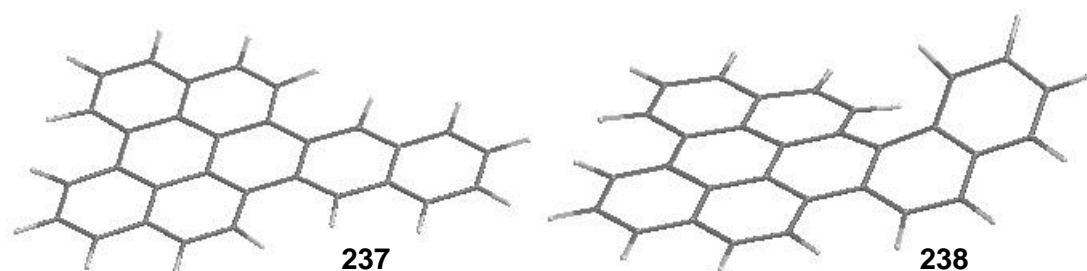
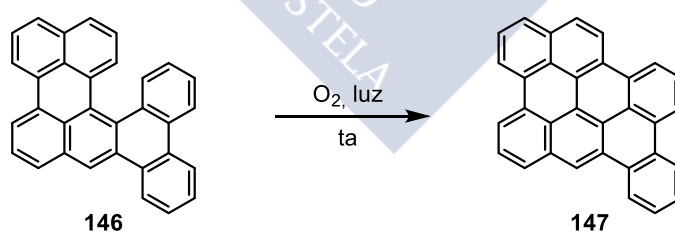


Figura 36. Geometría optimizada (MM2) para los compuestos **237** y **238**.

Una vez optimizadas las reacciones de cicloadición del perileno (**70**) con los arinos **194** y **192**, se estudió esta reacción con los fenantrinos **143** y **200** (Entradas 3 y 4, tabla 4). Las condiciones de reacción empleadas fueron las mismas que las utilizadas con los naftalinos es decir, el empleo de 2 equivalentes del triflato correspondiente en presencia de 6 equivalentes de CsF en un mezcla de THF/CH₃CN (1:1) a 60 °C. Sin embargo, se modificó el sistema de aislamiento de los productos de reacción ya que, debido a la mayor solubilidad de los hidrocarburos **239** y **240** fue posible su purificación mediante técnicas cromatográficas.

Previamente, en nuestro grupo de investigación el Dr. Criado había aislado el tribenzopentaheliceno **146**, un HPA estructuralmente relacionado con los obtenidos en la tabla anterior. Curiosamente, el pentaheliceno **146** en disolución, expuesto a la luz solar y en presencia de O₂, evolucionó mediante una ciclodeshidrogenación para dar lugar al compuesto **147** de forma cuantitativa (Esquema 78).^{101a} Esto resulta sorprendente ya que normalmente las reacciones de ciclodeshidrogenación de pentahelicenos necesitan condiciones drásticas de reacción tales como oxidantes fuertes, irradiación UV prolongada o pirolisis flash a vacío (FVP).¹⁰²

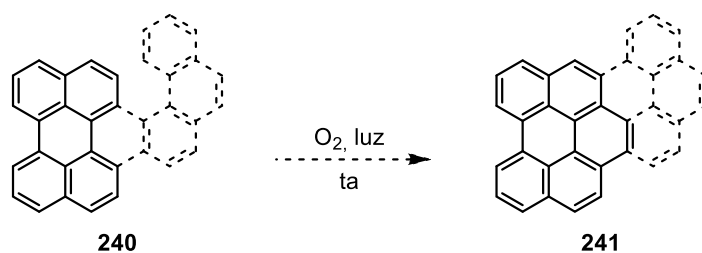


Esquema 78

Teniendo en cuenta la similitud estructural entre los pentahelicenos **146** y **240**, nos planteamos la posibilidad de estudiar su fotociclodeshidrogenación como se indica en el esquema 79.

^{101a} Criado, A.; Peña, D.; Cobas, A.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 9736.

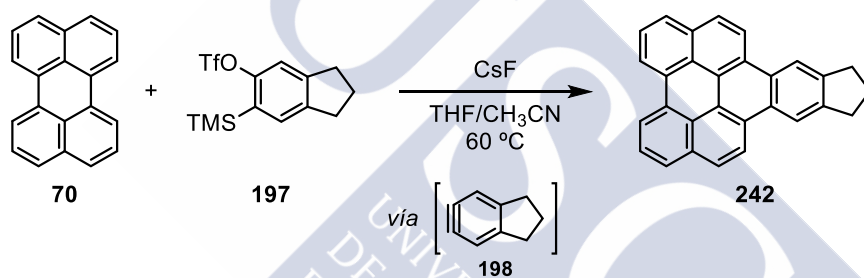
¹⁰² Xue, X.; Scott, L. T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3937.



Esquema 79

Sin embargo, la exposición durante varios días de una disolución del aducto **240** en CHCl_3 a la luz solar y en presencia de O_2 no condujo a la formación del producto **241**, permaneciendo **240** inalterado.

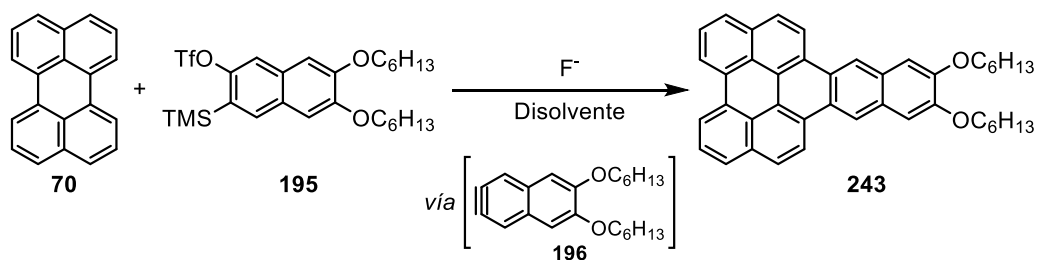
Por otro lado, continuando el análisis de las reacciones de cicloadición del perileno, se estudió la reacción con un arino policíclico parcialmente saturado como **198** (Esquema 80). Empleando las condiciones optimizadas de reacción, se obtuvo el aducto **242** con un 68% de rendimiento.



Esquema 80

Este compuesto presentó dos señales características en el espectro de ^1H RMN a 3.30 y 2.31 ppm que integraron por cuatro y dos hidrógenos respectivamente, correspondientes a los hidrógenos provenientes de la unidad de indeno.

A continuación, se decidió abordar la síntesis del compuesto **243** (Esquema 81) mediante esta metodología. La incorporación de las cadenas alcoxílicas aportaría solubilidad al aducto formado, facilitando así su manipulación.



Inicialmente se emplearon las condiciones habituales observándose la formación de un precipitado naranja que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con H₂O, MeOH y Et₂O. Por ¹H RMN del sólido obtenido se observó únicamente la formación del monoadducto **243** aunque por espectrometría de masas (*IE*) se detectó también la presencia del bisadducto **244** (Figura 38). Se hicieron lavados adicionales del sólido con CH₂Cl₂ con el fin de aislar exclusivamente el monoadducto **243**, aunque en todo momento se detectaron trazas de **244**.

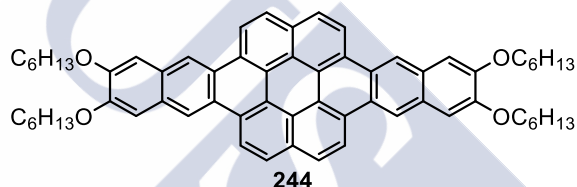
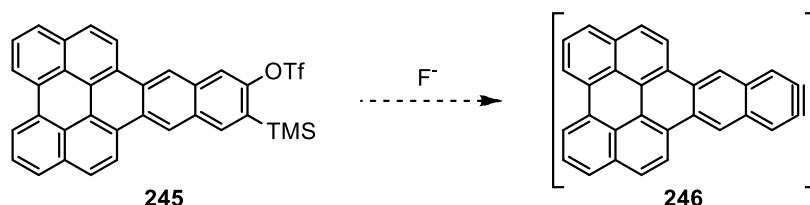


Figura 38. Representación de la estructura del bisadducto **244**.

Teniendo en cuenta que el adducto **243** presentaba una buena solubilidad, se decidió cambiar la fuente de fluoruro y la mezcla de disolventes. En este caso se utilizó TBAF en vez de CsF y la mezcla se agitó a temperatura ambiente en THF. Después de 15 h no se observó la formación de un precipitado como en el caso anterior y el crudo se purificó mediante cromatografía en columna, obteniéndose de esta forma el adducto **243** con un 15% de rendimiento. En el espectro de ¹H RMN de este compuesto se observaron como señales diagnósticas dos singletes a 9.28 y a 7.46 ppm que integraron por dos protones correspondientes a los hidrógenos de la unidad de naftaleno.

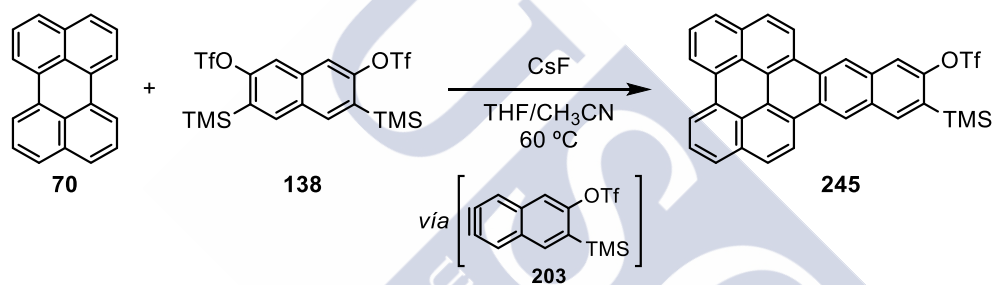
3.2.2.2.1 Síntesis del triflato 245, precursor de antraperilino 246

Una vez optimizada la reacción de obtención del triflato **227** (Esquema 76; pág. 77), se planteó la posibilidad de llevar a cabo la síntesis de su benzólogo superior, el triflato **245**, precursor de antra[1,2,3,4-*gh*]perilino **246** (Esquema 82).



Esquema 82

Para ello, se hicieron reaccionar 4 equivalentes del bistriflato **138** con perileno (**70**) y 4 equivalentes de CsF a 60 °C, obteniéndose **245** con un 23% de rendimiento.



Esquema 83

Cabe destacar que el triflato **245** presentó una solubilidad menor que la de su benzólogo inferior **227**. De hecho, para la caracterización de **245** mediante espectroscopía de ^1H RMN fue necesario el empleo de $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ calentando a 100 °C, mientras que la caracterización del triflato **227** se llevó a cabo en CDCl_3 a 50 °C.

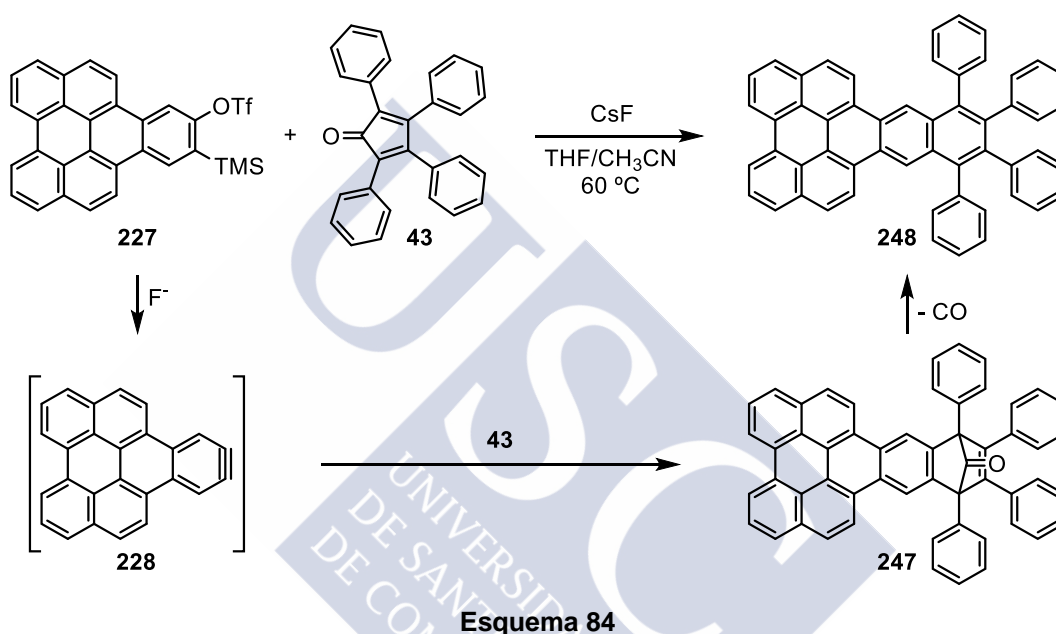
3.2.3 Reacciones de los triflatos 227 y 245, precursores de arino derivados del perileno

Una vez preparados los triflatos **227** y **245** se estudiaron sus reacciones de cicloadición (4+2) y (2+2+2) con el fin de preparar compuestos de diferente complejidad estructural como se indica en el esquema 68 (pág 73).

3.2.3.1 Reacciones de cicloadición (4+2)

Las reacciones de cicloadición (4+2) entre arinos y ciclopentadienonas permiten acceder de forma convergente a sistemas policíclicos aromáticos caracterizados por la fusión lineal de varios anillos bencénicos.^{97, 107} La utilización de los triflatos policíclicos **227** y **245** preparados anteriormente permitirían acceder a una serie de compuestos de tipo grafénico derivados del perileno.

Así, la reacción entre el triflato **227** y la ciclopentadienona comercial **43** condujo a la formación del antraceno **248** con un 51% de rendimiento.



La descomposición del triflato **227** inducida por el ion fluoruro, generó el naftoperilino **228** (Esquema 84). El CH₃CN fue necesario para solubilizar parcialmente el CsF, mientras que el THF fue necesario para disolver tanto el triflato **227** como la ciclopentadienona **43**. Además, la reacción se llevó a cabo a 60 °C para favorecer la disolución de los reactivos que resultaron ser parcialmente insolubles en la mezcla de disolventes empleada. De esta forma, la reacción entre el arino **228** y la ciclopentadienona **43** dio lugar al intermedio **247** que, en las condiciones de reacción empleadas evolucionó por extrusión de CO para dar lugar al aducto **248** con un 52% de rendimiento.

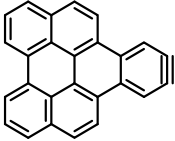
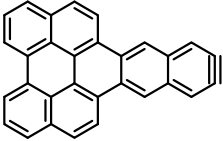
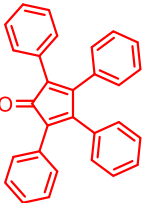
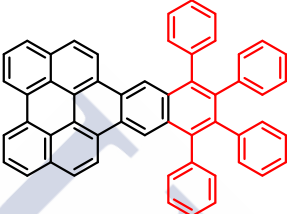
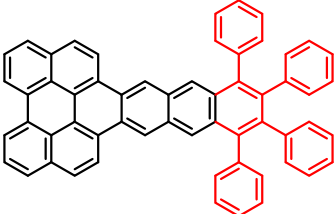
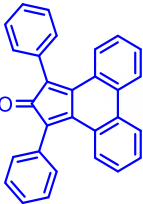
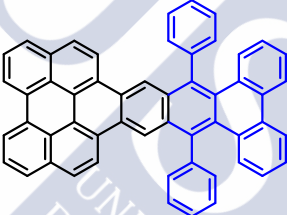
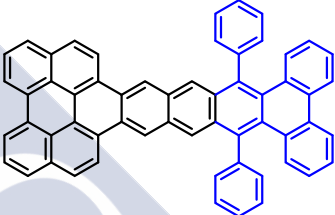
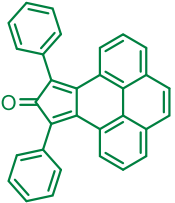
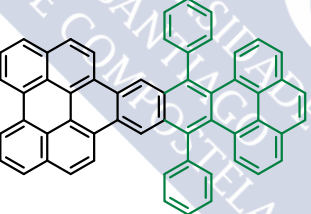
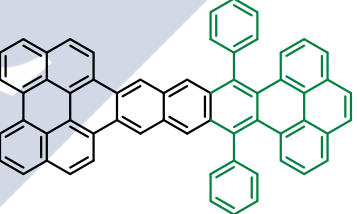
Siguiendo este procedimiento, se pudieron preparar una serie de acenos mediante una reacción de cicloadición (4+2) entre los arinos **228** y **246** y las ciclopentadienonas **43**, **121** y **130** (Tabla 5). Aunque los rendimientos de los productos formados fueron

⁹⁷ Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 6274.

¹⁰⁷ Rodríguez-Lojo, D.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 3386.

relativamente bajos, cabe destacar la complejidad estructural de estas moléculas y la sencillez del método de preparación. Especialmente interesante resulta la molécula **253**, que presenta una unidad de heptaceno, un perileno y un pireno en la misma estructura.

Tabla 5. Reacción de los arinos **228** y **246** con diferentes ciclopentadienonas.

Arino Ciclopentadienona	 228	 246
 43	 248, 52%	 251, 15%
 121	 249, 19%	 252, 7%
 130	 250, 20%	 253, 6%

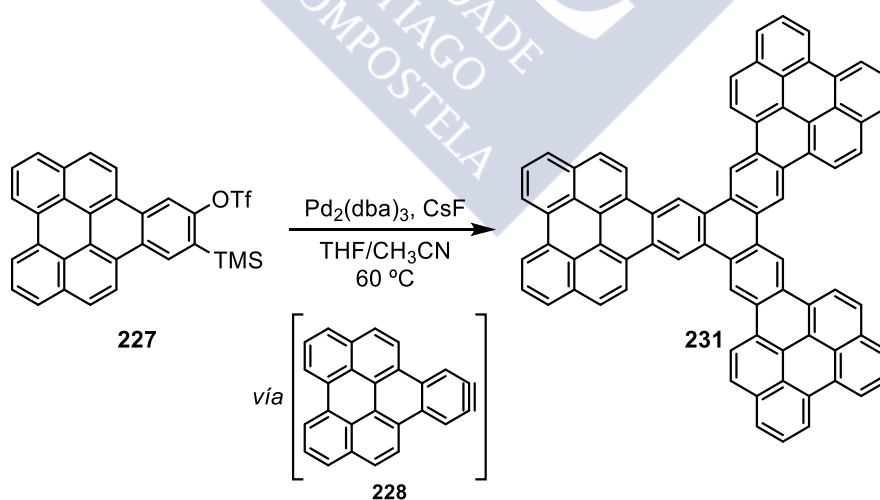
Condiciones de reacción: 1.1 equivalentes de ciclopentadienona en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1) y a 60 °C.

Estos seis nuevos HPAs lineales resultaron ser especialmente solubles en disolventes orgánicos comunes. Los aductos **251**, **252** y **253** se degradaron con facilidad en condiciones ambientales, lo que explicó sus bajos rendimientos. De hecho, para evitar su fotooxidación, en estos casos fue necesario llevar a cabo la purificación cromatográfica bajo atmósfera inerte y con baja intensidad lumínica.

3.2.3.2 Reacciones de cicloadición (2+2+2)

Uno de los grandes retos en la química del grafeno es el desarrollo de metodologías eficientes que permitan obtener este material a escala nanométrica con tamaño y forma definidos. En este sentido, la química orgánica en disolución resulta una herramienta útil para la obtención de este tipo de moléculas. En concreto, las reacciones de ciclotrimerización de arinos permiten acceder a moléculas grafénicas con simetría trigonal de forma rápida y sencilla. En 2012, nuestro grupo de investigación describió la preparación del HPA *cata*-condensado más grande descrito hasta el momento, mediante una cicloadición (2+2+2) catalizada por paladio (ver introducción, apartado 2.3.3; pág. 42).¹⁰⁴ Teniendo en cuenta este precedente nos planteamos la posibilidad de llevar a cabo la síntesis del nanografeno **231**. Esta molécula sería un reto sintético especialmente relevante ya que debido a la ausencia de sustituyentes alrededor del núcleo aromático, este compuesto sería extremadamente insoluble, lo que dificultaría su manipulación y caracterización. Sin embargo, si esta ruta sintética fuese viable, tendríamos acceso a un compuesto completamente plano en el que sus 76 átomos de carbono presentarían hibridación sp^2 , una situación similar a la del grafeno.

Una vez obtenido el triflato **227** y una vez demostrada la generación del correspondiente arino **228** mediante reacciones de cicloadición (4+2) con diferentes ciclopentadienonas (Tabla 5), se decidió abordar la síntesis del nanografeno **231** mediante cicloadición (2+2+2) catalizada por paladio del arino **228** (Esquema 85).



Esquema 85

¹⁰⁴ Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

El tratamiento del triflato **228** con CsF en presencia de cantidades catalíticas de Pd₂(dba)₃ dio lugar a la formación de un sólido grisáceo después de 16 h de reacción, que se aisló por centrifugación y se lavó sucesivamente con H₂O, MeOH, Et₂O y CHCl₃. Como era previsible, el sólido obtenido resultó ser extremadamente insoluble y los intentos de caracterización mediante espectroscopía de ¹H RMN utilizando disolventes como CDCl₃, C₂D₂Cl₄ ó *o*-C₆D₄Cl₂ a diferentes temperaturas fueron infructuosos. Sin embargo, el espectro de masas MALDI del sólido aislado mostró un pico ion molecular *m/z* de 972.2 con la distribución isotópica que cabría esperar para el trímero **231** (C₇₈H₃₆, Figura 38) con un rendimiento del 46%.

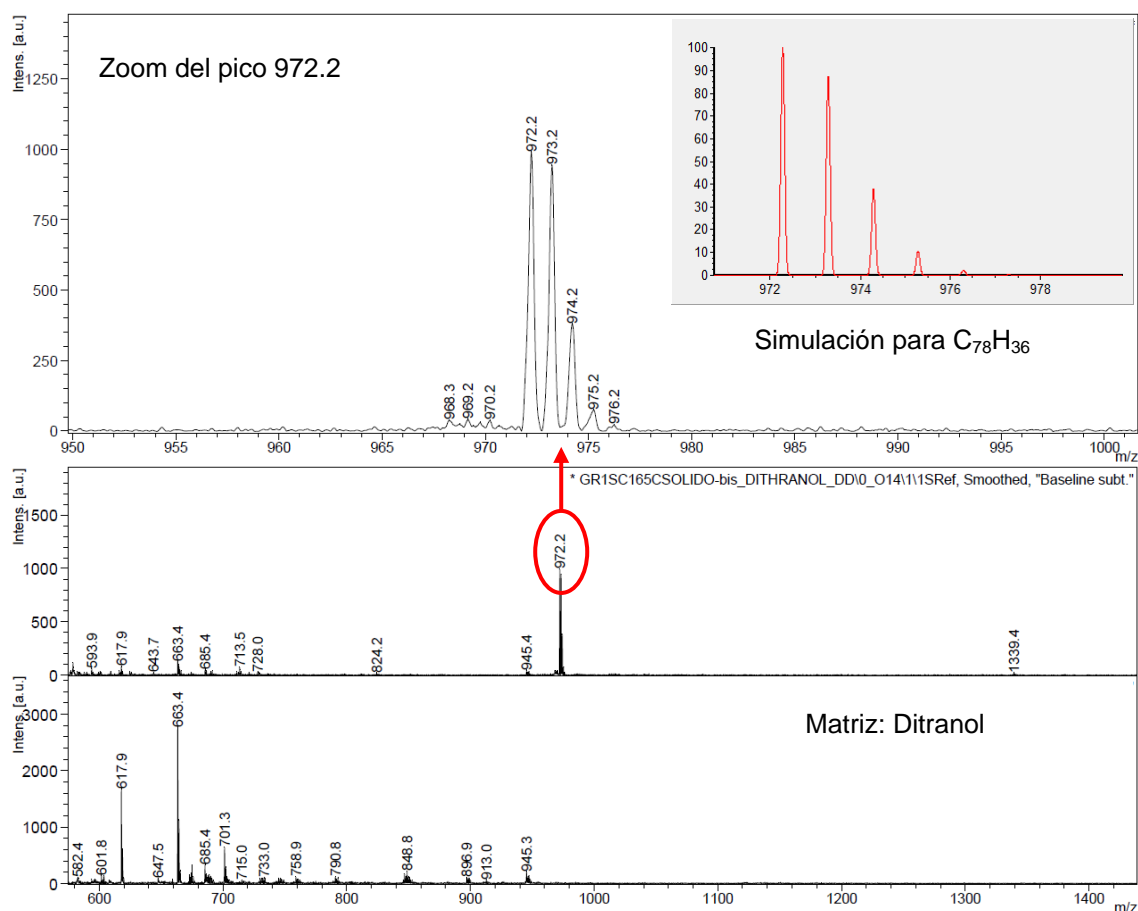
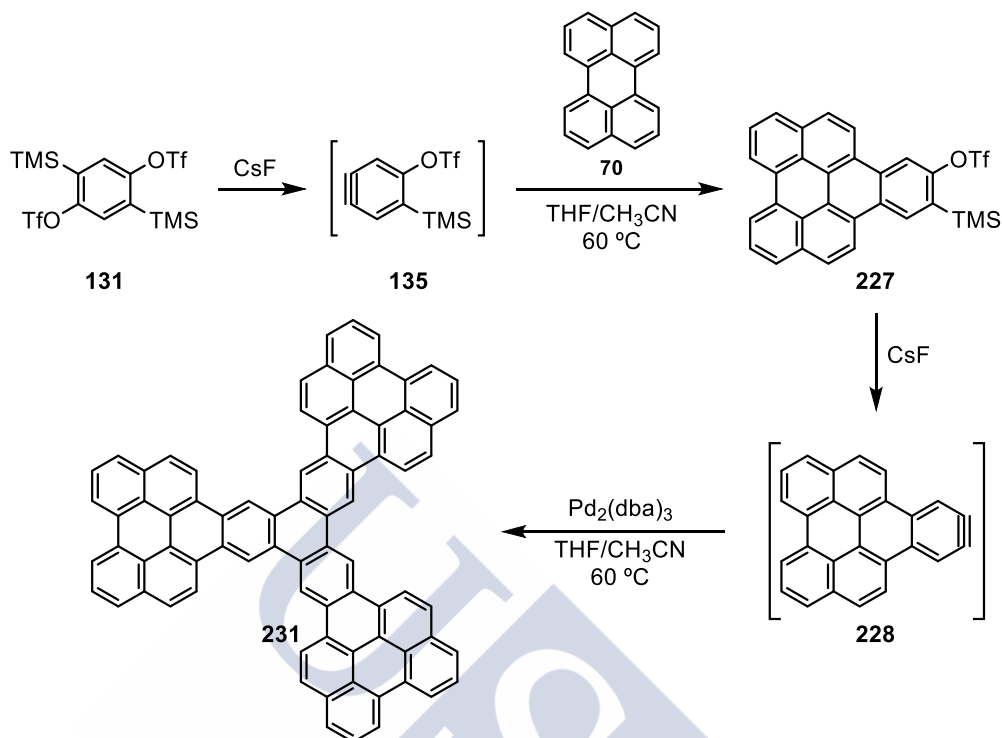


Figura 37. Espectro MALDI del nanografeno **231** (abajo). Ampliación y simulación del pico ión molecular (arriba).

Una vez demostrada la viabilidad de esta reacción, nos planteamos la posibilidad de llevarla a cabo en *one pot* mediante dos reacciones de cicloadición consecutivas. Concretamente, se hizo reaccionar perileno (**70**) y bistriflato **131** en presencia de CsF, en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1) a 60 °C. Después de 16 h, se observó la formación de un precipitado amarillo abundante que sugería la formación del triflato **227**. A continuación, se añadió a este medio de reacción Pd₂(dba)₃ y CsF y la mezcla

se calentó a 60 °C durante 12 h adicionales. Sin embargo, en base al MALDI del sólido aislado, no se detectó la formación del trímero **231**.



Esquema 86

A la vista de los resultados obtenidos, se pensó que el problema podría estar en que durante la formación del triflato **227**, el perileno (**70**) no se consumía totalmente de manera que podría interferir en la segunda etapa de reacción. Teniendo en cuenta esto y, una vez confirmada la formación del triflato **227**, se decidió retirar el disolvente empleado en el primer paso retirando así el exceso de perileno (**70**) antes del paso de trimerización. A continuación, se añadió disolvente fresco, Pd₂(dba)₃ y CsF y la mezcla se calentó a 60 °C durante 20 h adicionales. El sólido formado se aisló por centrifugación y después de los lavados habituales se confirmó la formación del nanografeno **231** mediante MALDI.

Debido a que este compuesto presentó cierta solubilidad en ODCB, decidimos llevar a cabo su purificación mediante una extracción sólido-líquido utilizando un Soxhlet automático (Figura 38). El sólido a extraer se introduce en el tubo de muestra 2, donde está en contacto con un flujo constante de ODCB previamente evaporado en la placa calefactora inferior 6 y condensado en el refrigerante 1. Además, el sistema dispone de calefacción en la zona superior 3, lo que permite mantener el disolvente caliente durante la extracción. Cuando el disolvente alcanza el nivel del sensor óptico 7, se abre la válvula 5 que permite recoger la disolución en el mismo en el recipiente inferior 4, dando comienzo a un nuevo ciclo.



Figura 38. Extractor Soxhlet automático.

Después de 14 h de extracción, se pudo aislar un sólido grisáceo en el que se encontraba mayoritariamente el trímero **231** ($C_{78}H_{36}$, 28%). En la fracción soluble en ODCB también se llegaron a detectar trazas de este compuesto.

Aunque el MALDI había confirmado la obtención del trímero **231**, la imposibilidad de obtener el espectro de RMN podría plantear dudas acerca de la geometría real del trímero. Teniendo en cuenta que la microscopía de fuerza atómica sin contacto (NC-AFM) con puntas funcionalizadas permite la caracterización de moléculas en superficie con resolución atómica, se planteó la posibilidad de emplear esta técnica para la caracterización del nanografeno **231**. Recientemente, nuestro grupo de investigación e investigadores de IBM Research-Zurich en Suiza, iniciaron una colaboración para el empleo de esta técnica en la caracterización de moléculas orgánicas planas (ver introducción, apartado 2.3.2; pág. 40).¹⁰³ Teniendo en cuenta la geometría plana del nanografeno **231** (Figura 39a), para su caracterización se utilizó microscopía de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM) con una punta de sonda funcionalizada tanto con Xe como con CO.^{131,132} El compuesto **231** fue sublimado por calentamiento rápido¹³³ y depositado sobre una superficie formada por islas de bicapas de NaCl crecidas sobre Cu(111) (NaCl-(2ML)/Cu(111)). Las medidas se realizaron a 5K en condiciones de ultra alto vacío. Mediante AFM se obtuvieron imágenes de la estructura de una única molécula del nanografeno **231** con resolución atómica (Figura 39b), mostrando una forma que recuerda la hoja de trébol.

¹⁰³ Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326.

¹³¹ Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9004.

¹³² Mohn, F.; Schuler, B.; Gross, L.; Meyer, G. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 073109.

¹³³ Rapenne, G.; Grill, L.; Zambelli, T.; Stojkovic, S. M.; Ample, F.; Moresco, F.; Joachim, C. *Phys. Lett.* **2006**, *431*, 219.

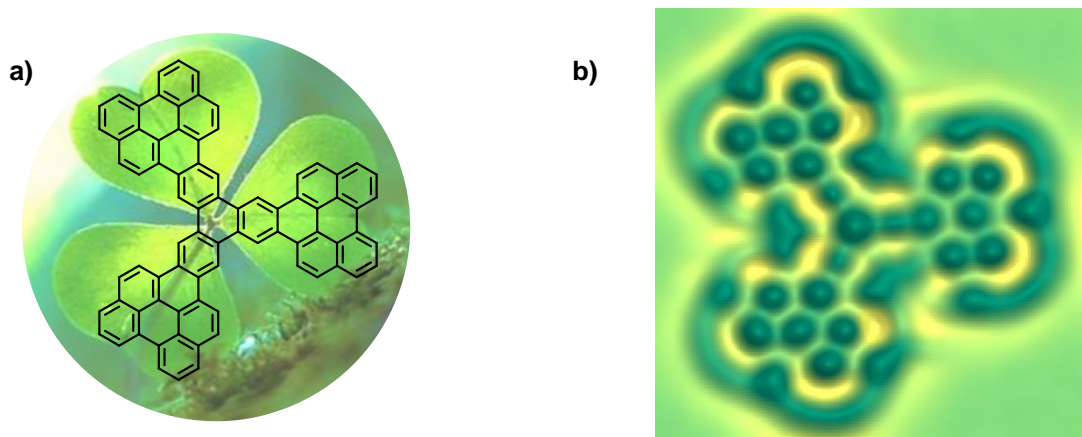


Figura 39. (a) Estructura del compuesto **231** superpuesta sobre una hoja de trébol. (b) Imagen de AFM del nanografeno **231** sobre NaCl-(2ML)/Cu(111) empleando una punta de sonda funcionalizada con CO.

Por otro lado, el empleo de STM permitió obtener imágenes del orbital molecular desocupado de baja energía (LUMO, Figura 40a), que coincidieron con las obtenidas mediante cálculos computacionales de DFT de este orbital (Figura 40b).

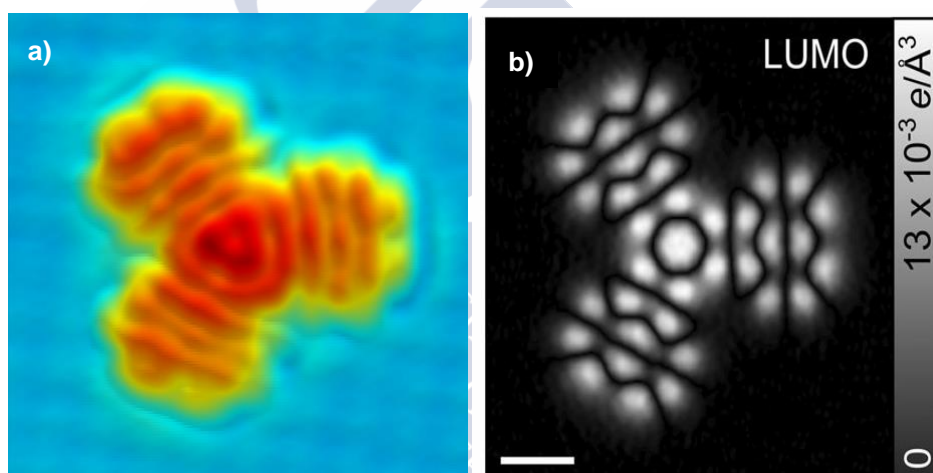


Figura 40. (a) Imagen STM del orbital LUMO del compuesto **231**. (b) Cálculos DFT del orbital LUMO.

Curiosamente, el estudio mediante AFM del sólido aislado permitió detectar subproductos de reacción. Concretamente, se identificó la presencia del tetranafthoheptaceno **254** (Figura 41), un HPA formado por la fusión de 15 anillos bencénicos.

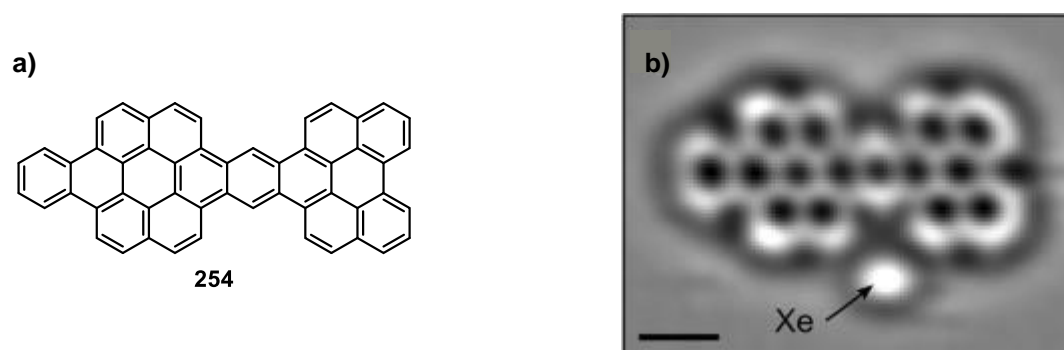
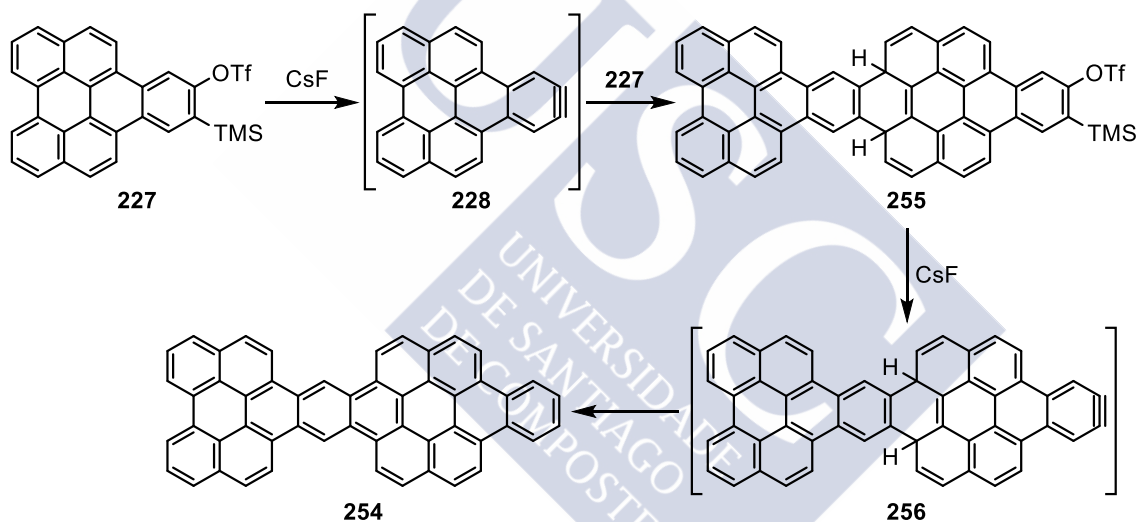


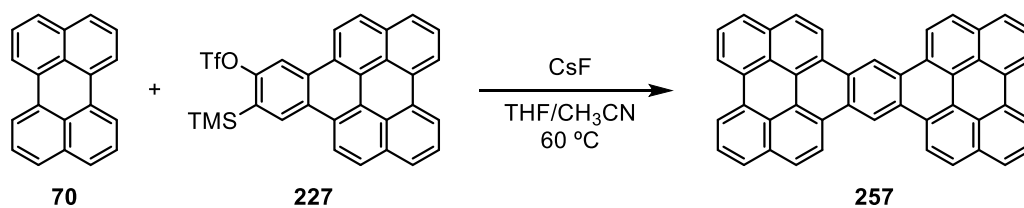
Figura 41. (a) Estructura del dímero **254**. (b) Imagen de AFM con un átomo de Xe en las proximidades.

La formación del compuesto **254** en el medio de reacción se puede explicar mediante reacciones de cicloadición de arinos. Posiblemente, el arino **228** reacciona de forma paralela en una reacción de cicloadición (4+2) con la región bahía de su precursor **227** como se indica en el esquema 87.



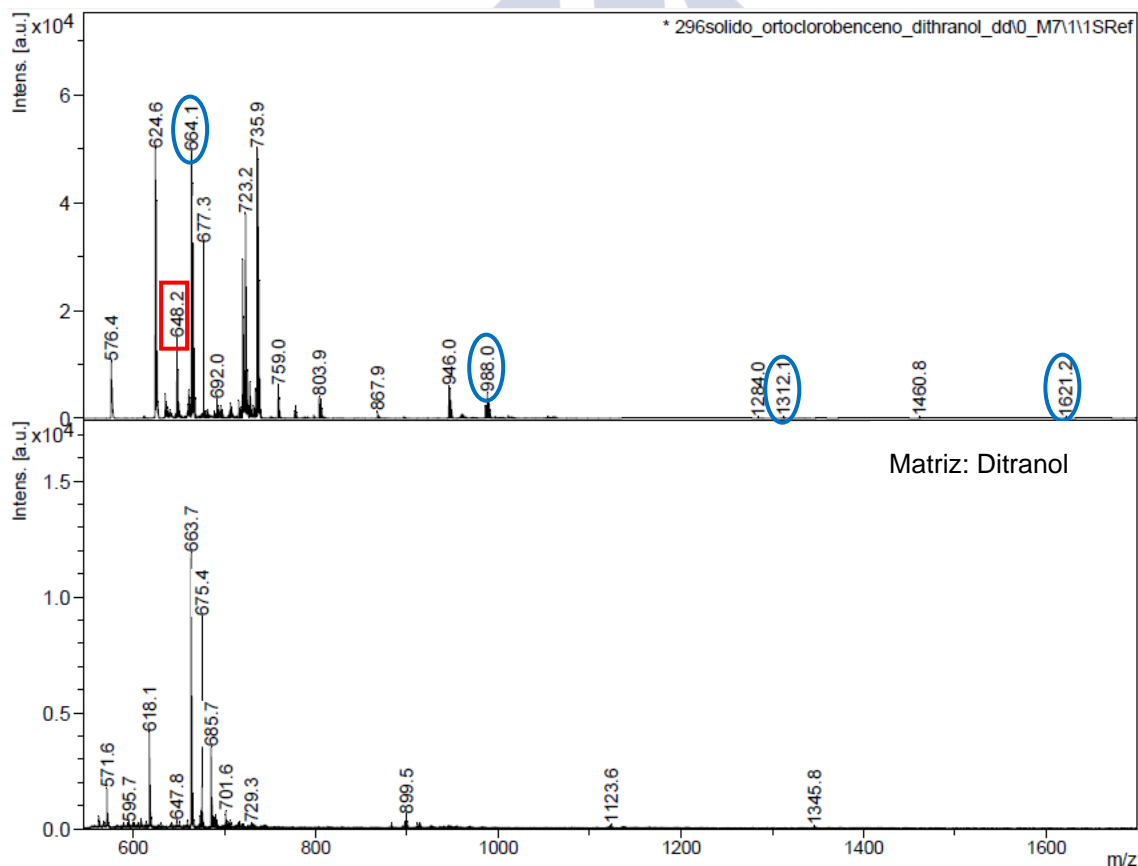
Esquema 87

Teniendo en cuenta este resultado, se decidió estudiar la reacción de cicloadición (4+2) entre el triflato **227** y la región bahía del perileno (**70**) en presencia de CsF. Empleando las condiciones habituales de reacción se aisló el compuesto **257** mediante centrifugación con un 81% de rendimiento.



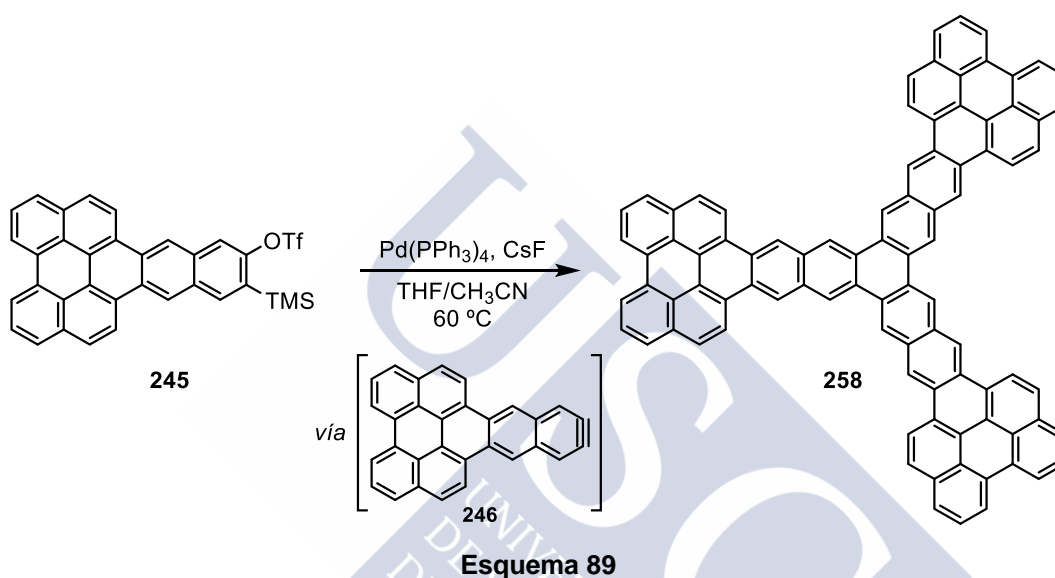
La evidencia de la formación de este producto se manifestó en el espectro de masas (*IE*) que mostró un pico ión molecular de 574.1739, lo que estaba en concordancia con la masa esperada para este compuesto de 574.1722.

El resultado indicado en el esquema 87 sugería la posibilidad de emplear el triflato **227** para obtener nanocintas de grafeno (GNRs) por polimerización del arino **228** mediante sucesivas cicloadiciones (4+2). Para comprobar esta hipótesis se calentó una disolución del triflato **227** en presencia de exceso de CsF. El sólido obtenido se aisló siguiendo la secuencia habitual de centrifugación y lavados. El análisis mediante espectrometría de masas (MALDI-TOF) reveló la formación del dímero **254** con una masa de 648.2 (Figura 42, recuadro rojo).



Además, también se pudo detectar la masa correspondiente a los oligómeros formados por dos, tres y cuatro unidades de arino con la adición de una molécula de agua, así como el pico que se corresponde con el oligómero de cinco unidades de arino (Figura 42, círculos azules). Este resultado sugiere la posibilidad de emplear esta metodología para la preparación de GNRs en disolución, aunque en estas condiciones es probable que estas nanoestructuras sufran una fotooxidación.

Para la obtención del compuesto **258** se siguió el mismo procedimiento que para la preparación del trímero **231** (Esquema 89).



Este compuesto se aisló mediante precipitación como un sólido negro y, la única evidencia que teníamos de la formación del mismo era el espectro de masas MALDI del sólido aislado, que mostró un pico ion molecular m/z de 1122.0, consistente con la distribución isotópica que cabría esperar para el trímero **258** ($C_{90}H_{42}$, Figura 43). Inicialmente se estimó un rendimiento del 57%, aunque se pudo detectar la presencia de impurezas en el MALDI.

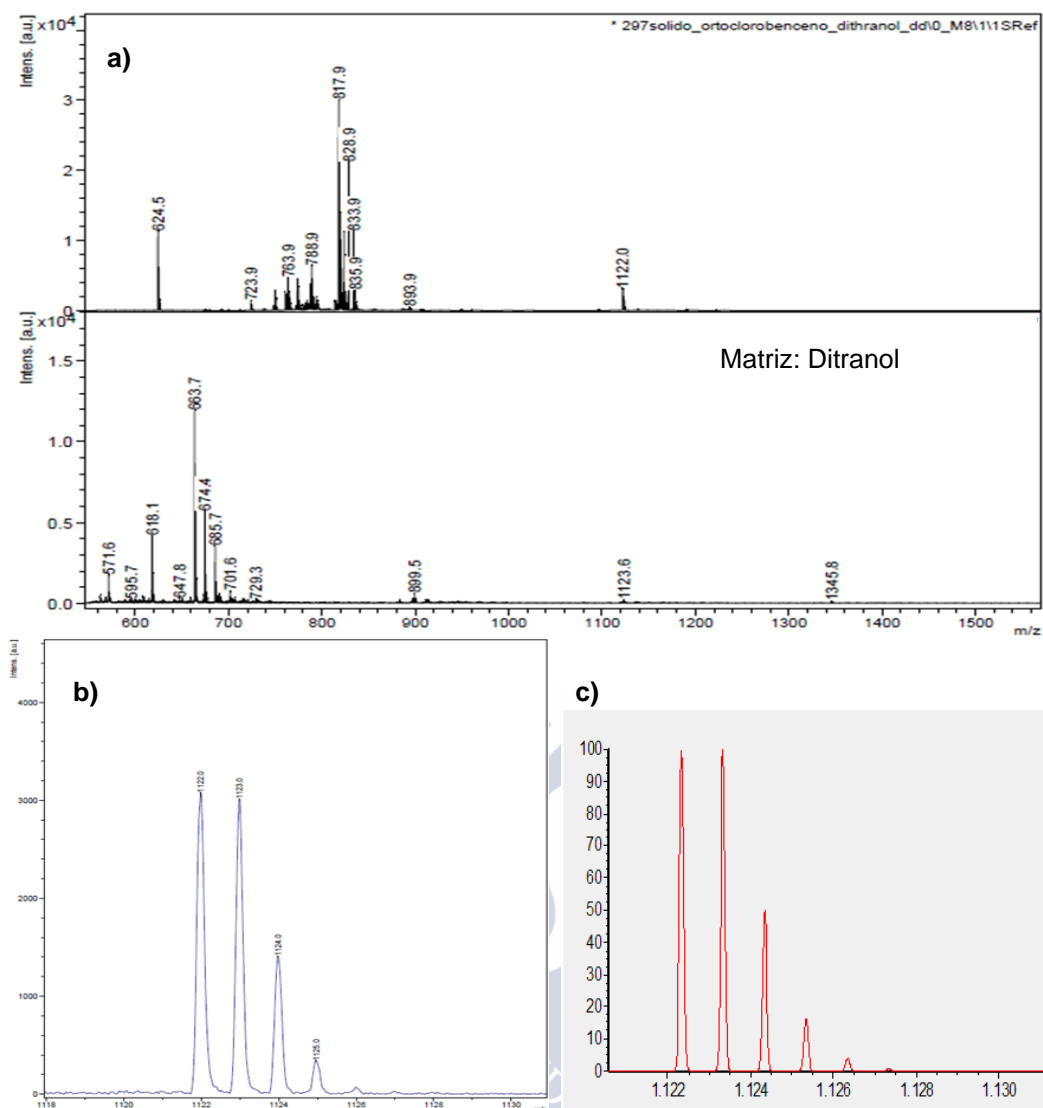


Figura 43. (a) Espectro MALDI del nanografeno **258**. (b) Ampliación del pico ion molecular. (c) Simulación del pico ion molecular.

Por otro lado, las reacciones de cicloadición (2+2+2) de arinos con alquinos deficientes en electrones, también han sido ampliamente estudiadas en nuestro grupo de investigación.⁹³ Estas reacciones permiten acceder a un tipo de HPAs denominados afenos. Estos compuestos se pueden considerar derivados del fenantreno (**78**), resultado de la condensación en *orto* (formando un ángulo de 120 °C) de dos segmentos de anillos bencénicos linealmente fusionados que comparten un anillo bencénico (Figura 44).

⁹³ Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5981.

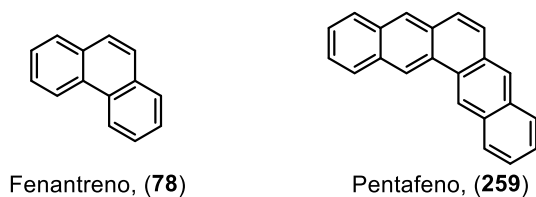
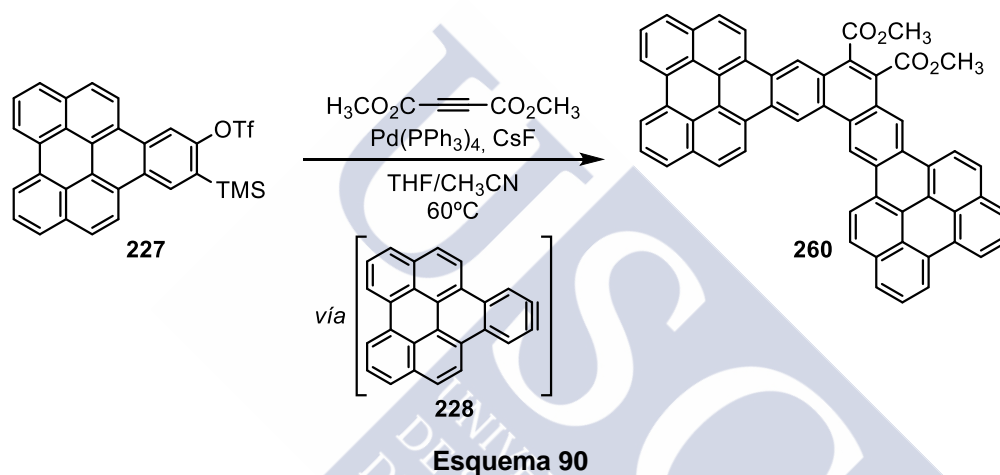


Figura 44. Estructuras del fenantreno y del pentafeno.

En este contexto, decidimos emplear esta metodología con el arino policíclico **228**, generado a partir del triflato **227**. Concretamente, la reacción del triflato **227** con el alquino DMAD en presencia de CsF y de cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄, condujo a la formación del afeno **260**, resultado de la cicloadición (2+2+2) entre dos arinos y un alquino, con un 66% de rendimiento.



La incorporación de dos grupos éster al núcleo aromático nos hizo pensar que esta molécula presentaría una solubilidad ligeramente mayor que el trímero **231**. Sin embargo, no fue posible su aislamiento mediante cromatografía en columna, aislándose este compuesto mediante centrifugación y sucesivos lavados. El análisis mediante espectroscopía de ¹H RMN tampoco fue posible debido a su elevada insolubilidad. En el espectro MALDI se identificó como mayoritario un pico *m/z* 790.1 con la distribución isotópica consistente con la masa esperada para el compuesto **260** (Figura 45).

