

UNIVERSIDADE  
DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Facultade de Química

Deseño e síntese dun novo híbrido  
porfirina-nanografeno

Curso 2024/25

Alumna: Marina Vázquez Carballo

---

GRAO EN QUÍMICA





Diego Peña Gil, titor e docente do Departamento de Química Orgánica, e Ana Rita Rodrigues Vilares Cabral Monteiro, cotitora e docente do Departamento de Química Orgánica, autorizan a presentación do Traballo de Fin de Grao do alumna Marina Vázquez Carballo na convocatoria de *xullo* do curso 2024/2025, o cal foi realizado baixo a súa dirección no CIQUS.

E para que así conste asinamos o presente informe en Santiago de Compostela o 29 de Xuño de 2025.

**ABREVIATURAS**

°C	Grao centígrado	MHz	Megahercio
µm	Micrómetro	min	Minuto
Å	Ángstrom	mL	Mililitro
AcOEt	Acetato de etilo	mmol	Milimol
APCI	Ionización química a presión atmosférica	MS	Espectrometría de masas
DCC	<i>N,N'</i> -Diciclohexilcarbodiimida	NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
DCM	Diclorometano	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butillitio
DCTB	<i>Trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -butilfenil)-2-metil-2-propenilideno] malononitilo	Ni(acac) <sub>2</sub>	Níquel(II) acetilacetato
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona	NIS	<i>N</i> -Iodosuccinimida
DMAP	Dimetilaminopiridina	nm	Nanómetro
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida	<i>o</i>	<i>Orto</i>
equiv	Equivalentes	<i>p</i>	<i>Para</i>
Et <sub>2</sub> O	Éter etílico	PAH	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
Et <sub>3</sub> N	Trietilamina	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	Tris(dibencilidenacetona) dipaladio(0)
EtOH	Etanol	PhCl	Clorobenceno
g	Gramo	ppm	Partes por millón
h	Hora	PTLC	Cromatografía preparativa en capa fina
HBPIn	Pinacolborano	RMN	Resonancia magnética nuclear
HMDS	Hexametildisilazano	SFC	Cromatografía de fluído supercrítico
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior enerxía	SPhos	2-Diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura e Aplicada	t.a.	Temperatura ambiente
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor enerxía	TEM	Microscopía electrónica de transmisión
M	Concentración molar	Tf <sub>2</sub> O	Anhídrido trifluorometansulfónico
<i>m/z</i>	Relación masa carga	THF	Tetrahidrofurano
MALDI	Ionización láser asistida por matriz	TLC	Cromatografía en capa fina
MeCN	Acetonitrilo	TMS	Trimetilsililo
		UV-Vis	Ultravioleta-visíbel
		δ	Desprazamento químico

# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>RESUMO</b>	<b>5</b>
<b>2.</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
2.1.	GRAFENO E NANOGRAFENOS	7
2.2.	HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (PAHs)	9
2.3.	ARINOS	11
2.4.	MACROCICLOS TETRAPIRRÓLICOS E PORFIRINAS	12
2.5.	FUNCIONALIZACIÓN DE NANOGRAFENOS CON PORFIRINAS	15
<b>3.</b>	<b>OBXECTIVOS</b>	<b>16</b>
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSIÓN</b>	<b>17</b>
4.1.	SÍNTESE DA PORFIRINA 5	17
4.2.	SÍNTESE DO NANOGRAFENO	19
4.2.1.	SÍNTESE DO PRECURSOR DO BISBENCINO	19
4.2.2.	PRIMEIRA ESTRATEXIA: SÍNTESE DO NANOGRAFENO 11	21
4.2.3.	SEGUNDA ESTRATEXIA: SÍNTESE VIA COMPOSTO 14	23
4.2.4.	TERCEIRA ESTRATEXIA: SÍNTESE DO NANOGRAFENO 16	25
4.3.	ACOPLAMENTO PORFIRINA-NANOGRAFENO	28
<b>5.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>30</b>
5.1.	PROCEDEMENTOS XERAIS	30
5.2.	PROCEDEMENTOS EXPERIMENTAIS	31
5.2.1.	SÍNTESE DE PORFIRINAS	31
5.2.2.	SÍNTESE DO BISTRIFLATO PRECURSOR DO BISBENCINO 10	35
5.2.3.	PRIMEIRA ESTRATEXIA: SÍNTESE INICIAL DO NANOGRAFENO 11	36
5.2.4.	SEGUNDA ESTRATEXIA: SÍNTESE VIA COMPOSTO 14	38
5.2.5.	TERCEIRA ESTRATEXIA: SÍNTESE DO NANOGRAFENO 16	39
5.2.6.	ACOPLAMENTO PORFIRINA-NANOGRAFENO	42
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIÓNS</b>	<b>43</b>
<b>7.</b>	<b>ANEXOS</b>	<b>46</b>
<b>8.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>50</b>