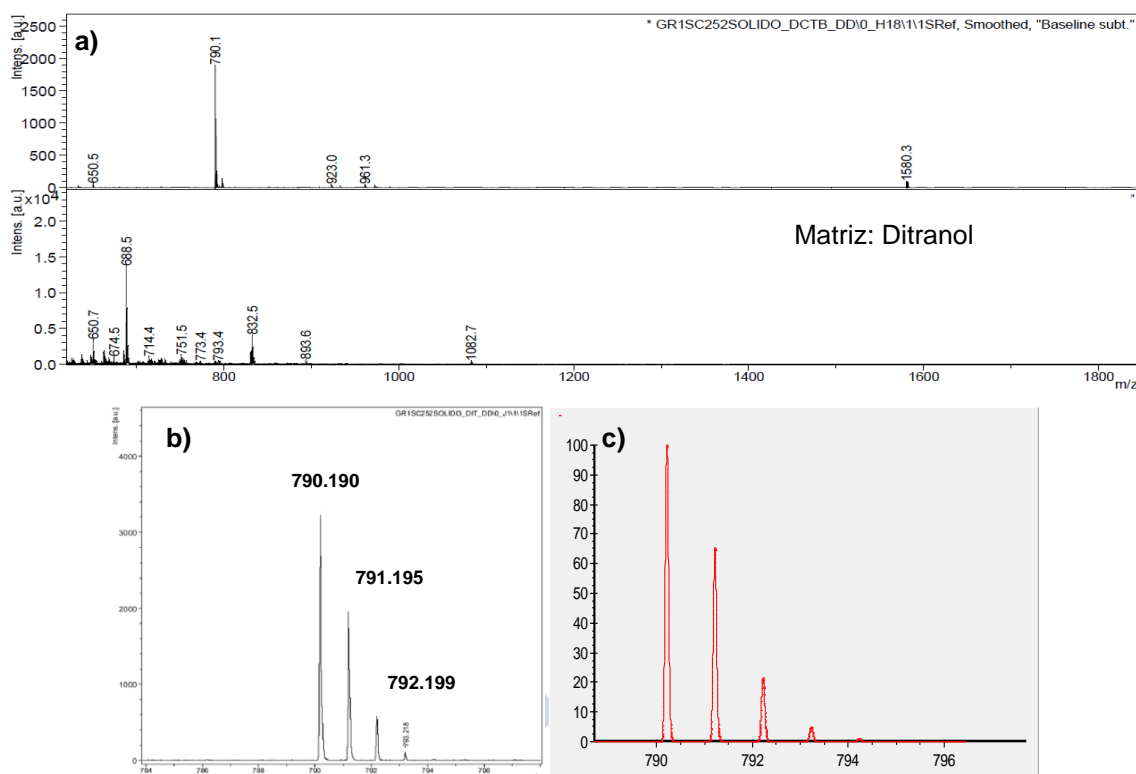
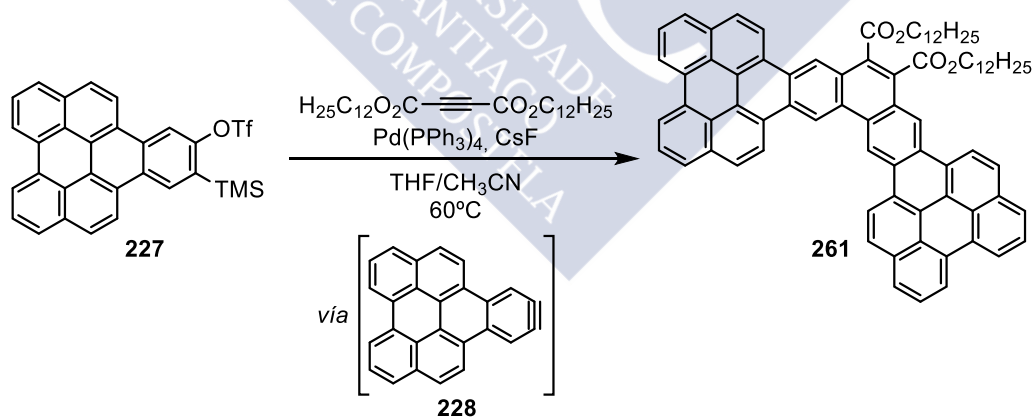


Figura 45. (a) Espectro de masas de MALDI del compuesto **260**. (b) Ampliación del pico ión molecular. (c) Simulación del pico ión molecular.

Teniendo en cuenta este resultado y con intención de obtener un compuesto soluble que facilitase su caracterización, se decidió emplear como alquino el acetilendicarboxilato de bisdodecilo en vez del DMAD (Esquema 91).



Esquema 91

La reacción de cotrimerización con el arino **228** se llevó a cabo en las mismas condiciones descritas anteriormente. Después de 16 h de reacción, el sólido obtenido se aisló por centrifugación y sucesivos lavados con H_2O , MeOH y Et_2O . El sólido resultante se extrajo con ODCB para obtener el compuesto **261** con un 49% de rendimiento. El análisis mediante espectroscopía de ^1H RMN de esta fracción empleando ODCB deuterado a 90°C , mostró señales concordantes con la estructura

del compuesto **261**. El análisis mediante espectrometría de masas MALDI confirmó la formación mayoritaria de un compuesto con fórmula $C_{80}H_{74}O_4$ (Figura 46).

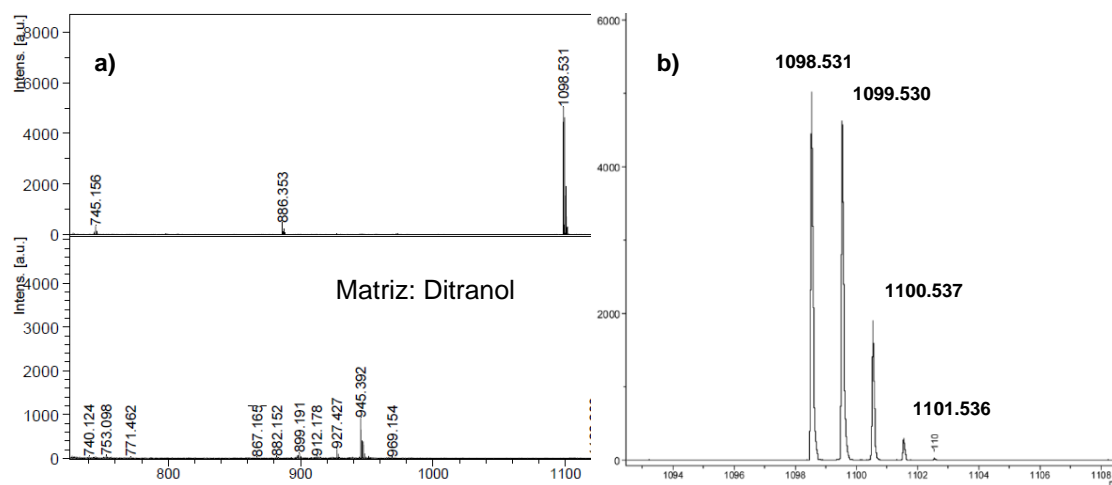
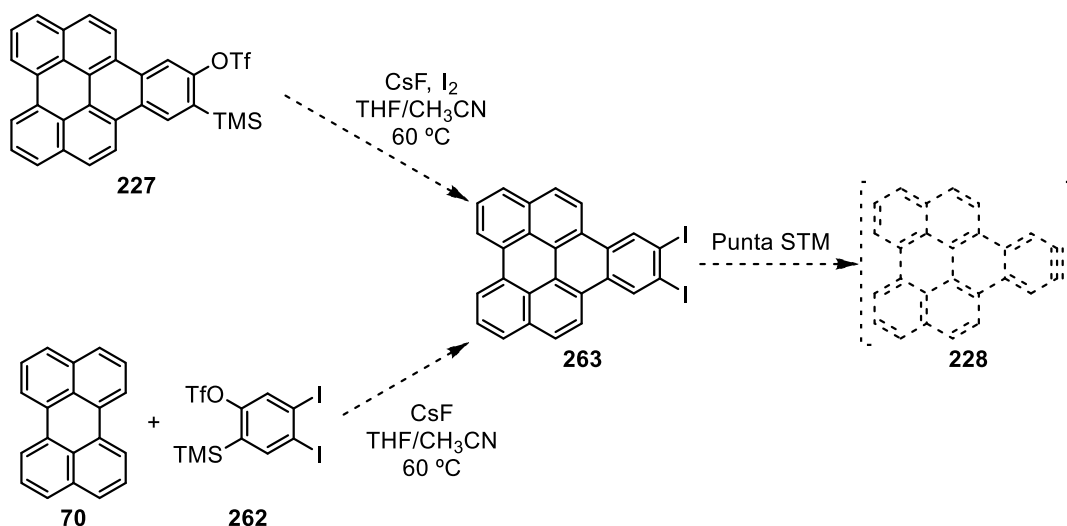


Figura 46. (a) Espectro MALDI del compuesto **261**. (b) Ampliación del pico ion molecular.

3.2.4 Caracterización de un arino policíclico en superficie

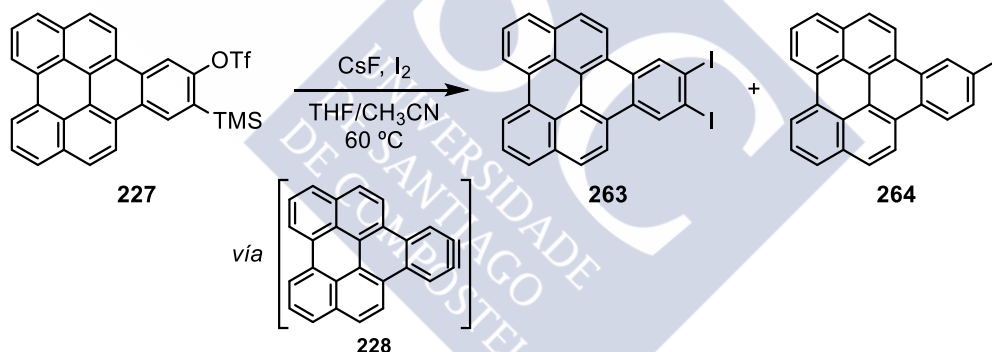
Como ya se ha dicho anteriormente, los arinos son intermedios de reacción con tiempos de vida media muy cortos en disolución, por lo que su caracterización es extremadamente complicada (ver introducción, apartado 1; pág. 1). En este sentido, nos planteamos la posibilidad de emplear un microscopio de efecto túnel (STM) para generar un arino *en superficie* y microscopía de fuerza atómica (AFM) para caracterizarlo con resolución atómica. Este ambicioso objetivo permitiría visualizar por primera vez un arino, lo que además de suponer una prueba definitiva de su existencia, proporcionaría información clave sobre su estructura. El triflato **227** se descartó como precursor por la necesidad de emplear CsF como reactivo. Teniendo en cuenta la posibilidad de romper homolíticamente los enlaces C-I mediante la punta del STM,¹³⁴ se decidió emplear el 10,11-diyodonafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**263**) como precursor del arino policíclico **228** en superficie. En este apartado se describe la síntesis de esta molécula realizada en nuestro grupo de investigación y los experimentos en superficie realizados en el grupo de IBM Research-Zúrich.

¹³⁴ Hla, S. W.; Bartels, L.; Meyer, G.; Rieder, K. H. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777.



Esquema 92

En nuestro grupo de investigación se había desarrollado una metodología de inserción de arinos en enlaces σ I-I (ver introducción, apartado 1.2.1; pág. 7).²⁵ Teniendo en cuenta este antecedente, decidimos abordar la síntesis del *o*-diyodoareno policíclico **263** a partir del triflato **227**. Este compuesto se trató con exceso de CsF en una mezcla de THF/ CH_3CN en presencia de I_2 y a 60°C .



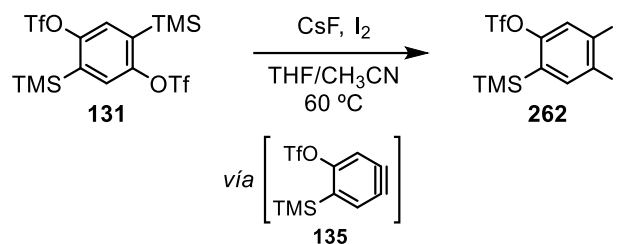
Esquema 93

Después de 17 h, se pudo detectar mediante espectrometría de masas (*IE*) los picos *m/z* de 451.8 y 577.6 correspondientes a los productos monoyodado **264** y diyodado **263**, respectivamente. Sin embargo, la proporción de éstos con respecto al material de partida fue muy baja, dificultando el aislamiento de los mismos. Por ello se decidió abordar la síntesis de **263** por reacción de perileno con el triflato **262**.

Para la preparación del triflato **262** se empleó la metodología descrita por el grupo para la obtención de productos tetrayodados a partir de los correspondientes precursores de bisarino mediante una doble inserción de I_2 pero empleando una cantidad limitada de ion fluoruro. De esta forma se pudo generar de manera controlada

²⁵ Rodríguez-Lojo, D.; Cobas, A.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1363.

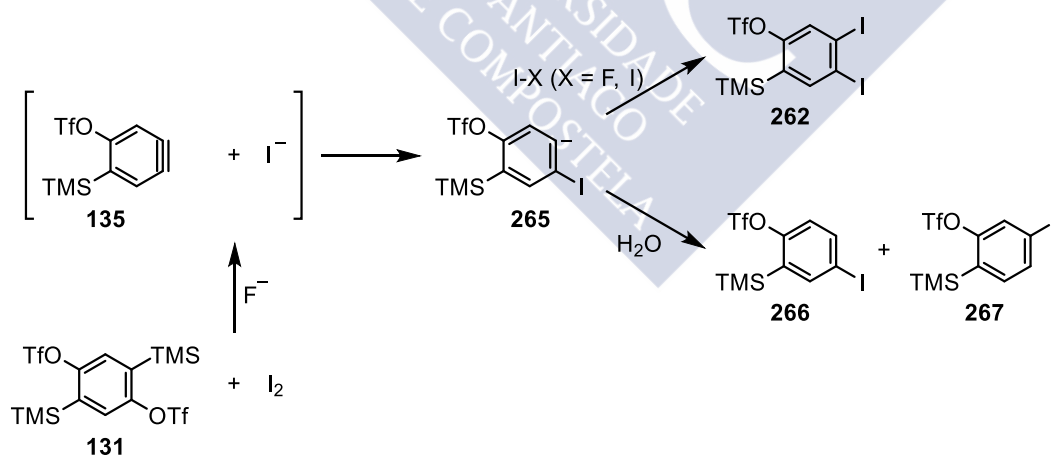
el arino **135** y llevar a cabo una única inserción de I_2 . Efectivamente, de esta forma se pudo aislar el triflato diyodado **262** con un 30% de rendimiento.



Esquema 94

El análisis mediante espectroscopía de ^1H RMN nos permitió confirmar la formación del compuesto **262** con dos singletes a 7.93 y a 7.76 ppm que integraron por un hidrógeno cada uno. Además, también se detectó la formación de los regioisómeros monoyodados **266** y **267** (Esquema 95).

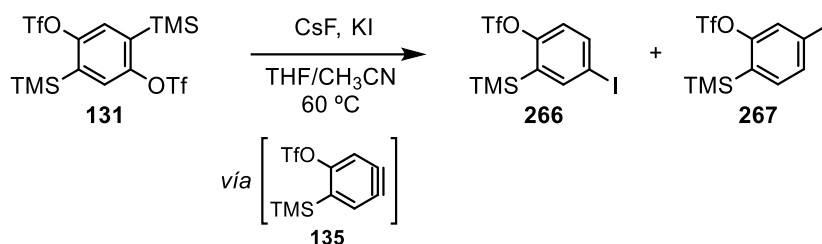
Este resultado es coherente con la propuesta mecanística para este tipo de reacciones. Posiblemente de forma paralela el ion fluoruro reacciona con yodo molecular para formar yoduro y con el triflato **131** para formar el arino **135**. El ataque nucleófilo del yoduro al arino conduciría a la formación del carbanión **265** que evolucionaría por yodación para dar lugar a **262**. En presencia de una fuente de protones como el H_2O , el carbanión podría dar lugar a la formación de los regioisómeros monoyodados **266** y **267**.²⁵



Esquema 95

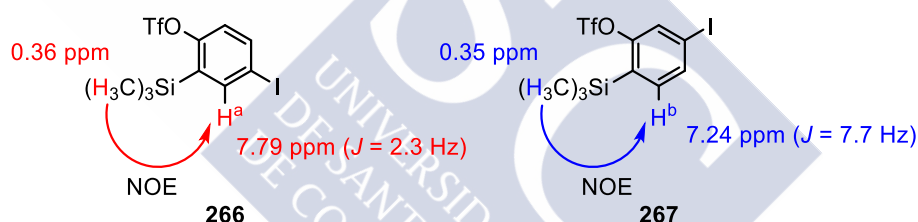
²⁵ Rodríguez-Lojo, D.; Cobas, A.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 1363.

Por otra parte, el tratamiento del bistriflato **131** con una cantidad equimolar de CsF en presencia de KI, condujo a la formación de los compuestos monoyodados, la mezcla de isómeros **266** y **267** con un 43% de rendimiento.



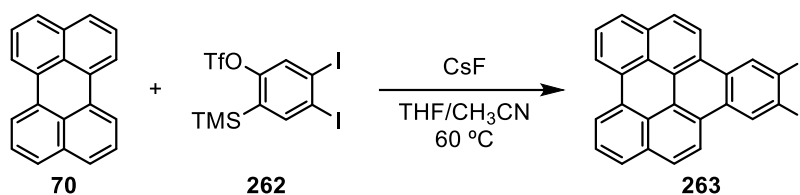
Esquema 96

La separación de los compuestos **266** y **267** mediante técnicas cromatográficas convencionales no fue posible, por lo que se recurrió a la caracterización de la mezcla mediante experimentos de ^1H RMN de tipo NOE. En el espectro de ^1H RMN de la mezcla se observaron dos singletes pertenecientes a los grupos TMS, a 0.35 y 0.36 ppm. Al irradiar el singlete a 0.35 ppm se observó correlación tipo NOE con el hidrógeno aromático H^b , que resultó ser un doblete con una $J = 7.7$ Hz típica de acoplamiento aromáticos en *orto*, confirmando que se trataba del isómero **267**.

Figura 47. Experimento NOE para **266** y **267**.

Por el contrario, al irradiar el singlete a 0.36 ppm correspondiente a los hidrógenos del grupo TMS del regioisómero, se observó correlación con el hidrógeno aromático H^a , que resultó ser un doblete con una $J = 2.3$ Hz típica de acoplamiento de hidrógenos en *meta*, confirmando así que se trataba del isómero **266** (Figura 47).

Una vez obtenidos los correspondientes precursores yodados, se empleó la metodología descrita anteriormente con diferentes arinos para la obtención del *o*-diyodoareno **263** y del yodoareno **264**. De esta forma, la reacción entre el perileno (**70**) y el triflato **262** condujo a la formación del *o*-diyodoareno **263** con un 20% de rendimiento. El aislamiento de este producto se llevó a cabo por centrifugación y sucesivos lavados con H_2O , MeOH, Et_2O y CHCl_3 .



Esquema 97

Mediante espectroscopía de ^1H RMN se pudo confirmar la formación de este compuesto que presentó un singlete característico a 9.53 ppm correspondiente a los hidrógenos en *orto* a los átomos de yodo. Cabe destacar que para la caracterización de este compuesto por RMN fue necesario emplear CDCl_3 a 60 °C debido a su elevada insolubilidad (Figura 48).

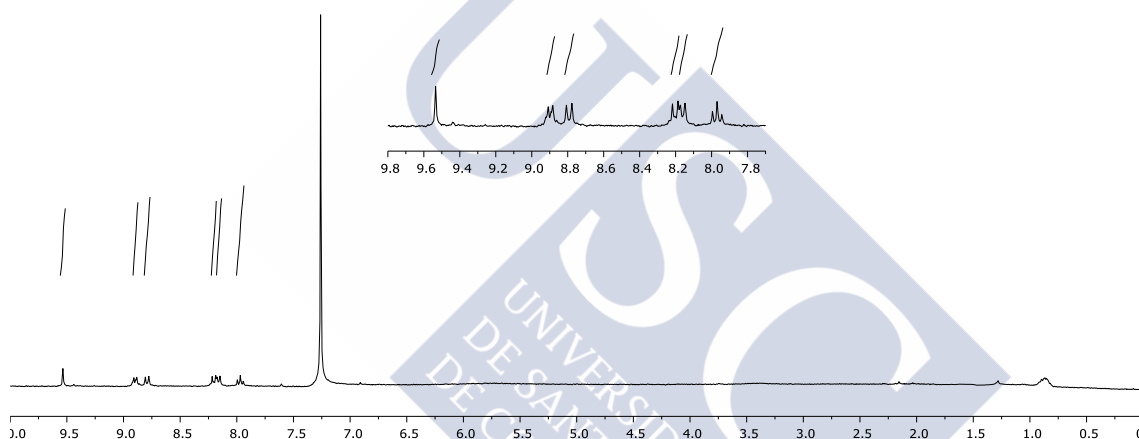
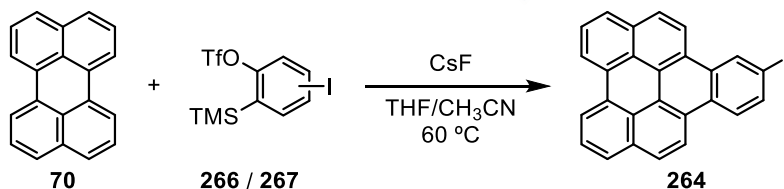


Figura 48. Espectro de ^1H RMN de **263** en CDCl_3 a 60 °C.

De la misma forma, la reacción entre el perileno (**70**) y la mezcla de triflatos **266** y **267** se llevó a cabo en las condiciones habituales de reacción, aislándose por centrifugación el compuesto **264** con un 28% de rendimiento.



Esquema 98

El análisis mediante espectroscopía de ^1H RMN confirmó la obtención del compuesto **264** con un doblete característico a 9.38 ppm correspondiente al hidrógeno en *orto* a yodo en la región bahía con una constante de acoplamiento de 1.8 Hz, típica de acoplamientos entre hidrógenos aromáticos en *meta*.

Una vez obtenido el *o*-diyodoareno **263**, precursor del arino **228**, se envió al laboratorio de IBM Research-Zúrich para realizar los experimentos en superficie. Como compuestos patrones para comparar los resultados se empleó el yodoareno **264** y el naftoperileno **97**. La disociación del 10,11-diyodonafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**263**) inducida por la punta del STM podría ocurrir mediante un proceso en dos etapas vía el radical **268** o bien en una sola etapa. El arino resultante, el 10,11-didehidronafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (*naftoperilino*) se puede representar mediante tres estructuras resonantes (**228**, **228a** o **228b**).

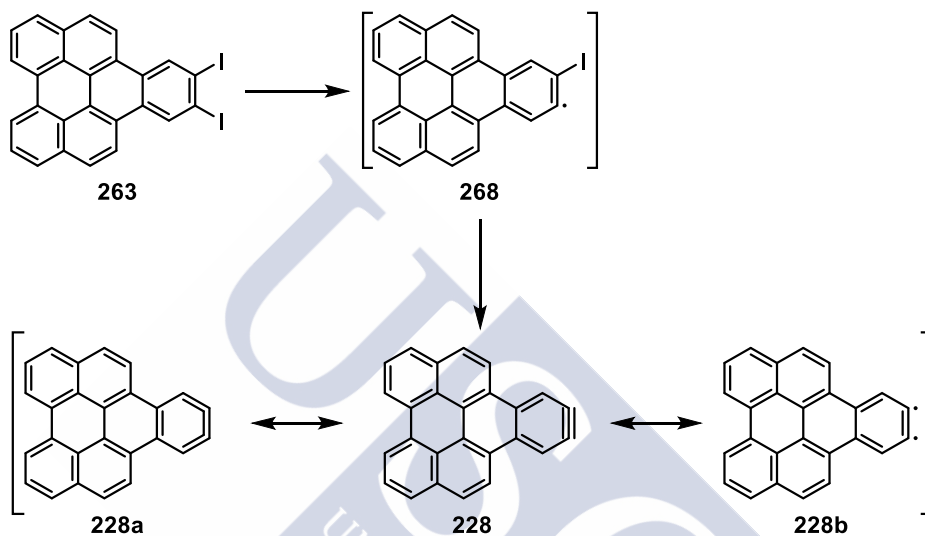


Figura 49. Generación del arino en superficie.

Se depositaron por sublimación a UHV sobre una bicapa de NaCl sobre Cu(111) moléculas de diyodoareno **263** y naftoperileno **97**, moléculas que fueron caracterizadas mediante STM a 5K y condiciones UHV (Figura 50a). La punta de STM se colocó encima de la molécula **263** (figura 50a) y se aumentó el voltaje de 0.2 a 1.8 V, lo que produjo un cambio evidente como se muestra en la imagen de STM adquirida con una punta de CO (Figura 50b). Concretamente, se observó que los átomos de yodo ya no se encontraban unidos a la molécula orgánica, lo que sugería la formación del arino.

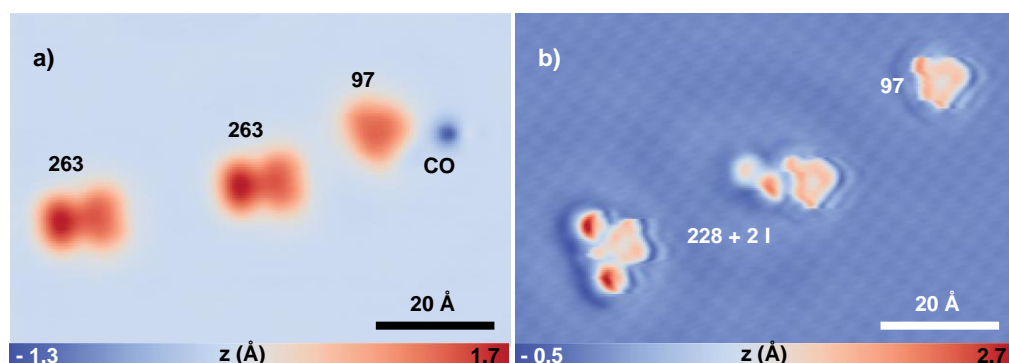


Figura 50. Imágenes STM (a) antes (adquirida con una punta de Cu, $V = 0.2$ V, $I = 2$ pA) y (b) después (adquirida con una punta de CO, $V = 0.15$ V, $I = 2$ pA) de generar el arino **228** en una superficie de NaCl(2ML)/Cu(111).

El siguiente paso consistió en confirmar estos resultados mediante AFM y caracterizar con resolución atómica el arino formado. Las imágenes de AFM del compuesto **263** mostraron átomos de yodo como manchas brillantes y alargadas (Figura 51a). La apariencia de los átomos de yodo difiere significativamente después de la disociación (Figuras 51b). Además, también se pudo observar que la presencia de los átomos de I provoca distorsiones en la estructura de la molécula debido a las fuerzas de atracción entre los átomos de I y la punta de CO (Figuras 51b y c).

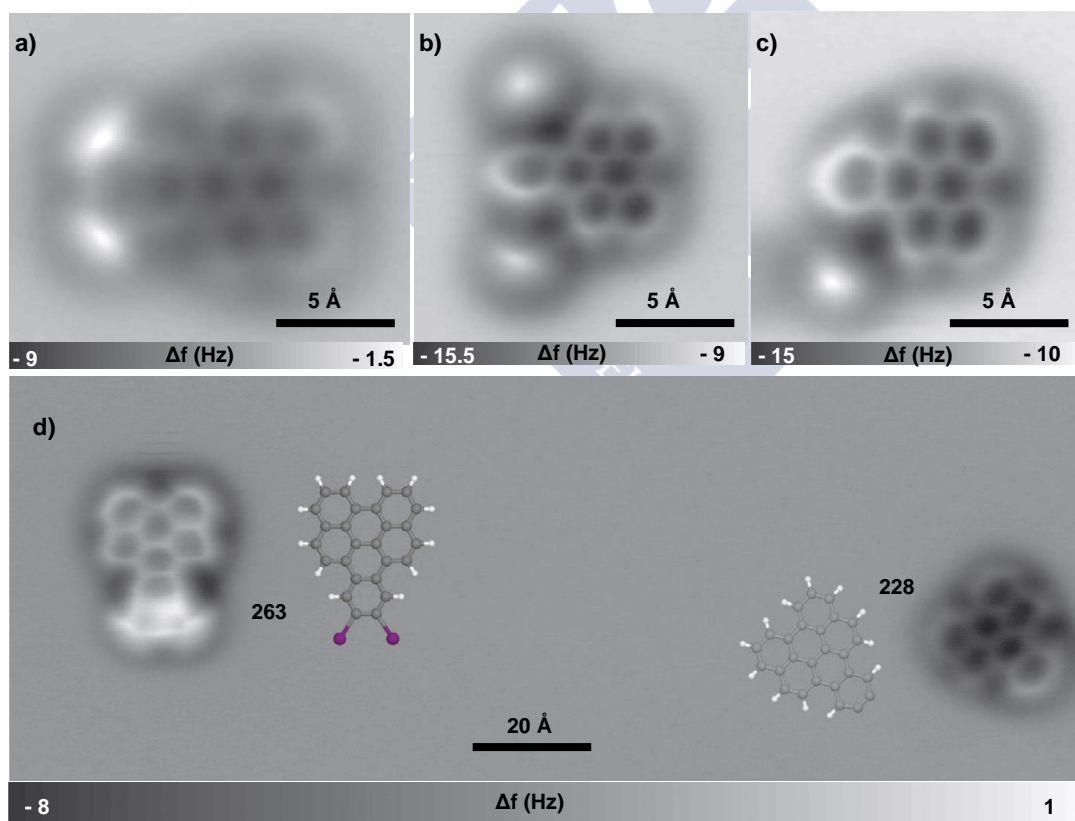


Figura 51. Imágenes de AFM de alta resolución del precursor de arino **263** y del correspondiente arino **228**.

En la figura 51d se puede observar una imagen AFM de una molécula del precursor **263** y un arino **228** donde se observa la diferencia entre ambos. Por otra parte, la figura 52 muestra las diferencias existentes entre el naftoperileno **97** y el arino generado **228**. Se observa que el anillo del arino se encuentra especialmente curvado, mientras que el del naftoperileno tiene estructura hexagonal.

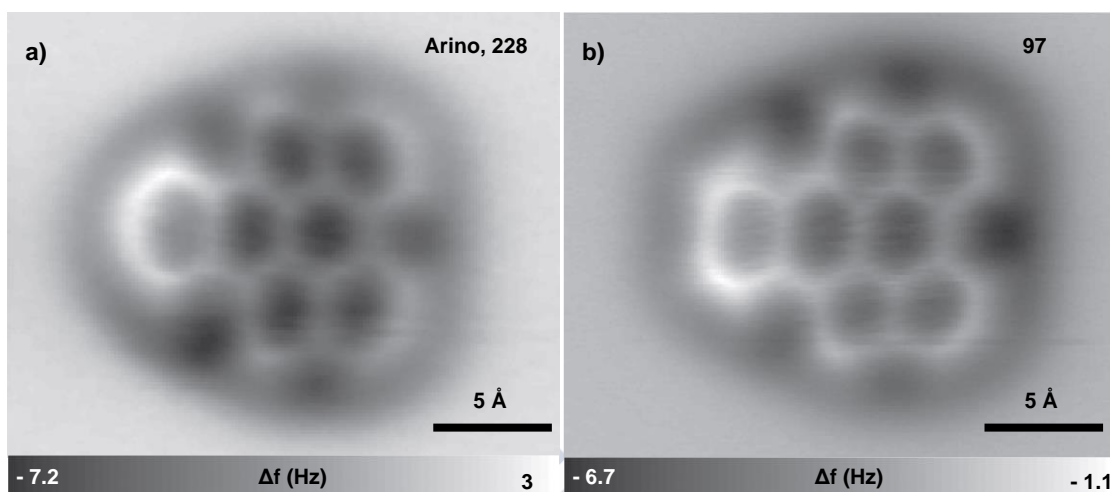


Figura 52. (a) Imagen AFM de una molécula de arino **228** y (b) del naftoperileno **97**.

Nos pareció especialmente interesante determinar cuál de las estructuras de resonancia propuestas en la figura 49 es la predominante en el arino generado en estas condiciones. Para ello se compararon las distancias de los enlaces más significativos que aparecen resaltados en naranja y verde en la figura 53, con los órdenes de enlace calculados para las diferentes estructuras. Como se puede observar, los tres enlaces en verde y los tres enlaces en naranja tienen tamaños similares, lo que está en concordancia con la estructura de tipo cumulénica. Por otro lado, cálculos computacionales DFT realizados en IBM Research-Zúrich apoyaron estos resultados.¹³⁵

¹³⁵ Pavlicek, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nature Chem.* **2015**, *7*, 623.

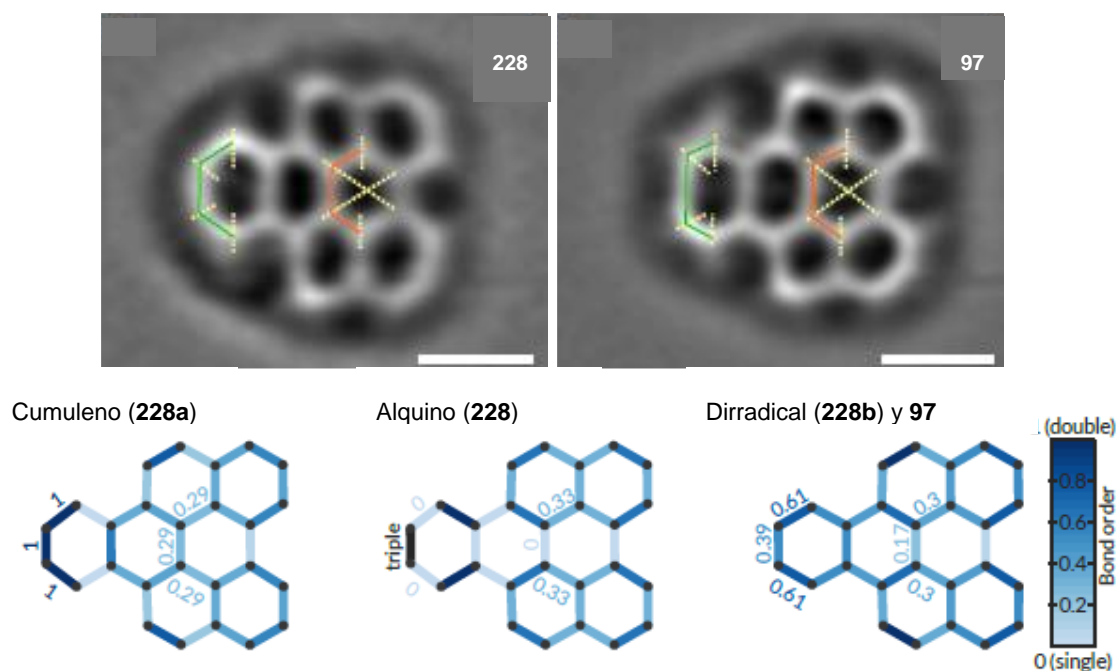


Figura 53. Imágenes AFM del arino **228** y naftoperileno **97**. Órdenes de enlace C-C para el arino **228** y el naftoperileno **97**.

Sorprendentemente el arino es reactivo incluso en estas condiciones criogénicas (5K). Así, se observó que la reacción de generación del arino **228** a partir del diiododerivado **263** es reversible. Una vez aproximados de los átomos de I al arino con la ayuda de la punta de STM, la aplicación de un pulso regeneró el diiodoareno **263** (Figura 54a-c).

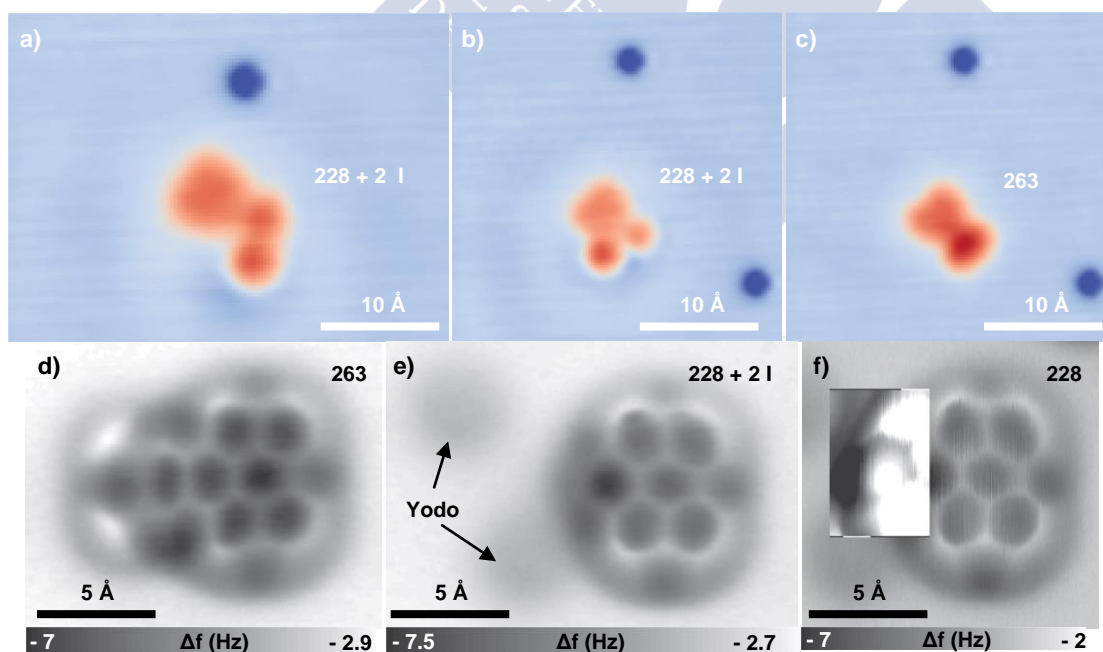


Figura 54. Química en superficie del arino **228**. (a) - (c) Imágenes STM ($V = 0.2$ V, $I = 2$ pA) en una superficie de NaCl(2ML)/Cu(111). Imágenes AFM (d) antes y (e) después de la dehalogenación de **263** en Cu(111).

Por otro lado, al generarse el arino directamente sobre una superficie de Cu(111) se observaron solo dos de los tres anillos aromáticos centrales claramente resueltos (Figura 54e). Sin embargo, ajustando la imagen de AFM (Figura 54f) se pudo observar que el tercer anillo estaba presente pero ligeramente inclinado hacia la superficie debido a la coordinación del arino con la superficie de Cu.

Por tanto, cabe concluir que se han generado y visualizado por primera vez moléculas individuales de arino sobre superficies. El análisis de los órdenes de enlace sugirió una contribución predominante de la estructura de tipo cumulénica para el arino generado en estas condiciones. Por otro lado, se comprobó que el arino generado en estas condiciones criogénicas mantiene una interesante reactividad, lo que puede ser especialmente útil para el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis sobre superficies.¹³⁵



¹³⁵ Pavlicek, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nature Chem.* **2015**, *7*, 623.

3.2.5 Estudio de las propiedades optoelectrónicas

Los acenos y, en particular, los pentacenos, son objeto de un gran número de estudios debido a sus interesantes propiedades electrónicas y a su posible uso como semiconductores orgánicos en dispositivos fotoelectrónicos. Los HPAs **97**, **223-225**, **238-240**, **242** y **263-264** se pueden considerar *naftoperilenos* (núcleo aromático con los anillos *a* y *b* fusionados, (Figura 55), los compuestos **237**, **243** y **248** pueden ser considerados *antraperilenos*, los compuestos **249**, **251** y **252** se pueden considerar *tetracenoperilenos*, mientras que **250** puede ser considerado un *pentacenoperileno* y **253** un *hexacenoperileno* (núcleo aromático con los anillos a-f fusionados).

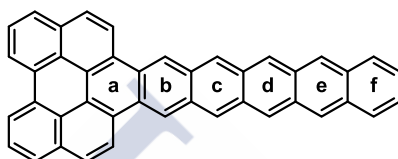


Figura 55. Asignación de los anillos en los diferentes derivados de perileno sintetizados.

Los principales parámetros estudiados para la evaluación de acenos como semiconductores son las energías de los orbitales frontera (E_{HOMO} , E_{LUMO}), la diferencia energética entre dichos orbitales (*gap* o E_{gap}), la movilidad de carga, la estabilidad cinética en condiciones atmosféricas (O_2 y luz solar) y su empaquetamiento en estado sólido. En este sentido, el pentaceno constituye un ejemplo de semiconductor orgánico con propiedades electrónicas interesantes, con E_{gap} de 2.1 eV y movilidades de carga superiores a $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Sin embargo, su inestabilidad en condiciones ambientales ($t_{1/2} = 7.5 \text{ min}$)¹³⁶ limita la utilidad práctica de este compuesto en dispositivos electrónicos.

El estudio de los espectros de absorción de los compuestos policíclicos aromáticos permite estimar los valores de la E_{gap} , lo que resulta útil para estudiar su potencial uso como nuevos materiales moleculares en dispositivos fotoelectrónicos. En este contexto, se han caracterizado los compuestos finales de esta tesis doctoral registrando los espectros de absorción UV-Vis y de fluorescencia.

¹³⁶ Kaur, I.; Jia, W.; Kopreski, R. P.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274.

El derivado del perileno **97** presentó en disolución de CH_2Cl_2 un espectro de absorción con 7 bandas a 250, 273, 296, 309, 372, 392 y 416 nm, y un espectro de emisión con 3 bandas a 420, 446 y 474 ppm (Figura 56).

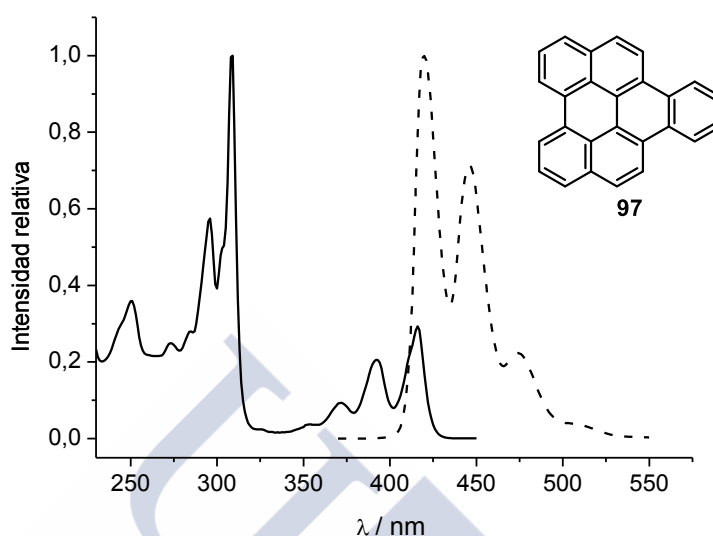


Figura 56. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **97** en CH_2Cl_2 .

En general, todos los derivados de perileno estudiados mostraron espectros de absorción UV-Vis similares (Figura 57). Al comparar los datos espectroscópicos del nafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**97**) y del antra[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**237**) se observó la influencia del aumento de un anillo *cata*-fusionado de forma lineal sobre las propiedades electrónicas, concretamente un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción de 39 nm (Tabla 6). Teniendo en cuenta que la banda UV-Vis de menor energía se corresponde con la excitación monoeléctronica HOMO-LUMO, es decir, al *gap* (E_{gap}), se puede concluir que el derivado de perileno **237** posee un *gap* ligeramente inferior que su homólogo **97** (2.67 frente a 2.93 eV, respectivamente). Sin embargo, cuando la fusión del anillo bencénico adicional resultó ser angular (**238**) no se observaron desplazamientos batocrómicos significativos con respecto al naftoperileno (**97**). El mismo efecto se observó en los derivados **239** y **240**. Curiosamente, si comparamos los máximos de emisión del compuesto **97** con **237** (lineal) y **238** (angular) también se observó un desplazamiento de 41 nm y 23 nm respectivamente, siendo también más acusado en el caso de la fusión lineal.

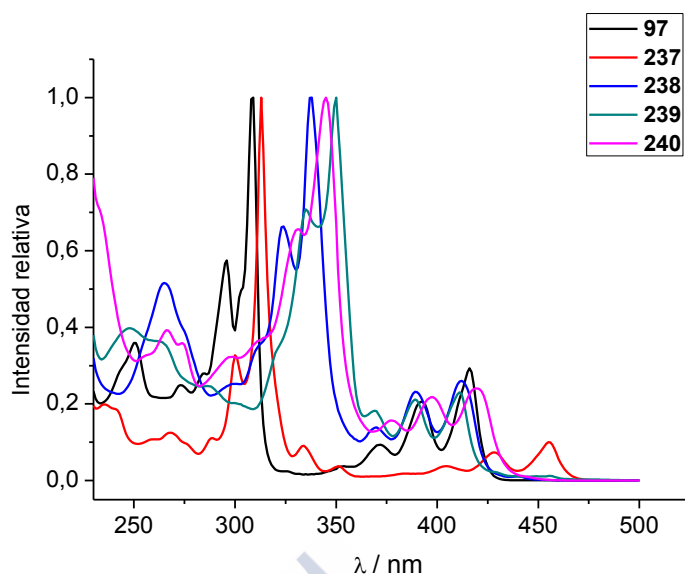
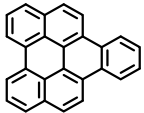
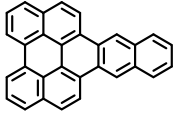
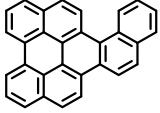
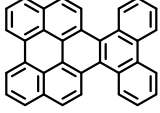
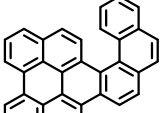


Figura 57. Espectro de absorción de **97** (línea negra), **237** (línea roja), **238** (línea azul), **239** (línea ciano) y **240** (línea fucsia).

Tabla 6. Datos espectroscópicos de los derivados del perileno.

HPA	$\lambda_{\text{máx abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset abs}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx em}}^{\text{c}}$ (nm)	$E_{\text{gap ópt.}}^{\text{d}}$ (eV)
 97	416	423	420	2.93
 237	455	464	461	2.67
 238	412	422	443	2.94
 239	411	420	458	2.95
 240	419	432	453	2.87

[a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir de $\lambda_{\text{onset abs}}$.

Al comparar los espectros de absorción de los compuestos **97** y **237** con sus homólogos sustituidos con cadenas metoxi **224** o hexiloxi **225** y **243** tampoco se observaron desplazamiento batocrómicos en las bandas de absorción de menor energía (Figura 58). Sin embargo, al comparar **224** y **225** con sus benzólogos inferiores **217** y **221**, sí se observó un desplazamiento batocrómico de 31-33 nm (Tabla 7). De esta forma, se puso de manifiesto una vez más la influencia del aumento de un anillo *cata*-fusionado de forma lineal sobre las propiedades electrónicas de los compuestos poliaromático. Sin embargo, la incorporación de cadenas alquílicas de mayor o menor longitud sobre el núcleo aromático, no provocó cambios apreciables en las propiedades electrónicas de estos compuestos.

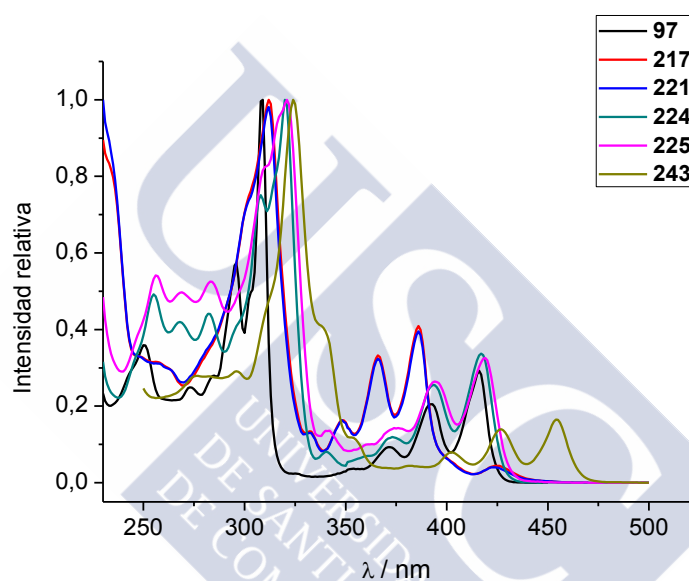
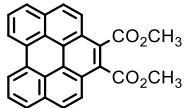
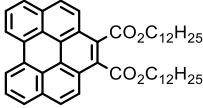
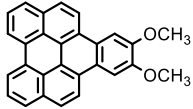
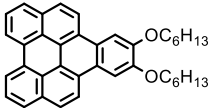
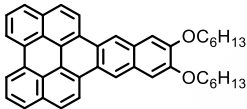


Figura 58. Espectro de absorción de **97** (línea negra), **217** (línea roja), **221** (línea azul), **224** (línea ciano), **225** (línea fucsia) y **243** (línea verde).

Tabla 7. Datos espectroscópicos de los derivados del perileno.

HPA	$\lambda_{\text{máx abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset abs}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx em}}^{\text{c}}$ (nm)	$E_{\text{gap ópt.}}^{\text{d}}$ (eV)
 217	386	392	449	3.16
 221	386	394	446	3.15
 224	417	428	424	2.90
 225	419	429	426	2.89
 243	454	464	459	2.67

[a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir de $\lambda_{\text{onset abs}}$.

Por otro lado, como se puede observar en la figura 59, la incorporación de sustituyentes al núcleo aromático de naftoperileno como un metilo, un ciclopentano fusionado, o átomos de yodo tampoco provocó cambios significativos en las propiedades electrónicas.

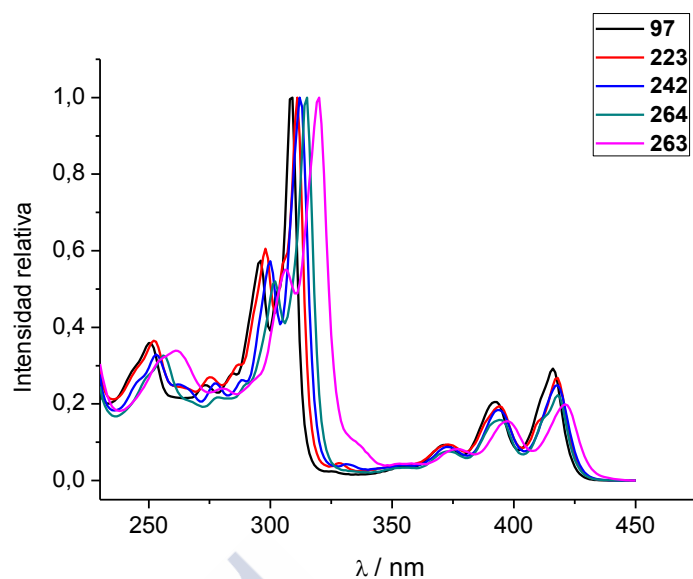
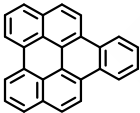
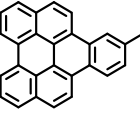
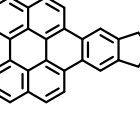
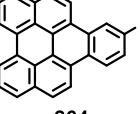
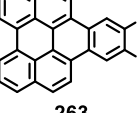


Figura 59. Espectro de absorción de **97** (línea negra), **223** (línea roja), **242** (línea azul), **264** (línea ciano) y **263** (línea fucsia).

Tabla 8. Datos espectroscópicos de los derivados del perileno.

HPA	$\lambda_{\text{máx}} \text{ abs}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}} \text{ abs}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx}} \text{ em}^{\text{c}}$ (nm)	$E_{\text{gap ópt.}}^{\text{d}}$ (eV)
 97	416	423	420	2.93
 223	418	425	422	2.92
 242	418	426	423	2.91
 264	418	427	420	2.91
 263	421	431	420	2.88

[a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir de $\lambda_{\text{onset}} \text{ abs}$.

En la tabla 9 se recogen los datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de absorción (Figura 60) y emisión de los derivados de perileno fusionados con núcleos de antraceno **248**, tetraceno **249-251** y pentaceno **252-253** en CH_2Cl_2 . Como cabría esperar, se observó un desplazamiento batocrómico en el compuesto **249** con respecto a **248** de 34 nm. Sin embargo, la presencia de una unidad de pireno en el extremo del compuesto **250** no provocó cambios en las propiedades fotoelectrónicas con respecto al compuesto **249** con una unidad de fenantreno en el extremo, resultado que concuerda con lo descrito anteriormente por nuestro grupo de investigación en otra familia de acenos.¹⁰⁰ La misma tendencia se observó en la serie de benzólogos superiores, los compuestos **251-253**. Al comparar los datos obtenidos para los compuestos **248** y **251**, derivados de perileno fusionados con un antraceno y un tetraceno respectivamente, se encontraron diferencias más significativas, observándose un desplazamiento batocrómico de 62 nm en el máximo de absorción y de 61 nm en el de emisión, de **251** con respecto a **248**. Esta tendencia se observó también al comparar **249** con **252** o **250** con **253**, mostrando un desplazamiento batocrómico de 69 y 71 nm respectivamente en sus máximos de absorción.

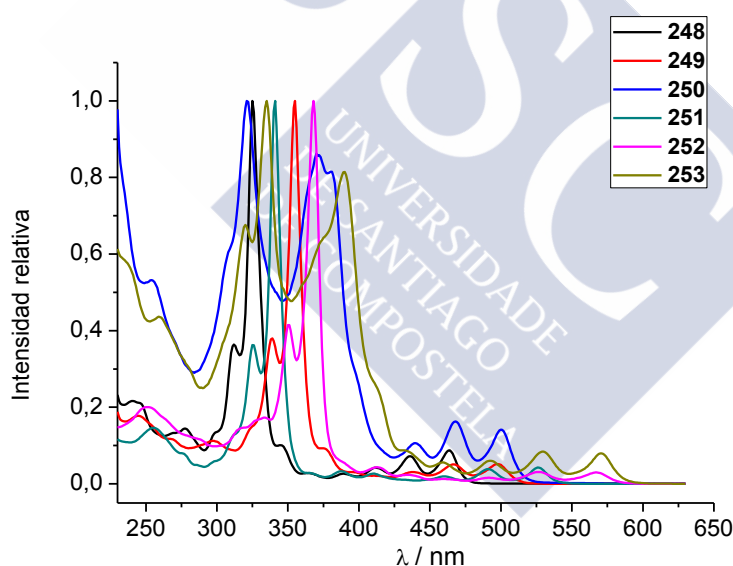
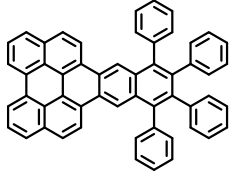
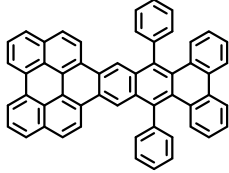
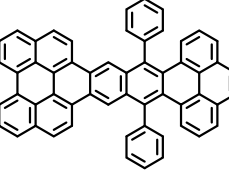
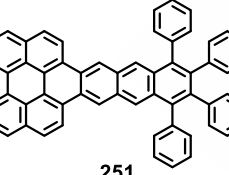
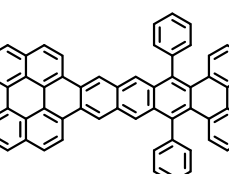
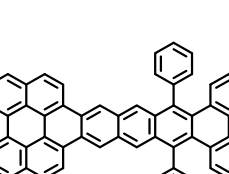


Figura 60. Espectro de absorción de **248** (línea negra), **249** (línea roja), **250** (línea azul), **251** (línea ciano), **252** (línea fucsia) y **253** (línea verde).

¹⁰⁰ Rodríguez-Lojo, D.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 5418.

Tabla 9. Datos espectroscópicos de los derivados del perileno.

HPA	$\lambda_{\text{máx abs}}^{\text{a}}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset abs}}^{\text{b}}$ (nm)	$\lambda_{\text{máx em}}^{\text{c}}$ (nm)	$E_{\text{gap ópt.}}^{\text{d}}$ (eV)
 248	464	474	470	2.62
 249	498	511	509	2.43
 250	500	513	510	2.42
 251	526	537	531	2.31
 252	567	582	575	2.13
 253	571	584	578	2.12

[a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión. [d] Calculado a partir de $\lambda_{\text{onset abs}}$.

Como ya se ha comentado, los acenos son especies inestables, dando lugar a procesos de fotooxidación en condiciones ambientales. Todos los derivados de perileno sintetizados en este trabajo poseen unidades de aceno en su estructura y, concretamente **251**, **252** y **253** resultaron ser inestables en condiciones ambientales. Mediante espectroscopía UV-Vis se cuantificó la inestabilidad de estos derivados de perileno en disoluciones de CH_2Cl_2 en condiciones ambientales. Estos experimentos mostraron una rápida destrucción del cromóforo y la formación de especies intermedias, posiblemente endoperóxidos, que se degradan progresivamente.

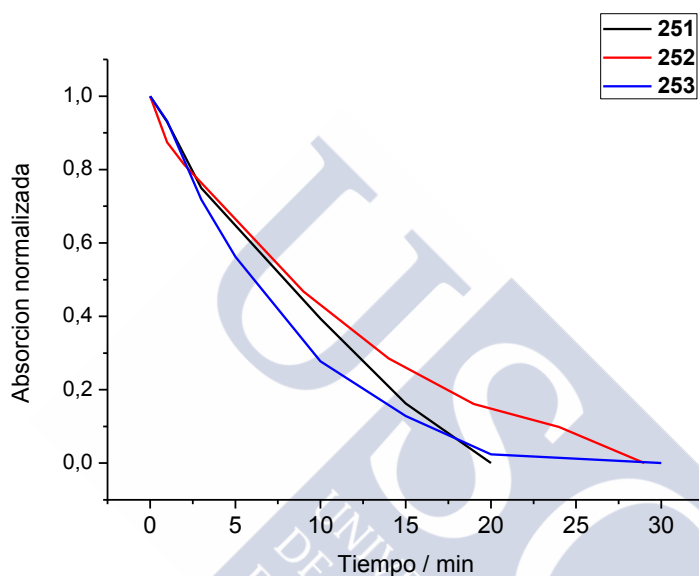
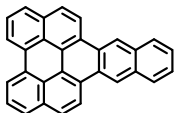
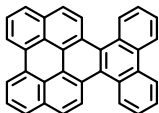


Figura 61. Cambio de la absorción normalizada de la λ_{max} de absorción de **251** (línea negra), **252** (línea roja) y **253** (línea azul) en función del tiempo de exposición a la luz solar en condiciones ambientales.

Del estudio de las propiedades optoelectrónicas se pudo concluir que el aumento del número de anillos bencénicos linealmente fusionados influye en las propiedades electrónicas de estos compuestos, lo que se manifiesta mediante desplazamientos batocrómicos tanto en los espectros de absorción como de emisión. Sin embargo, la extensión mediante la fusión angular de anillos bencénicos al núcleo aromático o mediante terminaciones con unidades de pireno en el extremo de los HPAs no provoca cambios significativos en las propiedades optoelectrónicas. También se pudo comprobar que la incorporación de grupos alquilo o yodo en el núcleo aromático no provoca cambios notables en las propiedades electrónicas de esta familia de compuestos.

Por otro lado se realizó un estudio preliminar del comportamiento de estos compuestos como semiconductores orgánicos. Para ello, se construyeron los correspondientes transistores de efecto campo (OFETs) con los compuestos **237** y **239**, en el grupo del profesor Tobin J. Marks de Northwestern University (Illinois, EEUU), realizados por el Dr. Criado y la Dra. Ponce.

Tabla 10.

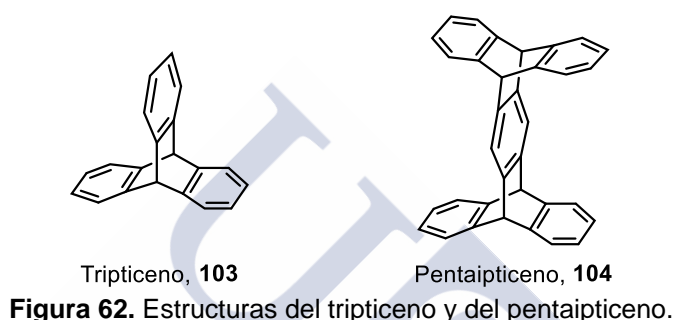
Compuesto	T deposición (°C)	Dieléctrico	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	Voltaje umbral (V)	I _{on/off}
 237	ta	H ^a	3.66E-4	-19.66	6.50E2
	ta	SiO ₂	-	-	-
	90	H ^a	2.02E-4	-9.17	2.64E2
	90	SiO ₂	2.81E-5	- 8.33	2.18E1
 239	ta	H ^a	1.39E-6	-25.99	1.51E3
	ta	SiO ₂	2.09E-6	17.68	2.95E3
	45	H ^a	1.01E-5	-17.57	2.02E3
	45	SiO ₂	-	-	-

Medidas realizadas a vacío. [a] SiO₂ tratado con HMDS.

Estos resultados, aunque preliminares, mostraron que los compuestos **237** y **239** se comportan como semiconductores tipo *p*, aunque con movilidad moderada y voltaje umbral relativamente alto.

3.3 Síntesis de nuevos derivados de triptíceno

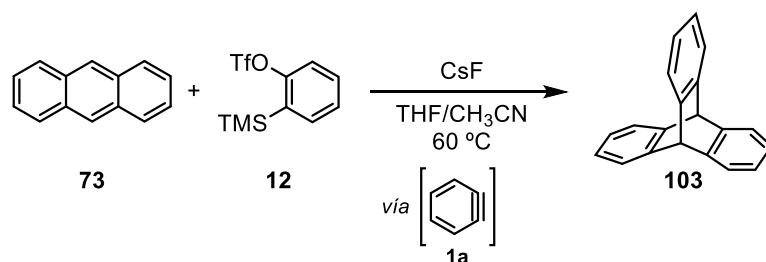
Como ya se comentó (ver introducción, apartado 2.2, pág. 29), los iptícenos son una clase de compuestos aromáticos con varias unidades fusionadas en un sistema cabeza de puente biciclo[2.2.2]octa-2,5,7-trieno, como el triptíceno o el pentaíptíceno (Figura 62). Dado que la metodología habitual de preparación de triptícenos se basa en cicloadiciones (4+2) de arinos con antraceno, decidimos emplear precursores formales de bisarinos con el fin de obtener precursores de arinos derivados del triptíceno. Este tipo de precursores permitiría acceder a nuevos iptícenos con gran complejidad estructural.



3.3.1 Reacciones de cicloadición (4+2) de antraceno con arinos

La síntesis convencional de iptícenos implica una reacción de cicloadición (4+2) entre un dienófilo y un derivado antracénico para dar lugar al biciclo [2.2.2]. Basándonos en la experiencia del grupo de investigación en la química de arinos generados a partir de los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo y empleando la metodología desarrollada para obtener derivados de perileno, decidimos acceder a diferentes triptícenos sustituidos mediante reacciones de cicloadición (4+2).

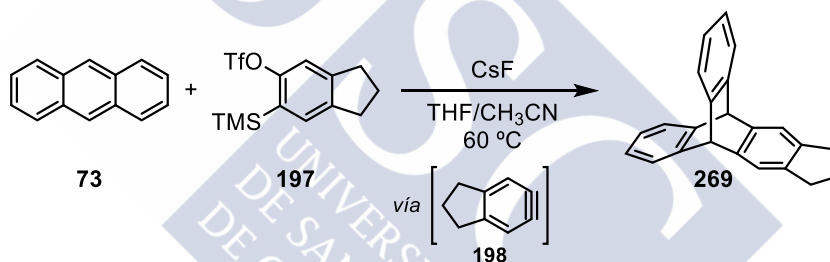
Se inició este estudio con el sistema más sencillo, esto es, la reacción entre el antraceno (**73**) y el bencino (**1a**) generado por tratamiento del triflato **12** con CsF en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1) (Esquema 99). Como en el caso de la síntesis de derivados de perileno, el empleo de THF como codisolvente es necesario para solubilizar el material de partida, en este caso el antraceno, pero puede dificultar la disolución del CsF. Por este motivo, la reacción se llevó a cabo a 60 °C para favorecer tanto la disolución del antraceno como la del fluoruro. De esta forma se obtuvo el triptíceno (**103**) con un 85% de rendimiento, mejorando notablemente los resultados obtenidos por Wittig y Ludwig (28%) y por Friedman y Logullo (59%).



Esquema 99

Cabe indicar que se estudió esta reacción variando diferentes condiciones de reacción, como el empleo de una fuente soluble de fluoruro (TBAF). Sin embargo, en ningún caso se mejoraron los rendimientos obtenidos mediante las condiciones descritas en el esquema 99.

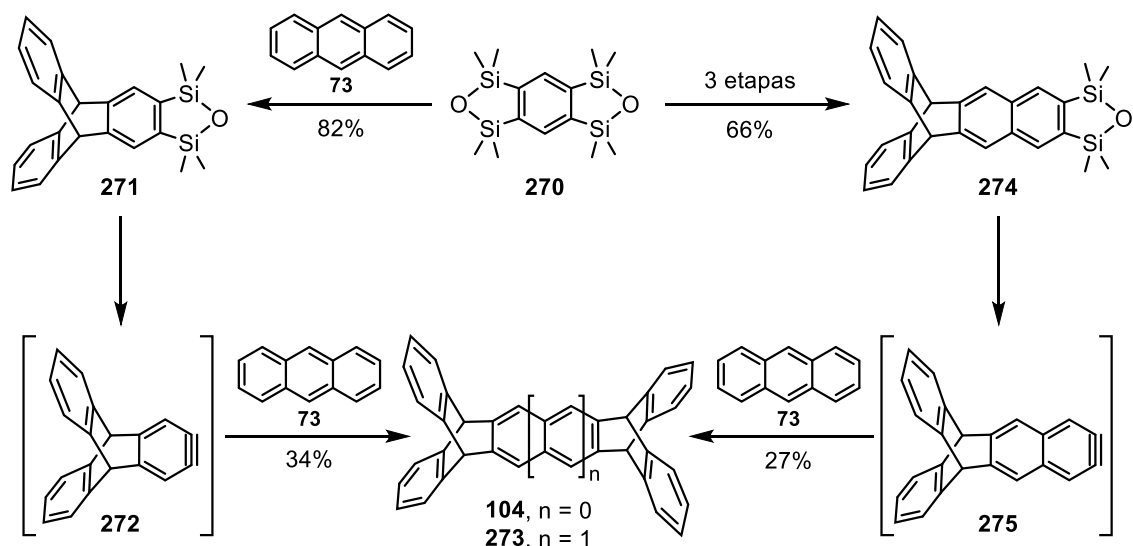
Una vez optimizada la síntesis del tripticeno (**103**), se procedió a comprobar la versatilidad de esta reacción con otros precursores de arino. Así, empleando las condiciones descritas anteriormente, la reacción con el arino bicíclico **198** condujo a la formación del tripticeno **269** con un 64% de rendimiento.



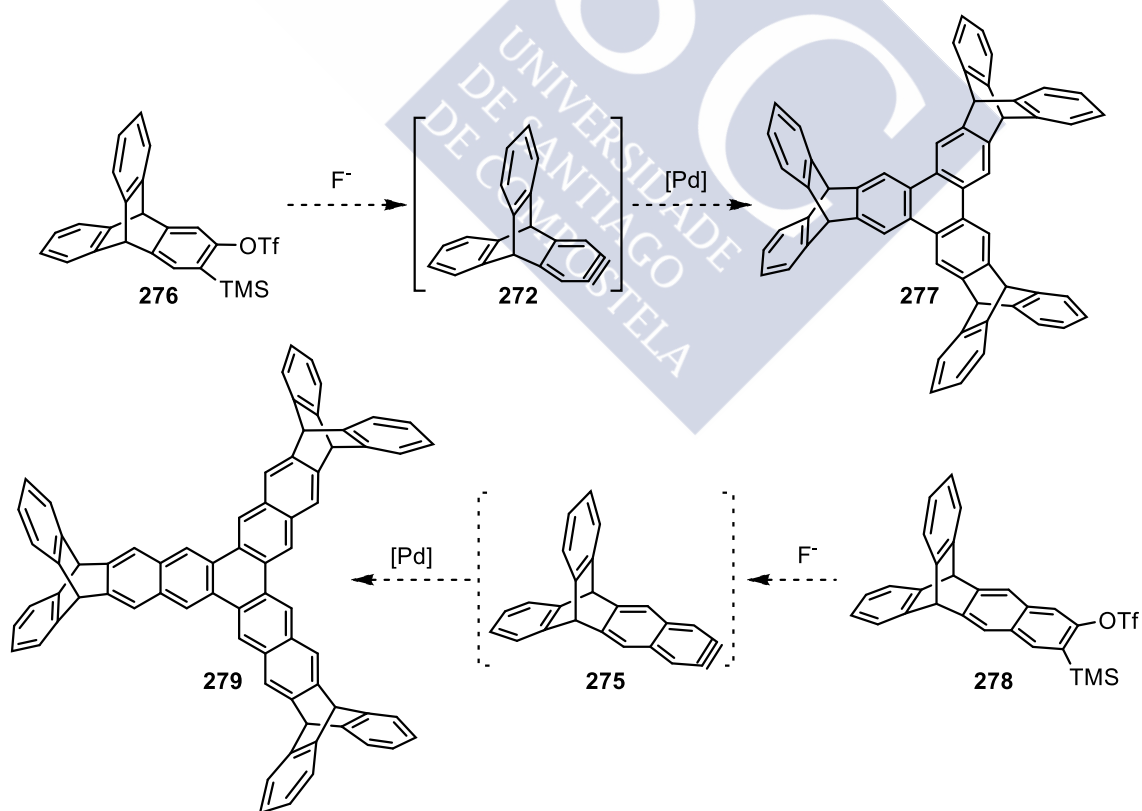
Esquema 100

En el año 2010, Lee y colaboradores describieron la preparación y la reactividad de dos arinos derivados de tripticeno, el tripticeno **272** y tripticeno extendido **275**,¹³⁷ sintetizados a partir del benzobisoxadisilol **270**. Estos arinos fueron utilizados para la preparación del penta y hexaípticeno **104** y **273** respectivamente. (Esquema 101).

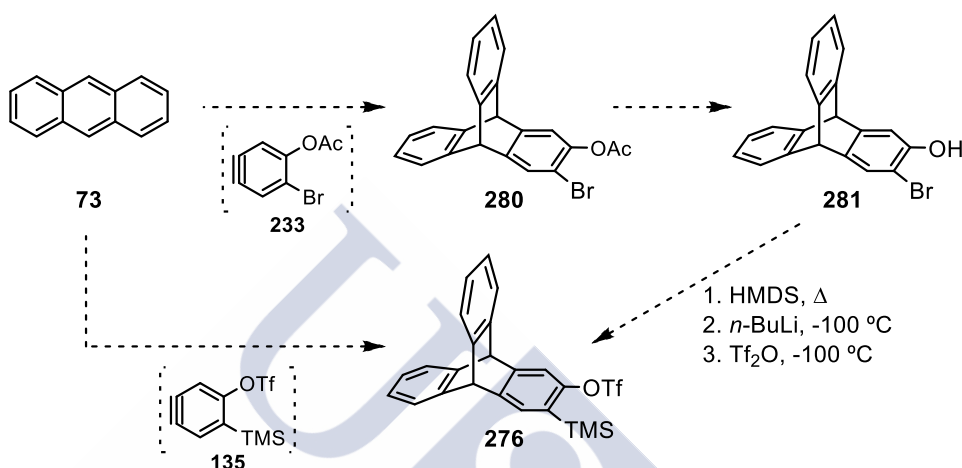
¹³⁷ Pei, B.; Chang, W.; Lee, A. W. M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7332.



Basándonos en este precedente, decidimos abordar la síntesis de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **276** y **278**, precursores de los arinos **272** y **275** (Esquema 102). Estos precursores permitirían extender la química sintética de los correspondientes arinos derivados de tripticenos. Por ejemplo, mediante cicloadiciones (2+2+2) catalizadas por paladio podríamos acceder a trímeros como los ipticenos **277** o **279**.

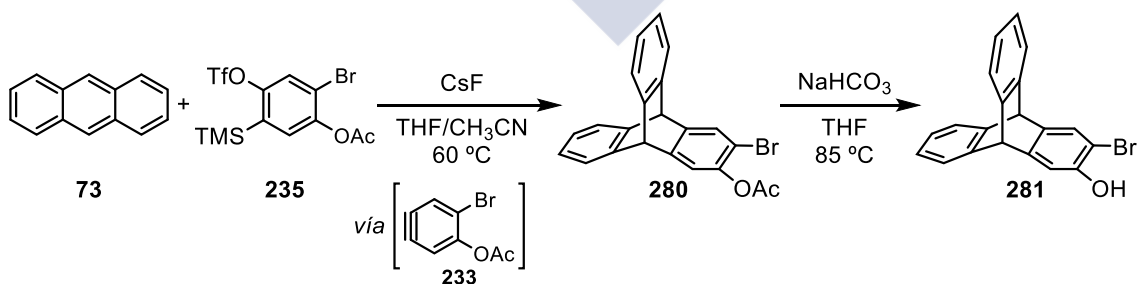


Con este objetivo en mente, se abordó la síntesis del triflato **276** siguiendo dos rutas sintéticas: una ruta de tres pasos empleando el arino **233** y otra ruta en un único paso mediante el uso del arino **135** (Esquema 103). La primera ruta supondría la formación del compuesto **280** la desprotección del grupo acetato para dar lugar al bromofenol **281**, y su conversión en el correspondiente triflato **276**. La segunda ruta supondría la generación selectiva del arino **135** que daría lugar en una única etapa de reacción al triflato **276** deseado.



Esquema 103

La reacción entre el antraceno (**73**) y el triflato **235** (2 equiv) en presencia de CsF en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1) condujo, después de 16 h a 60 °C, a la formación del compuesto **280** con un 27% de rendimiento (Esquema 104). Aumentando la cantidad empleada del triflato **235** (3 equiv) se pudo mejorar el rendimiento aislado del acetato **280** hasta un 50%. Como señal más representativa, en el espectro de ¹H RMN del triptíceno **280** se observó un singlete a 2.30 ppm que integró por 3 hidrógenos, correspondiente al grupo acetato.

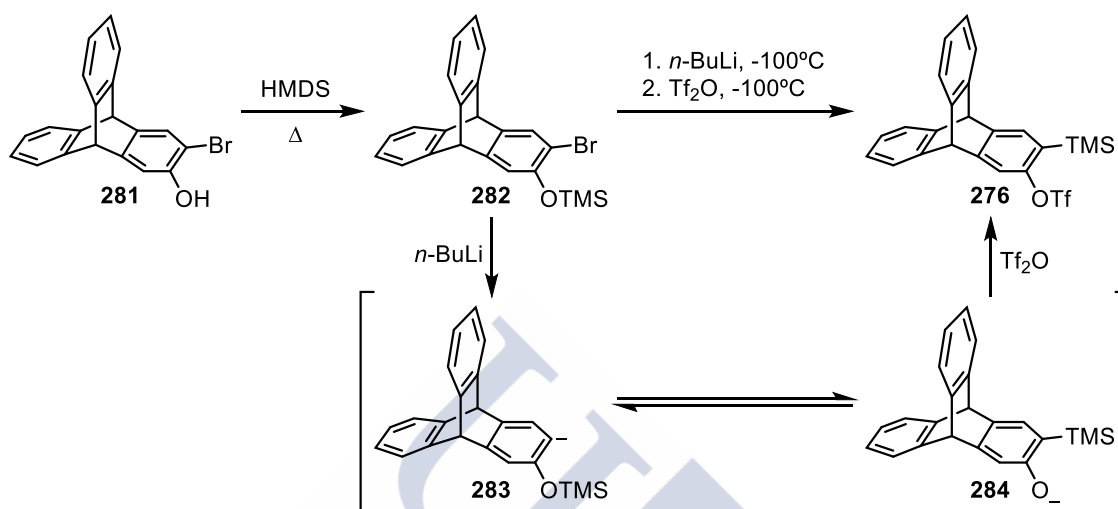


Esquema 104

Una vez obtenido el compuesto **280**, el siguiente paso consistió en llevar a cabo la desprotección del grupo acetato con el fin de obtener el bromofenol correspondiente. Para ello, **280** se trató con una disolución acuosa saturada de NaHCO₃ en THF.

Después de 4 h a 85 °C se obtuvo el tripticeno **281** con un 82% de rendimiento (Esquema 104).

A partir del bromofenol **281**, se llevó a cabo la síntesis del triflato **276** siguiendo la metodología general descrita anteriormente (Esquema 105).¹⁸

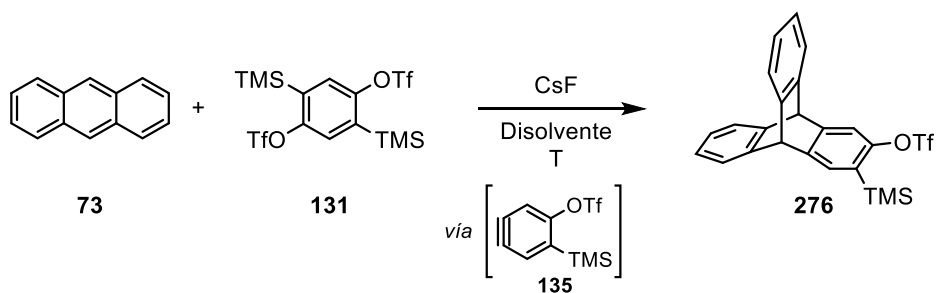


Esquema 105

Inicialmente se trató **281** con HMDS para obtener el sililéter **282** correspondiente. El tratamiento de éste con $n\text{-BuLi}$ dio lugar al intercambio halógeno metal para formar **283**, en equilibrio con el fenóxido **284**. La adición a baja temperatura de Tf_2O dio lugar al triflato **276** con un 24% de rendimiento. Como señales diagnósticas, en el espectro de ^1H RMN de este compuesto se observaron dos singletes a 5.48 y 5.46 ppm correspondientes a los hidrógenos del puente del sistema biciclo [2.2.2]. Además, se observó un singlete a 0.33 ppm que integró por nueve protones correspondientes a los hidrógenos del grupo TMS.

Teniendo en cuenta que la obtención de este triflato supuso tres etapas de reacción y un rendimiento global bajo, decidimos probar un método directo para su obtención por reacción con el bistriflato **131**, precursor formal de bisbencino. Así, la reacción de **131** con el antraceno (**73**) en una mezcla de THF/ CH_3CN (1:1) y en presencia de CsF se llevó a cabo a 40 °C. Después de purificar mediante cromatografía en columna, se obtuvo el precursor de tripticeno **276** con un rendimiento del 44%. En un ensayo posterior en el que se aumentó la temperatura de 40 a 60 °C, se obtuvieron resultados similares y se aisló el triflato deseado con un 46% de rendimiento. Curiosamente, la utilización de CH_3CN como disolvente, a 60 °C sin empleo de THF como codisolvente, dio lugar al compuesto esperado con un 58% de rendimiento, lo que supuso una mejora significativa del rendimiento.

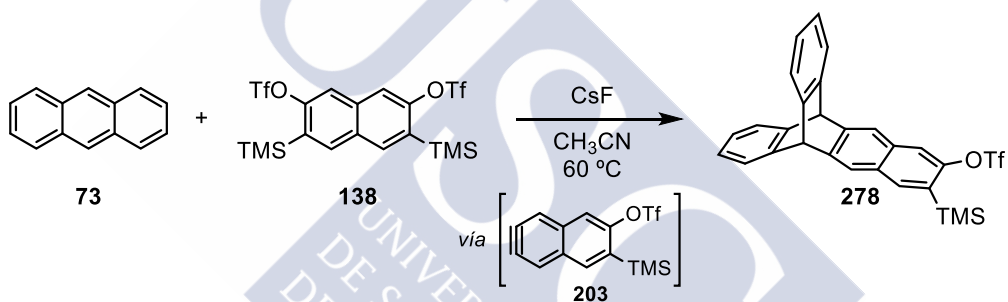
¹⁸ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.



Esquema 106

En el espectro de ^1H RMN del compuesto **276** se observaron los dos singletes correspondientes a los hidrógenos del puente [2.2.2] y el singlete correspondiente al grupo TMS a 0.33 ppm.

De manera análoga, la reacción entre el antraceno (**73**) y el bistriflato **138** condujo a la formación del precursor de benzotripticeno **278** con un 20% de rendimiento (Esquema 107).

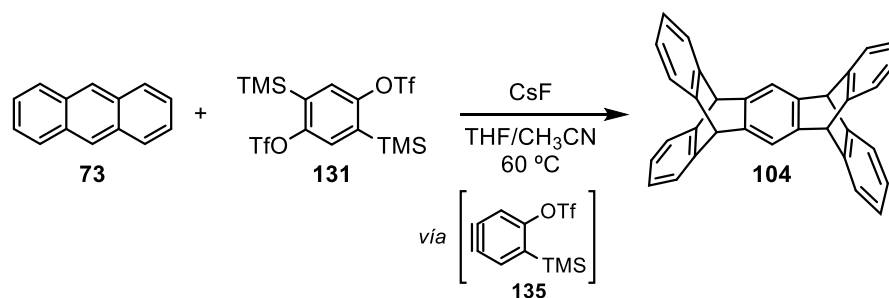


Esquema 107

En el espectro de ^1H RMN del triflato **278** se observaron cuatro singletes aromáticos a 7.85, 7.78, 7.73 y 7.66 ppm; un singlete a 5.55 ppm correspondiente a los dos hidrógenos del puente [2.2.2] y un singlete a 0.41 ppm que integró por nueve hidrógenos del grupo TMS.

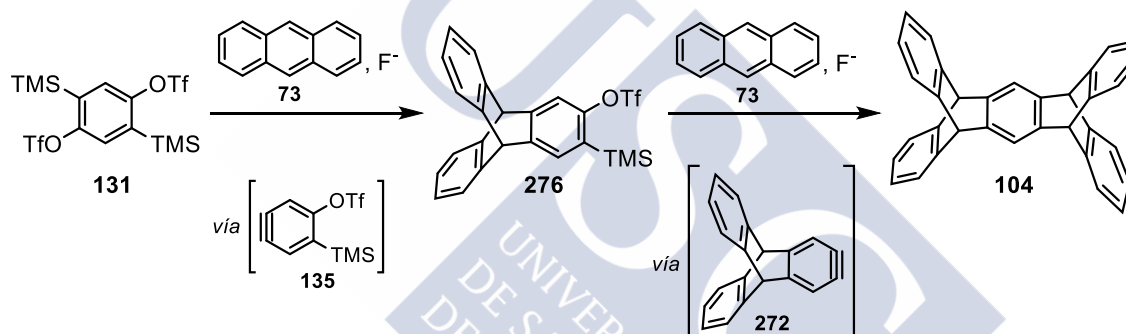
A diferencia del tripticeno (**103**), el pentaipiceno (**104**) presenta cinco unidades de areno fusionadas y, por lo tanto, contiene más posiciones reactivas (Figura 62). Teniendo en cuenta la importancia de los pentaipicenos, nos planteamos la posibilidad de utilizar la química de bisarinos para obtener diferentes pentaipicenos mediante una doble reacción de cicloadición (4+2) que implicaría la formación, en primer lugar, de los triflatos **276** y **278**.

De esta forma, la reacción entre el antraceno (**73**) y el bistriflato **131** se llevó a cabo en una mezcla de THF/ CH_3CN (1:1) y en presencia de CsF. Después de 16 h de reacción a 60°C se obtuvo el pentaipiceno **104** con un 20% de rendimiento.



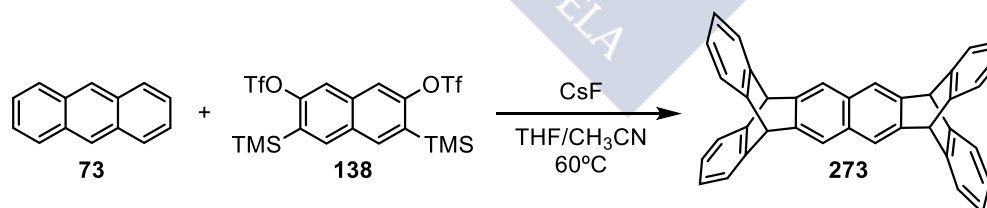
Esquema 108

Probablemente, el mecanismo de reacción para este tipo de compuestos supone dos reacciones de cicloadición (4+2) consecutivas que implicarían la formación, en primer lugar, del arino **135** debido a que la generación simultánea de dos arinos en un mismo núcleo aromático es poco probable (ver introducción, apartado 2.3.1; pág. 38). En el propio medio de reacción se podría generar un nuevo arino **272** que reaccionaría con una segunda unidad de antraceno (**73**) para formar el pentaiceno **104** deseado.



Esquema 109

De forma análoga, se obtuvo el pentaiceno extendido **273** por reacción entre en antraceno (**73**) y el bistriflato **138** con un rendimiento del 7%.



Esquema 110

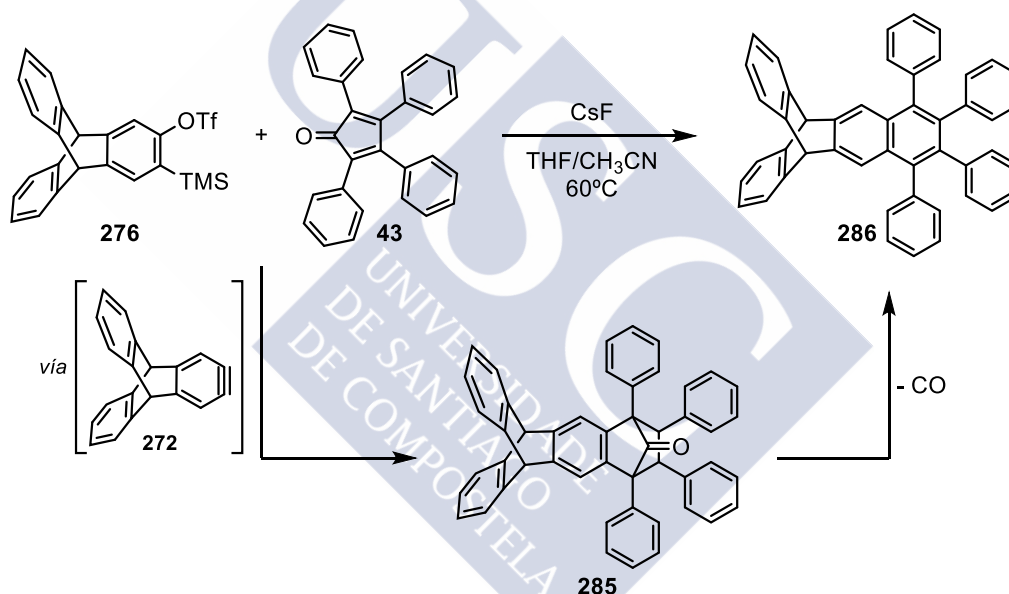
Como conclusión se puede decir que hemos preparado una serie de tripticenos y pentaicenos con rendimientos moderados pero de forma rápida y sencilla.

3.3.2 Reacciones de los arinos derivados del triptíceno

Una vez preparados los triflatos **276** y **278** se estudiaron las reacciones de cicloadición de los correspondientes arinos. En primer lugar las cicloadiciones (4+2) con dienonas o con antraceno, posteriormente cicloadiciones (2+2+2) catalizadas por paladio.

3.3.2.1 Reacciones de cicloadición (4+2)

Nos planteamos en principio estudiar las cicloadiciones (4+2) de los arinos derivados del triptíceno con ciclopentadienonas. Así, la reacción entre el triflato **276** y la ciclopentadienona **43** en presencia de CsF en una mezcla THF/CH₃CN a 60 °C, condujo a la obtención del triptíceno **286** con un 87% de rendimiento, después de purificar mediante cromatografía en columna.



Esquema 111

El mecanismo de esta reacción implicaría en primer lugar la descomposición del triflato **276** inducida por el ion fluoruro para generar el arino **272**, que participaría en una cicloadición (4+2) con la ciclopentadienona **43** para dar lugar al intermedio **285**. Este aducto sufriría la extrusión de CO en el propio medio de reacción dando lugar al hidrocarburo **286**.

Cabe indicar que mediante la difusión lenta de MeOH en una disolución del compuesto **286** en CDCl₃, se obtuvieron cristales susceptibles de análisis mediante difracción de rayos X (Figura 63).

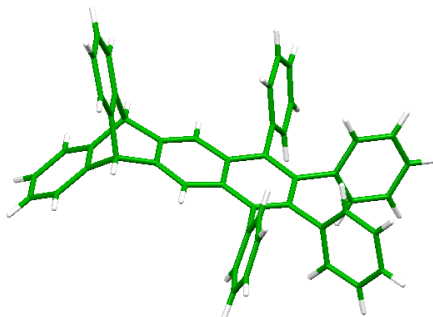


Figura 63. Estructura del tripticeno **286** obtenida mediante difracción de rayos X.

En la celdilla unidad se pudieron identificar tres moléculas independientes del compuesto **286**, como se indica en la figura 64.

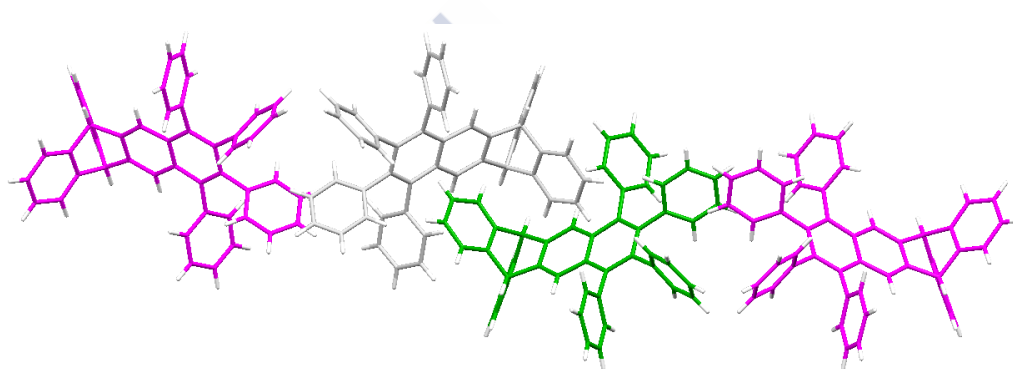
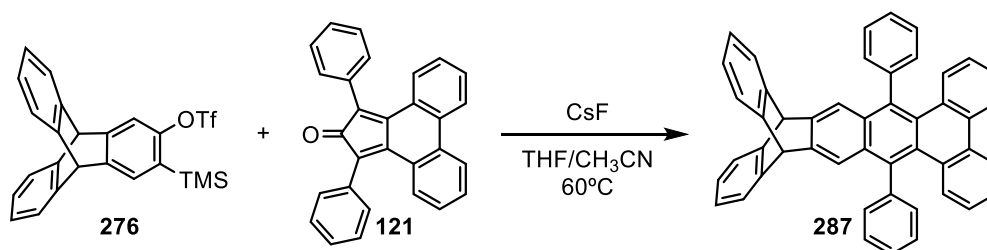


Figura 64. Representación de la celdilla unidad del compuesto **286**.

Además, también se detectó la presencia de moléculas de disolvente en las cavidades de la estructura cristalina, una situación habitual en las estructuras cristalinas de los derivados de tripticeno.

De forma similar a la síntesis de **286**, la reacción del triflato **276** con la ciclopentadienona **121** dio lugar al derivado de tripticeno **287** con un rendimiento del 60%.

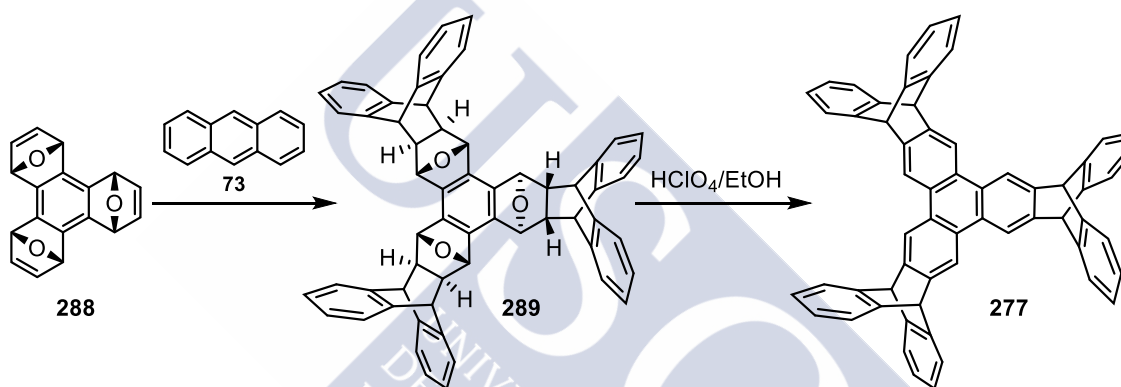


Esquema 112

3.3.2.2 Reacciones de cicloadición (2+2+2)

Como ya se ha comentado en la introducción, nuestro grupo de investigación ha desarrollado una metodología que permite acceder a moléculas con simetría trigonal mediante reacciones de cicloadición (2+2+2) de arinos catalizadas por paladio. Empleando esta metodología nos propusimos estudiar la ciclotrimerización de los arinos derivados del tripticeno.

En 1993 el grupo de Kohnke describió la síntesis del ipticeno **277** resultado de la fusión de tres fragmentos de tripticeno con una unidad central de trifenileno. Este compuesto se preparó a partir del trióxido de trifenileno **288** mediante una triple reacción de Diels-Alder seguida de una deshidratación en medio ácido. De esta forma se obtuvo el trímero **277** con un 15% de rendimiento a partir de **288** (Esquema 113).¹³⁸

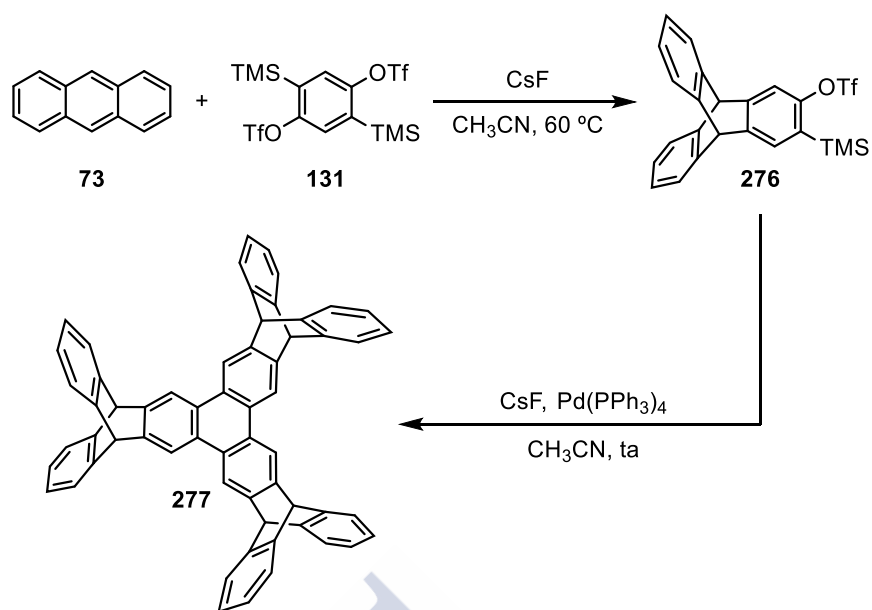


Esquema 113

Basándonos en este precedente y empleando la metodología desarrollada en el grupo de investigación decidimos abordar la síntesis del heptaipiticeno **277** por trimerización del arino **272**.

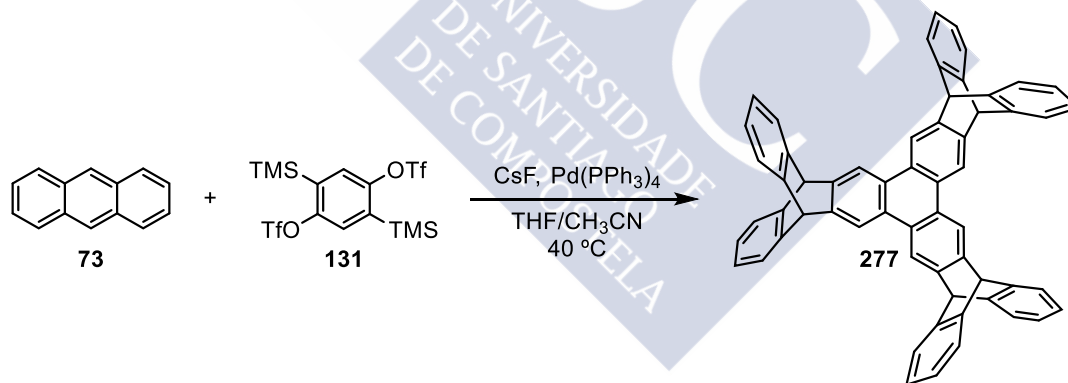
Inicialmente, la reacción entre el antraceno (**73**) y el bisbencino **131** y en presencia de CsF dio lugar al triflato esperado **276** con un 58% de rendimiento (Esquema 114). Una vez aislado este compuesto mediante cromatografía en columna, la reacción de cicloadición (2+2+2) del mismo en presencia de Pd(PPh₃)₄ y de CsF condujo a la formación del trímero esperado con un 24% de rendimiento (Esquema 115). De esta forma, se obtuvo el heptaipiticeno **277** con un rendimiento global del 13%, similar al descrito hasta el momento.

¹³⁸ Raymo, F. M.; Parisi, M. F.; Kohnke, F. H. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5331.



Esquema 114

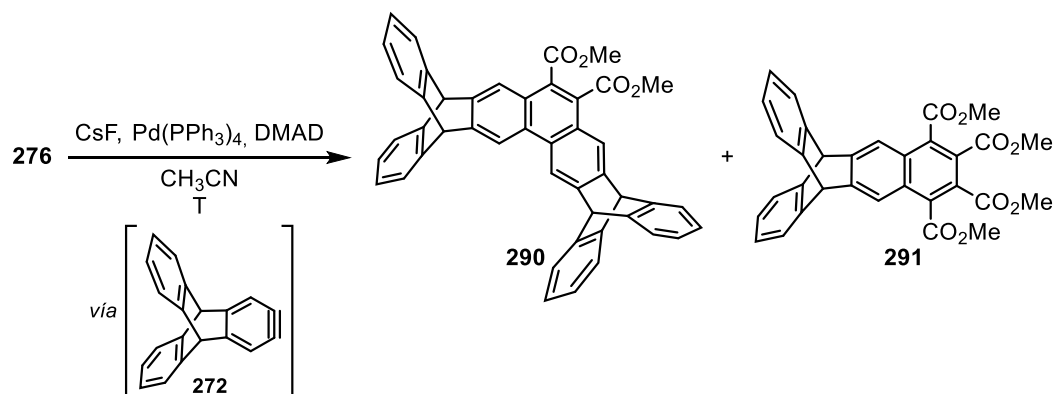
Con el objetivo de simplificar la síntesis de este compuesto se pensó en la posibilidad de llevar a cabo esta reacción en una única etapa. Así, la reacción entre el antraceno (**73**) y el bisbenzociclo **131** en presencia de Pd(PPh₃)₄ y CsF, condujo a la formación del compuesto esperado con un rendimiento del 12% y en una única etapa de reacción (Esquema 115).



Esquema 115

Por otro lado, las reacciones de cicloadición (2+2+2) de arinos con alquinos deficientes en electrones, también han sido ampliamente estudiadas en nuestro grupo de investigación. En este contexto, decidimos emplear esta metodología con los arinos **272** y **275**, generados a partir de los triflatos **276** y **278** respectivamente. Concretamente, la reacción del triflato **276** con el alquino DMAD en presencia de CsF y cantidades catalíticas de Pd(PPh₃)₄ a 60 °C, condujo a la formación del pentaípticeno **290**, resultado de la cicloadición (2+2+2) entre dos arinos y un alquino, con un 25% de rendimiento. Además, también se pudo aislar el triptíceno **291**, resultado de un

cicloadiición (2+2+2) entre un arino y dos moléculas de alquino, con un 44% de rendimiento.



Esquema 116

El espectro de ¹H RMN del compuesto **290** presentó dos singletes a 8.71 y 8.13 ppm que integraron por dos hidrógenos cada uno, dos singletes a 5.67 y 5.61 ppm correspondientes a los hidrógenos del puente del sistema biciclo [2.2.2] y un singlete a 4.03 ppm correspondiente a los hidrógenos del metilo de los grupos éster. Por otro lado, el compuesto **291** presentó como señales diagnósticas dos singletes a 8.01 y 5.58 ppm y otros dos a 4.02 y 3.88 ppm típicos de los hidrógenos del metilo de los grupos éster (Figura 65).

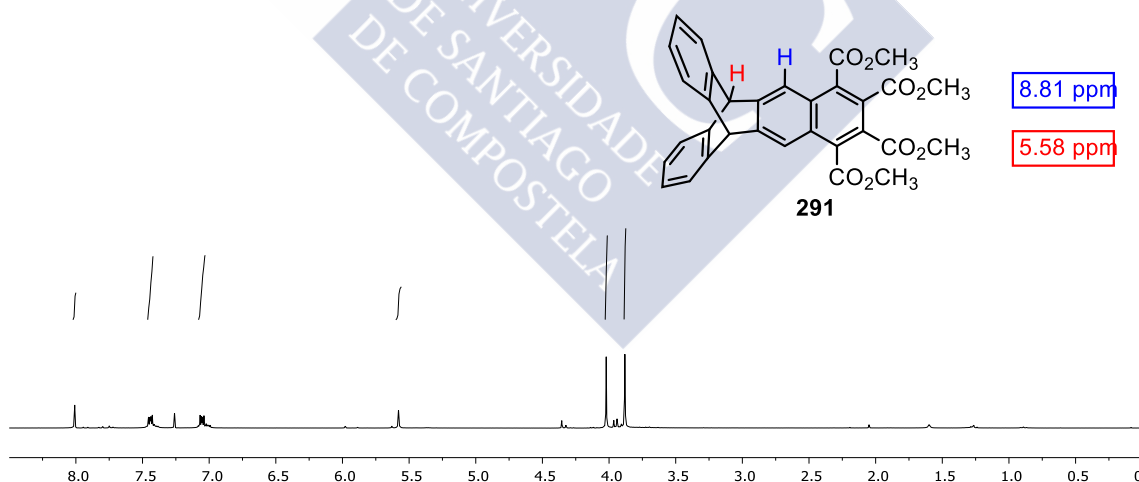


Figura 65. Espectro de ¹H RMN e hidrógenos más representativos del compuesto **291**.

Con el objetivo de minimizar la formación del compuesto **291** se realizaron 3 ensayos en los que la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente (Tabla 11). La diferencia entre la entrada 2 y 3 de la tabla 11 es el número de equivalentes de DMAD empleados. En el primer caso se utilizaron 1.4 y en el segundo 1.1, obteniéndose el producto deseado con rendimientos del 69 y del 54% respectivamente.

Tabla 11. Optimización de la reacción entre el triflato **276** y el DMAD.

Entrada	Disolvente (mM)	Temperatura (°C)	290 (%)	291 (%)
1	CH ₃ CN (10)	60	25	44
2	CH ₃ CN (10)	ta	69	20
3*	CH ₃ CN (10)	ta	54	13
4	CH ₃ CN (20)	ta	59	14

Equivalentes de DMAD empleados: 1.4, excepto en la entrada 3 donde se utilizaron 1.1.

En una prueba posterior (Entrada 4, tabla 11) se utilizaron las mismas condiciones de la entrada 2 pero en una disolución de CH₃CN más concentrada obteniendo, en este caso, un rendimiento ligeramente más bajo.

La difusión lenta de pentano en una disolución del pentaípticeno **290** en CDCl₃, dio lugar a cristales susceptibles de análisis mediante difracción de rayos X (Figura 66).

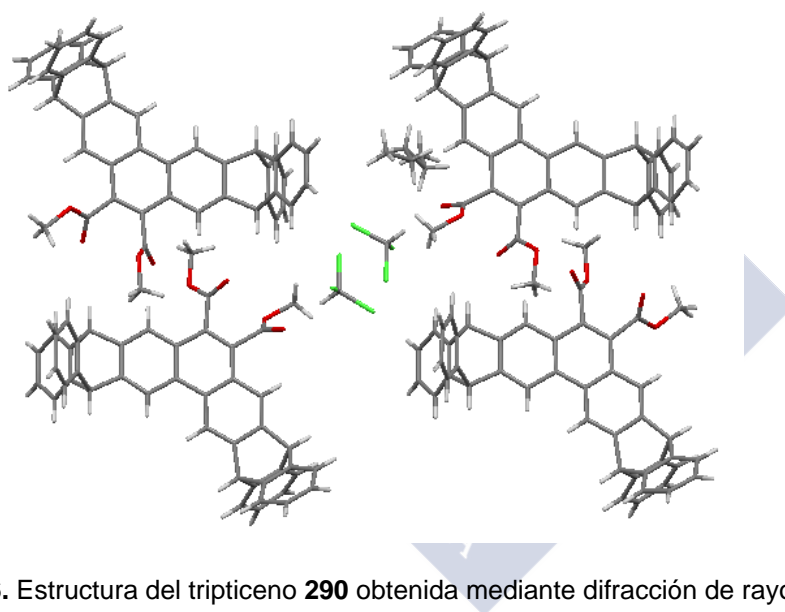


Figura 66. Estructura del tripticeno **290** obtenida mediante difracción de rayos X.

La estructura presenta cuatro moléculas cristalográficamente independientes en la unidad asimétrica de la celdilla unidad. El empaquetamiento de las moléculas da lugar a dos tipos diferentes de canales. Uno de ellos está ocupado por dos moléculas de CHCl₃ y una molécula de *n*-pentano ordenadas por cada cuatro moléculas del compuesto **290** (Figura 67b). Las interacciones de los grupos carboxilo con las moléculas de CHCl₃ y las interacciones de los grupos carboxilo entre sí, dan lugar a la formación de canales libres de disolvente que podrían albergar diferentes moléculas (Figura 67).

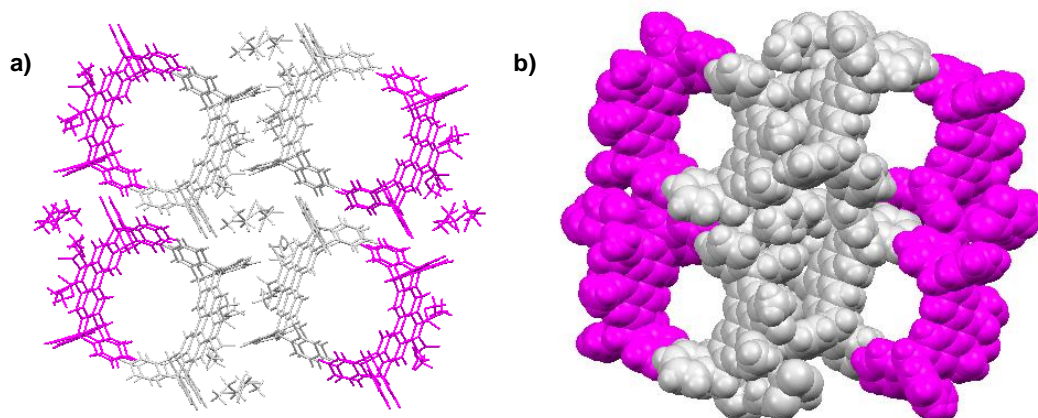
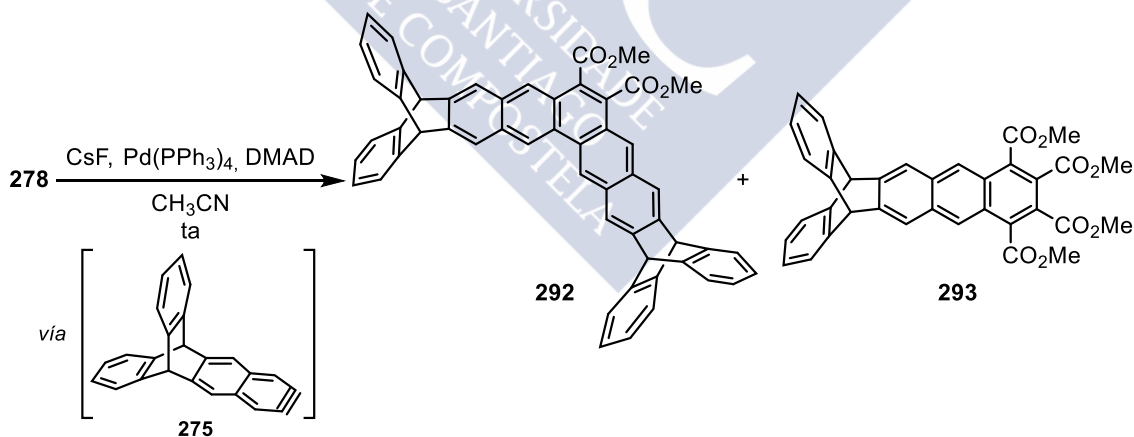


Figura 67. (a) Estructura extendida en estado sólido de **290**. (b) Representación en el espacio de los canales.

El segundo canal está lleno de moléculas de disolvente desordenadas y se podría tratar del orden de cuatro o cinco moléculas adicionales de CHCl_3 por cada cuatro moléculas del compuesto **290** pero, desafortunadamente, no ha sido posible construir un modelo molecular apropiado para este canal.

Teniendo en cuenta los mejores resultados en la obtención de los compuestos **290** y **291**, se decidió llevar a cabo la cicloadición (2+2+2) entre el arino **275** y el DMAD en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y CsF. De esa forma, se obtuvo el pentaitpiceno **292** y el triptíceno **293** con rendimientos del 30 y el 13% respectivamente.



Esquema 117

El espectro de ^1H RMN del compuesto **292** presentó como señales diagnósticas cuatro singletes en la zona aromática, dos singletes a 5.62 y 5.58 ppm correspondientes a los hidrógenos del puente del sistema biciclo [2.2.2] y un singlete a 4.05 ppm correspondiente a los hidrógenos del metilo de los grupos éster. Por otro lado, el triptíceno **293** mostró dos singletes en la zona aromática, un singlete a 5.56 ppm

correspondiente a los hidrógenos del puente del sistema biciclo [2.2.2] y dos singletes a 4.05 y 3.91 ppm correspondientes a los hidrógenos del metilo de los grupos éster.

Por tanto se ha comprobado que la metodología sintética basada en el empleo de precursores formales de bisarinos, desarrollada durante la preparación de precursores de arinos derivados del perileno, resulta también útil en la preparación de precursores de arinos con el núcleo del tripticeno. Esto ha permitido acceder de una forma sencilla a derivados complejos de los ipticenos que poseen interesantes estructuras cristalinas.



4 PARTE EXPERIMENTAL





4.1 Procedimientos generales

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

Los disolventes utilizados se purificaron previamente siguiendo los procedimientos descritos por Armarego y Chai,¹³⁹ y se secaron inmediatamente antes de su uso por destilación desde un agente desecante adecuado y bajo atmósfera de argón. Los agentes desecantes empleados fueron Na/benzofenona (THF, Et₂O), Na (tolueno), CaH₂ (CH₂Cl₂, CH₃CN, *i*-Pr₂NH, TMSCl, TMEDA). También se empleó un sistema de purificación de disolventes SPS 800 manual de MBRAUN para THF, Et₂O, CH₂Cl₂, CH₃CN y tolueno. El Pd(PPh₃)₄ se preparó siguiendo un procedimiento experimental descrito.¹⁴⁰ Los reactivos comerciales utilizados se adquirieron de ABCR GmbH, Sigma-Aldrich o Fluka y se emplearon sin purificación adicional excepto el CsF, que antes de su uso se deshidrató mediante calentamiento a vacío a 100 °C en un horno de bolas. Se emplearon *n*-BuLi y Bu₄NF (TBAF) comerciales en disolución de hexano (aproximadamente 2.4 M, valoración con ácido difenilacético) y THF (1 M), respectivamente.

Para reacciones a -100 °C se empleó un baño de Et₂O/N₂ líquido. Para reacciones a -78 °C se utilizó un baño de acetona/CO₂.

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, Agilent HP-5MS.

Los espectros de ¹H RMN y ¹³C RMN se registraron a 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300) o a 500 y 126 MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando los correspondientes disolventes deuterados. Los espectros bidimensionales NOESY, COSY se registraron en el espectrómetro Bruker AMX-500.

¹³⁹ Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. en *Purification of Laboratory Chemicals*, 5a Ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier): Oxford, 2003.

¹⁴⁰ Hegedus, L. S. *Palladium in Organic Synthesis*, en *Organometallics in Synthesis: A Manual*; Schlosser, M. (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1994.

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 MALDI-TOF se determinaron en el equipo Bruker Autoflex en modo reflector empleando como matriz ditranol (1,8,9-trihidroxiantraceno).

Los puntos de fusión se midieron en el aparato Büchi melting point B-540.

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

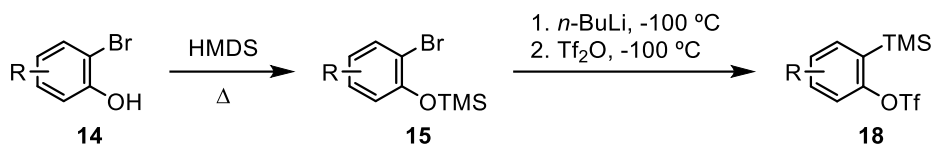
El estudio de difracción de Rayos X de monocristal se realizó en un difractómetro Nonius FR591-KappaCCD2000 empleando radiación $Cu-K_{\alpha}$ a una temperatura de trabajo de 1000 K.

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica sin contacto (NC-AFM) recogidas en la memoria fueron realizadas por el Dr. Gross y colaboradores en IBM Research en Zúrich (Suiza), utilizando un microscopio de fuerza atómica construido por el Dr. Meyer y el Dr. Repp y equipado con un sensor qPlus.

Las imágenes de microscopía óptica polarizada (POM) se registraron utilizando el equipo Olympus BX51.

Los OFETs se caracterizaron en estación de pruebas Newport 460A Series, utilizando los potencioestatos Keithley 2400 y 6340 en el grupo del Prof. Tobin J. Marks de Northwestern University (Illinois, EEUU).

4.2 Procedimiento general para la preparación de precursores de arino

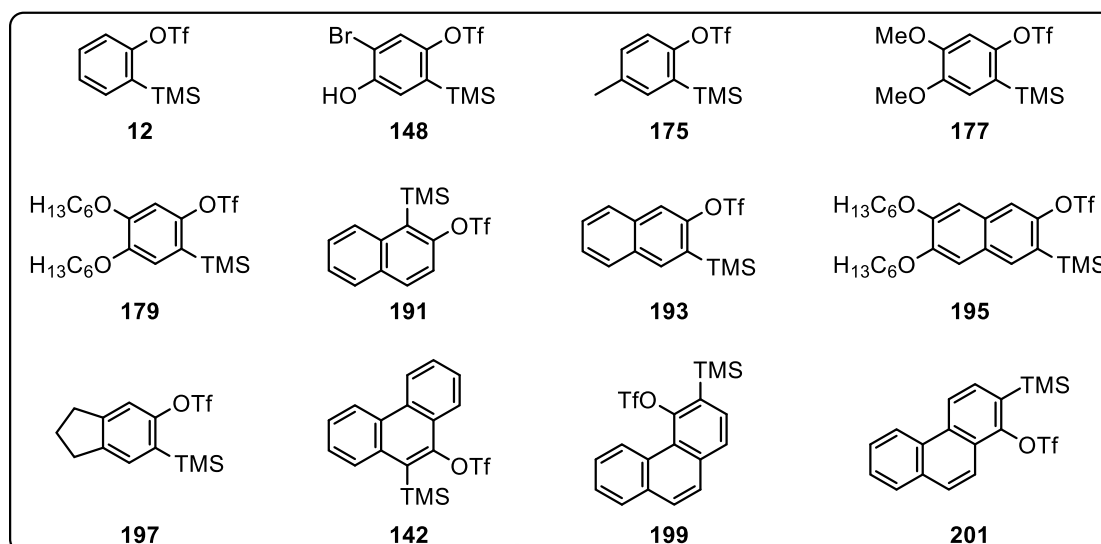


Una disolución del *o*-bromohidroxiareno correspondiente **14** y HMDS (1.1 equiv) en THF (0.30 M) se calentó a reflujo durante 90 min en un matraz de fondo redondo provisto de refrigerante y bajo atmósfera de argón. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el exceso de HMDS y el NH₃ generado, obteniéndose el correspondiente sililéter **15** de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF seco (0.15 M), se enfrió a -100 °C (temperatura externa del baño Et₂O/N₂) y sobre la disolución resultante se añadió *n*-BuLi (1.1 equiv) gota a gota. Terminada la adición, se permitió subir la temperatura lentamente hasta alcanzar -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se adicionó lentamente Tf₂O (1.2 equiv). La temperatura se dejó subir de nuevo a -80 °C y la reacción se elaboró en frío añadiendo una disolución acuosa saturada de NHCO₃. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et₂O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna, obteniéndose el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente. Mediante este proceso se prepararon los triflatos **12**,¹⁸ **148**,¹⁰⁴ **175**,¹⁸ **177**, **179**,¹²³ **191**,¹⁸ **193**, **195**, **197** y **142**,¹⁸ **199** y **201**.

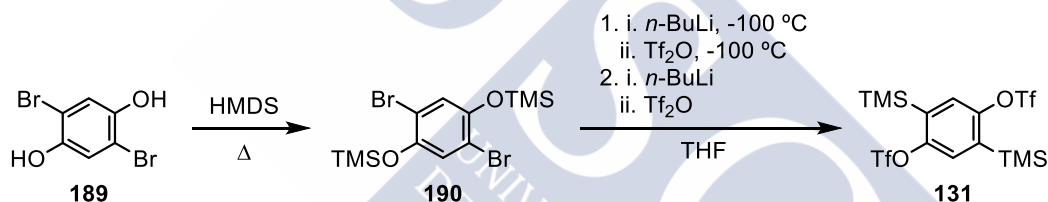
¹⁸ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

¹⁰⁴ Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

¹²³ Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7028.



4.3 Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (131)

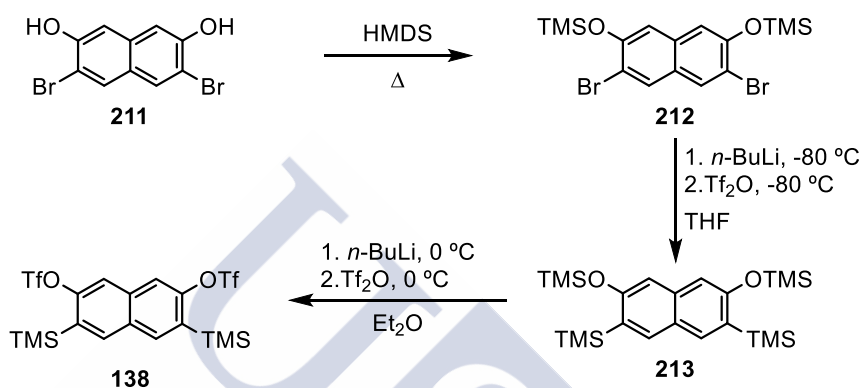


Una disolución del 2,5-dihidroxibenceno-1,4-diol (**189**, 3.60 g, 13.5 mmol) y HMDS (6.46 mL, 2.2 equiv) en THF (8.00 mL) se calentó a reflujo durante 90 min. A continuación se evaporó el disolvente bajo presión reducida y vacío para eliminar el exceso de HMDS y NH₃ generado. El residuo resultante se disolvió en THF (97 mL), se enfrió a -100 °C y se adicionó *n*-BuLi (6.15 mL, 1.1 equiv) gota a gota vía jeringa. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C, se volvió a enfriar a -100 °C y se adicionó lentamente Tf₂O (2.50 mL, 1.2 equiv). Después de la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C. La disolución resultante se enfrió de nuevo a -100 °C y se repitió la secuencia de adición de *n*-BuLi y Tf₂O en las mismas condiciones. La elaboración se realizó en frío utilizando una disolución acuosa saturada de NaHCO₃. Una vez la disolución alcanzó temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et₂O (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía en

columna (SiO₂; CH₂Cl₂/hexano, 1:9), obteniéndose el precursor de bisbencino **131** (4.12 g, 59%) como un sólido blanco (p.f.; 122-124 °C).⁹⁹

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.45 (s, 2H). 0.38 (s, 18H) ppm.

4.4 Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,6-bis(trimetilsilil)naftalen-1,5-diilo (**138**)¹²⁶



Una disolución del 3,6-dibromo-2,7-dihidroxi-naftaleno (**211**, 4.00 g, 12.6 mmol) y HMDS (27.7 mL, 2.2 equiv) en THF (42.0 mL) se calentó a reflujo durante 12 horas. A continuación se evaporó el disolvente bajo presión reducida y vacío para eliminar el exceso de HMDS y NH₃ generado. El residuo resultante se disolvió en THF (31.5 mL), se enfrió a -80 °C y se adicionó *n*-BuLi (12.1 mL, 2.4 equiv) gota a gota. Después de 30 min a -80 °C, se añadió TMSCl y se permitió subir la temperatura durante 12 h. La elaboración se realizó añadiendo H₂O (30 mL) y la fase acuosa se extrajo con Et₂O (3 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa de NaCl y se secaron sobre Na₂SO₄ anhidro, se concentraron y se secaron bajo presión reducida. A continuación, se añadió MeOH al residuo y el sólido resultante se filtró y se secó a vacío, obteniendo **213** como un sólido blanco (3.30 g, 59 %). El compuesto **213** se disolvió en Et₂O (55.0 mL), se enfrió a 0 °C y se adicionó *n*-BuLi (11.5 mL, 3.9 equiv) gota a gota. Después de 4 h, se volvió a enfriar a 0 °C y se adicionó lentamente Tf₂O (5.50 mL, 4.4 equiv). Después de 30 min, se elaboró en frío utilizando una disolución acuosa saturada de NaHCO₃. Una vez la disolución alcanzó temperatura ambiente, se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et₂O (3 x 30 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa de NaCl y se

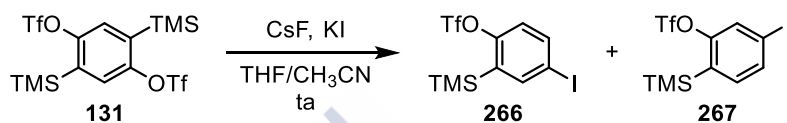
⁹⁹ Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433.

¹²⁶ Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890.

secaron sobre Na₂SO₄ anhidro, se concentraron y se secaron bajo presión reducida, obteniendo **138** de forma cuantitativa como un sólido marrón.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 8.04 (s, 2 H), 7.81 (s, 2H), 0.45 (s, 18 H) ppm.

4.5 Preparación del trifluorometanosulfonato de 4-yodo-2-(trimetilsilil)fenilenilo (**266**) y del trifluorometanosulfonato de 5-yodo-2-(trimetilsilil)fenilenilo (**267**)



Sobre una disolución del bistriflato **131** (500 mg, 0.965 mmol) y KI (192 mg, 1.157 mmol), en THF/CH₃CN (1:1, 9.6 mL) se añadió CsF (176 mg, 1.158 mmol). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano), obteniéndose la mezcla de triflatos **266** y **267** (174.8 mg, 43%, 1:3.5) como un aceite incoloro.

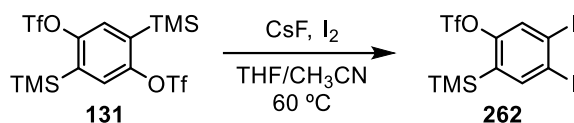
Datos espectroscópicos del triflato **266**:

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.79 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.74 (dd, *J* = 8.6, 2.3 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 0.36 (d, *J* = 0.5 Hz, 9H) ppm. ¹³C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl₃), δ: 154.82 (C), 145.02 (CH), 140.17 (CH), 136.26 (C), 121.68 (CH), 118.58 (c, *J* = 320.1 Hz, CF₃), 93.59 (C), -0.86 (CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 424 (M⁺, 21), 409 (100). **EM AR (IE)**, C₁₀H₁₂F₃IO₃SSi, calculado: 423.9273, encontrado: 423.9273.

Datos espectroscópicos del triflato **267**:

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.68 (dd, *J* = 7.7, 1.4 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 1.3 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 0.35 (s, 9H) ppm. ¹³C RMN (298 K, 75 MHz, CDCl₃), δ: 154.53 (C), 137.41 (CH), 136.83 (CH), 132.45 (C), 128.71 (CH), 118.58 (c, *J* = 320.1 Hz, CF₃), 95.42 (C), -0.86 (3CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 424 (M⁺, 21), 409 (100). **EM AR (IE)**, C₁₀H₁₂F₃IO₃SSi, calculado: 423.9273, encontrado: 423.9273.

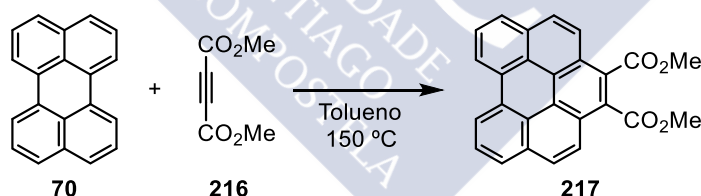
4.6 Preparación del trifluorometanosulfonato de 4,5-diyodo-2-(trimetilsilil)fenilenilo (**262**)



Sobre una disolución del bistriflato **131** (300 mg, 0.579 mmol) y I₂ (294 mg, 1.158 mmol), en THF/CH₃CN (1:2, 6.0 mL) se añadió CsF (176 mg, 1.158 mmol). La mezcla de reacción se agitó a 60 °C y bajo atmósfera de argón durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂; hexano), obteniéndose el triflato **262** (96.0 mg, 30%, 1:3.5) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 7.93 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 0.35 (s, 9H) ppm. ¹³C RMN (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 153.74 (C), 145.85 (CH), 135.49 (C), 130.51 (CH), 118.51 (c, *J* = 320.2 Hz, CF₃), 109.50 (C), 108.11 (C), -0.98 (3CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 550 (M⁺, 28), 535 (100). **EM AR (IE)**, C₁₀H₁₁F₃I₂O₃SSi, calculado: 549.8240, encontrado: 549.8260.

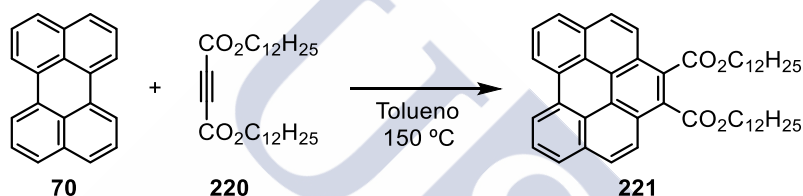
4.7 Preparación del 1,2-dicarboxilato de dimetilo nafto[ghi]perileno (**217**)



En un tubo sellado seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión de perileno (**70**, 60.0 mg, 0.238 mmol) y DMAD (**216**, 292 μL, 2.38 mmol) en tolueno (3.00 mL). La mezcla de reacción se agitó a 150 °C durante 72 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, AcOEt/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **217** (24.8 mg, 27%) como un sólido amarillo (p.f.: 225 °C).

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.67 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.98 (dd, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.85 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.17 (s, 6H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 169.12 (2C), 131.96 (2C), 130.16 (2C), 128.96 (2CH), 127.81 (2C), 127.18 (2CH), 126.85 (2CH), 125.36 (2C), 125.03 (2C), 124.57 (2C), 124.26 (2CH), 121.21 (2CH), 53.16 (2CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 392 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₂₆H₁₆O₄, calculado: 392.1049, encontrado: 392.1050. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 386 (27688), 366 (22628), 349 (11295), 312 (68401 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 449 nm.

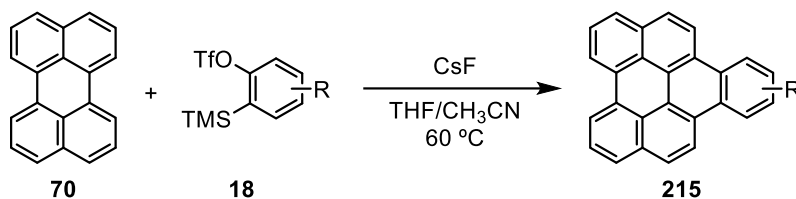
4.8 Preparación del 1,2-dicarboxilato de didodecilo nafto[ghi]perileno (**221**)



En un tubo sellado seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión de perileno (**70**, 40.0 mg, 0.159 mmol) y alquino (**220**, 286 mg, 0.636 mmol) en tolueno (2.00 mL). La mezcla de reacción se agitó a 150 °C durante 72 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, AcOEt/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **221** (51.9 mg, 47%) como un sólido amarillo (p.f.: 62 °C).

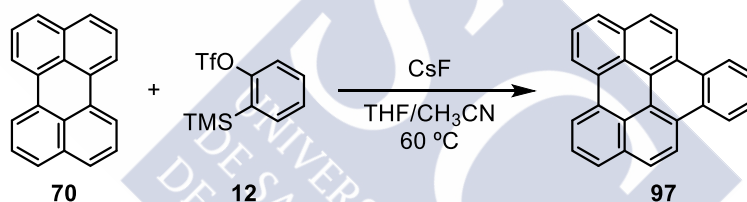
¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.72 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.28 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.89 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.57 (t, *J* = 6.9 Hz, 4H), 1.91 (p, *J* = 7.0 Hz, 4H), 1.58 – 1.50 (m, 4H), 1.46 – 1.38 (m, 4H), 1.37 – 1.21 (m, 28H), 0.87 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 168.82 (2C), 131.99 (2C), 130.21 (2C), 128.87 (2CH), 128.17 (2C), 127.15 (2CH), 126.84 (2CH), 125.43 (2C), 124.98 (2C), 124.70 (2C), 124.36 (2CH), 121.21 (2CH), 66.58 (2CH₂), 32.07 (2CH₂), 29.83 (2CH₂), 29.80 (2CH₂), 29.79 (2CH₂), 29.75 (2CH₂), 29.54 (2CH₂), 29.51 (2CH₂), 28.89 (2CH₂), 26.31 (2CH₂), 22.83 (2CH₂), 14.27 (2CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 700.2 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₄₈H₆₀O₄, calculado: 700.4492, encontrado: 700.4492. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 386 (21231), 366 (17599), 348 (9060), 312 (52485 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 437 nm.

4.9 Procedimiento general para la obtención de derivados de perileno mediante cicloadiciones (4+2) con arinos



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión de perileno (**70**, 1 equiv) y el correspondiente triflato (**18**, 2 equiv) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1). A continuación se añade CsF (6 equiv) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El crudo resultante se purifica mediante cromatografía en columna ó centrifugación en función de la solubilidad del producto resultante.

4.10 Preparación del nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**97**)

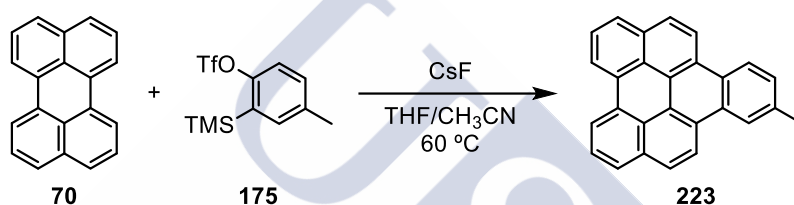


Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 50 mg, 0.198 mmol), el triflato **12** (144 μ L, 0.594 mmol) y CsF (271 mg, 1.78 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 9.6 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL) obteniéndose el compuesto **97** (50.7 mg, 78%) como un sólido amarillo (p.f.:270 °C).⁶⁹

⁶⁹ Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051.

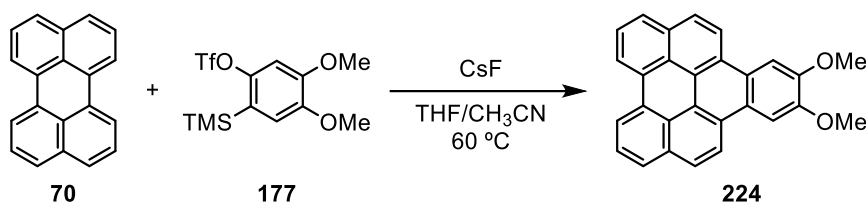
¹H RMN (323 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 9.10 (dd, *J* = 6.4, 3.4 Hz, 2H), 8.99 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.89 (dd, *J* = 7.8, 1.1 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.16 (dd, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 7.9, 2H), 7.94 – 7.90 (m, 2H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 75 MHz, CDCl₃), δ: 135.60 (2C), 133.80 (2C), 131.52 (2C), 131.06 (2CH), 130.30 (2CH), 129.95 (2CH), 129.75 (2CH), 129.55 (2C), 129.36 (2C), 126.81 (2CH), 126.49 (2C), 125.28 (2CH), 123.96 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 326 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₂₆H₁₄, calculado: 326.1096, encontrado: 326.1091. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 416 (37276), 392 (26109), 372 (11883), 309 (13102), 296 (72860), 273 (31351), 250 (45043 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 420, 446, 474 nm.

4.11 Preparación del 10-metil-nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (223)



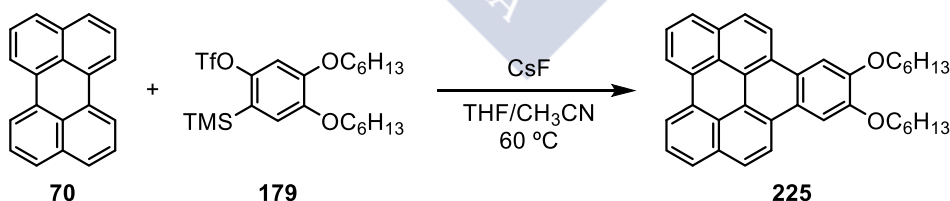
Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 50 mg, 0.198 mmol), el triflato **175** (123 mg, 0.396 mmol) y CsF (180 mg, 1.19 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 36 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9) obteniéndose el compuesto **223** (52.3 mg, 78%) como un sólido amarillo.

¹H RMN (331 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.69 – 8.64 (m, 4H), 8.60 (s, 1H), 8.00 – 7.93 (m, 4H), 7.79 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 2.71 (s, 3H) ppm. **¹³C RMN** (331 K, 1255 MHz, CDCl₃), δ: 136.14 (C), 132.64 (C), 132.49 (C), 130.96 (C), 130.83 (C), 128.69 (C), 128.32 (CH), 127.58 (CH), 127.44 (CH), 126.88 (CH), 126.83 (CH), 126.73 (C), 126.71 (C), 126.56 (C), 126.36 (C), 126.22 (CH), 126.10 (CH), 125.99 (C), 123.59 (C), 123.43 (CH), 123.11 (CH), 122.96 (C), 122.03 (CH), 122.00 (CH), 120.55 (CH), 120.50 (CH), 22.23 (CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 340 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₂₇H₁₆, calculado: 340.1252, encontrado: 340.1252. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 418 (31731), 394 (23013), 373 (11220), 311 (12298), 298 (72518), 252 (43227 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 422, 448, 476 nm.

4.12 Preparación del 10,11-dimetoxi-nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**224**)

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 50 mg, 0.198 mmol), el triflato **177** (425 mg, 1.19 mmol) y CsF (541 mg, 3.56 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 12 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL) obteniéndose el compuesto **224** (25.5 mg, 33%) como un sólido amarillo.

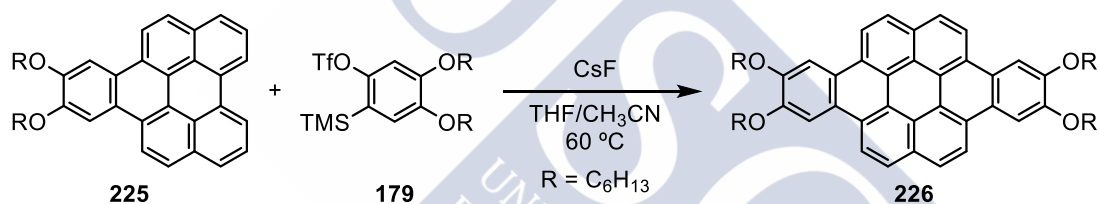
¹H RMN (328 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.79 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 8.04 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.00 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 7.86 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.17 (s, 6H) ppm. ¹³C RMN (328 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 149.80 (2C), 132.26 (2C), 130.79 (2C), 127.45 (2CH), 126.81 (2CH), 126.81 (2C), 126.03 (2CH), 125.57 (2C), 123.85 (2C), 122.57 (2C), 121.91(2CH), 120.61 (2CH), 103.88 (2CH), 56.19 (2CH₃) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 386 (M⁺, 100). EM AR (IE), C₂₈H₁₈O₂, calculado: 386.1307, encontrado: 386.1308. UV/VIS (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 417 (31844), 394 (24193), 320 (98571), 308 (73174), 282 (42968), 268 (40798), 255 (47629 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 424, 449, 477 nm.

4.13 Preparación del 10,11-bis(hexiloxi)nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**225**)

Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 30 mg, 0.119 mmol), el triflato **179** (59 mg, 0.119 mmol) y CsF (54 mg, 0.357 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 7.0 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **225** (31.8 mg, 51%) como un sólido amarillo (p.f.: 188 °C).

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.71 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.50 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 7.99 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 7.80 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 4.28 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.03 (p, *J* = 6.7 Hz, 4H), 1.65 (p, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.52 – 1.41 (m, 8H), 0.99 (t, *J* = 6.9 Hz, 6H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 149.56 (2C), 132.00 (2C), 130.53 (2C), 127.21 (2CH), 126.65 (2CH), 126.58 (2C), 125.80 (2CH), 125.44 (2C), 123.67 (2C), 122.25 (2C), 121.86 (2CH), 120.37 (2CH), 105.24 (2CH), 69.24 (2CH₂), 31.90 (2CH₂), 29.48 (2CH₂), 26.06 (2CH₂), 22.87 (2CH₂), 14.27 (2CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 526 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₃₈H₃₈O₂, calculado: 526.2872, encontrado: 526.2878. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 419 (23186), 394 (18877), 374 (10202), 321 (72203), 283 (37662), 269 (35641), 256 (38685 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 426, 452 nm.

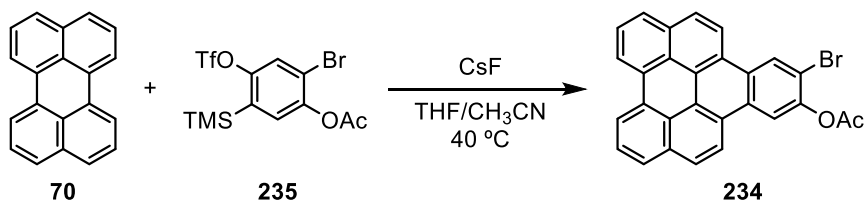
4.14 Preparación del 4,5,12,13-tetraquis(hexiloxi)dibenzo[*a*,*j*]coroneno (**226**)



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión del derivado de perileno **225** (20.0 mg, 0.038 mmol), el triflato **179** (47 mg, 0.094 mmol) y CsF (43 mg, 0.282 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 4.0 mL) y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL), Et₂O (4 x 2mL) y THF/CH₃CN (1:1, 2 x 4mL) obteniéndose el compuesto **226** (14.2 mg, 47%) como un sólido amarillo (p.f.: 257 °C).

¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.14 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H), 8.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 4H), 8.54 (s, 4H), 4.44 (t, *J* = 6.6 Hz, 8H), 2.09 (p, *J* = 6.8 Hz, 8H), 1.71 (p, *J* = 7.2 Hz, 8H), 1.56 – 1.43 (m, 16H), 1.01 (t, *J* = 6.9 Hz, 12H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 150.19 (4C), 128.90 (4C), 126.37 (4CH), 125.91 (4C), 124.40 (4C), 121.97 (4C), 120.83 (4CH), 106.75 (4CH), 69.79 (4CH₂), 31.96 (4CH₂), 29.71 (4CH₂), 26.16 (4CH₂), 22.89 (4CH₂), 14.21 (4CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 800 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₅₆H₆₄O₄, calculado: 800.4805, encontrado: 800.4810. **UV/VIS** (CDCl₃), λ_{máx}abs (ε): 339 (65544), 362 (12549), 381 (12113), 398 (8393), 419 (2897), 444 (3481 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 445, 474, 507 nm.

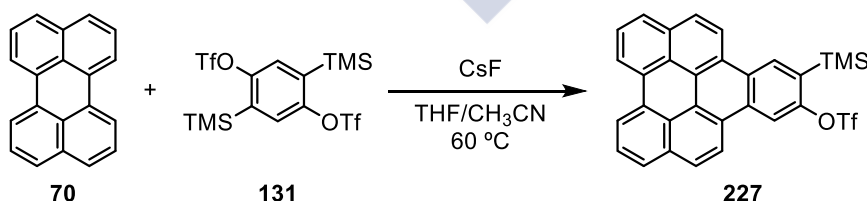
4.15 Preparación del 10-acetato de 11-bromo-nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**234**).



Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 70 mg, 0.278 mmol), el triflato **235** (970 mg, 2.22 mmol) y CsF (1.01 g, 6.67 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 50 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **234** (80.2 mg, 62%) como un sólido amarillo.

¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.93 (s, 1H), 8.60 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.47 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.93 (t, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.86 (t, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 7.7, 6.7 Hz, 2H), 2.55 (s, 3H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 169.06 (C), 146.40 (C), 132.62 (C), 132.48 (C), 130.70 (C), 130.62 (C), 128.47 (CH), 128.41 (C), 127.99 (CH), 127.85 (CH), 127.54 (C), 127.01 (2CH), 126.64 (CH), 126.59 (CH), 126.10 (C), 126.07 (C), 125.13 (C), 124.62 (C), 123.67 (C), 123.48 (C), 121.56 (CH), 121.44 (CH), 120.78 (2CH), 117.50 (CH), 115.52 (C), 21.16 (CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 464 (24). **EM AR (IE)**, C₂₈H₁₅BrO₂, calculado: 462.0255, encontrado: 462.0259.

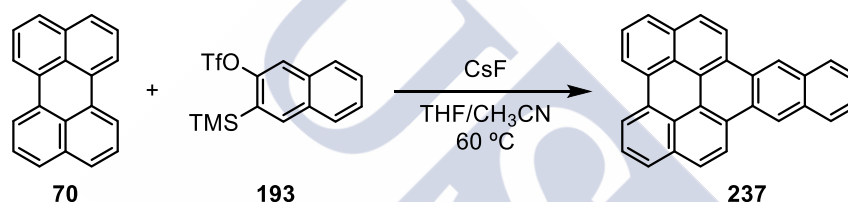
4.16 Preparación del 10-trifluorometanosulfonato de 11-(trimetilsilil)nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**227**)



Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 50 mg, 0.198 mmol), el triflato **131** (410 mg, 0.792 mmol) y CsF (120 mg, 0.792 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 8.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL), obteniéndose el compuesto **227** (52.9 mg, 49%) como un sólido amarillo (p.f.: 298 °C).

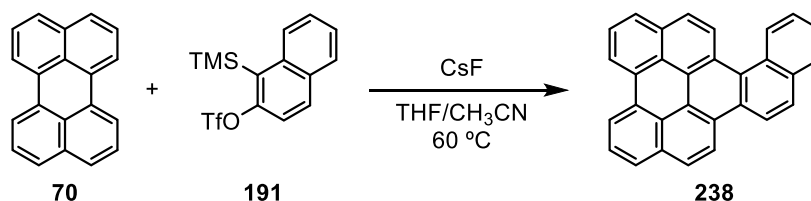
¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.05 (s, 1H), 8.81 (s, 1H), 8.68 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.62 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.47 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 8.04-7.97 (m, 4H), 7.85 (dd, *J* = 7.7, 5.9 Hz, 2H), 0.64 (s, 9H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 153.75 (C), 132.85 (C), 132.73 (CH), 132.53 (C), 130.84 (C), 130.69 (C), 130.66 (C), 130.22 (C), 128.26 (CH), 128.21 (CH), 127.18 (2CH), 126.91 (CH), 126.72 (CH), 126.59 (C), 126.22 (C), 126.18 (C), 125.50 (C), 125.28 (C), 124.35 (C), 123.73 (C), 121.47 (CH), 121.42 (CH), 120.94 (CH), 120.88 (CH), 113.19 (CH), -0.31 (3CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 546 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₃₀H₂₁F₃O₃SSi, calculado: 546.0933, encontrado: 546.0930. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 255 (36269), 301 (53294), 313 (115269), 396 (15008), 413 (15055), 420 (20692 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 425, 450, 480 nm.

4.17 Preparación del antra[1,2,3,4-*ghi*]perileno (237)



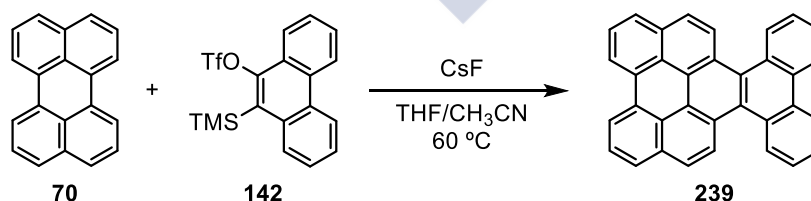
Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 70 mg, 0.278 mmol), el triflato **193** (193.5 mg, 0.556 mmol) y CsF (253.4 mg, 1.67 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 50 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL), obteniéndose el compuesto **237** (52.8 mg, 50%) como un sólido naranja.

¹H RMN (313 K, 500 MHz, C₂D₂Cl₄:CS₂), δ: 9.48 (s, 2H), 9.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.71 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 8.06 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.84 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.63 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 376 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₃₀H₁₆, calculado: 376.1252, encontrado: 376.1256. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 268 (27428), 289 (23739), 310 (64884), 314 (181076), 334 (21481), 429 (15866), 456 (21131 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 461, 490, 521 nm.

4.18 Preparación del fenantro[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**238**)

Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 70 mg, 0.278 mmol), el triflato **191** (193.5 mg, 0.556 mmol) y CsF (253.4 mg, 1.67 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 17 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2 mL), MeOH (2 x 2 mL) y Et₂O (4 x 2 mL), obteniéndose el compuesto **238** (49.7 mg, 48%) como un sólido amarillo.

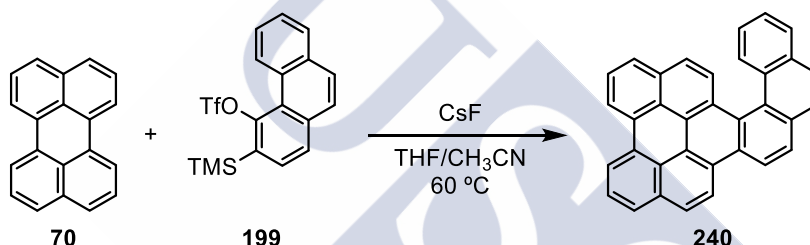
¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ : 9.27 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H), 9.18 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 8.96 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.95 (t, $J = 8.6$ Hz, 2H), 8.23 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H), 8.21 – 8.14 (m, 5H), 8.00 (dd, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.78 – 7.70 (m, 2H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ : 133.32 (C), 132.57 (C), 132.31 (C), 131.08 (C), 130.98 (C), 130.42 (C), 129.60 (CH), 128.27 (CH), 128.09 (CH), 127.73 (CH), 127.69 (CH), 127.13 (C), 126.91 (CH), 126.63 (2CH), 126.61 (2CH), 126.54 (C), 126.46 (C), 126.40 (CH), 126.25 (C), 126.07 (C), 126.02 (CH), 124.60 (C), 123.66 (C), 122.78 (CH), 122.75 (C), 121.60 (CH), 120.95 (CH), 120.89 (CH) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 376 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₃₀H₁₆, calculado: 376.1252, encontrado: 376.1264. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{máxabs}}$ (ϵ): 266 (35575), 325 (46401), 338 (72208), 370 (10521), 390 (16563), 413 (17831 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; $\lambda_{\text{máxem}}$: 442, 469, 498 nm.

4.19 Preparación del trifenileno[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**239**)

Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 70 mg, 0.278 mmol), el triflato **142** (221.6 mg, 0.556 mmol) y CsF (253.4 mg, 1.67 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 50 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **239** (47.1 mg, 40%) como un sólido amarillo.

¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.04 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 9.00 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.81 (dd, *J* = 7.9, 1.4 Hz, 2H), 8.76 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.15 (d, *J* = 9.2 Hz, 2H), 8.02 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.73 (td, *J* = 8.0, 7.4, 1.4 Hz, 2H), 7.68 (td, *J* = 7.8, 1.4 Hz, 2H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 132.26 (2C), 131.02 (2C), 131.00 (2C), 130.35 (2CH), 130.04 (2C), 127.59 (2CH), 127.07 (2CH), 126.98 (2CH), 126.87 (2CH), 126.66 (2CH), 126.54 (2CH), 126.38 (2C), 126.15 (2C), 125.38 (2C), 124.32 (2C), 123.92 (2CH), 120.98 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 426 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₃₄H₁₈, calculado: 426.1409, encontrado: 426.1409. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 336 (19380), 350 (26723), 370 (5848), 390 (6081), 412 (6452 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 458, 487, 519 nm.

4.20 Preparación del benzo[5,6]fenantro[1,2,3,4-*ghi*]perileno (**240**)

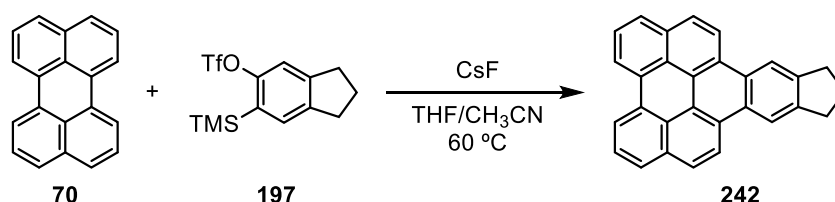


Seguindo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 30 mg, 0.119 mmol), el triflato **199** (95.0 mg, 0.238 mmol) y CsF (108.0 mg, 1.67 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 10 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **240** (25.9 mg, 51%) como un sólido amarillo.

¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.02 – 8.96 (m, 3H), 8.95 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 8.49 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.28 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 8.22 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.06 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.03 (dd, *J* = 8.2, 1.7 Hz, 1H), 8.02 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.98 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.55 (ddd, *J* = 7.9, 6.8, 1.1 Hz, 1H), 7.30 (ddd, *J* = 8.4, 6.8, 1.4 Hz, 1H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 132.77 (C), 132.70 (C), 132.61 (C), 131.81 (C), 131.53 (C), 131.24 (C), 131.05 (C), 129.78 (CH), 129.31 (CH), 128.69 (C), 128.16 (CH), 128.07 (2CH), 127.37 (CH), 127.00 (C), 126.97 (CH), 126.79 (CH), 126.75 (C), 126.71 (2CH), 126.53 (C), 126.48 (C), 126.34 (CH), 126.17 (CH), 126.11 (C), 125.20 (CH), 125.19 (CH), 124.84 (C), 123.76 (C), 123.52 (C), 122.98 (2CH), 122.44 (2CH), 120.98 (2CH), 120.92 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 425 (M⁺, 100), 426 (73). **EM AR (IE)**, C₃₄H₁₈, calculado: 426.1409, encontrado: 426.1408. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε):

332 (40079), 346 (60437), 378 (9615), 398 (13252), 420 (14389 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm;
 $\lambda_{\text{máx}}\text{em}$: 453, 476, 510 nm.

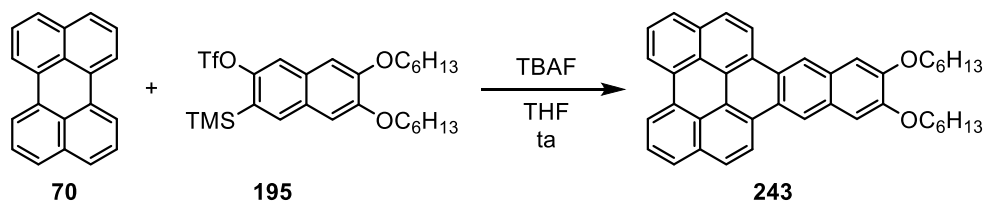
4.21 Preparación del 11,12-dihidro-10*H*-ciclopenta[6,7]nafto[1,2,3,4-*gh*]perileno (**242**)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 50 mg, 0.198 mmol), el triflato **197** (123 mg, 0.396 mmol) y CsF (180.5 mg, 1.19 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 36 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **242** (49.3 mg, 68%) como un sólido amarillo.

¹H RMN (313 K, 500 MHz, CDCl₃), δ : 8.87 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 8.82 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 8.83 (s, 2H), 8.11 (d, J = 9.3 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 7.88 (t, J = 7.7 Hz, 2H), 3.30 (t, J = 7.3 Hz, 4H), 2.31 (p, J = 7.2 Hz, 2H) ppm. ¹³C RMN (313 K, 125 MHz, CDCl₃), δ : 144.11 (2C), 132.56 (2C), 130.98 (2C), 127.85 (2C), 127.57 (2CH), 126.93 (2CH), 126.93 (2C), 126.58 (2C), 126.21 (2CH), 123.16 (2C), 122.37 (2CH), 120.61 (2CH), 118.39 (2CH), 33.41 (2CH₂), 26.34 (CH₂) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 366 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₂₉H₁₈, calculado: 366.1409, encontrado: 366.1409. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{máx}}\text{abs}$ (ϵ): 301 (60746), 313 (109746), 333 (51251), 395 (19891 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; $\lambda_{\text{máx}}\text{em}$: 423, 449, 478 nm.

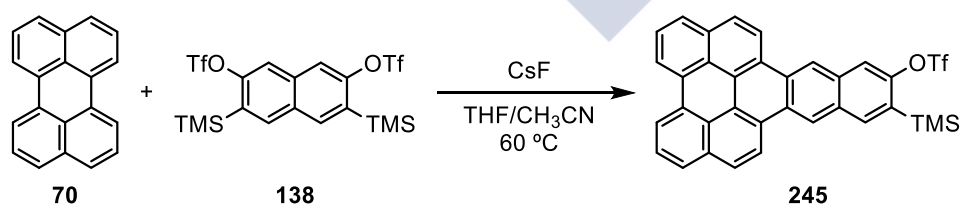
4.22 Preparación del 10,11-bis(hexiloxi)antra[1,2,3,4-*gh*]perileno (243)



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión de perileno (**70**, 20.0 mg, 0.079 mmol), el triflato **195** (43 mg, 0.079 mmol) y TBAF (800 μ L, 0.079 mmol) en THF (5.0 mL) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **243** (6.9 mg, 15%) como un sólido naranja.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ : 9.30 (s, 2H), 9.03 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 8.77 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 8.08 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.86 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.47 (s, 2H), 4.26 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.07 – 1.93 (m, 2H), 1.66 – 1.48 (m, 24H), 1.48 – 1.35 (m, 12H), 1.01 – 0.91 (m, 6H) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 576 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₄₂H₄₀O₂, calculado: 576.3028, encontrado: 576.3023. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{máx abs}}$ (ϵ): 324 (14539), 402 (10900), 427 (18879), 454 (22258 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; $\lambda_{\text{máx em}}$: 461, 492, 520 nm.

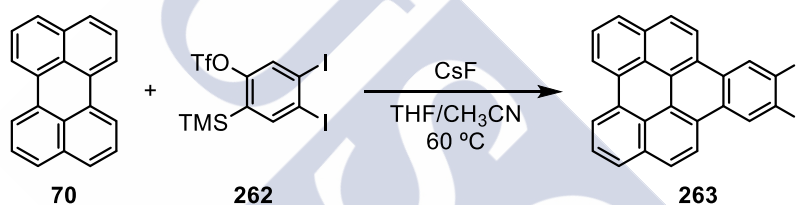
4.23 Preparación del 11-trifluorometanosulfonato de 12-(trimetilsilil)antra[1,2,3,4-*gh*]perilenilo (245)



Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 21 mg, 0.082 mmol), el triflato **138** (186 mg, 0.327 mmol) y CsF (50 mg, 0.327 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 4.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL), obteniéndose el compuesto **245** (11.4 mg, 23%) como un sólido naranja.

$^1\text{H RMN}$ (373 K, 500 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 9.33 (s, 1H), 9.27 (s, 1H), 8.85 (t, $J = 9.8$ Hz, 2H), 8.69 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.41 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 8.08 (dd, $J = 13.9, 8.4$ Hz, 4H), 7.86 (td, $J = 7.6, 2.1$ Hz, 2H), 0.62 (s, 9H) ppm. **$^{13}\text{C RMN}$** (373 K, 125 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$), δ : 152.57 (C), 138.40 (CH), 133.13 (C), 133.04 (C), 131.68 (C), 131.37 (C), 131.01 (C), 130.97 (C), 129.47 (C), 128.56 (C), 128.04 (CH), 128.01 (CH), 127.28 (2CH), 126.86 (CH), 126.79 (CH), 126.31 (C), 125.98 (C), 124.34 (C), 124.07 (C), 122.56 (CH), 122.17 (2CH), 122.08 (CH), 120.87 (2CH), 116.04 (CH), 108.48 (C), -0.47 (3 CH_3) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 596 (M^+ , 100). **EM AR (IE)**, $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$, calculado: 596.1089, encontrado: 596.1089. **UV/VIS** (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{máxabs}}$ (ϵ): 459 (16528), 433 (13739), 410 (10459), 335 (45169), 318 (19913), 270 (39009 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm; $\lambda_{\text{máxem}}$: 481, 505 nm.

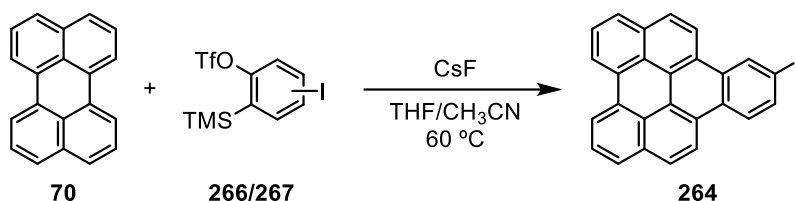
4.24 Preparación del 10,11-diyodonafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (263)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 37 mg, 0.146 mmol), el triflato **262** (160 mg, 0.291 mmol) y CsF (133.0 mg, 0.876 mmol) en una mezcla de THF/ CH_3CN (1:1, 5.8 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H_2O (2 x 2 mL), MeOH (2 x 2 mL), Et_2O (2 x 2 mL) y CHCl_3 (30x0.5 mL) obteniéndose el compuesto **263** (17.1 mg, 20%) como un sólido amarillo (p.f.: 295 °C descomposición).

$^1\text{H RMN}$ (333 K, 300 MHz, CDCl_3), δ : 9.53 (s, 2H), 8.90 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 8.79 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.20 (d, $J = 9.2$ Hz, 2H), 8.16 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.97 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 578 (M^+ , 100). **EM AR (IE)**, $\text{C}_{26}\text{H}_{12}\text{I}_2$, calculado: 577.9028, encontrado: 577.9025. **UV/VIS** (CH_2Cl_2), $\lambda_{\text{máxabs}}$ (ϵ): 421 (18311), 397 (14401), 377 (7834), 320 (93916), 306 (50856), 281 (22594), 261 (31505 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm; $\lambda_{\text{máxem}}$: 420, 446, 474 nm.

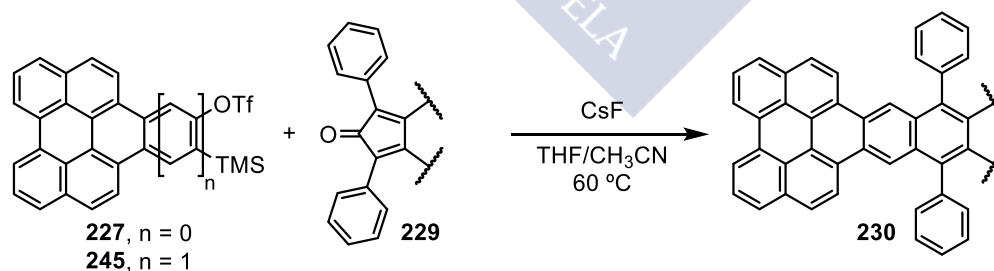
4.25 Preparación del 10-yodonafto[1,2,3,4-*ghi*]perileno (264)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.9 se hizo reaccionar perileno (**70**, 50 mg, 0.198 mmol), la mezcla de triflatos **266/267** (168 mg, 0.396 mmol) y CsF (180.0 mg, 1.188 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 8.0 mL) a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL) obteniéndose el compuesto **264** (25.0 mg, 28%) como un sólido amarillo (p.f.: 266 °C).

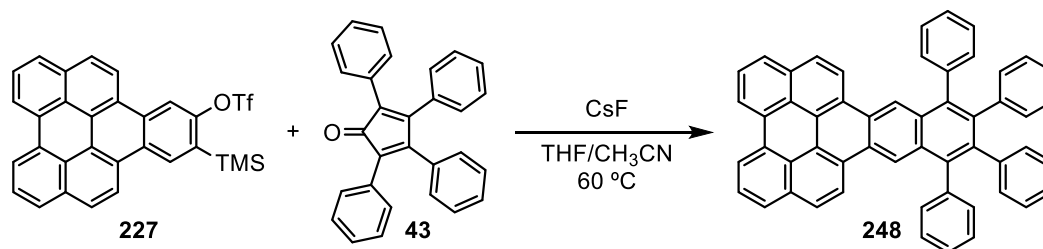
¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 9.38 (d, J = 1.8 Hz, 1H), 8.88 (d, J = 7.7 Hz, 3H), 8.82 (d, J = 9.7 Hz, 1H), 8.75 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 8.21–8.11 (m, 5H), 7.95 (t, J = 7.8 Hz, 2H) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 452 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₂₆H₁₃I, calculado: 452.0062, encontrado: 452.0069. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 418 (32602), 394 (23036), 373 (11062), 315 (158008), 302 (77006), 256 (47822 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 420, 446, 473 nm.

4.26 Procedimiento general para la obtención de derivados de perileno mediante cicloadiciones (4+2) entre los triflatos 227 y 245 y dienonas



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión del correspondiente triflato de perileno (1 equiv) y la dienona (**229**, 1.1 equiv) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1, 56 mM). A continuación se añade CsF (3.6 equiv) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El crudo resultante se purifica mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1).

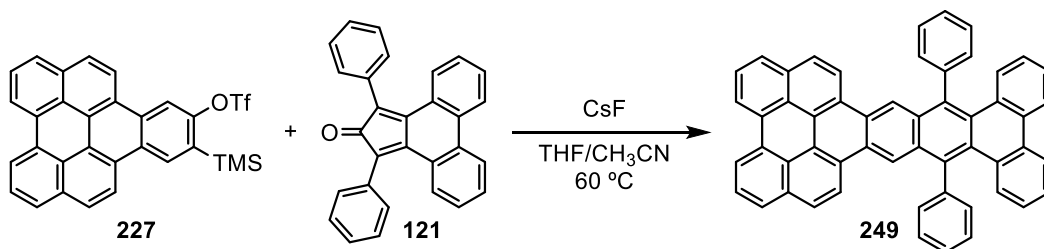
4.27 Preparación del 10,11,12,13-tetrafenilantra[1,2,3,4-*ghi*]perileno (248)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.26 se hizo reaccionar el triflato **227** (32 mg, 0.059 mmol), la dienona **43** (26.0 mg, 0.065 mmol) y CsF (29.0 mg, 0.195 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 10 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **248** (20.8 mg, 52%) como un sólido naranja (p.f.: 346 °C descomposición).

¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.37 (s, 2H), 8.71 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.54 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.81 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.47 – 7.35 (m, 10H), 6.99 – 6.87 (m, 10H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 140.90 (2C), 139.94 (2C), 139.25 (2C), 138.59 (2C), 133.14 (2C), 131.92 (4CH), 131.64 (4CH), 131.24 (2C), 130.94 (2C), 128.06 (2CH), 127.96 (4CH), 127.35 (2CH), 127.32 (2C), 127.23 (2C), 126.96 (2CH), 126.83 (4CH), 126.64 (2CH), 125.63 (2CH), 124.31 (2C), 122.48 (2CH), 122.06 (2CH), 120.82 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 680 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₅₄H₃₂, calculado: 680.2504, encontrado: 680.2505. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 314 (66454), 327 (16844), 346 (19421), 389 (4887), 413 (7505), 437 (13488), 465 (16409 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 470, 502, 528 nm.

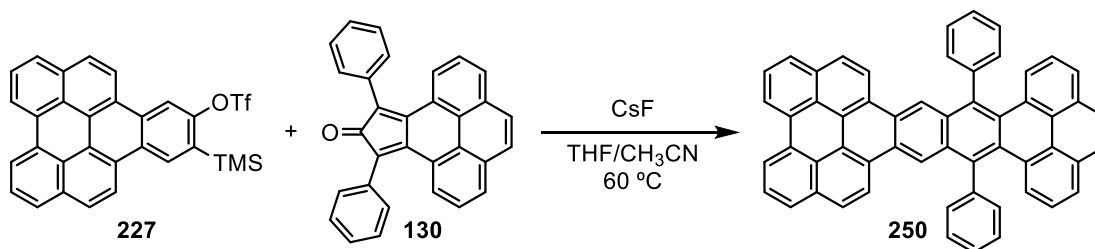
4.28 Preparación del 10,19-difenildibenzo[*l,n*]dinafto[8,1,2-*cde*:2',1',8',-*uva*]pentaceno (**249**)



Seguindo el procedimiento descrito en el apartado 4.26 se hizo reaccionar el triflato **227** (48.0 mg, 0.088 mmol), la dienona **121** (37.0 mg, 0.097 mmol) y CsF (48.0 mg, 0.317 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 16 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **249** (11.6 mg, 19%) como un sólido naranja.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ : 9.58 (s, 2H), 8.64 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.53 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.28 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.99 (d, $J = 9.1$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 8.7$ Hz, 2H), 7.80 – 7.74 (m, 6H), 7.71 – 7.66 (m, 6H), 7.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.38 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.02 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ : 141.92 (2C), 135.35 (2C), 133.19 (4CH), 132.95 (2C), 132.34 (2C), 131.75 (2C), 131.03 (2C), 131.02 (2CH), 130.35 (2C), 129.41 (4CH), 129.03 (2C), 128.14 (2CH), 128.05 (2CH), 127.28 (2CH), 127.23 (2CH), 127.10 (2C), 127.06 (2C), 126.88 (2C), 126.57 (2CH), 126.14 (2CH), 124.21 (2C), 123.60 (2CH), 122.35 (2CH), 121.55 (2CH), 120.73 (2CH) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 678 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₅₄H₃₀, calculado: 678.2348, encontrado: 678.2348. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{máx abs}}$ (ϵ): 339 (88371), 356 (20110), 440 (6706), 467 (11108), 499 (11365 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; $\lambda_{\text{máx em}}$: 508, 541, 585 nm.

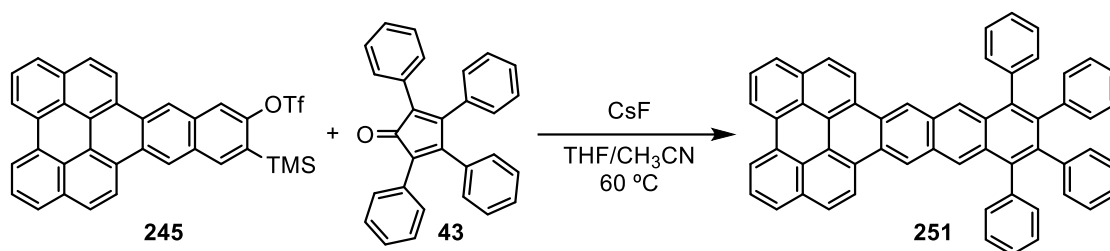
4.29 Preparación del 10,19-difenildibenzo[*m,qr*]dinafto[8,1,2-*cde*:2',1',8'-*yz*]hexaceno (**250**)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.26 se hizo reaccionar el triflato **227** (42.0 mg, 0.077 mmol), la dienona **130** (34.0 mg, 0.085 mmol) y CsF (39.0 mg, 0.254 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 14 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **250** (10.8 mg, 20%) como un sólido naranja (p.f.: 351 °C descomposición).

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.63 (s, 2H), 8.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.60 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.05 (t, *J* = 8.7 Hz, 4H), 7.94 – 7.84 (m, 6H), 7.85 – 7.74 (m, 6H), 7.73 – 7.67 (m, 2.7 Hz, 6H), 7.37 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 142.43 (2C), 136.50 (2C), 132.98 (4CH), 131.08 (2C), 130.93 (2C), 130.69 (2C), 130.59 (2C), 129.51 (4CH), 129.33 (2CH), 129.10 (2C), 128.15 (2CH), 128.09 (2CH), 127.31 (2CH), 127.20 (2C), 127.11 (2C), 127.01 (2CH), 126.92 (2C), 126.61 (2CH), 126.22 (2CH), 125.02 (2CH), 124.28 (2C), 122.38 (2CH), 121.71 (2CH), 120.76 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 702 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₅₆H₃₀, calculado: 702.2348, encontrado: 702.2358. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 322 (55280), 370 (36367), 382 (33589), 440 (4127), 469 (6163), 501 (5308 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 510, 545 nm.

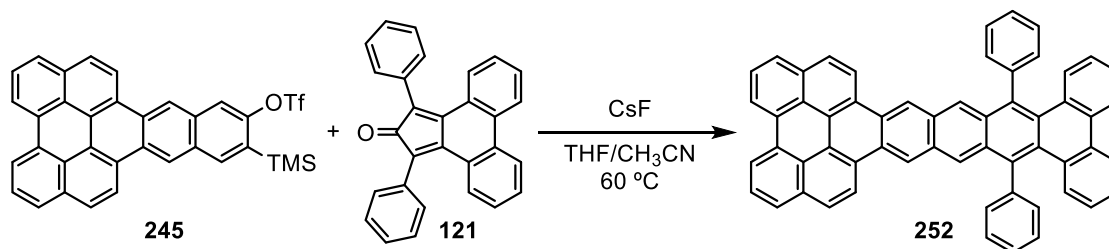
4.30 Preparación del 11,12,13,14-tetrafenildinafto[8,1,2-cde:2',1',8'-uva]pentaceno (**251**)



Seguindo el procedimiento descrito en el apartado 4.26 se hizo reaccionar el triflato **245** (30.0 mg, 0.050 mmol), la dienona **43** (21.0 mg, 0.055 mmol) y CsF (25.0 mg, 0.165 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 9.0 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno, SiO₂; CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **251** (5.5 mg, 15%) como un sólido granate.

¹H RMN (323 K, 500 MHz, CDCl₃), δ : 9.46 (s, 2H), 8.90 (d, $J = 9.0$ Hz, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.62 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 8.03 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.76 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.46 – 7.35 (m, 10H), 6.98 – 6.86 (m, 10H) ppm. **¹³C RMN** (323 K, 125 MHz, CDCl₃), δ : 140.74 (2C), 140.00 (2C), 138.67 (2C), 138.24 (2C), 133.23 (2C), 131.72 (4CH), 131.45 (4CH), 131.34 (2C), 129.78 (2C), 127.97 (4CH), 127.78 (2C), 127.45 (2C), 127.39 (2CH), 127.32 (2C), 127.01 (2C), 126.83 (4CH), 126.78 (4CH), 126.68 (2CH), 126.51 (2CH), 125.57 (2CH), 124.34 (2C), 122.89 (2CH), 122.54 (2CH), 120.75 (2CH) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 730 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₅₈H₃₄, calculado: 730.2661, encontrado: 730.5499. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), $\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ (ϵ): 526 (18105), 491 (16238), 460 (8268), 410 (11207), 388 (13825), 341 (43395), 325 (15293 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$: 531, 572, 620 nm.

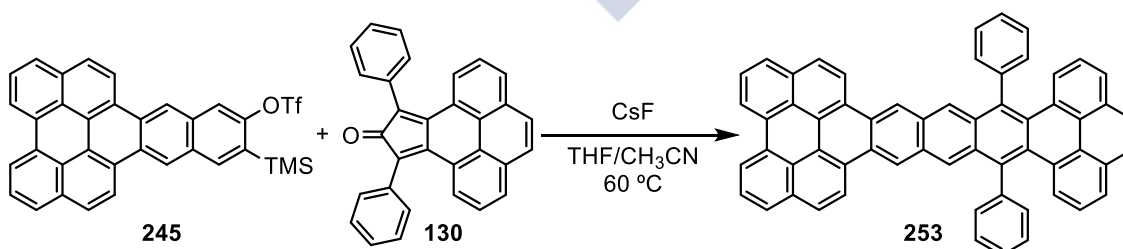
4.31 Preparación del 11,20-difenildibenzo[*n,p*]dinafto[8,1,2-*cde*:2',1',8'-*yz*]hexaceno (**252**)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.26 se hizo reaccionar el triflato **245** (30.0 mg, 0.050 mmol), la dienona **121** (21.0 mg, 0.055 mmol) y CsF (25.0 mg, 0.165 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 9.0 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno, SiO₂; CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **252** (2.8 mg, 7%) como un sólido granate.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.46 (s, 2H), 8.93 (s, 2H), 8.87 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.59 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.20 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.02 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 7.96 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.81 – 7.73 (m, 6H), 7.71 – 7.63 (m, 6H), 7.54 – 7.47 (m, 2H), 7.39 – 7.29 (m, 2H), 7.03 – 6.94 (m, 2H) ppm. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 567 (8126), 526 (8446), 492 (4440) 413 (12003), 368 (28749), 351 (11181 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 575, 624 nm.

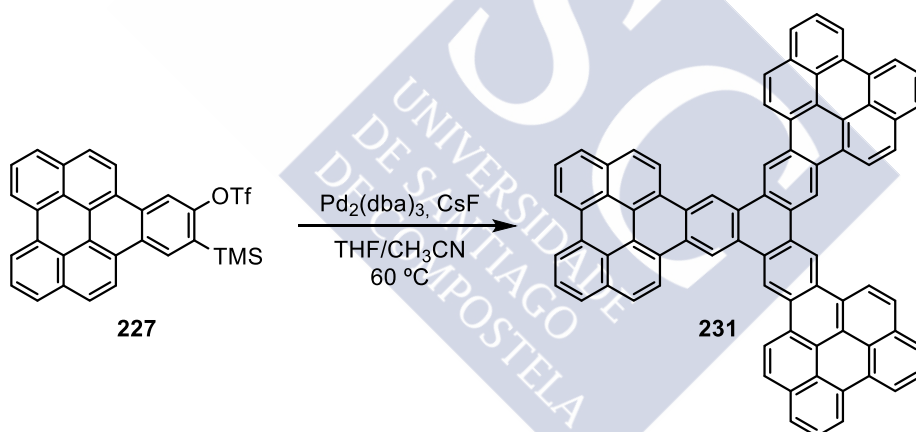
4.32 Preparación del 11,20-difenildibenzo[*no,st*]dinafto[8,1,2-*cde*:2',1',8'-*c₁d₁a*]heptaceno (**253**)



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 4.26 se hizo reaccionar el triflato **245** (30.0 mg, 0.050 mmol), la dienona **130** (23.0 mg, 0.055 mmol) y CsF (25.0 mg, 0.165 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 9.0 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno, SiO₂; CH₂Cl₂/hexano, 1:9 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **253** (2.2 mg, 6%) como un sólido granate.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.58 (s, 2H), 9.00 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.97 (s, 2H), 8.68 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.11 (d, *J* = 9.0 Hz, 2H), 8.03 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.86 – 7.79 (m, 6H), 7.78 – 7.73 (m, 6H), 7.71 – 7.64 (m, 6H) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 752 (27). **EM AR (IE)**, C₆₀H₃₂, calculado: 752.2504, encontrado: 752.2503. **UV/VIS** (CH₂Cl₂), λ_{máx}abs (ε): 571 (6427), 529 (6792), 492 (4847), 459 (4512), 390 (67155), 335 (83141), 320 (56317 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 578, 626 nm.

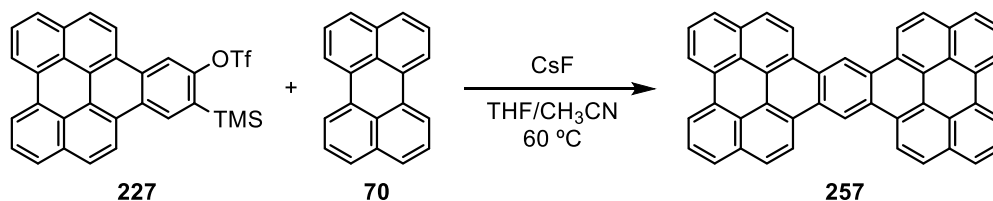
4.33 Preparación del nanografeno 231



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión del triflato de **227** (30 mg, 0.055 mmol), Pd₂(dba)₃ (5.7 mg, 0.0055 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1, 14 mL). A continuación se añade CsF (33 mg, 0.220 mmol) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL), Et₂O (2 x 2mL) y CHCl₃ obteniéndose el compuesto **231** (8.3 mg, 46%) como un sólido grisáceo.

EM (MALDI-TOF) para C₇₈H₃₆, calculado: 972.3, encontrado: 972.2.

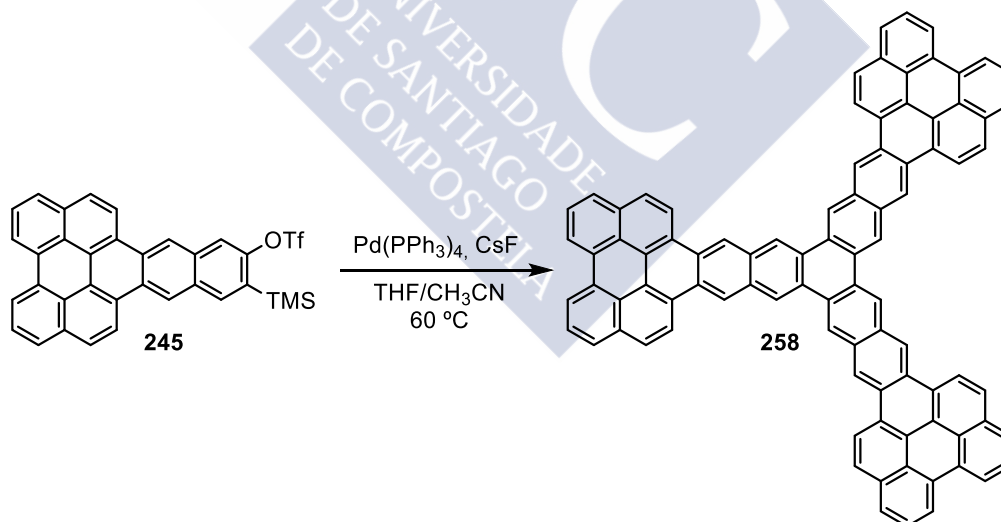
4.34 Preparación del tetraafto[8,1,2-cde:2',1',8'-jkl:8'',1'',2''-nop:2''',1''',8'''-uva]pentaceno (**257**)



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión del triflato de **227** (29 mg, 0.053 mmol), de perileno (**70**, 13.4 mg, 0.053 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1, 14 mL). A continuación se añade CsF (24 mg, 0.159 mmol) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (4 x 2mL) obteniéndose el compuesto **257** (24.7 mg, 81%) como un sólido rojizo.

EM (IE), *m/z* (%): 574 (27). **EM AR (IE)**, C₄₆H₂₂, calculado: 574.1722, encontrado: 574.1739.

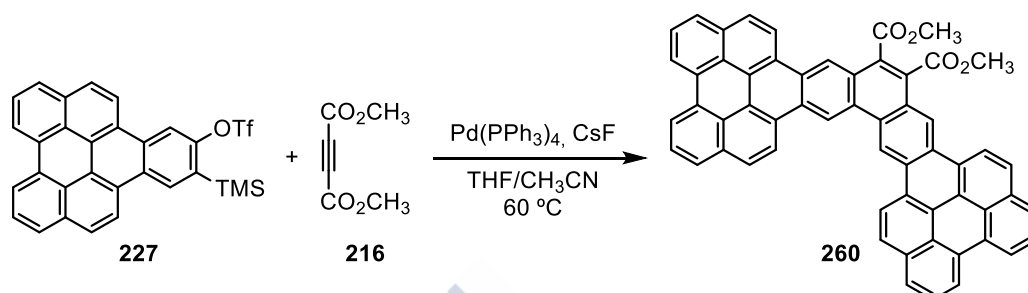
4.35 Preparación del nanografeno **258**



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión del triflato de **245** (15 mg, 0.025 mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.9 mg, 0.0025 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1, 6.2 mL). A continuación se añade CsF (15 mg, 0.100 mmol) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2mL), MeOH (2 x 2mL) y Et₂O (2 x 2mL) obteniéndose el compuesto **258** (5.3 mg, 57%) como un sólido negruzco.

EM (MALDI-TOF) para $C_{90}H_{42}$, calculado: 1122.3, encontrado: 1122.0.

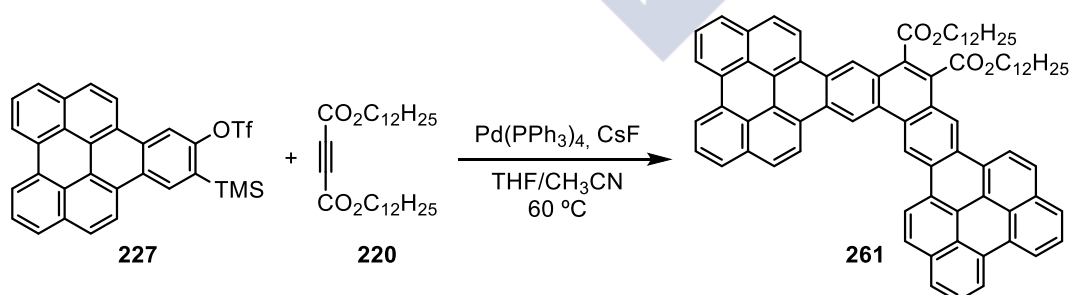
4.36 Preparación del 7,8-dimetildicarboxilato de tetraafto[8,1,2-cde:2'1'8'-c₁d₁a:2'',1'',8''-opq:8''',1''',2'''-stu]heptafeno (**260**)



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión del triflato de **227** (25 mg, 0.046 mmol), DMAD (**216**, 8.00 μ L, 0.064 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (5.3 mg, 0.0046 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1, 11.6 mL). A continuación se añade CsF (28 mg, 0.184 mmol) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2 mL), MeOH (2 x 2 mL) y Et₂O (4 x 2 mL) obteniéndose el compuesto **260** (12.0 mg, 66%) como un sólido negruzco.

EM (MALDI-TOF) para $C_{58}H_{30}O_4$, calculado: 790.2, encontrado: 790.1.

4.37 Preparación del 7,8-didodecildicarboxilato de tetraafto[8,1,2-cde:2'1'8'-c₁d₁a:2'',1'',8''-opq:8''',1''',2'''-stu]heptafeno (**261**)

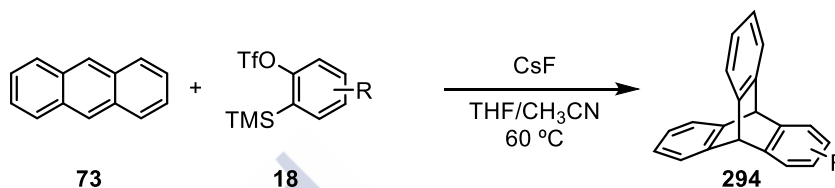


En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión del triflato de **227** (25 mg, 0.046 mmol), **220** (28.8 mg, 0.064 mmol) y Pd(PPh₃)₄ (5.3 mg, 0.0046 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1, 11.6 mL). A continuación se añade CsF (28 mg, 0.184 mmol) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El residuo resultante se filtró y se lavó con H₂O (2 x 2 mL), MeOH (2 x

2mL) y Et₂O (4 x 2mL) obteniéndose el compuesto **261** (14.3 mg, 57%) como un sólido negruzco.

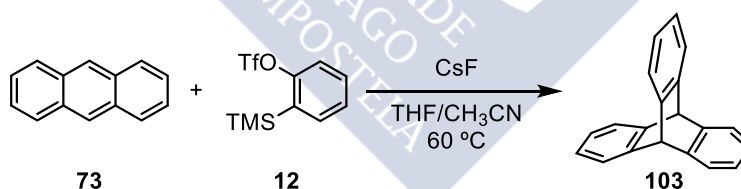
EM (MALDI-TOF) para C₈₀H₇₄O₄, calculado: 1098.559, encontrado: 1098.531.

4.38 Procedimiento general para la obtención de derivados de perileno mediante cicloadiciones (4+2) con arinos



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón se prepara una suspensión de antraceno (**73**, 1 equiv) y el correspondiente triflato (**18**, 2 equiv) en una mezcla de THF/CH₃CN secos (1:1). A continuación se añade CsF (6 equiv) y la mezcla se agita a 60 °C durante 16 h. El crudo resultante se purifica mediante cromatografía en columna (SiO₂).

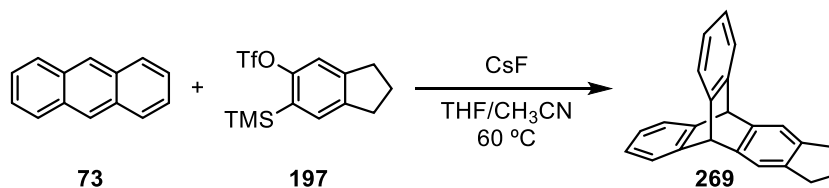
4.39 Preparación del 9,10-dihidro-9,10-[1',2']-bencenoantraceno (103)



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar antraceno (**73**, 70.0 mg, 0.393 mmol), el triflato **12** (190 μL, 0.786 mmol) y CsF (358 mg, 2.36 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 24 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **103** (84.6 mg, 85%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.38 (dd, *J* = 5.3, 3.2 Hz, 6H), 6.98 (dd, *J* = 5.3, 3.1 Hz, 6H), 5.42 (s, 2H) ppm.

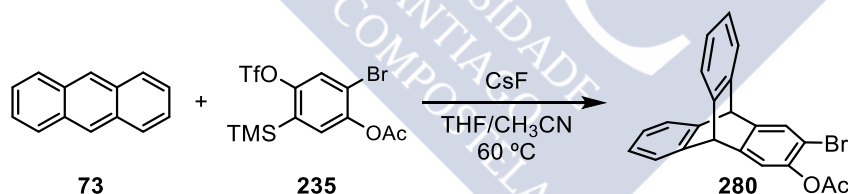
4.40 Preparación del 2,3,5,10-tetrahidro-1*H*-5,10-[1',2']bencenociclopenta[*b*]antraceno (**269**)



Seguendo el procedimiento descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar antraceno (**73**, 70.0 mg, 0.393 mmol), el triflato **197** (244 mg, 0.786 mmol) y CsF (358 mg, 2.36 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 24 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **269** (74.2 mg, 64%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.41 (dd, *J* = 5.3, 3.2 Hz, 4H), 7.31 (s, 2H), 7.02 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 4H), 5.41 (s, 2H), 2.83 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 2.05 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H) ppm.

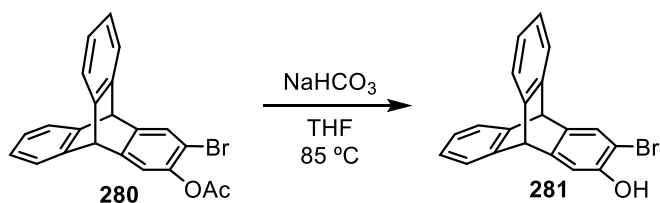
4.41 Preparación del 2-acetato-3-bromo-9,10-dihidro-9,10-[1',2']bencenoantraceno (**280**)



Seguendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar perileno (**73**, 50 mg, 0.281 mmol), el triflato **235** (366 mg, 0.843 mmol) y CsF (384 mg, 2.53 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 6.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **280** (54.7 mg, 50%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.60 (s, 1H), 7.39 – 7.35 (m, 4H), 7.16 (s, 1H), 7.03 – 7.00 (m, 4H), 5.39 (s, 1H), 5.37 (s, 1H), 2.30 (s, 3H) ppm.

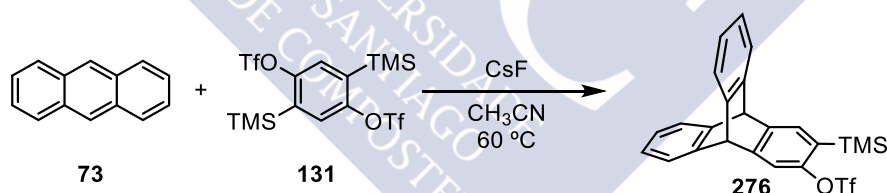
4.42 Preparación del 3-bromo-9,10-dihidro-9,10-[1',2']bencenoantracen-2-ol (**281**)



En un matraz de fondo redondo y provisto de agitación, se preparó una disolución de **280** (88 mg, 0.226 mmol) en THF (10 mL). A continuación se añade una mezcla de NaHCO₃/MeOH (1:1, 10 mL) y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 12 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:1) obteniéndose el compuesto **281** (64.5 mg, 82%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 7.46 (s, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 4H), 7.11 (s, 1H), 7.04 – 7.01 (m, 4H), 5.36 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 5.33 (s, 1H) ppm.

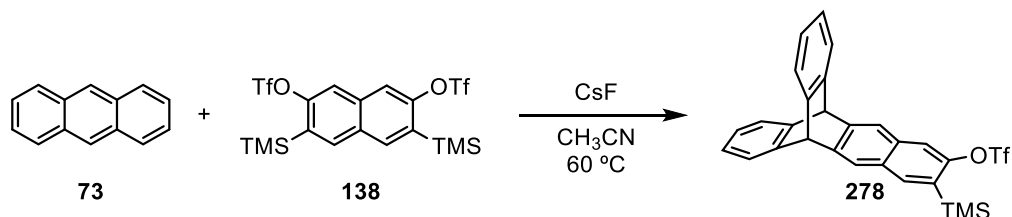
4.43 Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)-9,10-dihidro-9,10-[1',2']bencenoantraceno (**276**)



Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar perileno (**73**, 50 mg, 0.281 mmol), el triflato **131** (291 mg, 0.562 mmol) y CsF (85 mg, 0.562 mmol) en CH₃CN (3.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **276** (76.7 mg, 58%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 7.47 (s, 1H), 7.42 – 7.39 (m, 4H), 7.38 (s, 1H), 7.04 – 7.02 (m, 4H), 5.46 (s, 1H), 5.44 (s, 1H), 0.30 (s, 9H) ppm. ¹³C RMN (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 152.39 (C), 149.25 (C), 144.77 (2C), 144.63 (C), 144.36 (2C), 130.46 (CH), 128.58 (C), 125.74 (2CH), 125.65 (2CH), 124.12 (2CH), 123.91 (2CH), 115.42 (CH), 53.97 (CH), 53.65 (CH), -0.67 (3CH₃) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 474 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₂₄H₂₁F₃O₃SSi, calculado: 474.0933, encontrado: 474.0933.

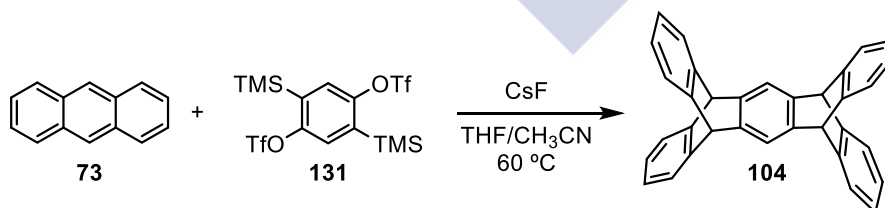
4.44 Preparación del 8-trifluorometanosulfonato de 9-(trimetilsilil)-5,12-dihidro-5,12-[1',2']bencenotetraceno (278)



Seguindo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar antraceno (**73**, 50 mg, 0.281 mmol), el triflato **138** (335 mg, 0.562 mmol) y CsF (85 mg, 0.562 mmol) en CH₃CN (3.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **278** (29.9 mg, 20%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 7.84 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.65 (s, 1H), 7.45 – 7.40 (m, 4H), 7.06 – 7.02 (m, 4H), 5.54 (s, 1H), 5.54 (s, 1H), 0.38 (s, 9H) ppm. ¹³C RMN (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 152.74 (C), 144.43 (C), 144.31 (2C), 144.16 (2C), 143.69 (C), 136.76 (CH), 132.77 (C), 130.47 (C), 130.33 (C), 125.88 (4CH), 124.02 (2CH), 123.94 (2CH), 121.76 (CH), 121.64 (CH), 116.43 (CH), 53.81 (2CH), -0.56 (3CH₃) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 524 (M⁺, 100). EM AR (IE), C₂₈H₂₃F₃O₃SSi, calculado: 524.1089, encontrado: 524.1089.

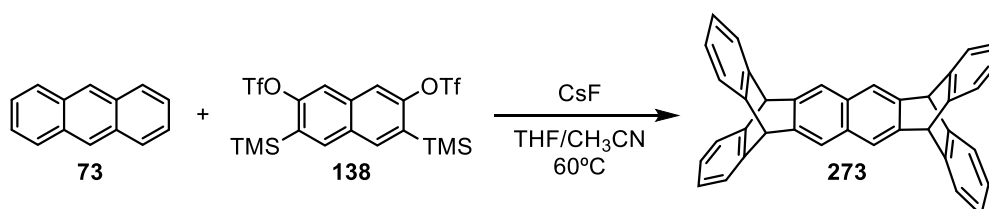
4.45 Preparación del 5,7,12,14-tetrahidro-5,14[1',2']:7,12[1'',2'']-dibencenopentaceno (104)



Seguindo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar antraceno (**73**, 80 mg, 0.45 mmol), el triflato **131** (117 mg, 0.225 mmol) y CsF (547 mg, 3.59 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 4.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **104** (18.8 mg, 20%) como un sólido blanco.

$^1\text{H RMN}$ (298 K, 300 MHz, CDCl_3), δ : 7.43 (s, 2H), 7.29 (dd, $J = 5.3, 3.2$ Hz, 8H), 6.91 (dd, $J = 5.4, 3.2$ Hz, 8H), 5.31 (s, 4H) ppm.

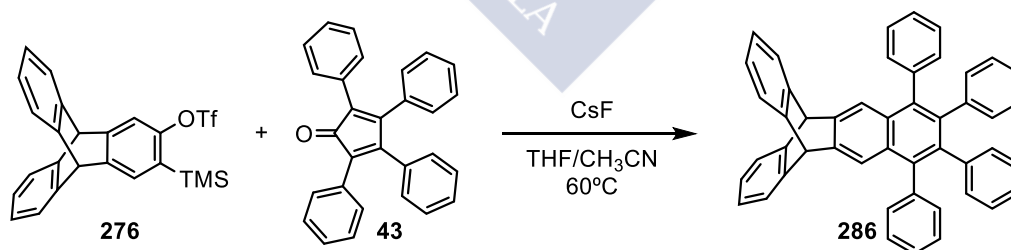
4.46 Preparación del 5,8,13,16-tetrahidro-5,16[1',2']:8,13[1'',2'']-dibencenohexaceno (273)



Siguiendo un procedimiento análogo al descrito en el apartado 4.38 se hizo reaccionar antraceno (**73**, 50 mg, 0.281 mmol), el triflato **138** (319 mg, 0.562 mmol) y CsF (256 mg, 1.69 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:1, 6.00 mL) a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , CH_2Cl_2 /hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **273** (4.9 mg, 7%) como un sólido blanco.

$^1\text{H RMN}$ (298 K, 300 MHz, CDCl_3), δ : 7.62 (s, 4H), 7.36 (dd, $J = 5.4, 3.2$ Hz, 8H), 6.96 (dd, $J = 5.7, 3.0$ Hz, 8H), 5.44 (s, 4H) ppm.

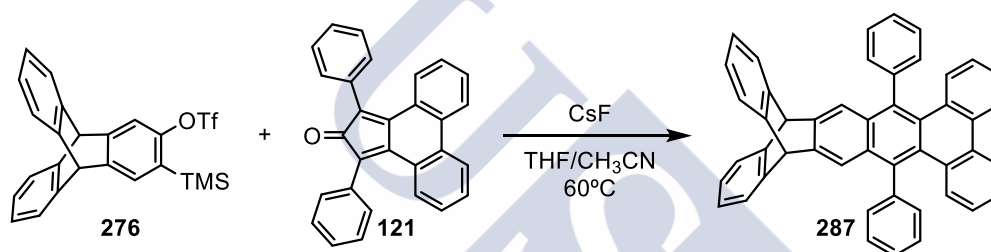
4.47 Preparación del 7,8,9,10-tetrafenil-5,12-dihidro-5,12-[1',2']bencenotetraceno (286)



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión del triflato **276** (48.9 mg, 0.103 mmol), la dienona **43** (50 mg, 0.124 mmol) y CsF (56 mg, 0.371 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:2, 5.0 mL) y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , CH_2Cl_2 /hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **286** (54.4 mg, 87%) como un sólido blanco.

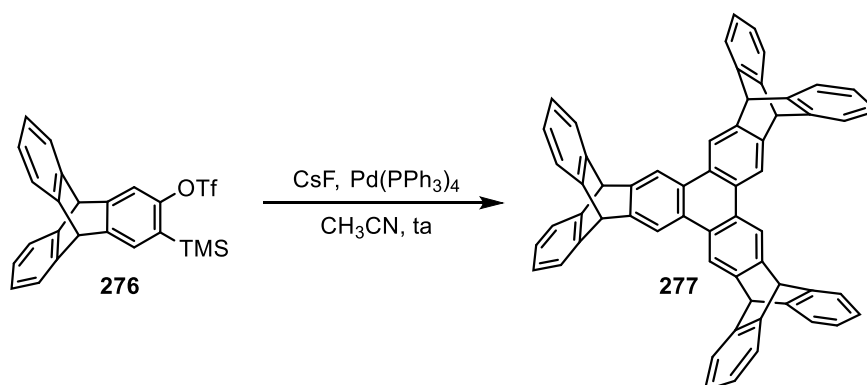
¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 7.60 (s, 2H), 7.37 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 4H), 7.32 – 7.26 (m, 6H), 7.21 – 7.17 (m, 4H), 7.02 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 4H), 6.87 – 6.77 (m, 10H), 5.44 (s, 2H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 144.70 (2C), 142.32 (2C), 140.72 (2C), 140.01 (2C), 138.91 (2C), 138.24 (2C), 131.50 (4CH), 131.41 (4CH), 130.30 (2C), 127.65 (4CH), 126.58 (4CH), 126.45 (2CH), 125.53 (4CH), 125.32 (2CH), 123.89 (4CH), 120.84 (2CH), 53.76 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 608 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₄₈H₃₂, calculado: 608.2504, encontrado: 608.2501. **UV/VIS** (CH₃CN), λ_{máx}abs (ε): 275 (48469), 268 (62183), 253 (93260 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 375 nm.

4.48 Preparación del 9,18-difenil-11,16-dihidro-11,16-[1',2']bencenodibenzo[*a,c*]pentaceno (**287**)



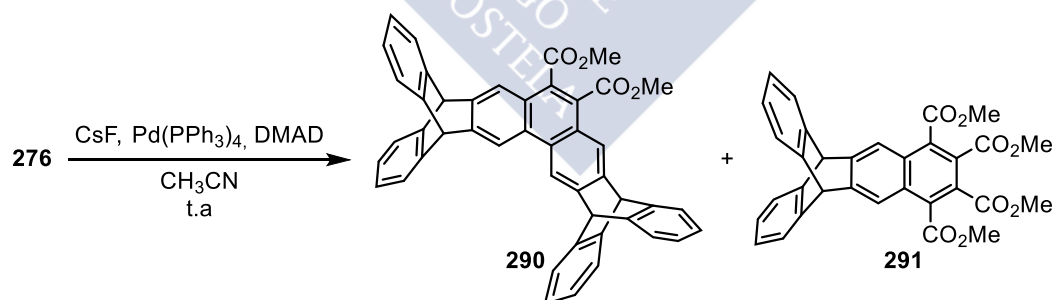
En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión del triflato **276** (40.0 mg, 0.084 mmol), la dienona **121** (39 mg, 0.101 mmol) y CsF (46 mg, 0.302 mmol) en una mezcla de THF/CH₃CN (1:2, 4.2 mL) y la mezcla de reacción se agitó a 60 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **287** (30.7 mg, 60%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 8.66 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.72 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.56 – 7.49 (m, 6H), 7.50 – 7.44 (m, 6H), 7.30 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.21 (dd, *J* = 5.3, 3.2 Hz, 2H), 7.07 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 2H), 6.82 (dd, *J* = 5.7, 3.4 Hz, 2H), 5.44 (s, 2H) ppm. **¹³C RMN** (298 K, 125 MHz, CDCl₃), δ: 145.26 (2C), 144.94 (2C), 143.71 (2C), 142.26 (2C), 141.99 (2C), 132.88 (2C), 132.16 (2C), 130.61 (2C), 128.60 (4CH), 127.91 (2CH), 127.17 (2C), 126.54 (2CH), 126.16 (2CH), 125.82 (2CH), 125.53 (2CH), 125.20 (2CH), 123.99 (2CH), 123.68 (4CH), 123.65 (4CH), 119.65 (2CH), 54.42 (2CH) ppm. **EM (IE)**, *m/z* (%): 606 (M⁺, 100). **EM AR (IE)**, C₄₈H₃₀, calculado: 606.2348, encontrado: 606.2345. **UV/VIS** (CH₃CN), λ_{máx}abs (ε): 303 (12800), 268 (40104), 254 (54409). 240 (70486 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm; λ_{máx}em: 385, 405 nm.

4.49 Preparación del nonaípticeno **277**

En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión del triflato **276** (30.0 mg, 0.0633 mmol), Pd(PPh₃)₄ (7.3 mg, 0.0063 mmol) y CsF (38 mg, 0.253 mmol) en CH₃CN (6.3 mL) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, CH₂Cl₂/hexano, 1:4 hasta 1:1) obteniéndose el compuesto **277** (3.9 mg, 24%) como un sólido blanco.

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 8.57 (s, 6H), 7.44 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 12H), 7.01 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 12H), 5.61 (s, 6H) ppm.

4.50 Preparación del hexaípticeno **290** y del tripticeno **291**

En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión del triflato **276** (25.0 mg, 0.053 mmol), DMAD (9.00 μL, 0.074 mmol), Pd(PPh₃)₄ (6.1 mg, 0.0053 mmol) y CsF (32 mg, 0.212 mmol) en CH₃CN (2.5 mL) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO₂, AcOEt/hexano, 2:3) obteniéndose los compuestos **290** (10.1 mg, 59%) y **291** (3.9 mg, 14%) como sólidos blancos.

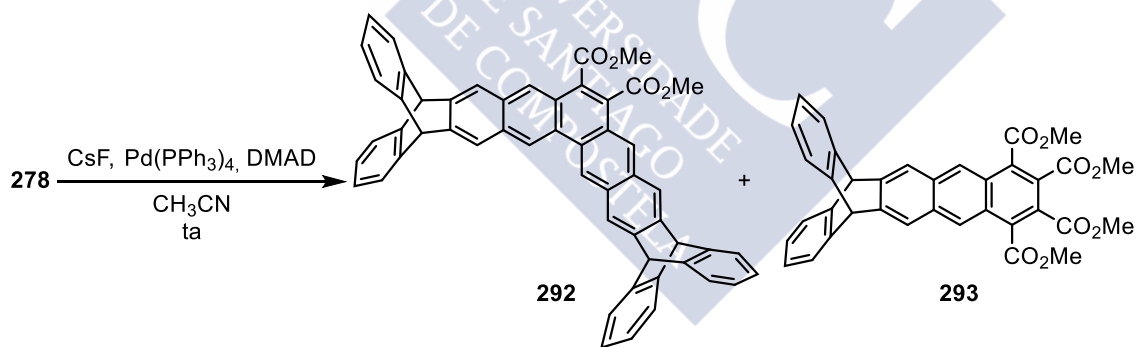
Datos espectroscópicos de 290:

$^1\text{H RMN}$ (298 K, 500 MHz, CDCl_3), δ : 8.71 (s, 2H), 8.13 (s, 2H), 7.49 – 7.42 (m, 8H), 7.04 (dd, $J = 5.4, 3.1$ Hz, 8H), 5.67 (s, 2H), 5.61 (s, 2H), 4.03 (s, 6H) ppm. $^{13}\text{C RMN}$ (298 K, 125 MHz, CDCl_3), δ : 168.68 (2C), 145.08 (2C), 144.50 (4C), 144.40 (4C), 143.93 (2C), 129.31 (2C), 129.23 (2C), 125.75 (4CH), 125.70 (4CH), 125.19 (2C), 124.12 (4CH), 123.90 (4CH), 120.95 (2CH), 117.44 (2CH), 54.38 (2CH), 53.82 (2CH), 52.84 (2 CH_3) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 646 (M^+ , 100). **EM AR (IE)**, $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{O}_4$, calculado: 646.2144, encontrado: 646.2144. **UV/VIS** (CH_3CN), $\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ (ϵ): 321 (19910), 287 (55434), 273 (95708 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$: 413 nm.

Datos espectroscópicos de 291:

$^1\text{H RMN}$ (298 K, 300 MHz, CDCl_3), δ : 8.01 (s, 2H), 7.44 (dd, $J = 5.4, 3.2$ Hz, 4H), 7.05 (dd, $J = 5.4, 3.2$ Hz, 4H), 5.58 (s, 2H), 4.02 (s, 6H), 3.88 (s, 6H) ppm. **EM (IE)**, m/z (%): 536 (M^+ , 100). **EM AR (IE)**, $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_8$, calculado: 536.1471, encontrado: 536.1470. **UV/VIS** (CH_3CN), $\lambda_{\text{máx}}^{\text{abs}}$ (ϵ): 257 (52083), 212 (57109 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm; $\lambda_{\text{máx}}^{\text{em}}$: 437 nm.

4.51 Preparación del hexaípticeno 292 y del tripticeno 293



En un matraz Schlenk seco, provisto de agitación y bajo atmósfera de argón, se preparó una suspensión del triflato **278** (30.0 mg, 0.057 mmol), DMAD (10.00 μL , 0.080 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (6.6 mg, 0.0057 mmol) y CsF (35 mg, 0.229 mmol) en CH_3CN (5.7 mL) y la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 16 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna (SiO_2 , $\text{AcOEt}/\text{hexano}$, 2:3) obteniéndose los compuestos **292** (6.5 mg, 30%) y **293** (4.3 mg, 13%) como sólido blancos.

Datos espectroscópicos de 292:

¹H RMN (298 K, 500 MHz, CDCl₃), δ: 9.04 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.04 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.50 – 7.43 (m, 8H), 7.09 – 7.03 (m, 8H), 5.62 (s, 2H), 5.57 (s, 2H), 4.05 (s, 6H) ppm.

Datos espectroscópicos de 293:

¹H RMN (298 K, 300 MHz, CDCl₃), δ: 8.48 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.45 (dd, *J* = 5.4, 3.2 Hz, 4H), 7.07 (dd, *J* = 5.4, 3.1 Hz, 4H), 5.56 (s, 2H), 4.05 (s, 6H), 3.91 (s, 6H) ppm.







5...CONCLUSIONES



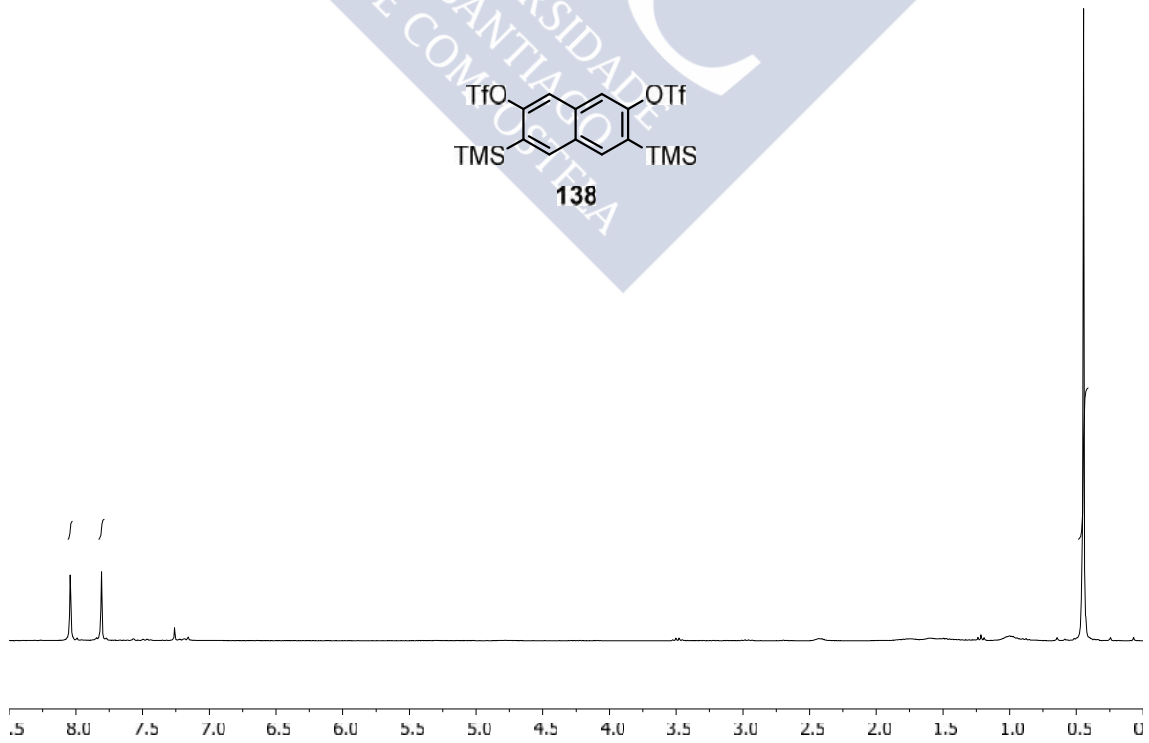
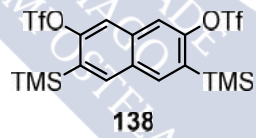
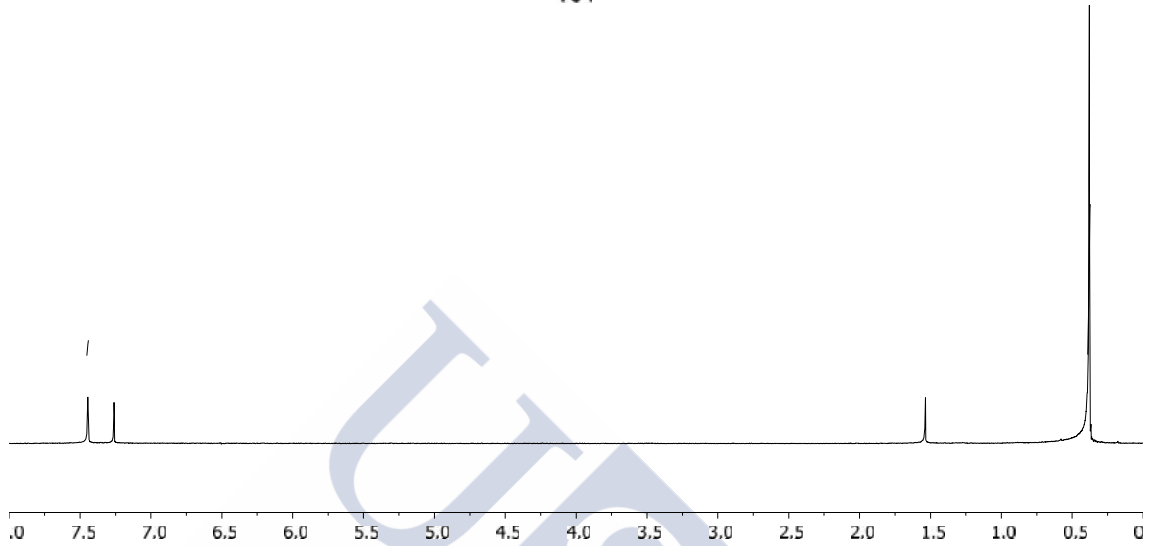
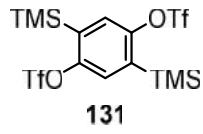
En esta tesis doctoral se estudiaron las reacciones de cicloadición (4+2) del perileno y el antraceno con arinos como método de construcción de sistemas policíclicos aromáticos, y se estudiaron las propiedades optoelectrónicas de los compuestos aromáticos obtenidos más significativos.

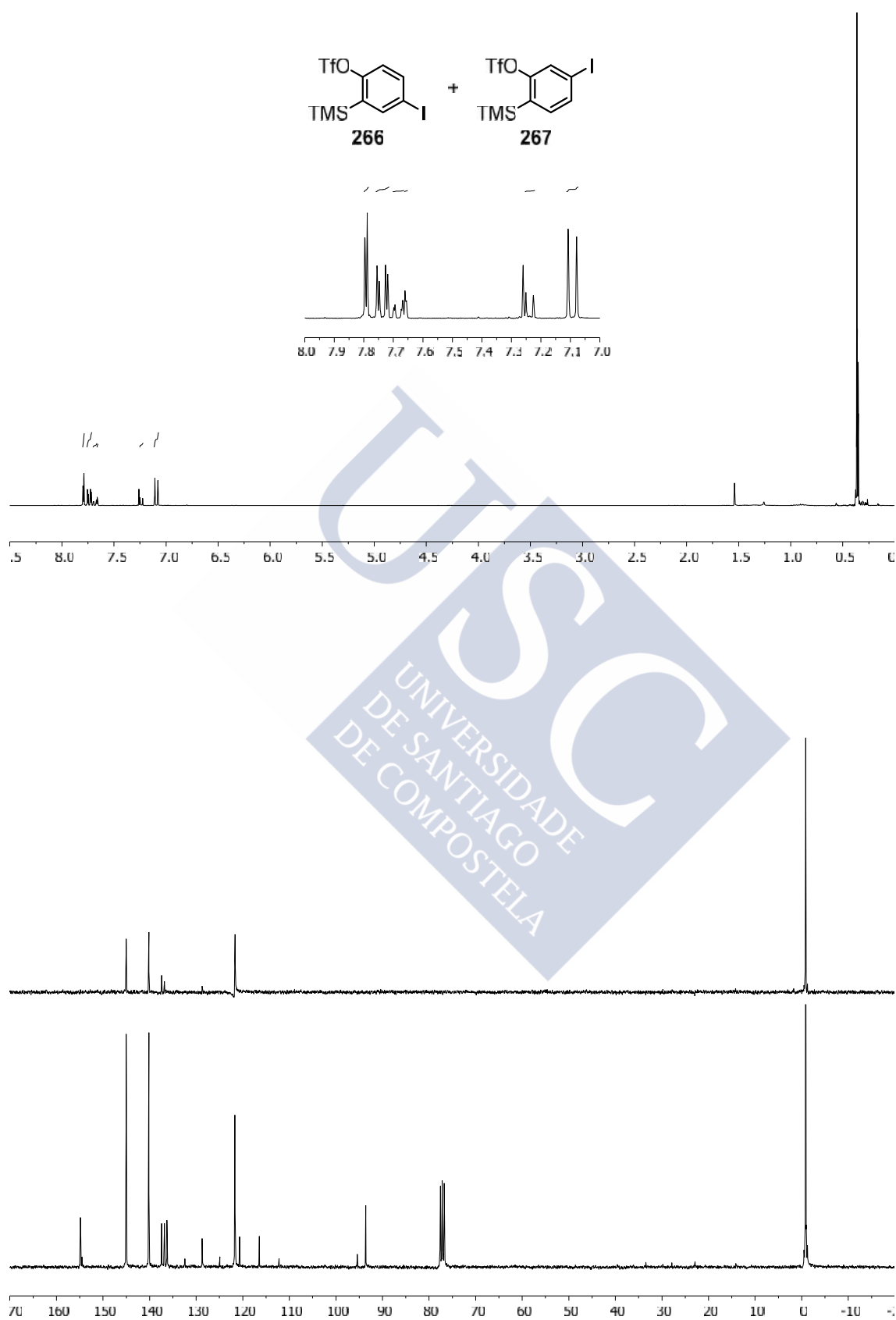
De los estudios realizados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El perileno experimenta reacciones de cicloadición (4+2) en sus regiones bahía cuando se enfrenta a dienófilos de elevada reactividad, como el DMAD o los arinos.
- La extensión del núcleo aromático mediante la fusión angular o la introducción de cadenas alquílicas largas da lugar a compuestos solubles; mientras que la extensión mediante la fusión lineal da lugar a compuestos extremadamente insolubles de difícil manipulación.
- El estudio de las propiedades optoelectrónicas puso de manifiesto que el aumento de anillos bencénicos linealmente fusionados influye en las propiedades electrónicas de los compuestos; mientras que la extensión mediante la fusión angular o con unidades de pireno en el extremo de los HPAs no provoca cambios significativos en sus propiedades. Además, la incorporación de grupos alquilo o yodo tampoco provoca cambios en las propiedades de estos compuestos.
- La utilización de precursores de bisarinos permite la preparación del arino derivado del naftoperileno, el cual experimenta reacciones de cicloadición (4+2) y (2+2+2) de forma satisfactoria.
- Este arino puede ser generado sobre una superficie de NaCl/Cu y estudiado mediante AFM/STM. De esta forma se obtuvo una imagen con resolución atómica del arino, permitiendo observar por primera vez su estructura.
- Los arinos, generados por tratamiento de triflatos de (trimetilsilil)arilo con fluoruro, reaccionan satisfactoriamente con antraceno para dar lugar a ipticenos. Esta metodología puede ser aplicada con arinos sustituidos, arinos policíclicos y bisarinos.



ANEXO





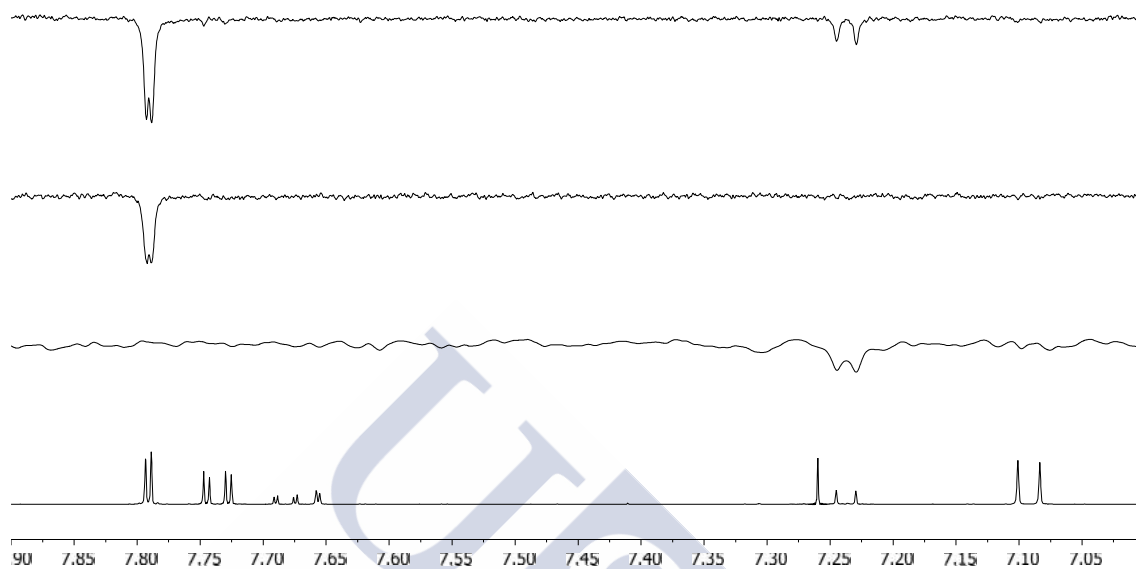
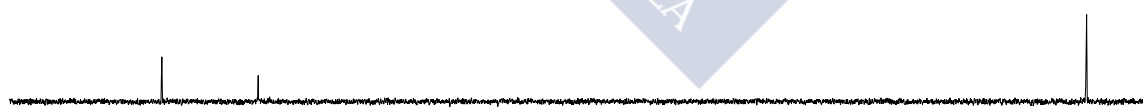
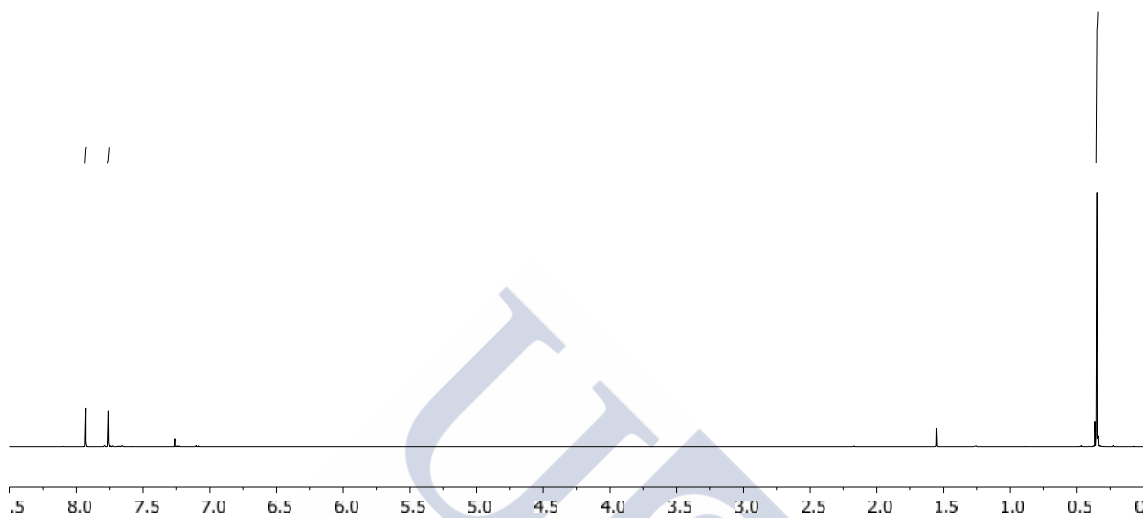
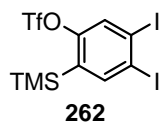
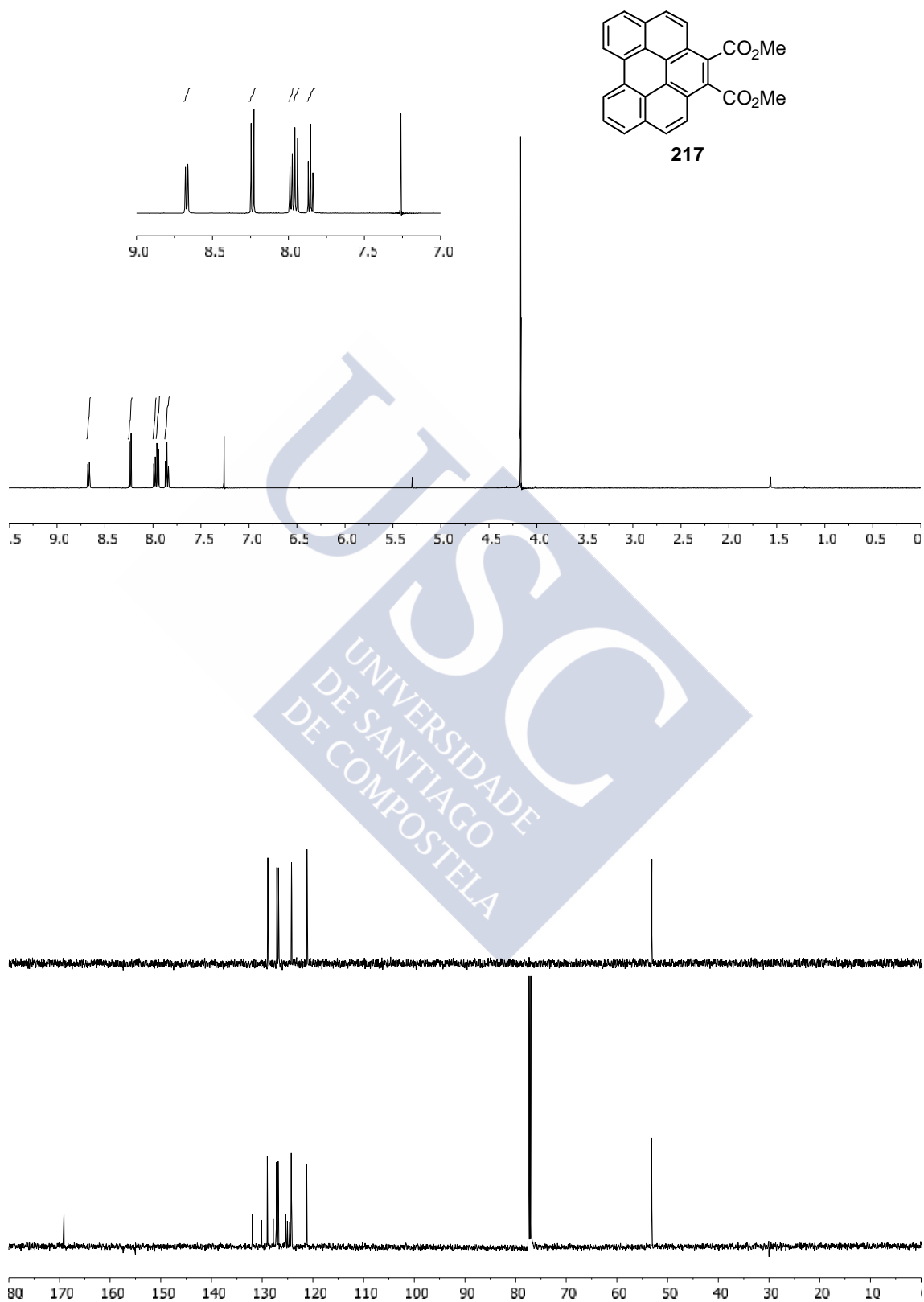


Figura 1. (a) Espectro de ^1H RMN para la mezcla de isómeros **266** y **267**. (b) Correlación irradiando a 0.35 ppm. (c) Correlación irradiando a 0.36 ppm. (d) Correlación irradiando los dos picos.





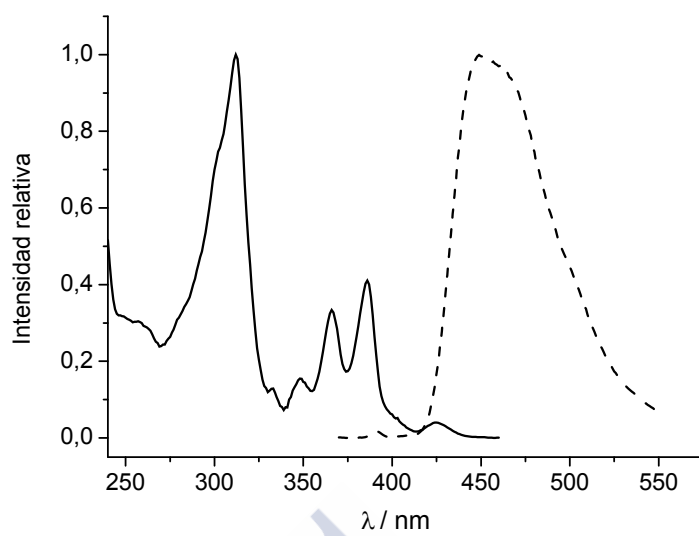
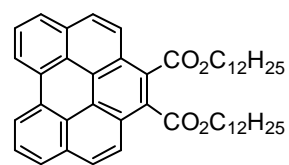
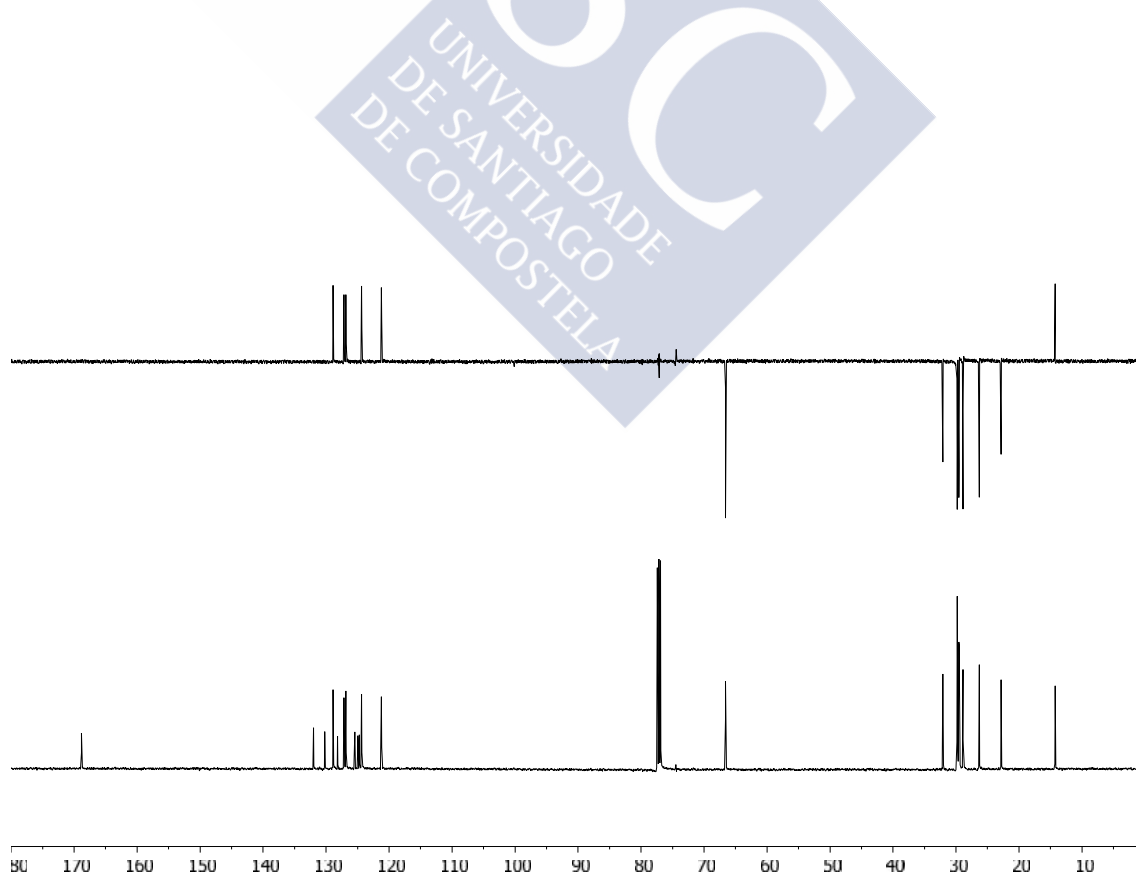
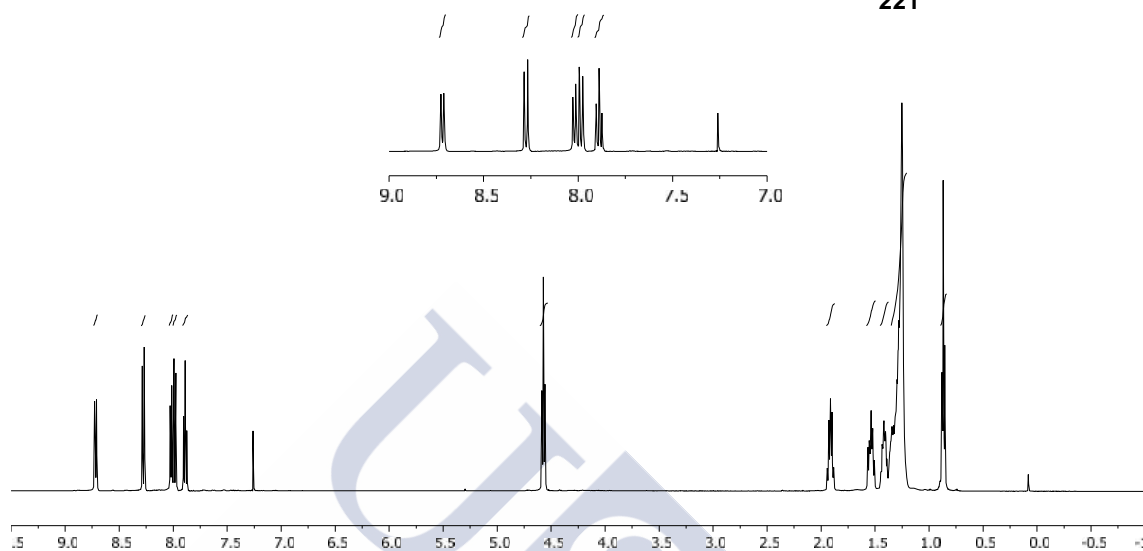


Figura 2. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **217** en CH_2Cl_2 .





221



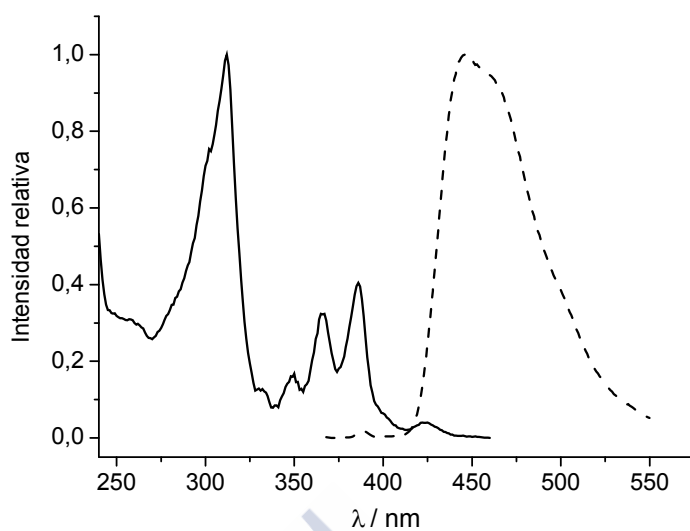
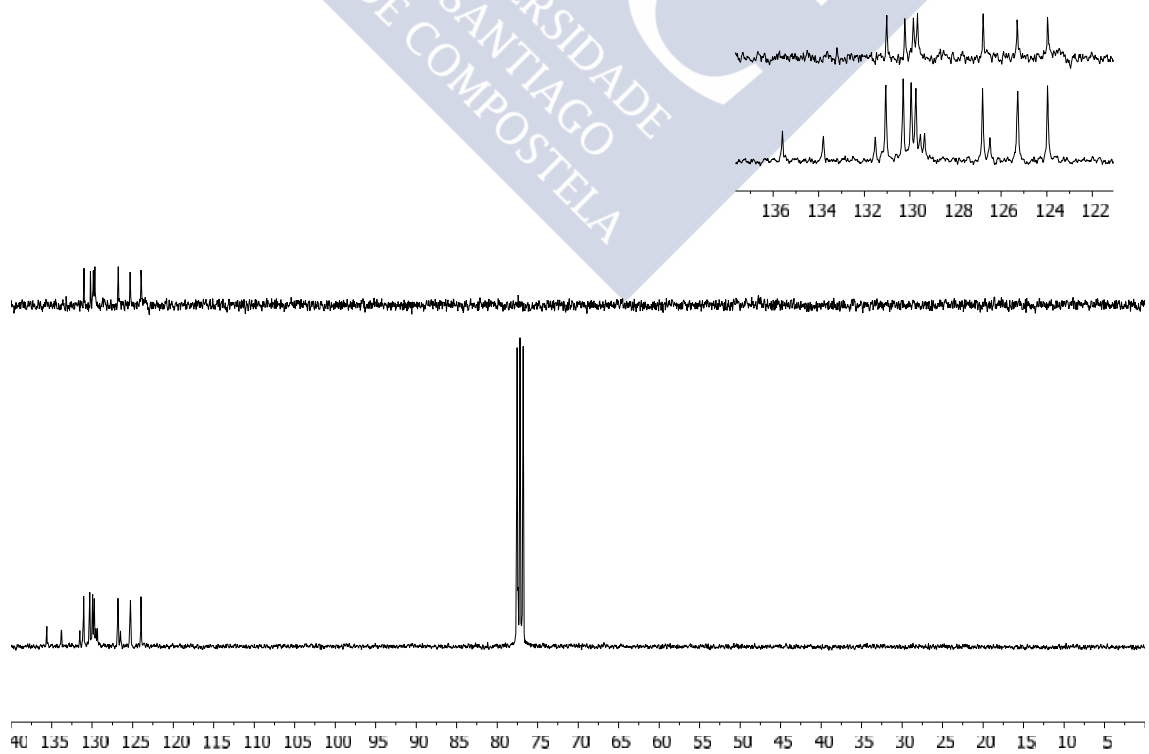
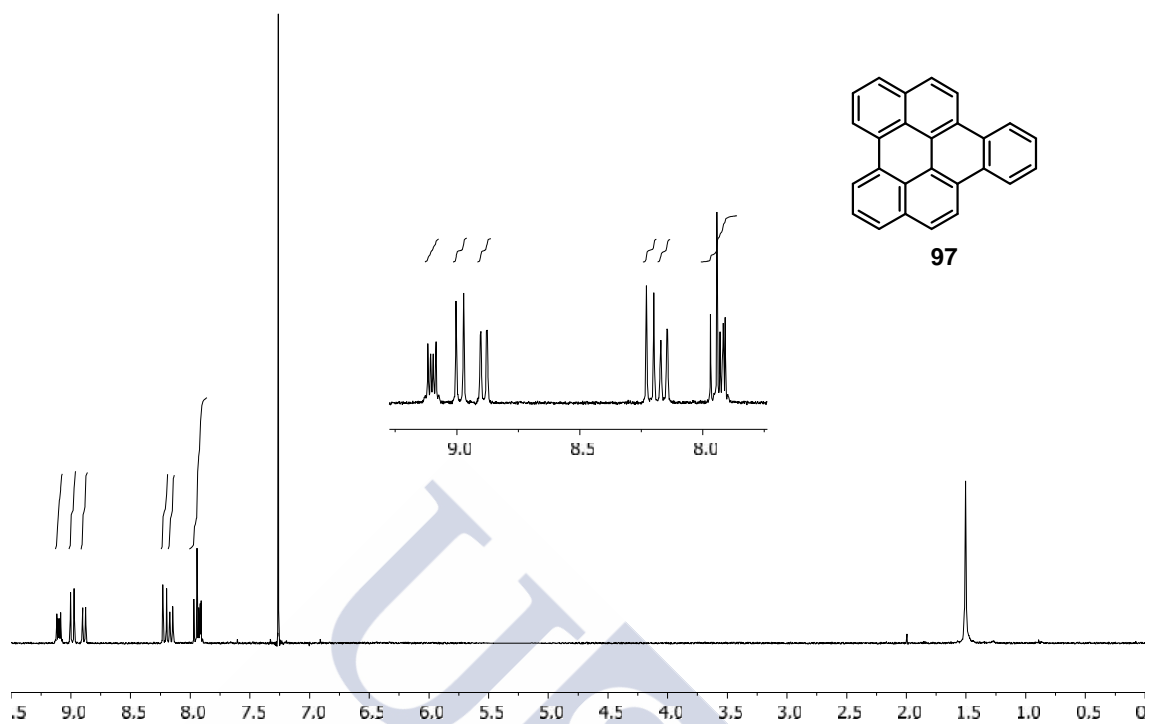


Figura 3. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **221** en CH_2Cl_2 .





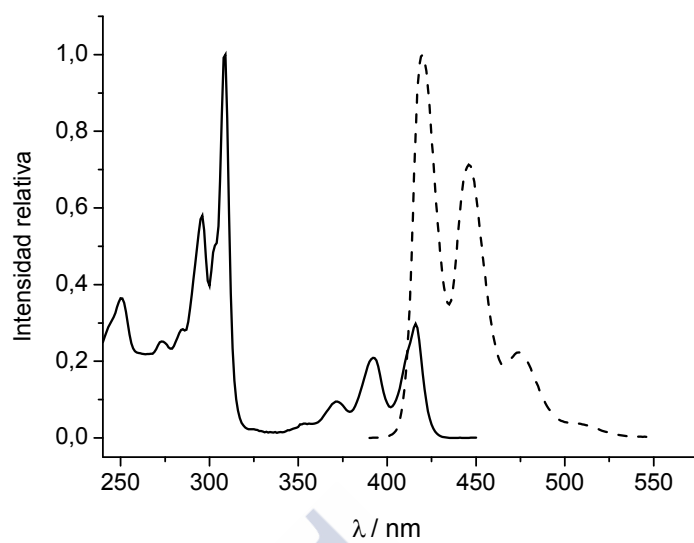
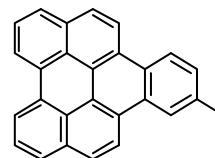
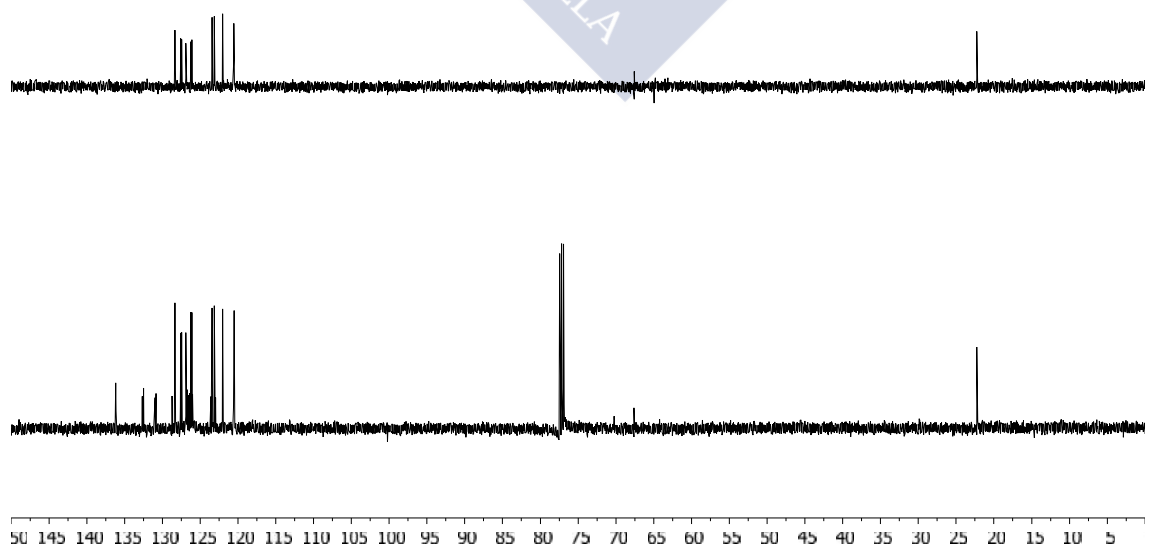
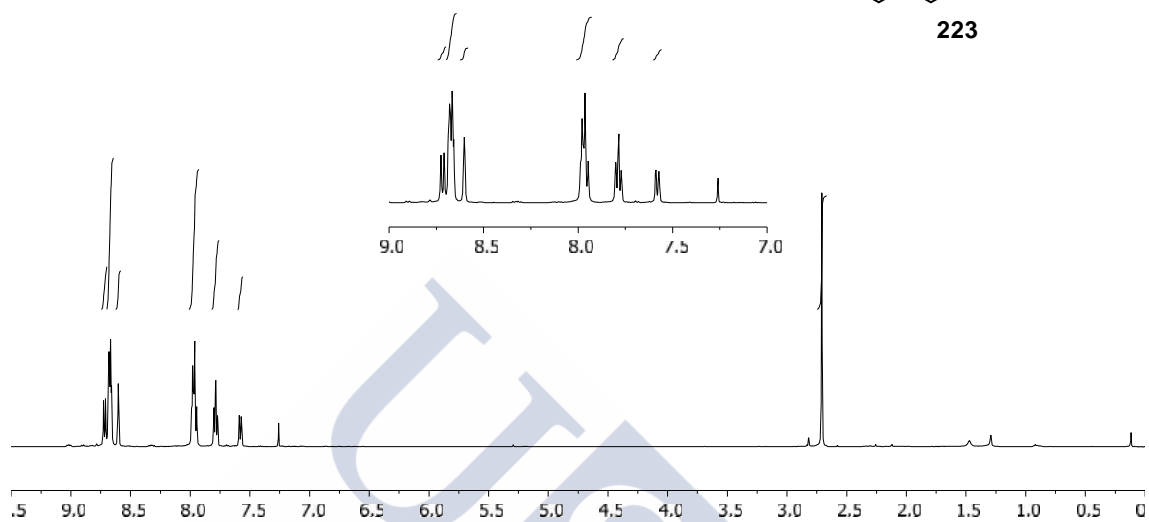


Figura 4. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **97** en CH_2Cl_2 .





223



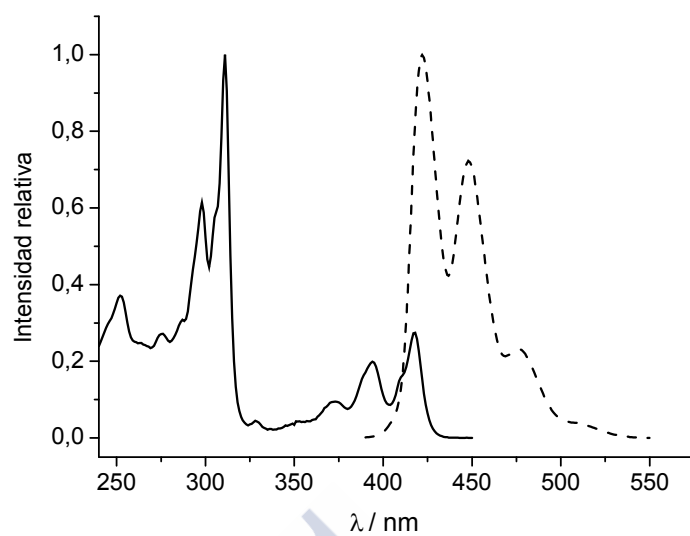
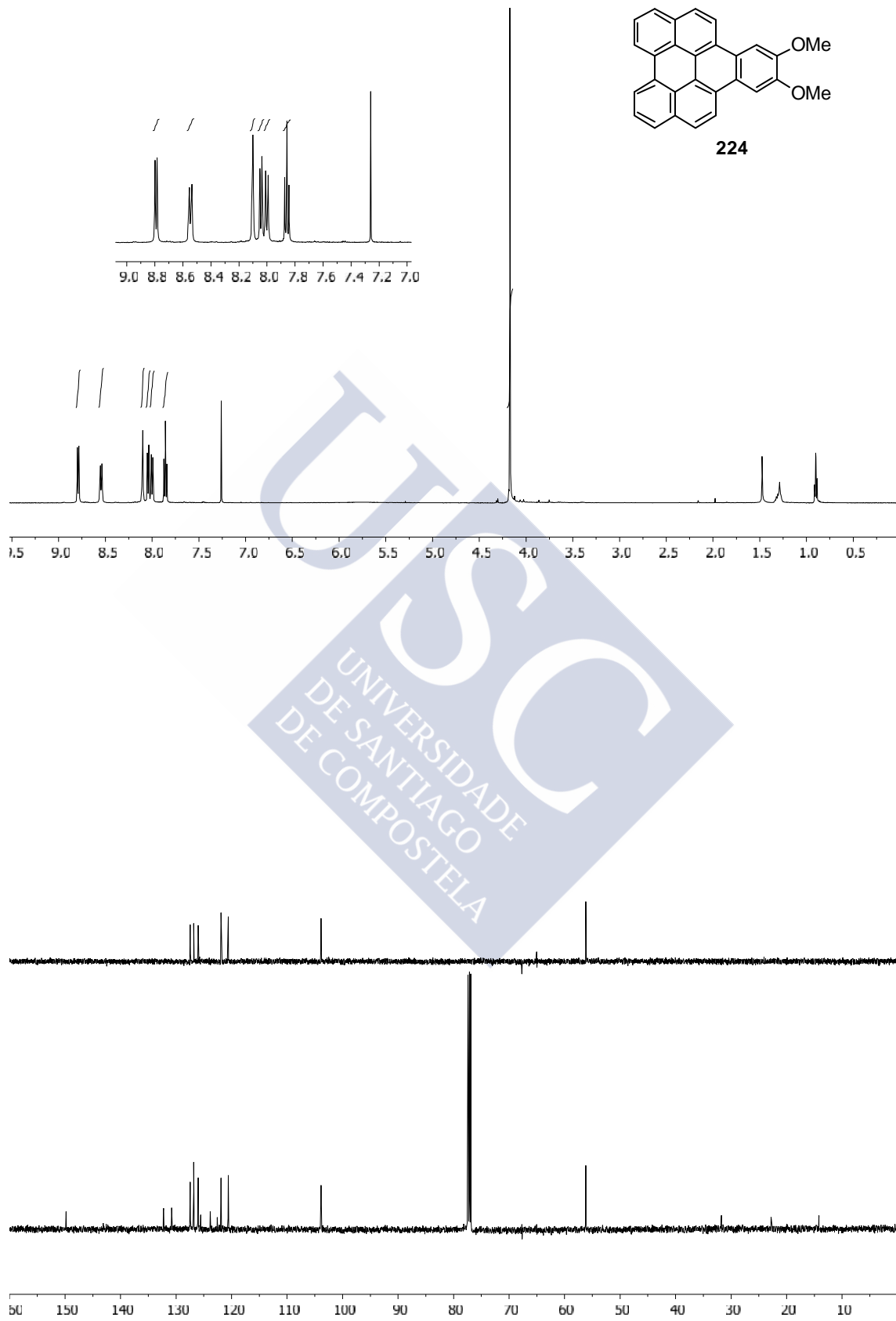


Figura 5. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **223** en CH_2Cl_2 .





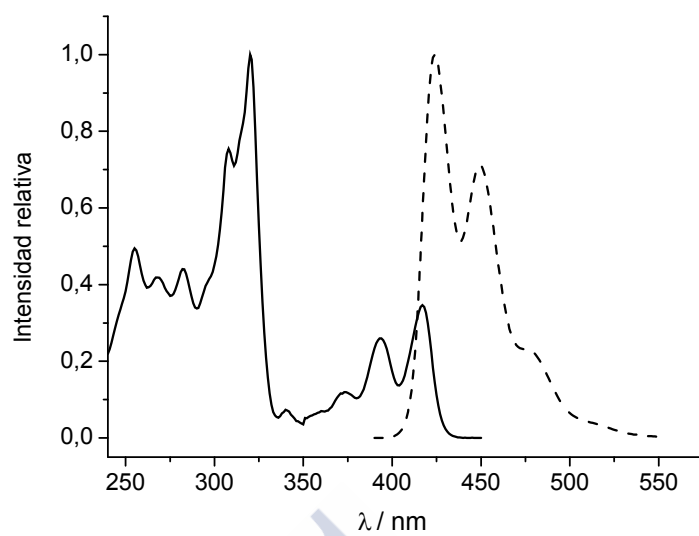
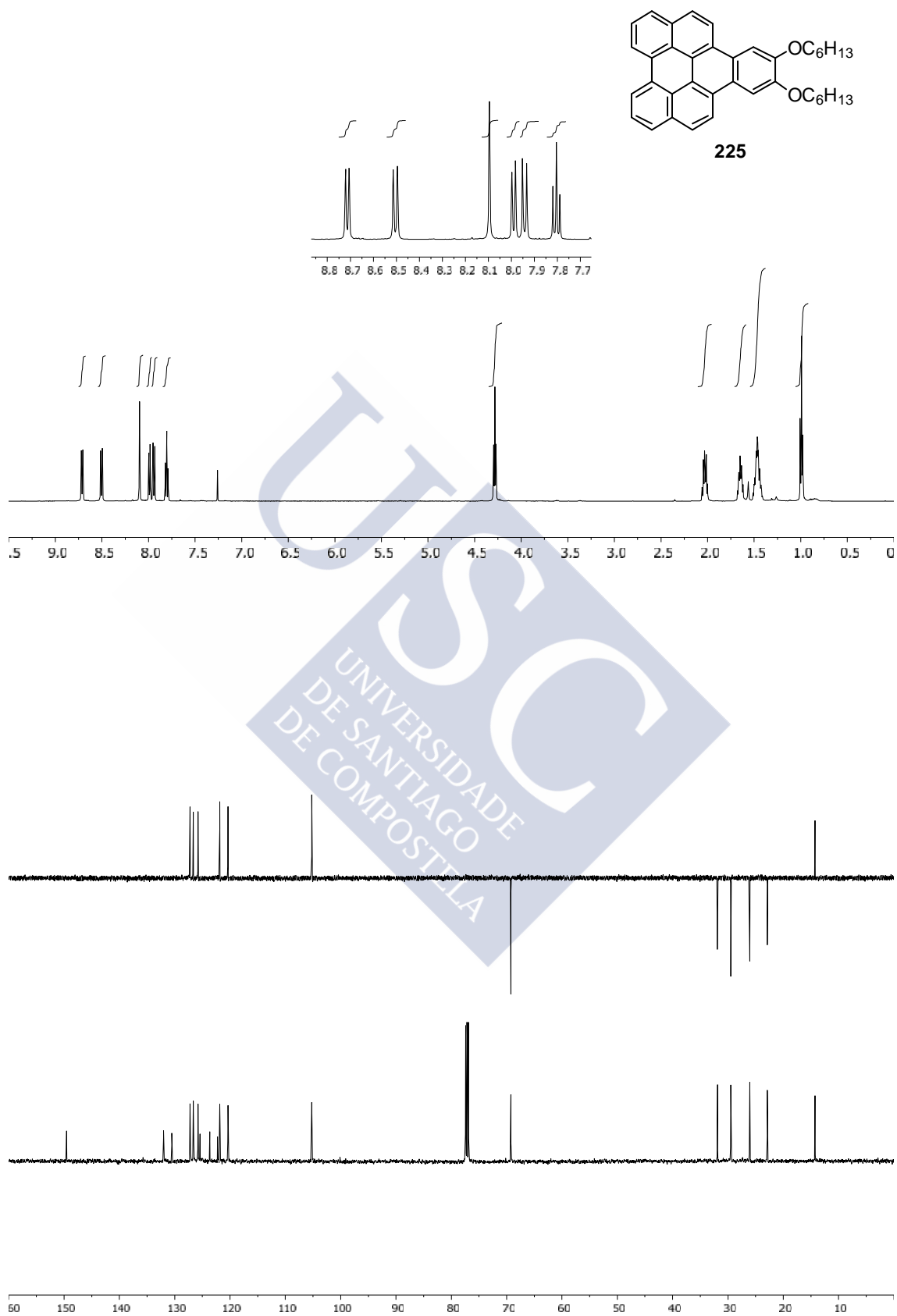


Figura 6. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **224** en CH_2Cl_2 .





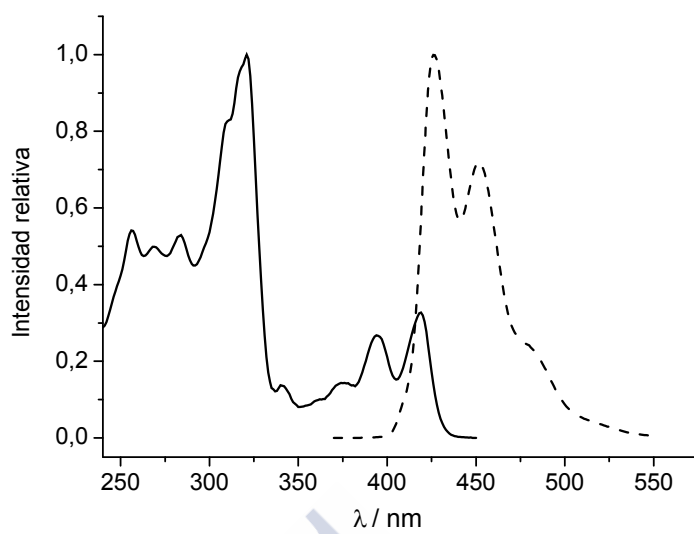
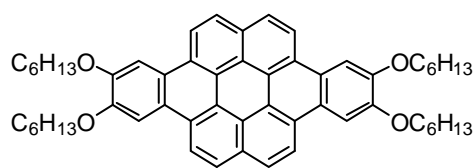
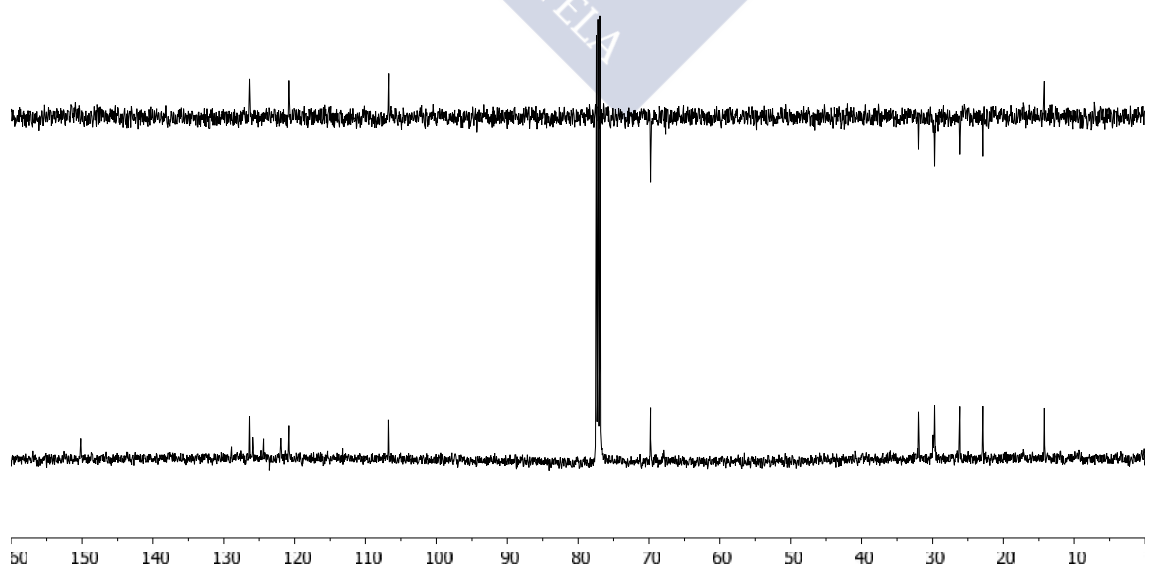
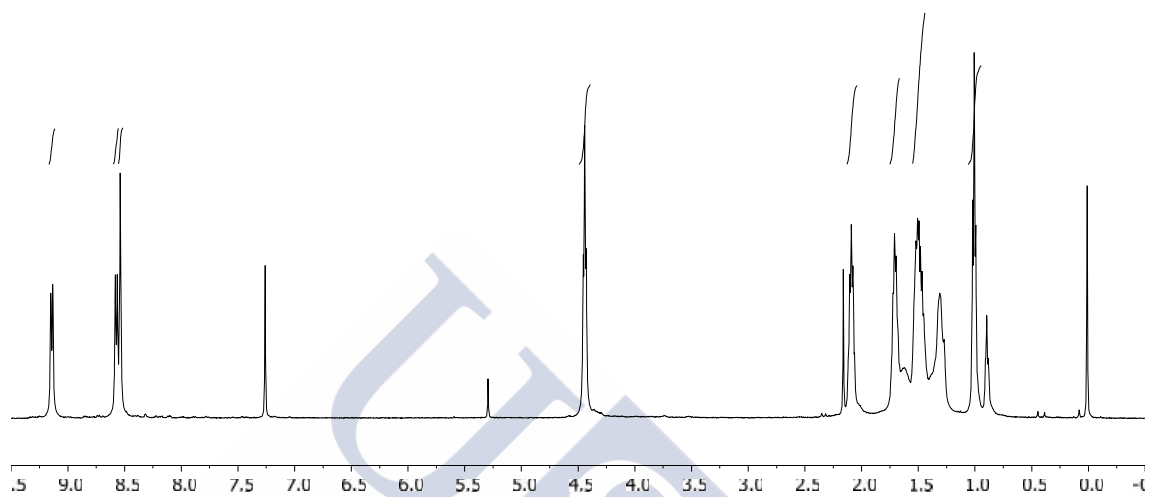


Figura 7. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **225** en CH_2Cl_2 .





226



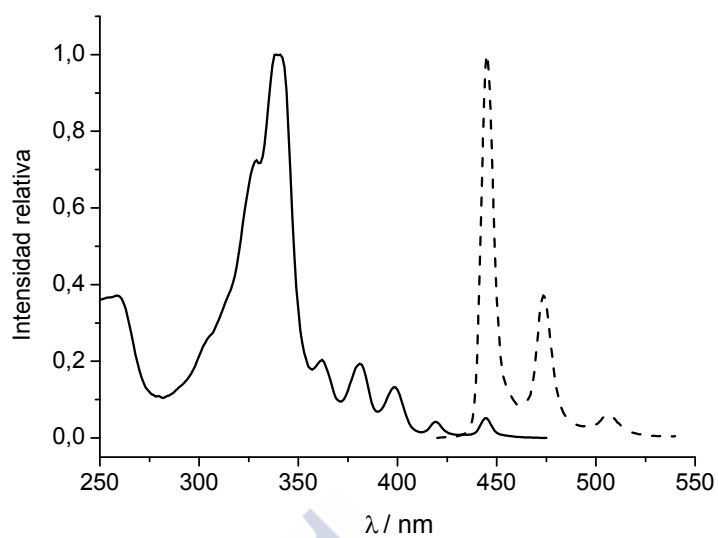
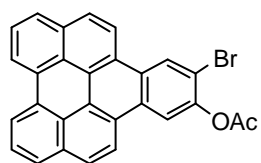
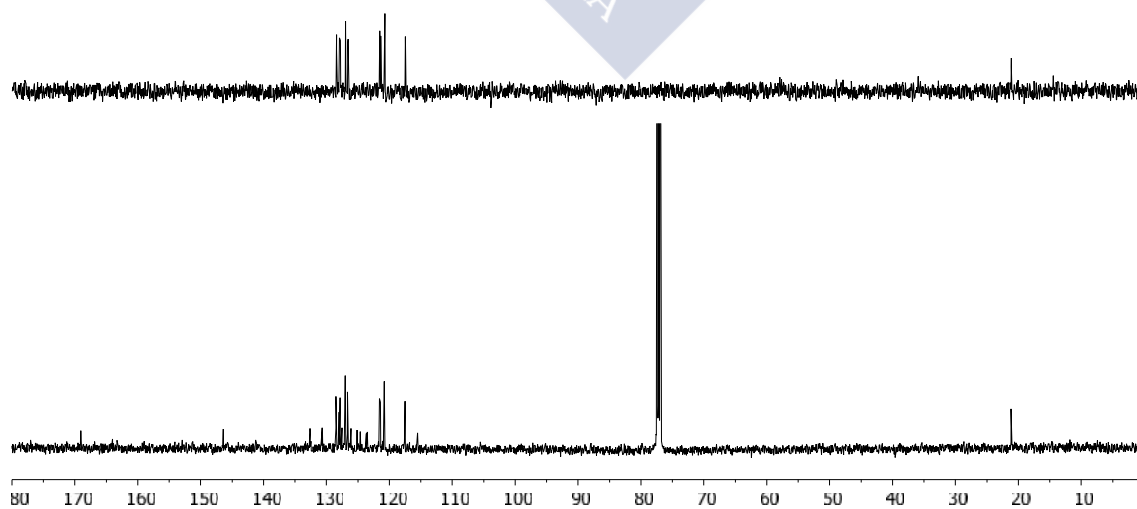
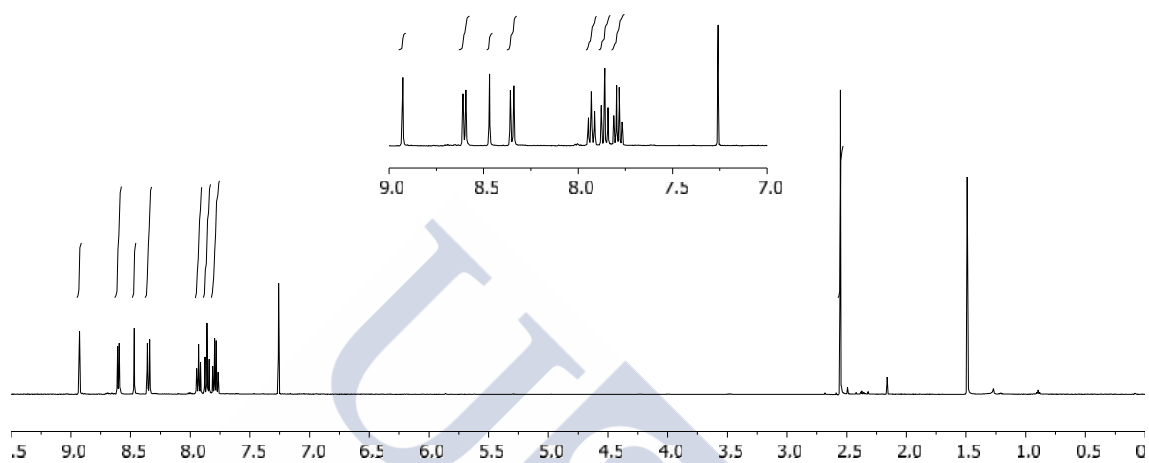


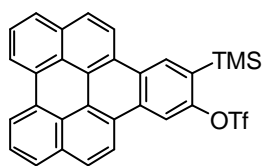
Figura 7. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **226** en CHCl_3 .



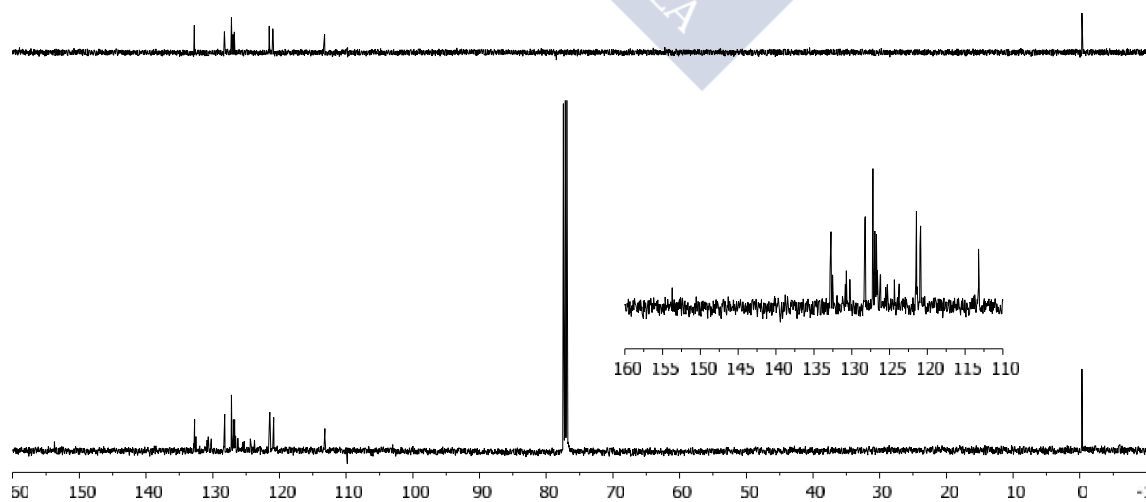
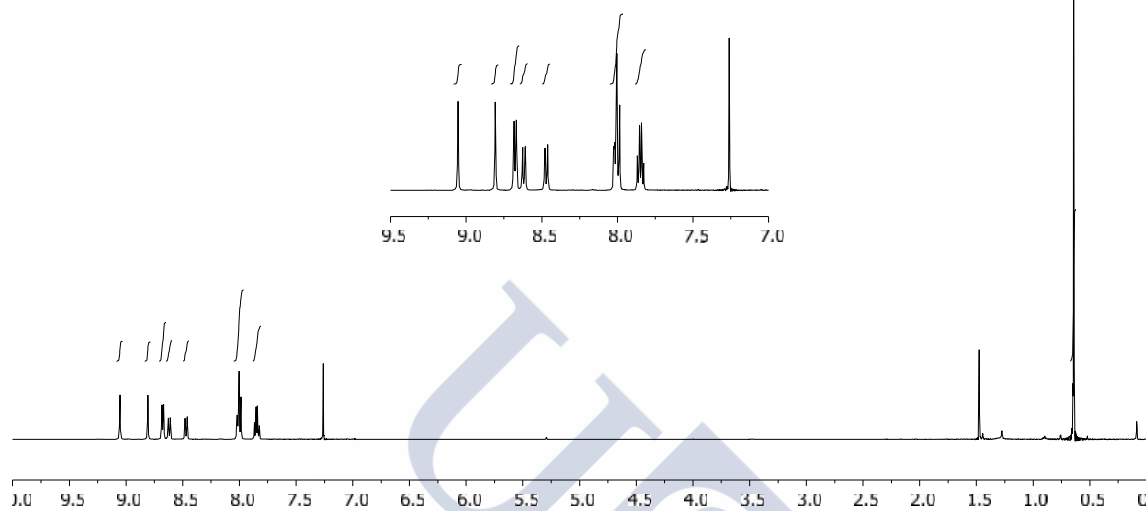


234





227



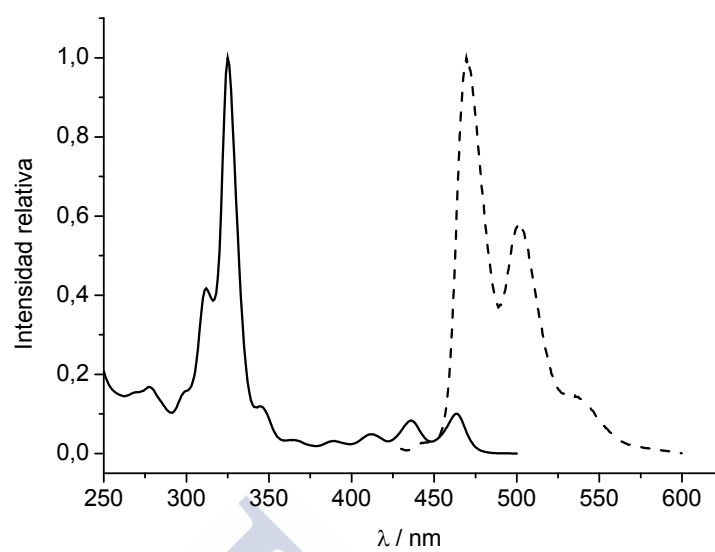


Figura 8. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **227** en CH_2Cl_2 .



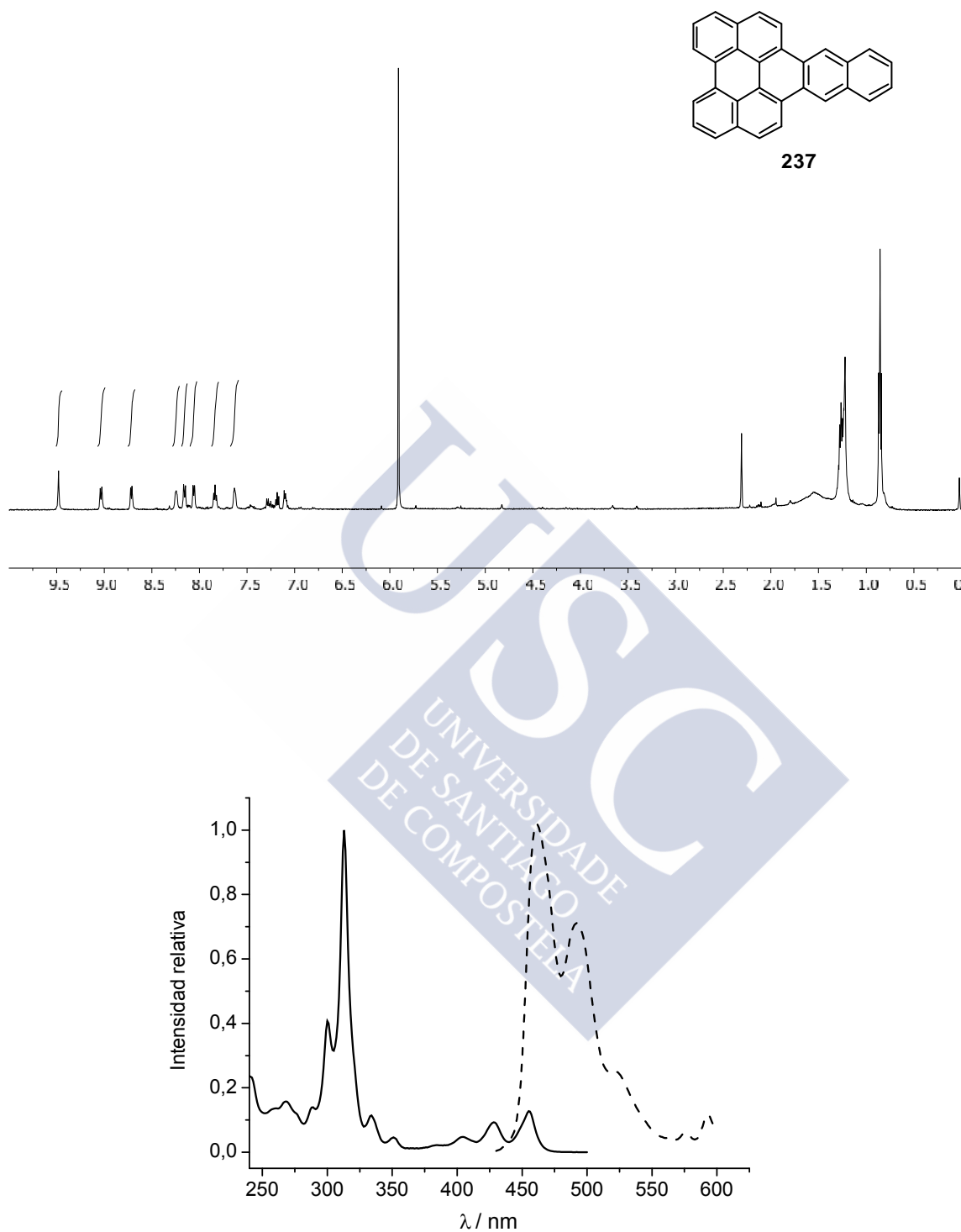
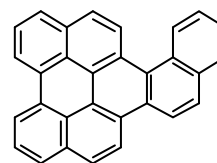
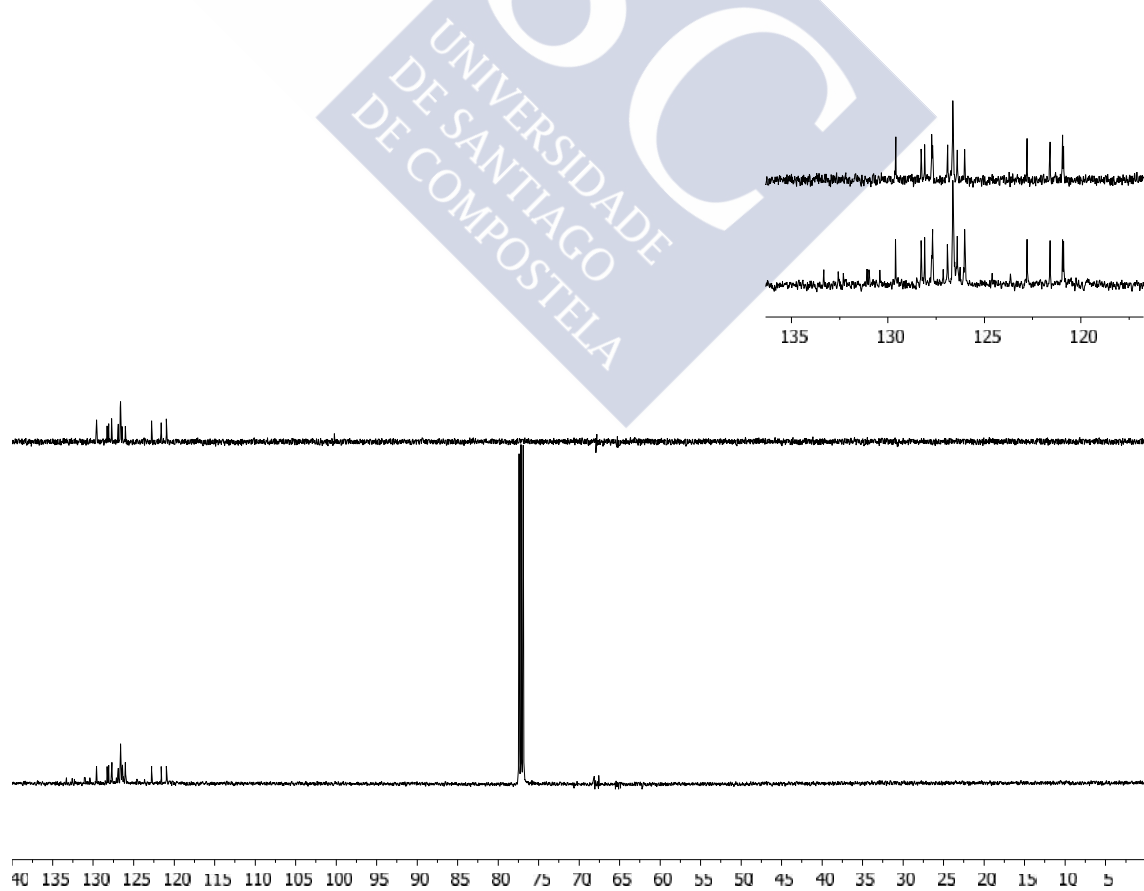
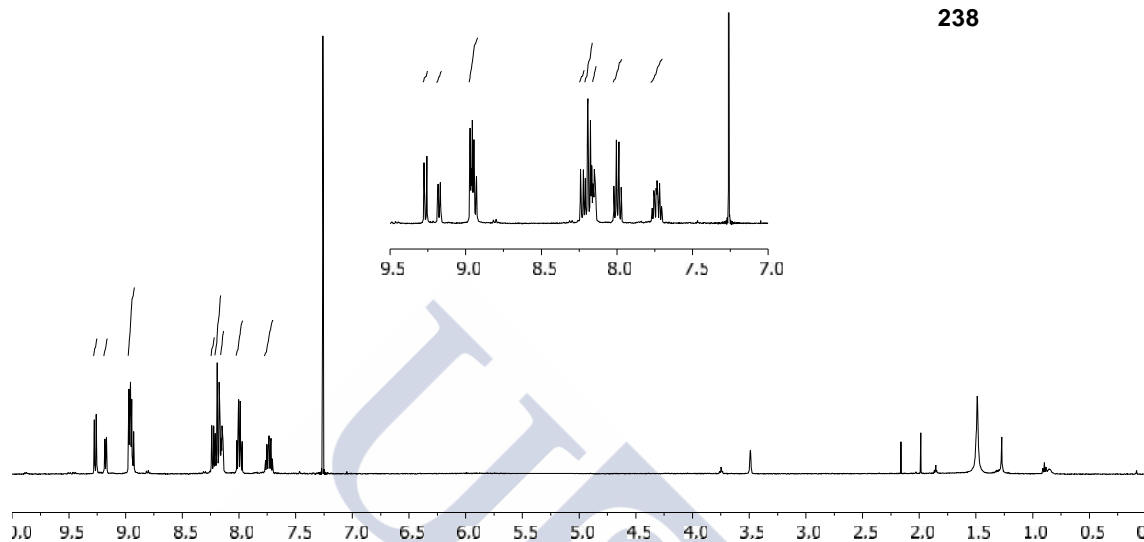


Figura 9. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **237** en CH₂Cl₂.



238



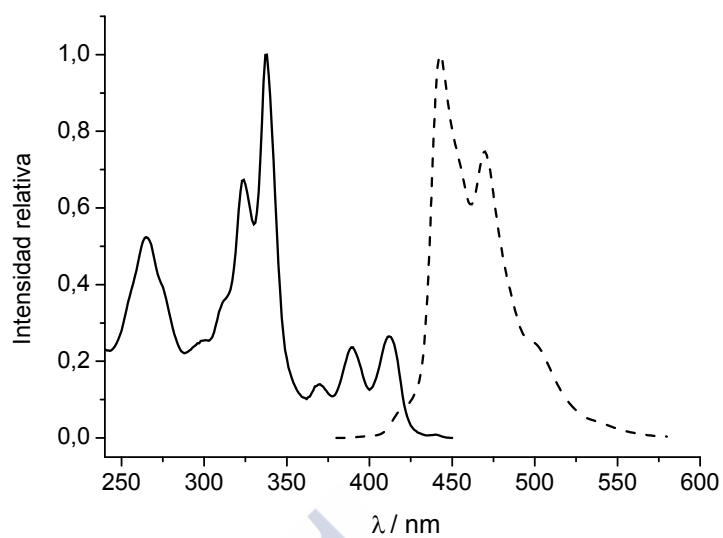
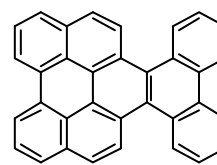
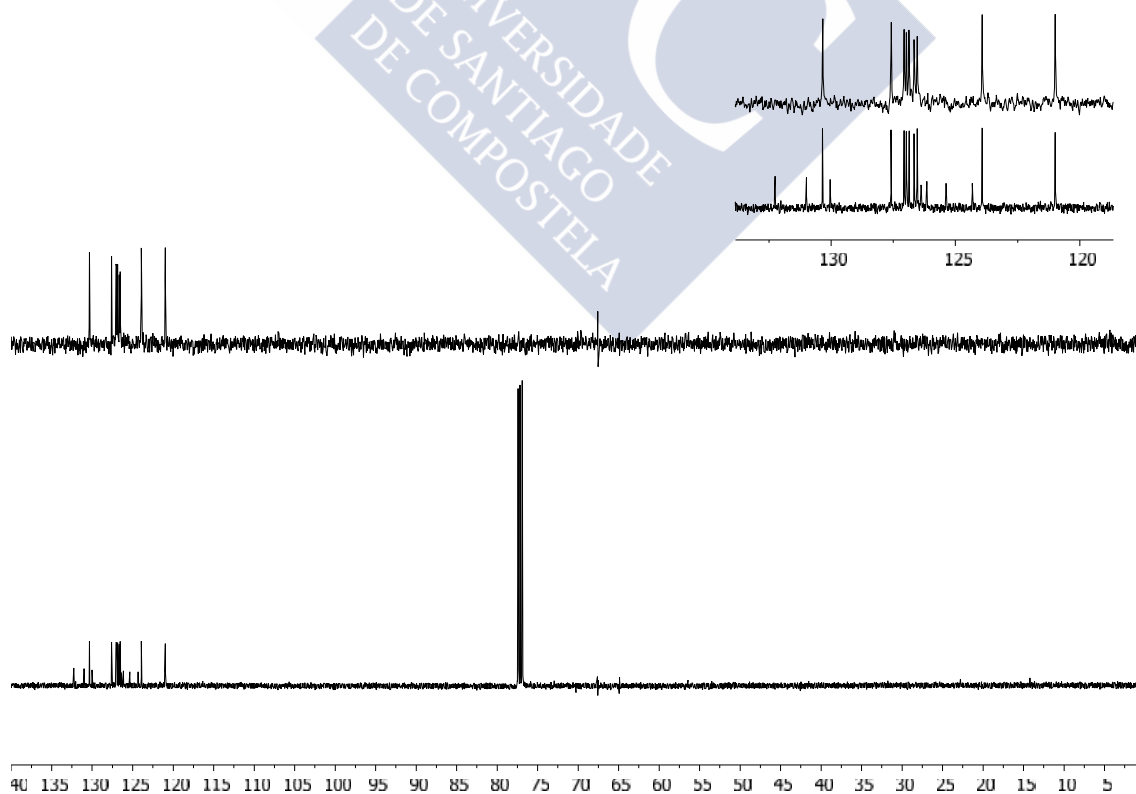
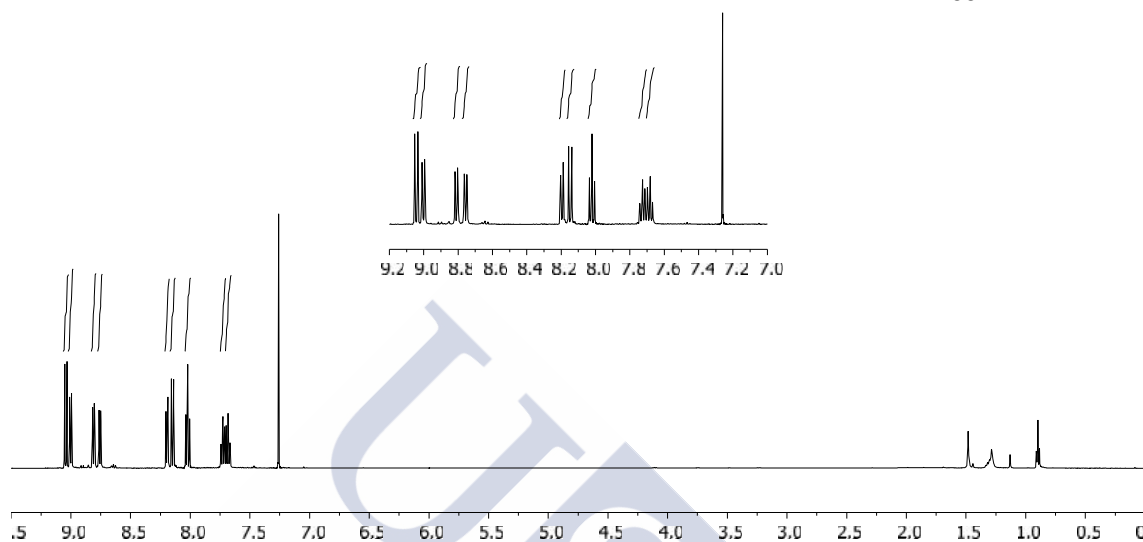


Figura 10. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **238** en CH_2Cl_2 .





239



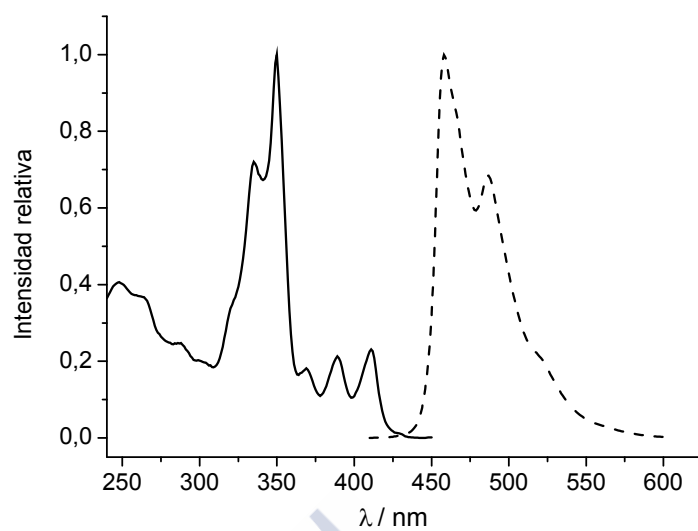
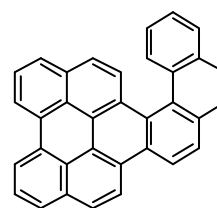
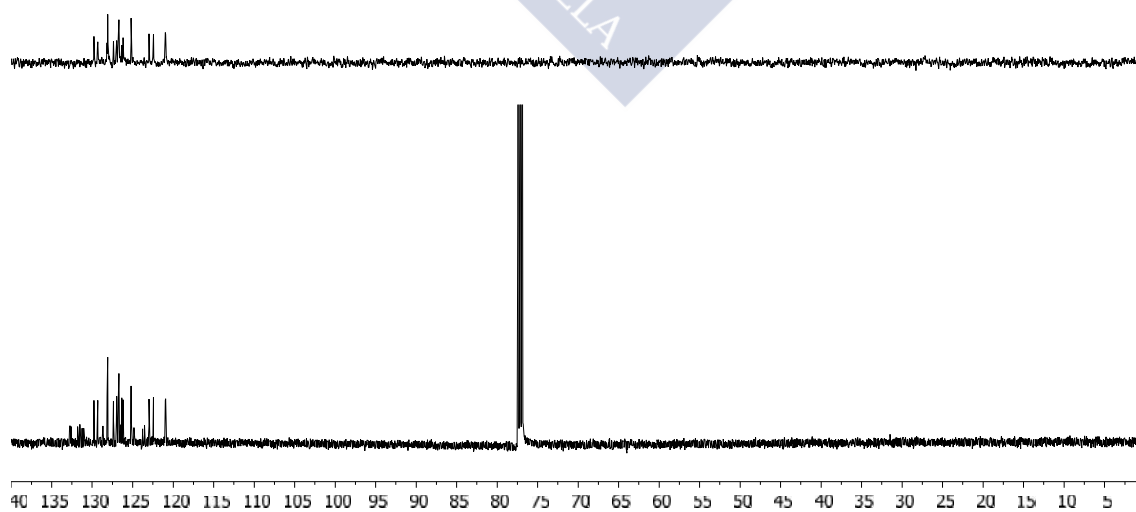
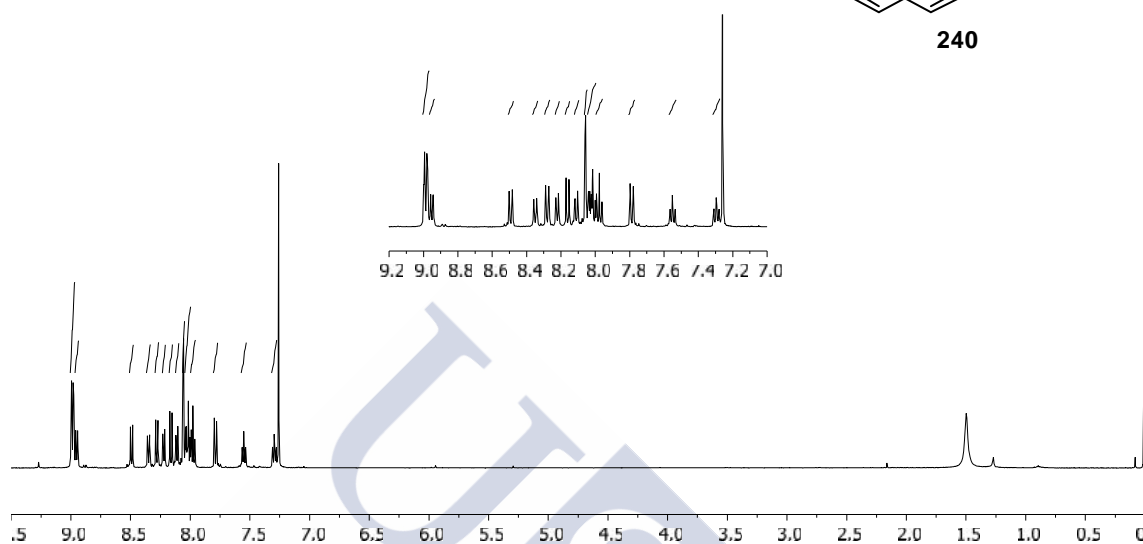


Figura 11. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **239** en CH_2Cl_2 .





240



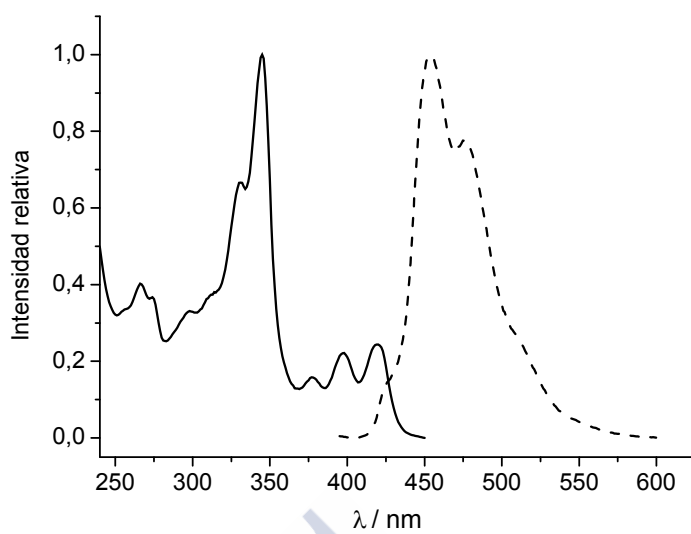
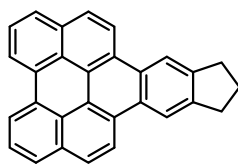
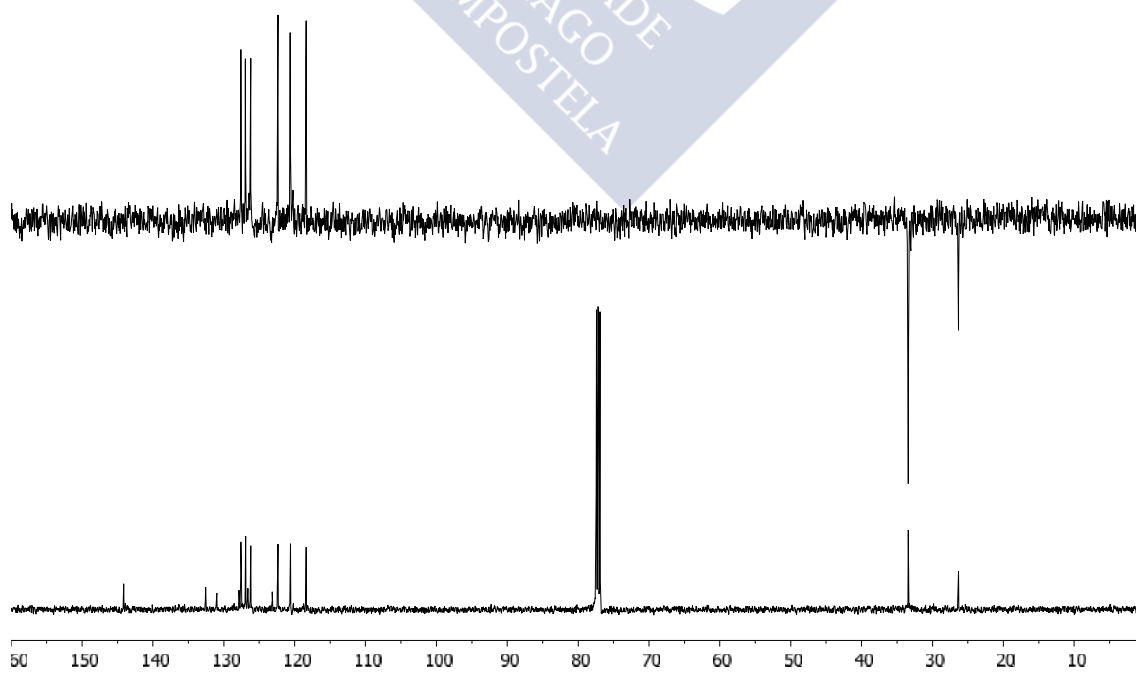
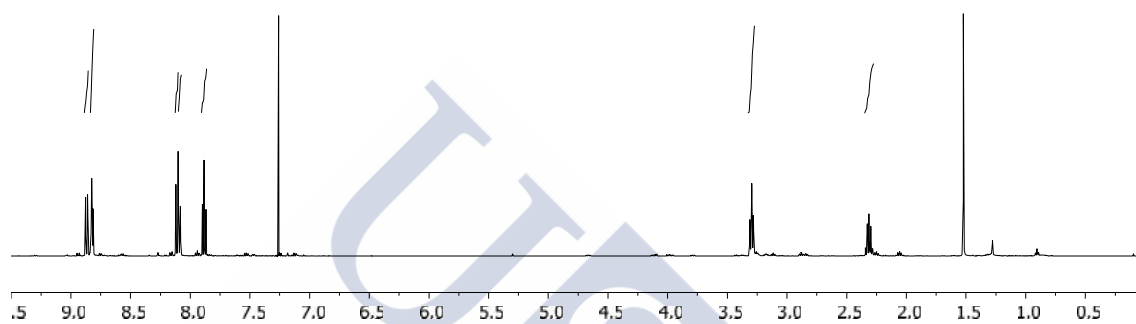


Figura 12. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **240** en CH_2Cl_2 .



242



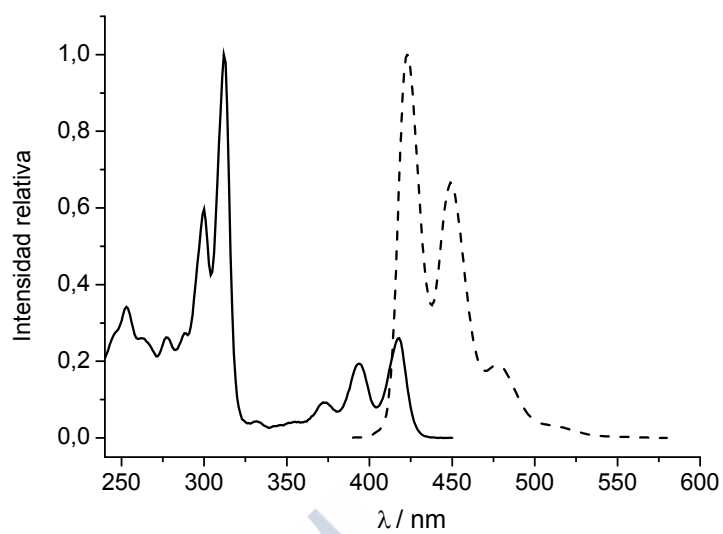


Figura 13. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **242** en CH_2Cl_2 .



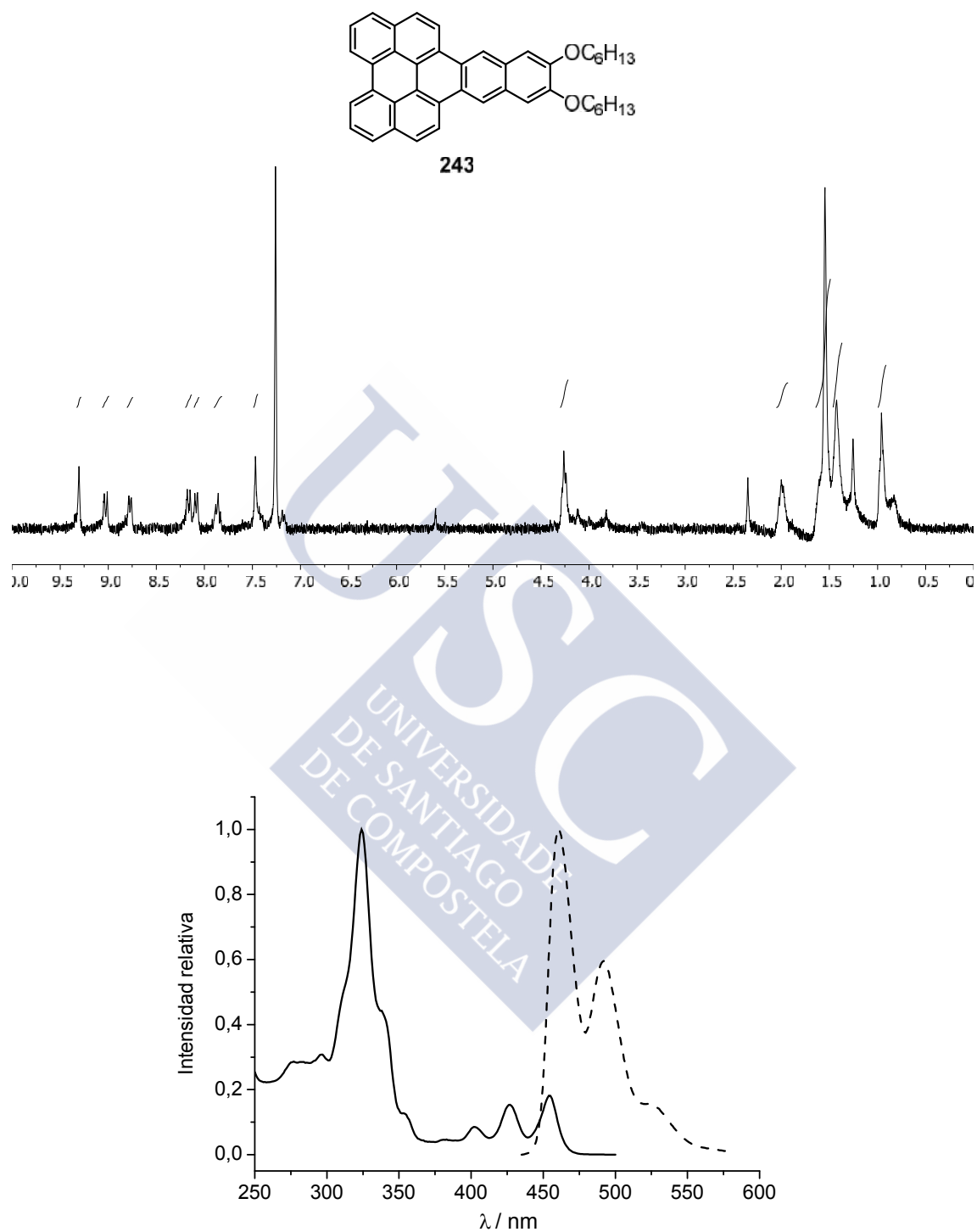
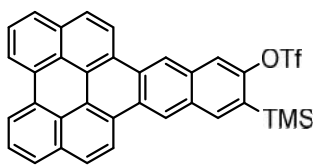
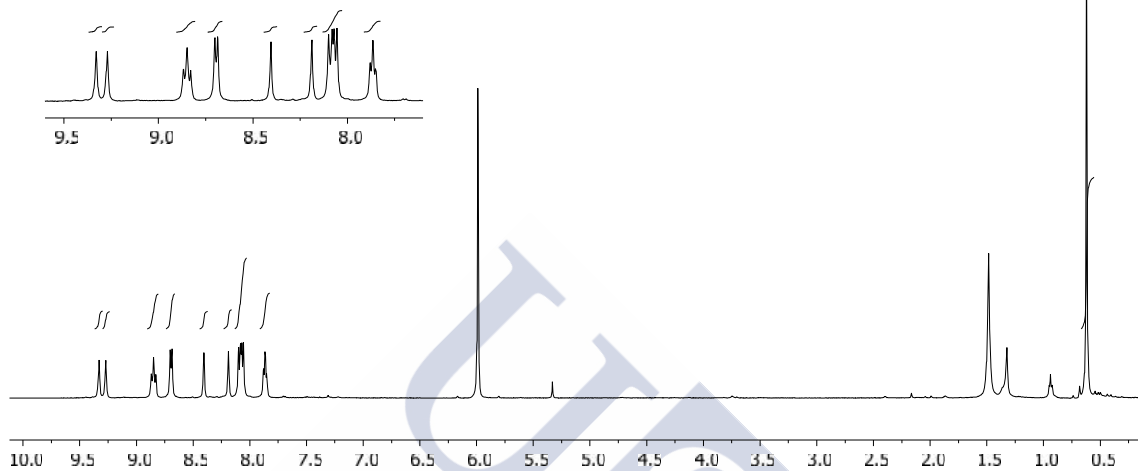


Figura 14. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **243** en CH_2Cl_2 .



245



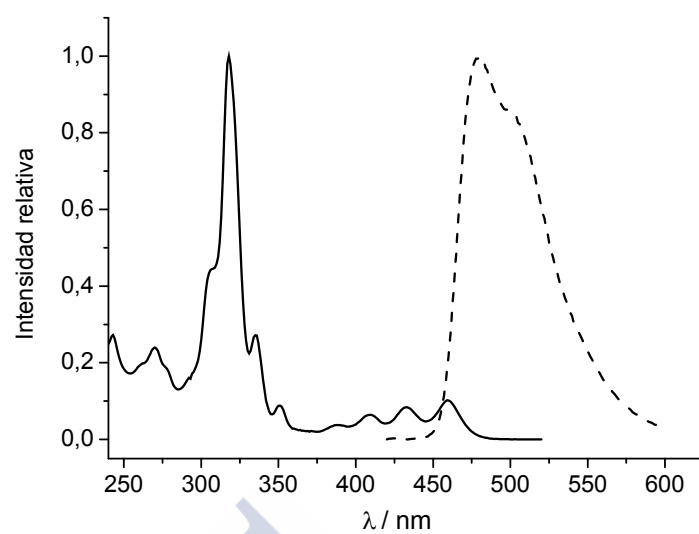
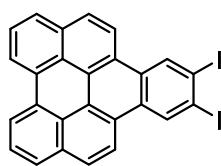


Figura 15. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **245** en CH_2Cl_2 .





263

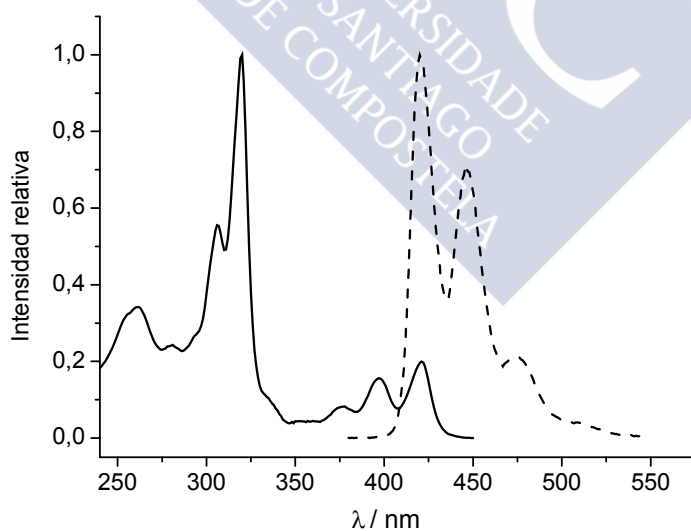
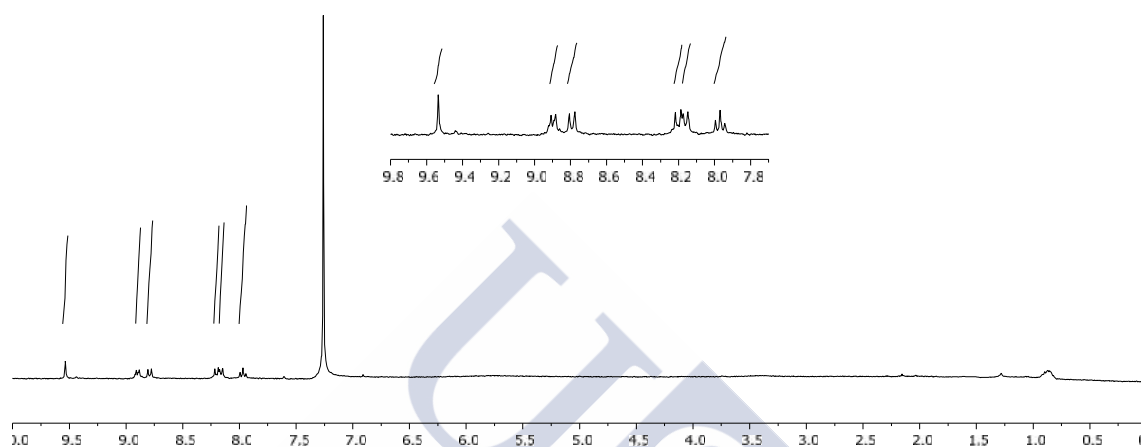


Figura 16. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **263** en CH_2Cl_2 .

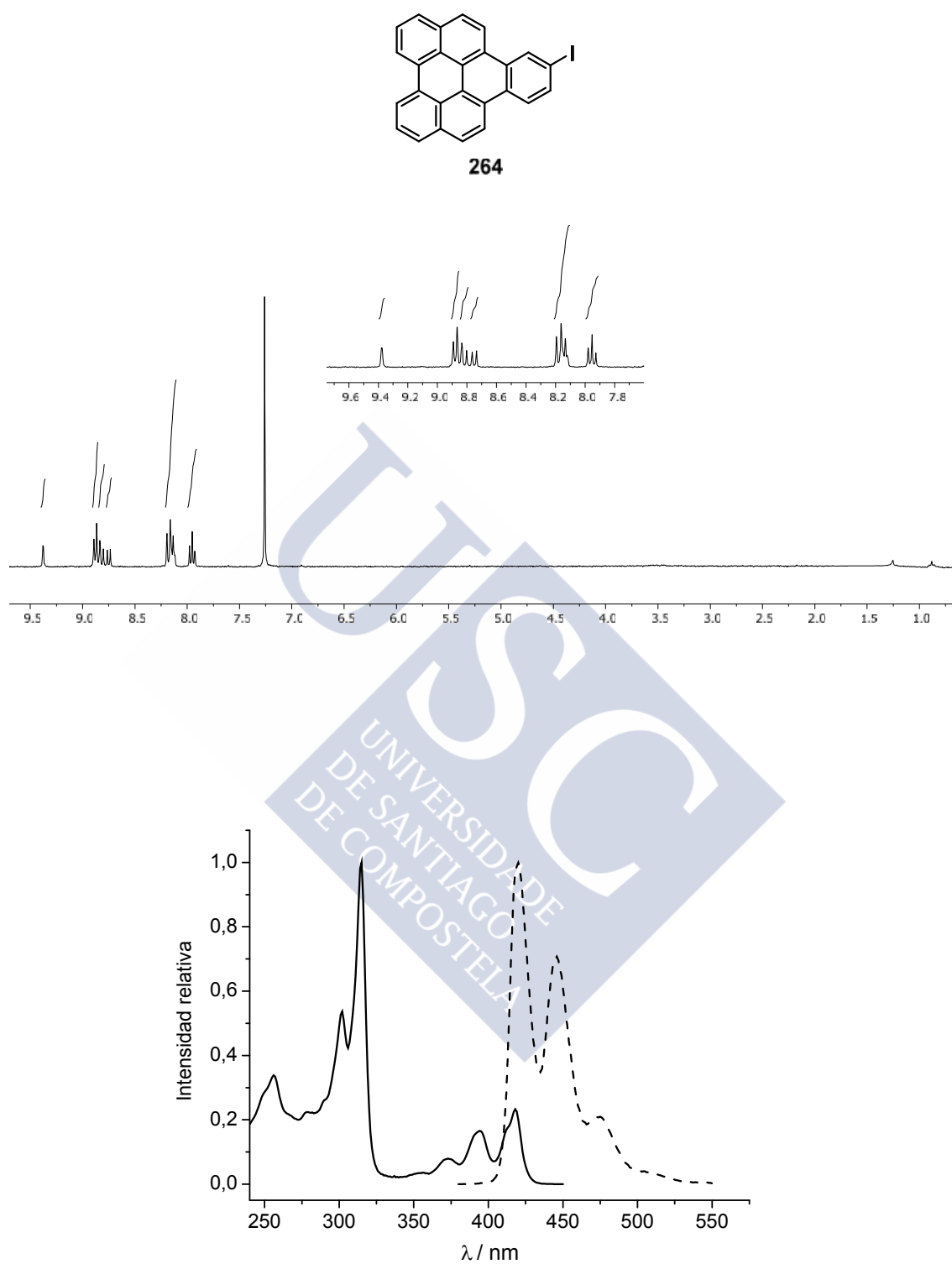
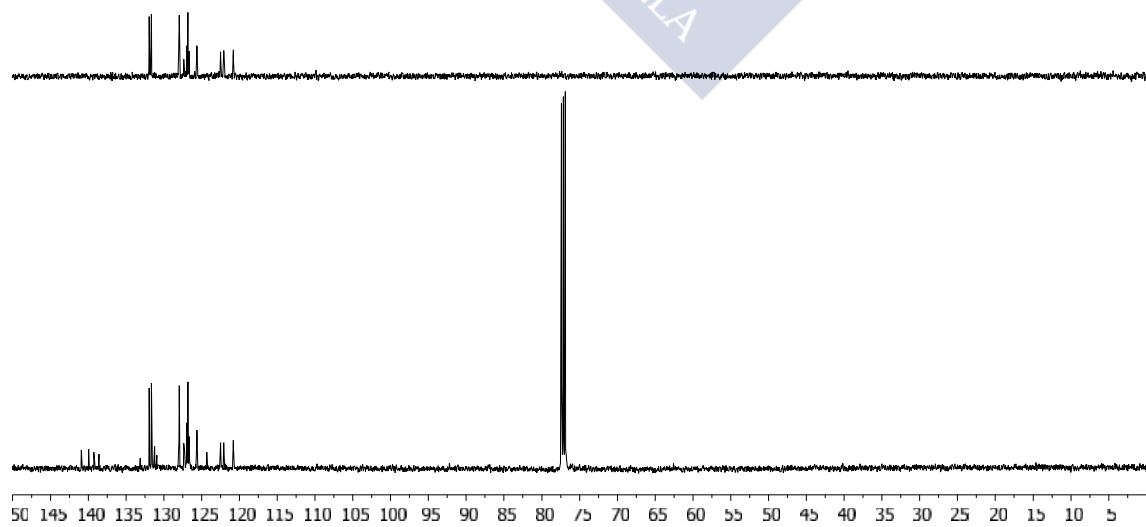
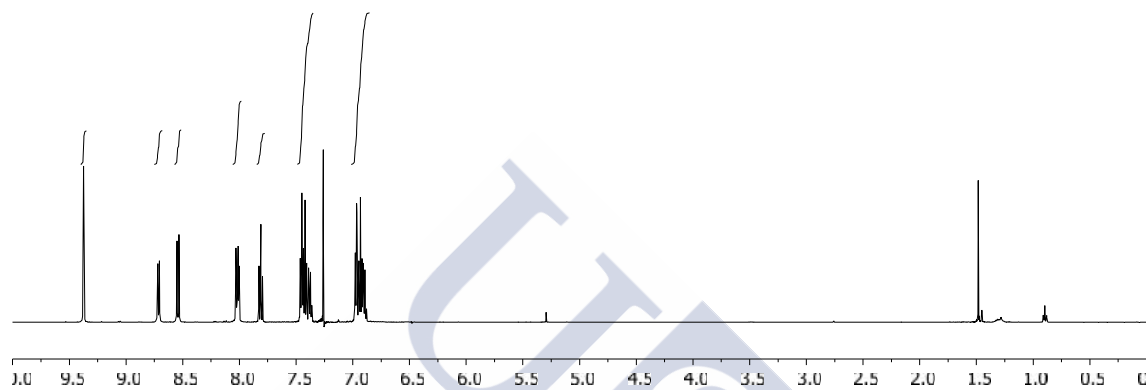
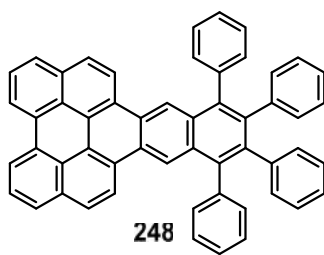


Figura 17. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **264** en CH₂Cl₂.



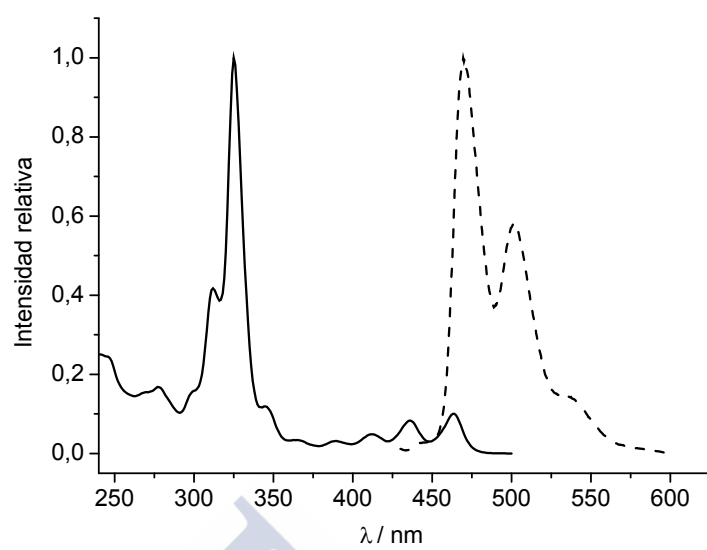
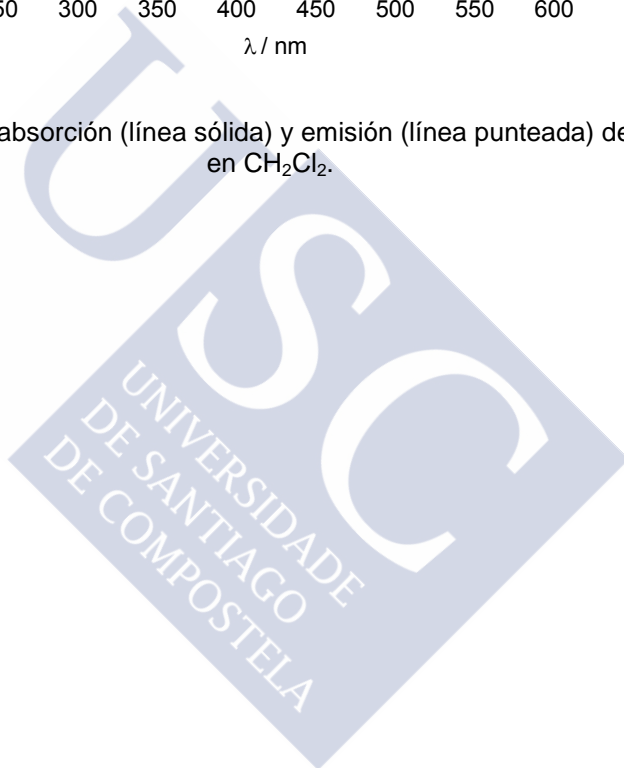


Figura 18. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **248** en CH_2Cl_2 .



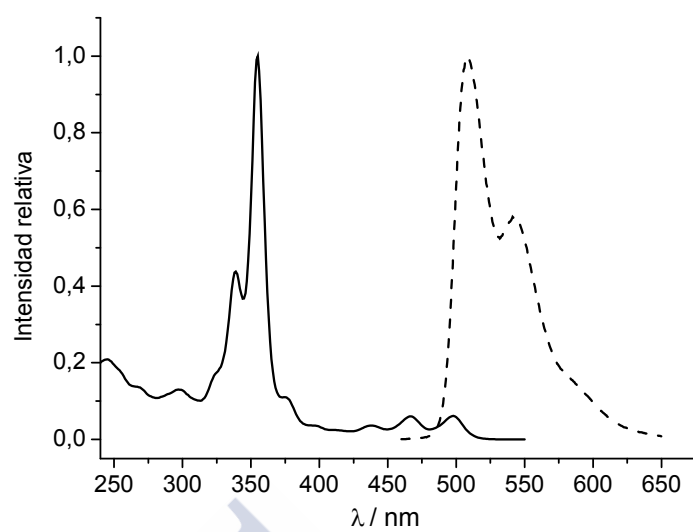
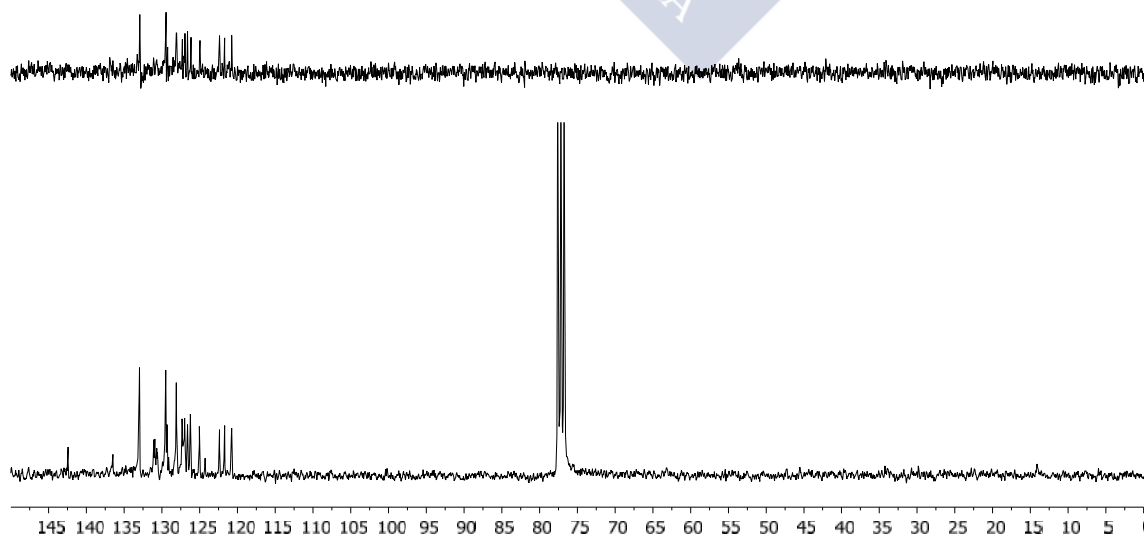
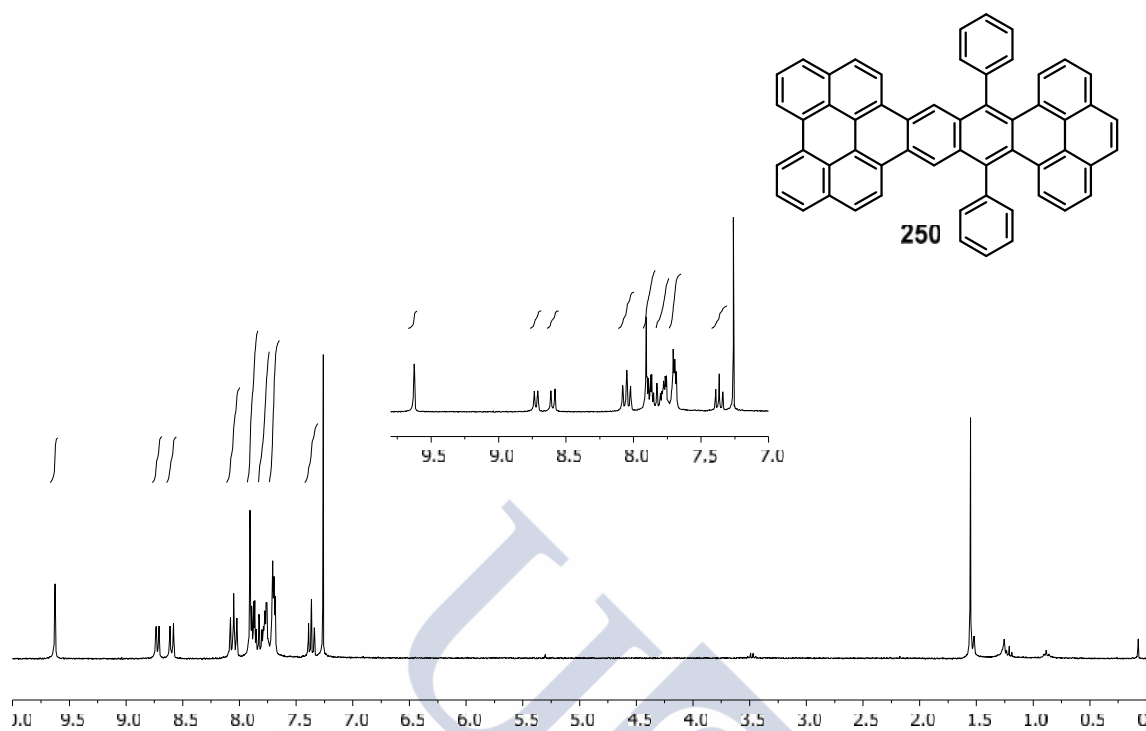


Figura 19. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **249** en CH_2Cl_2 .





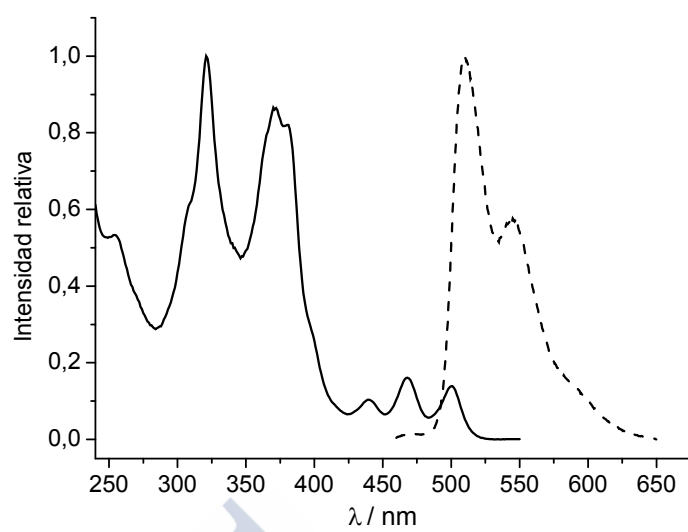
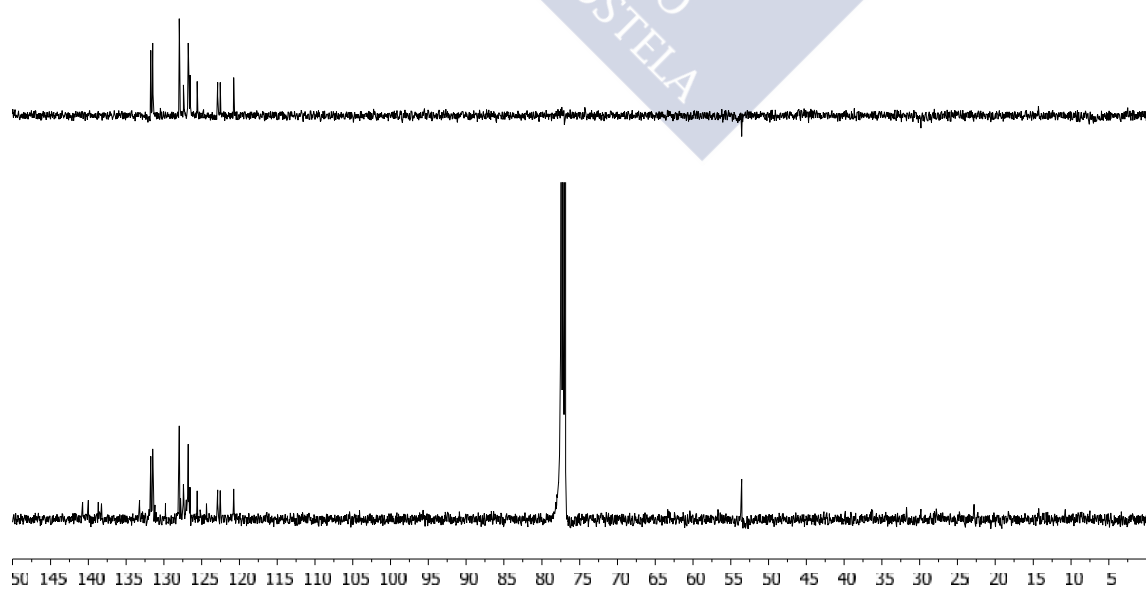
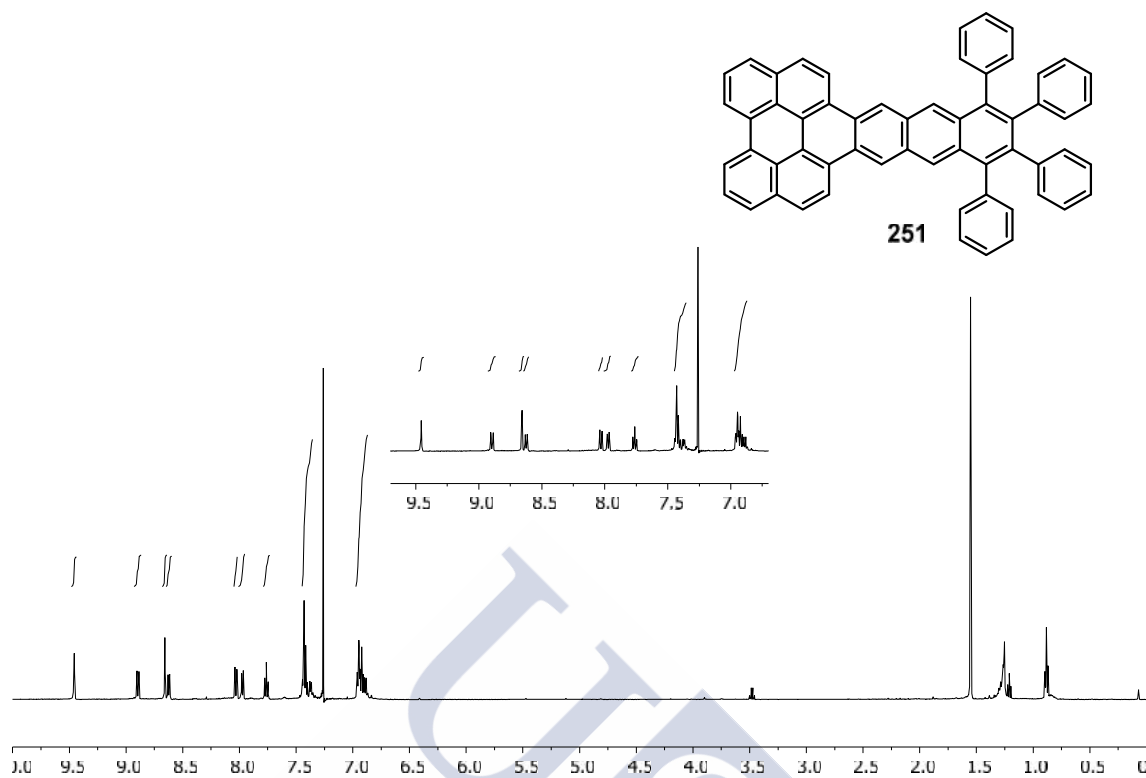


Figura 10. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **250** en CH_2Cl_2 .





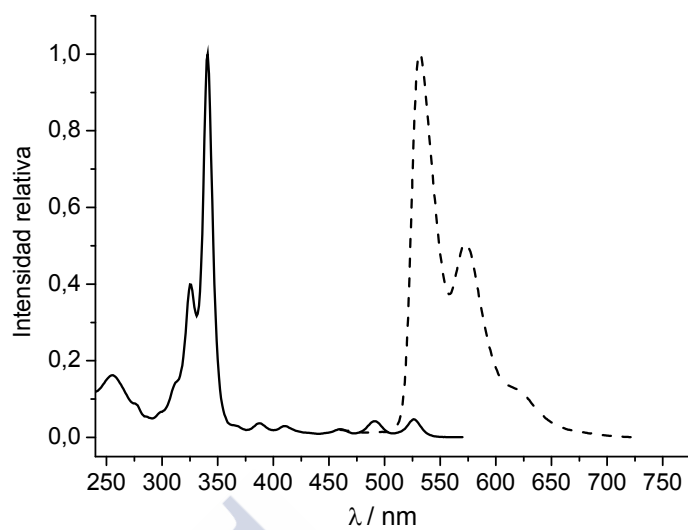


Figura 21. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **251** en CH_2Cl_2 .



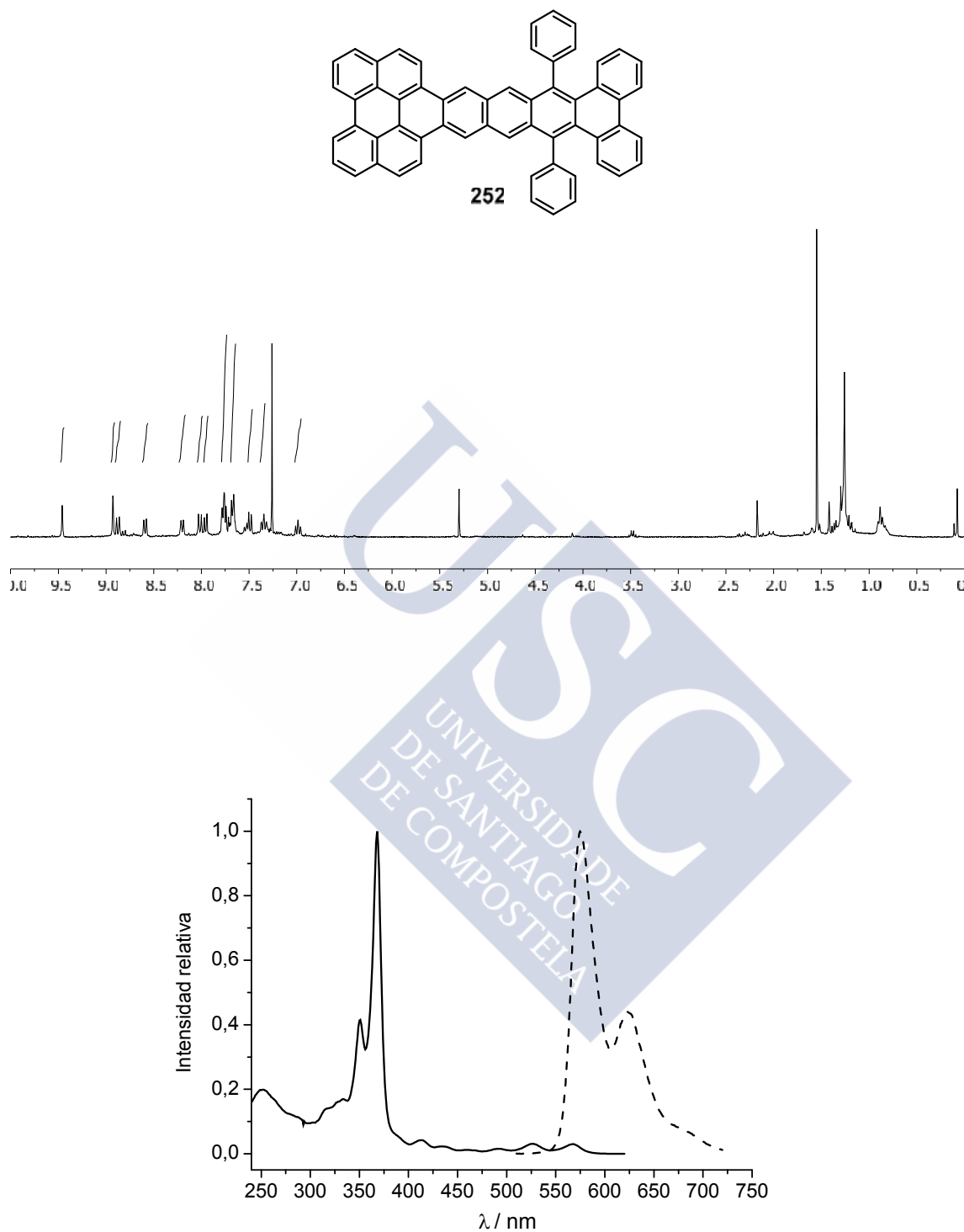


Figura 22. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **252** en CH₂Cl₂.

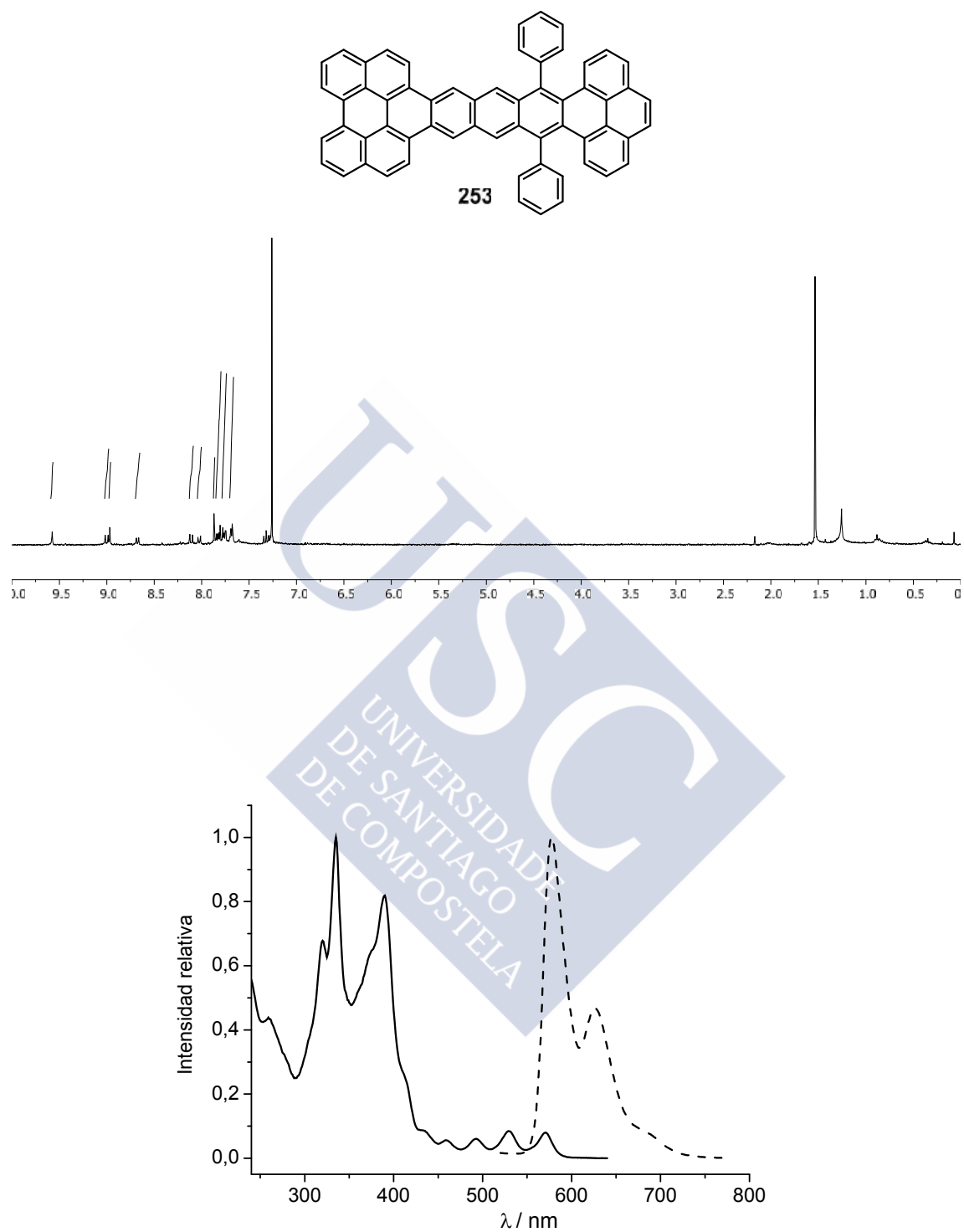
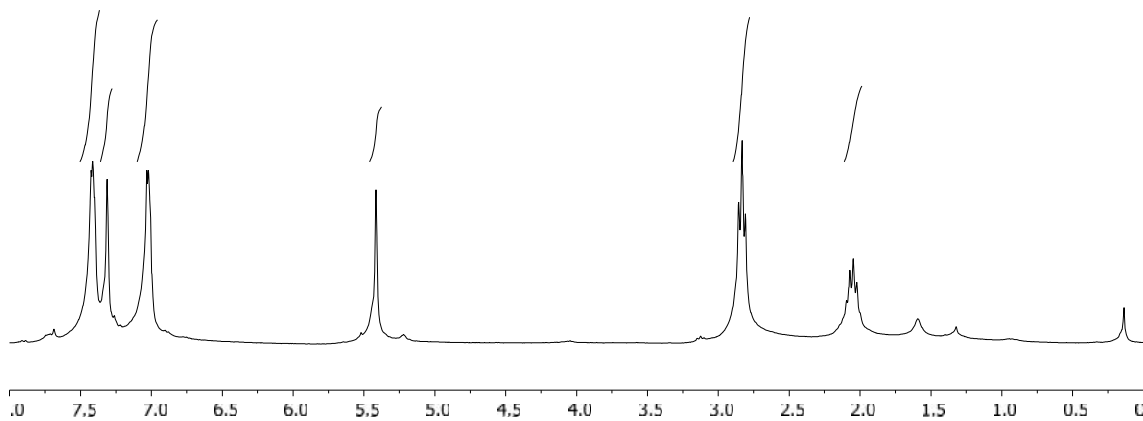
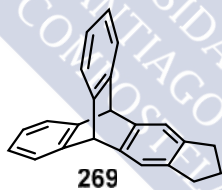
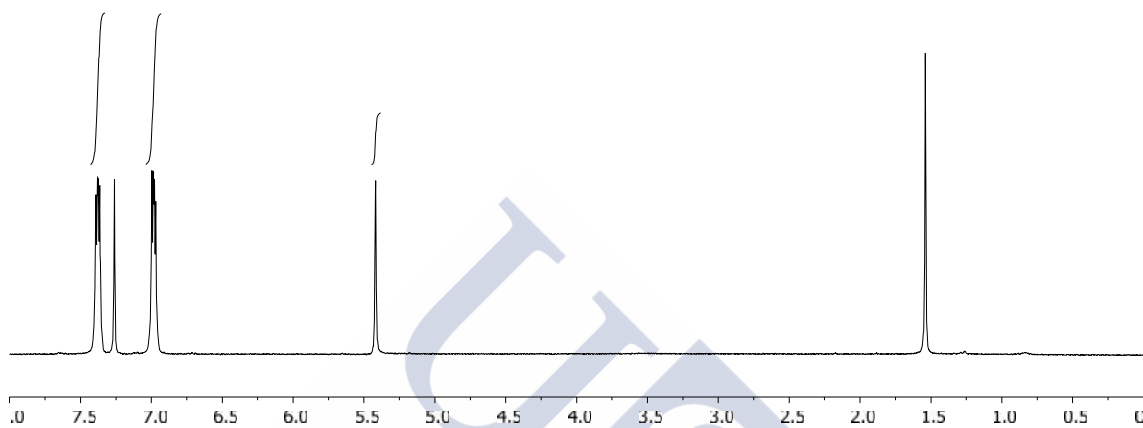
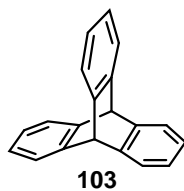
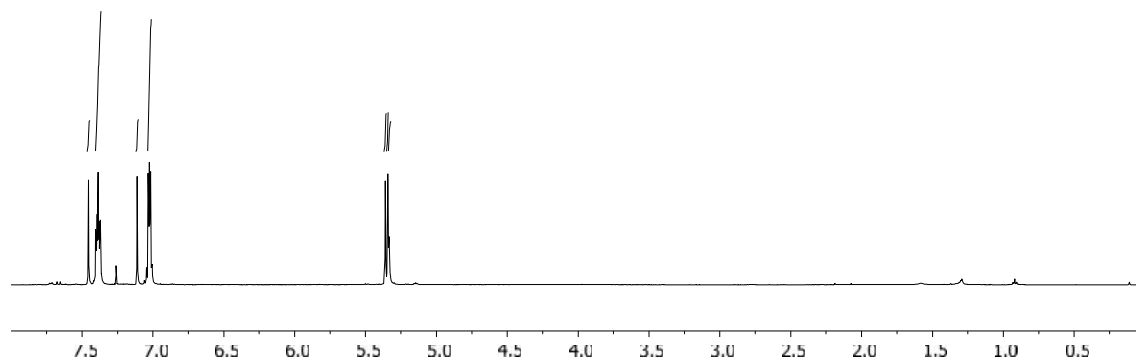
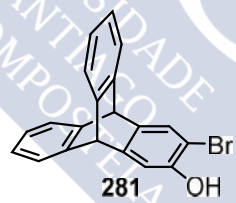
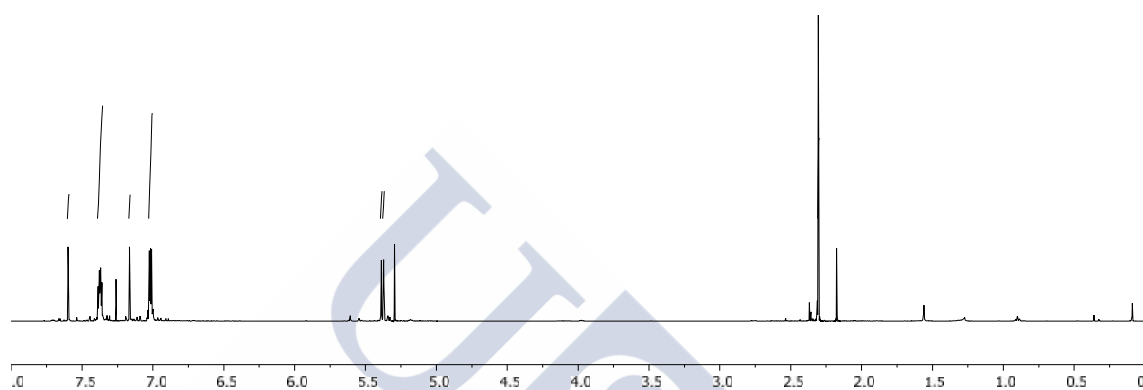
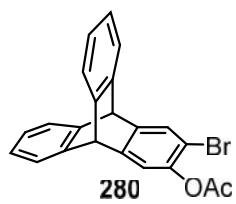
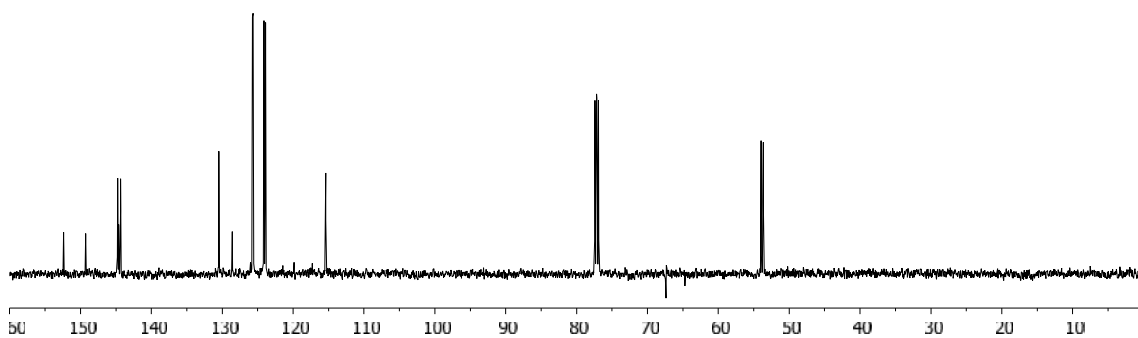
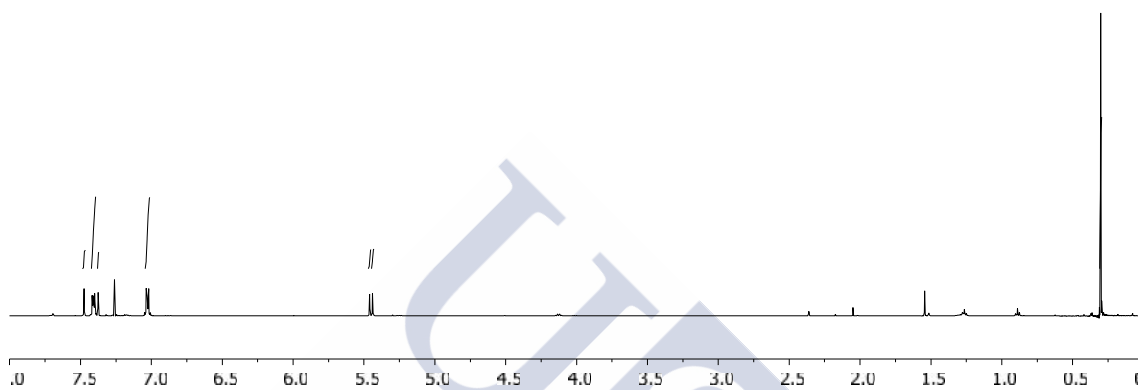
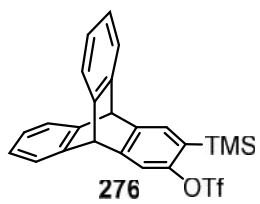
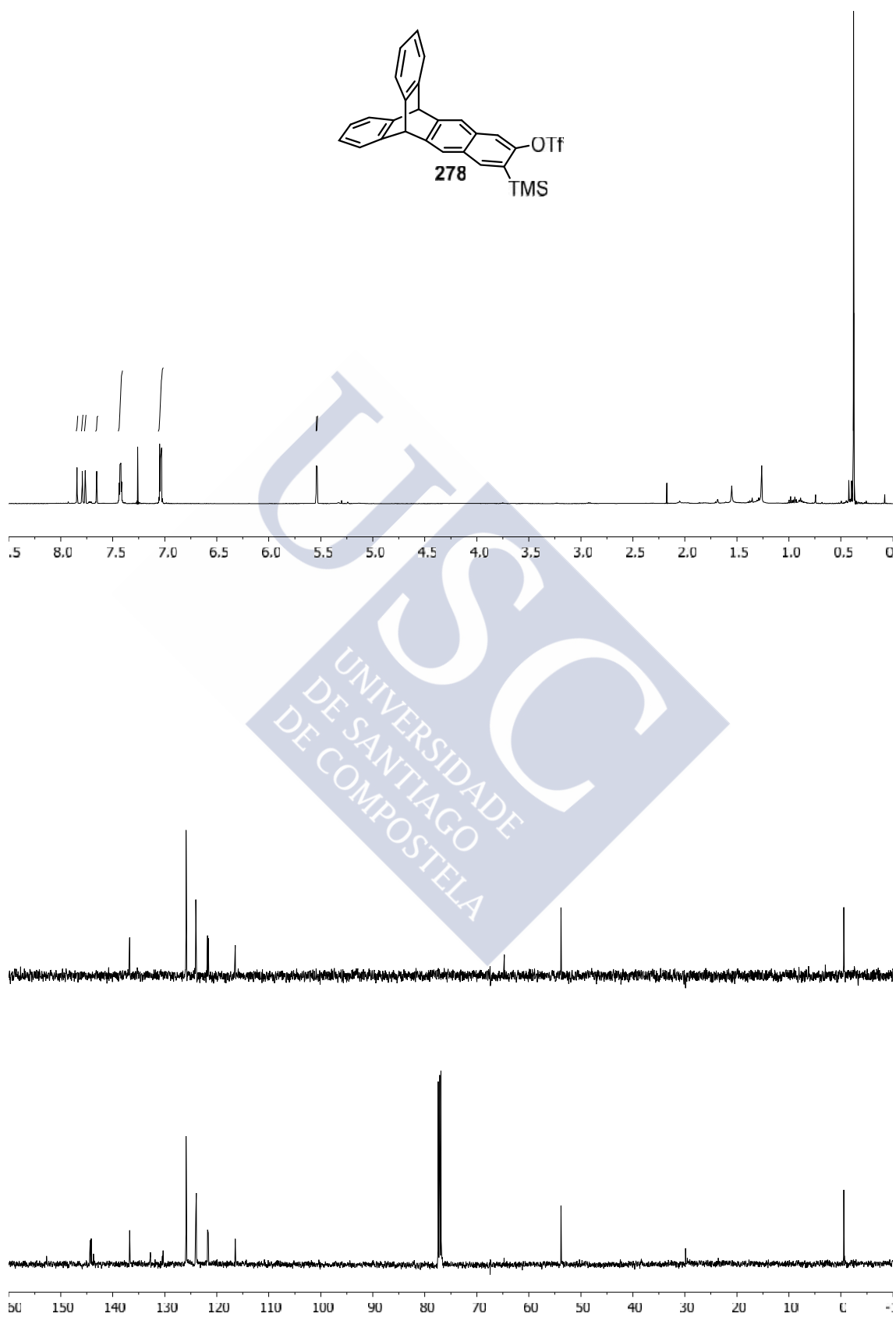


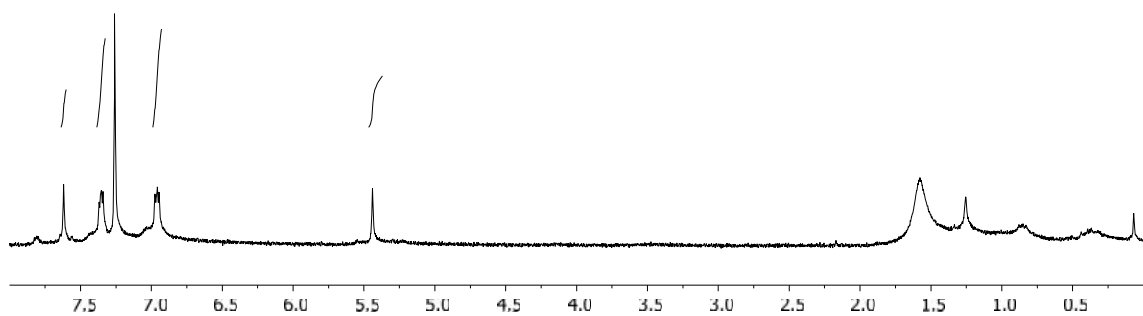
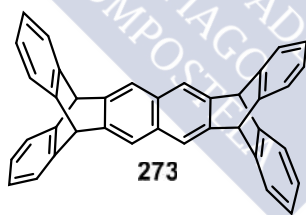
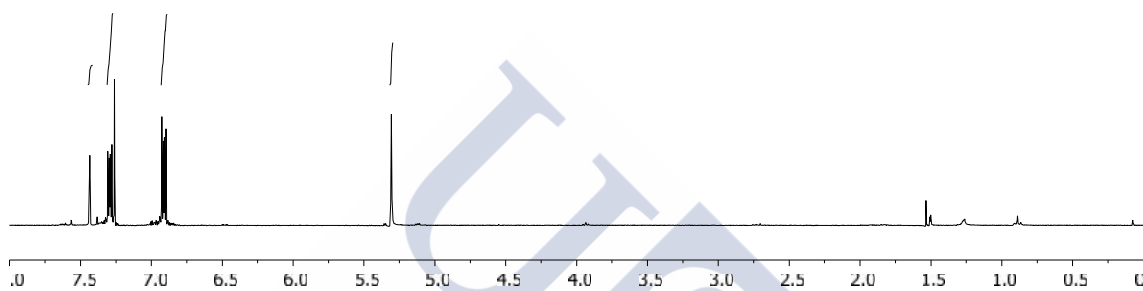
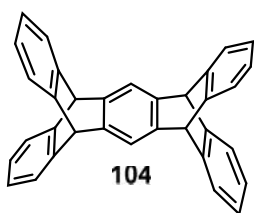
Figura 23. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **253** en CH₂Cl₂.

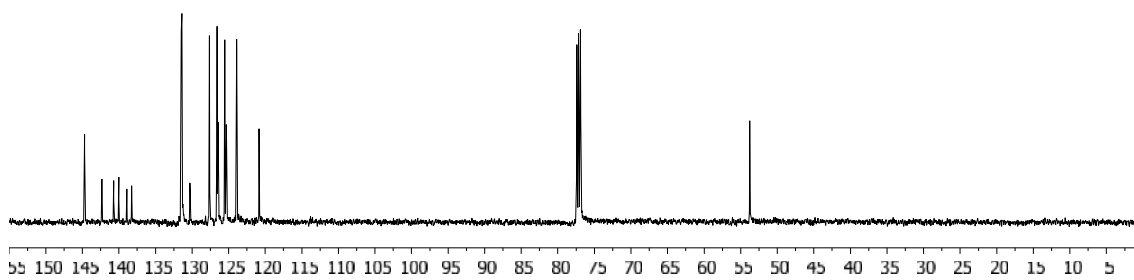
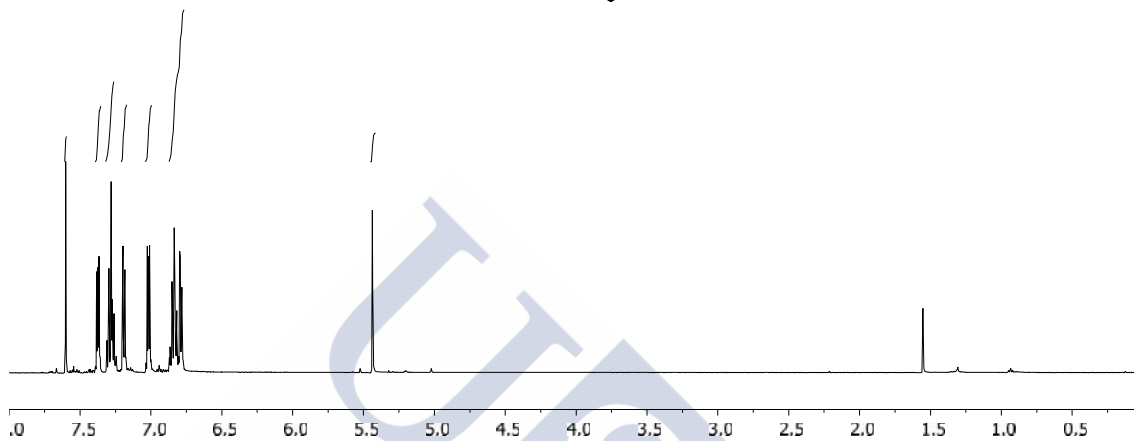
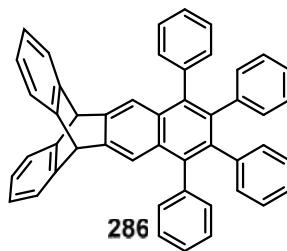












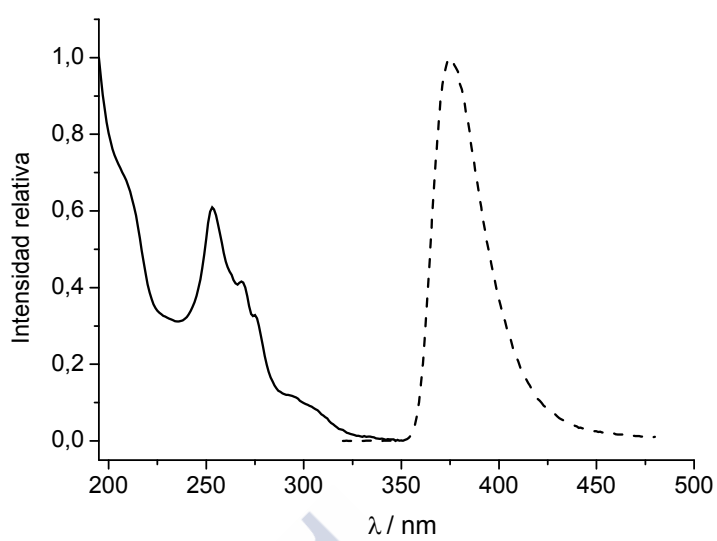
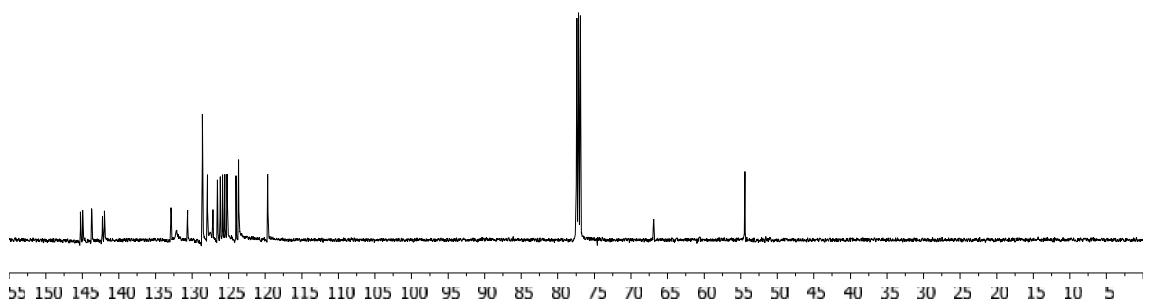
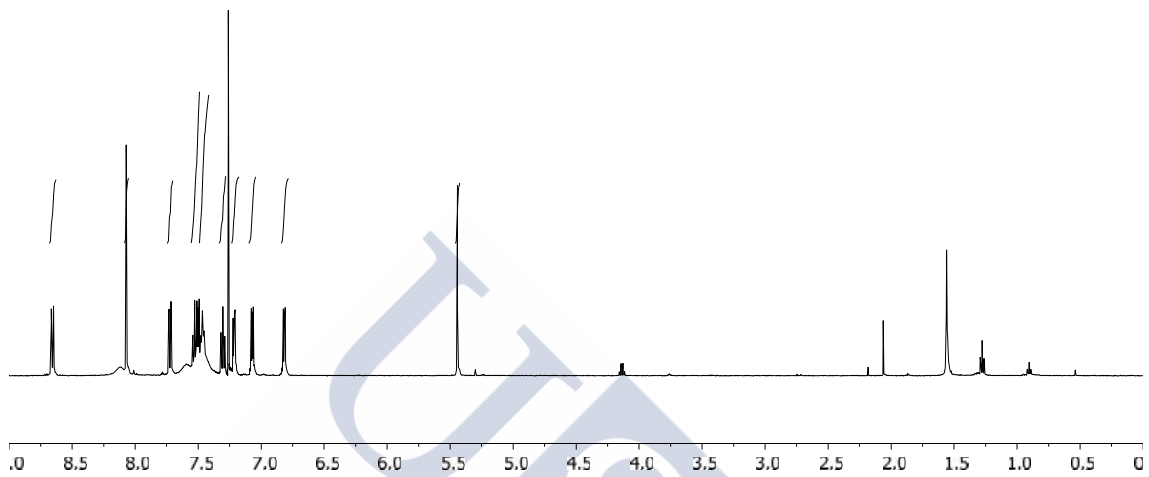
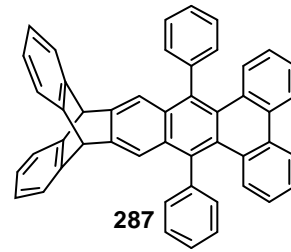


Figura 24. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **286** en CH_3CN .



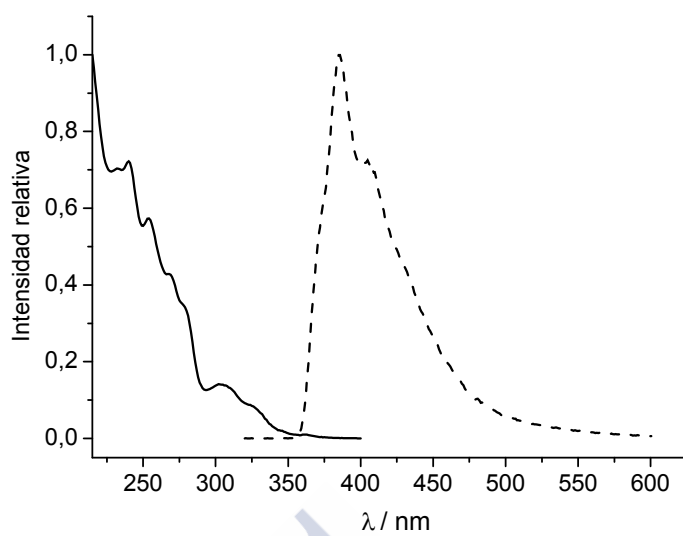
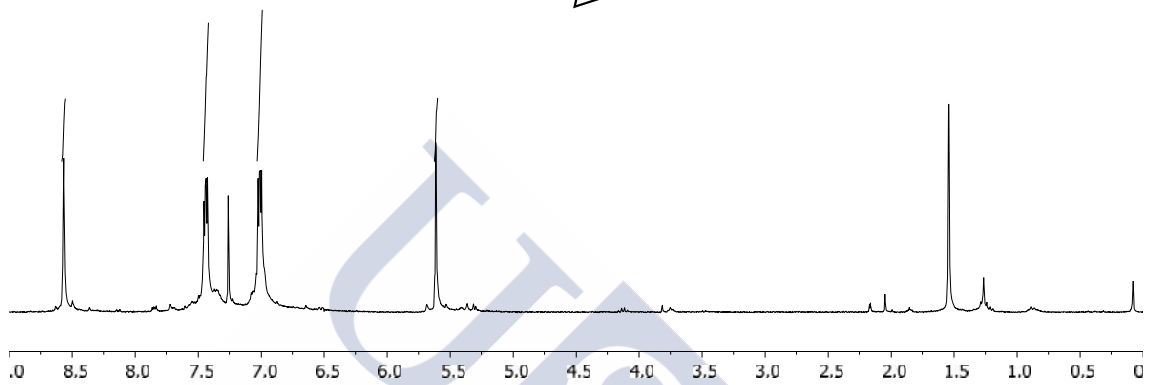
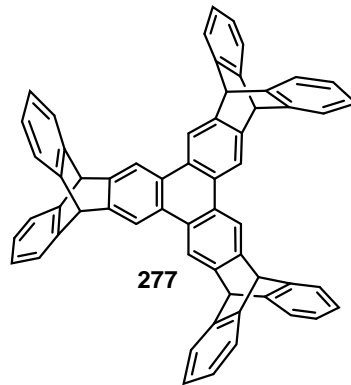
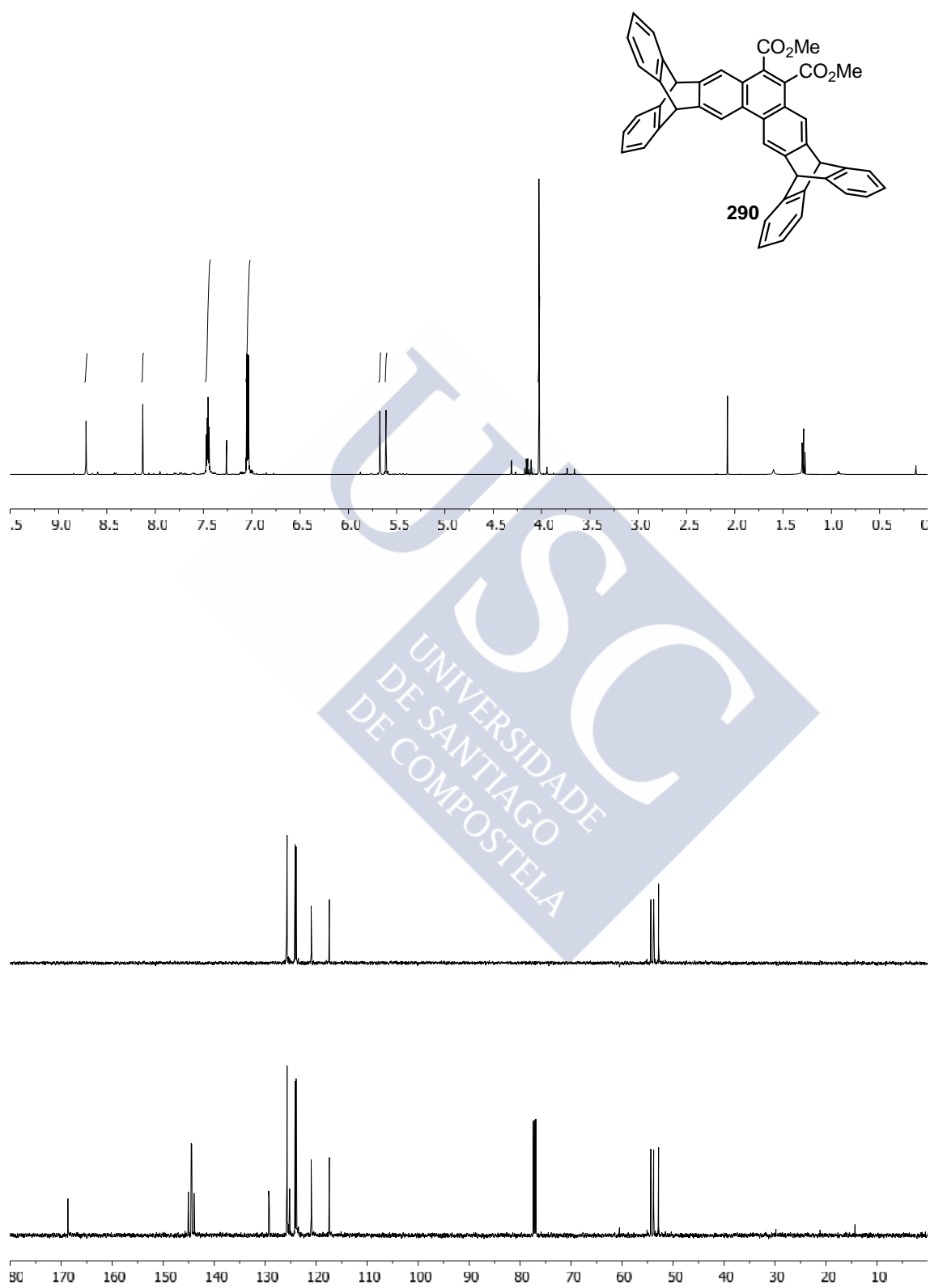


Figura 25. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **287** en CH_3CN .







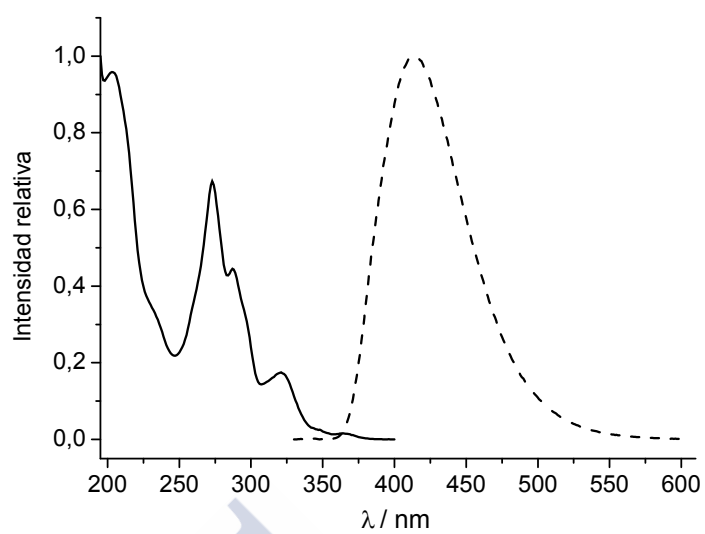


Figura 26. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **290** en CH_3CN .



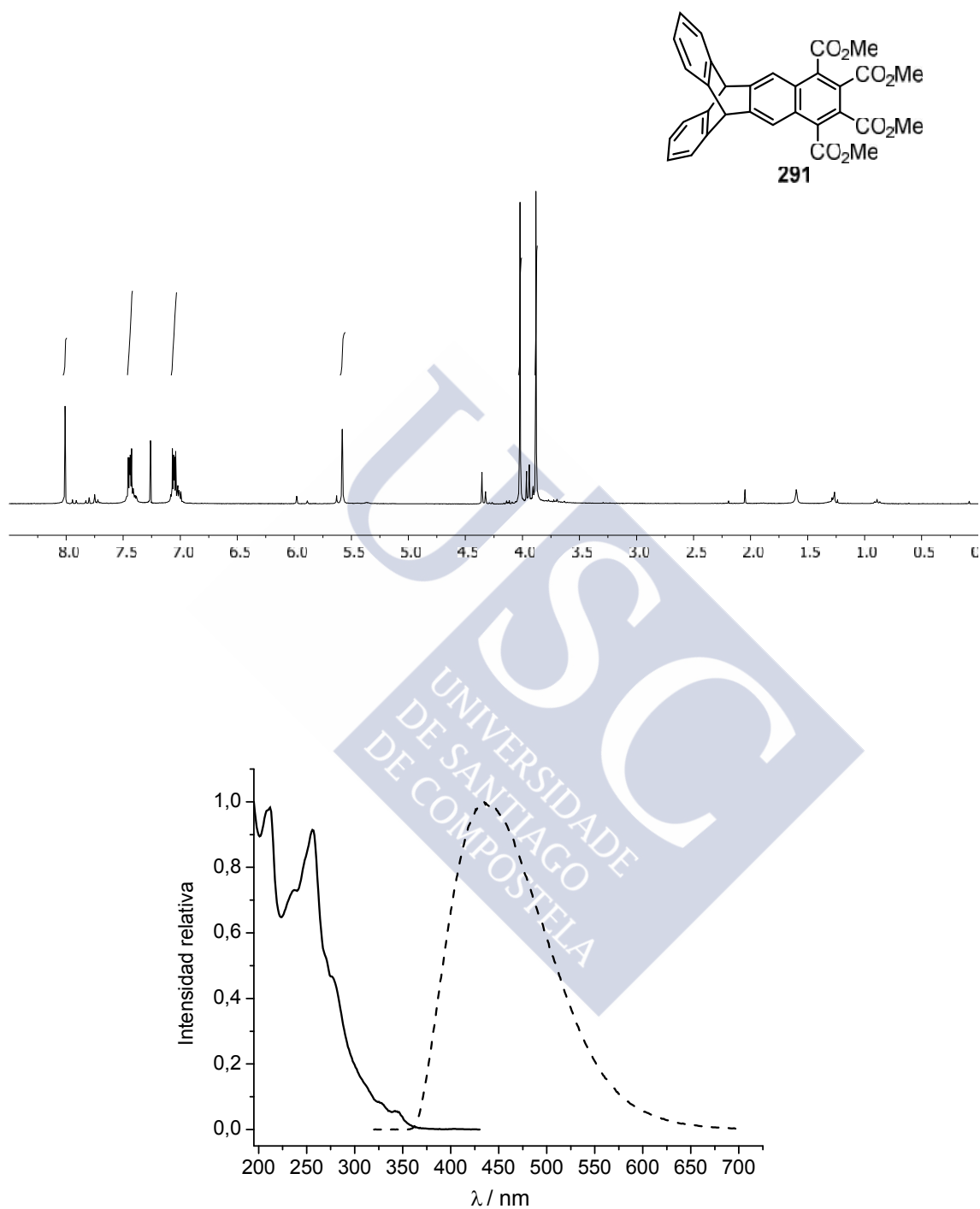


Figura 27. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) del compuesto **291** en CH₃CN.