## 1. Resumo

A preparación de híbridos obtidos da fusión de porfirinas con nanografenos derivados de diversos hidrocarburos policíclicos aromáticos está a suscitar un crecente interese no ámbito da investigación, debido á capacidade de modificar as propiedades optoelectrónicas destes sistemas. Aínda que a investigación destes híbridos é intensa, a literatura relativa aos que combinan derivados de acenos e porfirinas é escasa. Neste traballo, propónse acadar a funcionalización dun sistema nanografénico de pentaceno, derivado do fenantreno, cunha porfirina (5,10,15-trimesitilporfirina), mediante química en disolución.

Para iso, a ruta de síntese dividiuse en tres fases principais: i) síntese da porfirina; ii) síntese do sistema nanografénico e iii) acoplamento do híbrido porfirina-nanografeno. Para sintetizar a porfirina seguíuse unha ruta xa descrita previamente na literatura. Na síntese do nanografeno, seguindo as estratexias sintéticas en disolución baseadas na química de arinos desenvoltas polo noso grupo de investigación, exploráronse diferentes enfoques baseados en reaccións de cicloadición [4+2], xunto con modificacións destinadas a mellorar a súa solubilidade e estabilidade en disolución. Finalmente, no acoplamento porfirina-nanografeno, os resultados, aínda que preliminares, suxiren a obtención do híbrido porfirina-nanografeno proposto, o que supón un prometedor punto de partida para a síntese de novos materiais con estruturas e propiedades destacábeis en disolución.

## Resumen

La preparación de híbridos obtenidos de la fusión de porfirinas con nanografenos derivados de diversos hidrocarburos policíclicos aromáticos está suscitando un creciente interés en el ámbito de la investigación, debido a la capacidad de modificar las propiedades optoelectrónicas de dichos sistemas. A pesar de que la investigación sobre estos híbridos es intensa, la literatura relativa a aquellos que combinan derivados de acenos y porfirinas es escasa. En este trabajo, se propone la funcionalización de un sistema nanografénico de pentaceno, derivado del fenantreno, con una porfirina (5,10,15-trimesitilporfirina), mediante química en disolución.

Para ello, la ruta de síntesis se dividió en tres fases principales: i) síntesis de la porfirina; ii) síntesis del sistema nanografénico y iii) acoplamiento del híbrido porfirina-nanografeno. Para sintetizar la porfirina se siguió una ruta sintética descrita previamente en la literatura. En la síntesis del nanografeno, siguiendo las estrategias sintéticas en disolución basadas en la química de arinos desarrolladas por nuestro grupo de investigación, se exploraron diferentes enfoques basados en reacciones de cicloadición [4+2], junto con modificaciones destinadas a mejorar su solubilidad y estabilidad en disolución. Finalmente, en el acoplamiento porfirina-nanografeno, los resultados, aunque preliminares, sugieren la obtención del híbrido porfirina-nanografeno propuesto, lo que supone un prometedor punto de partida para la síntesis de nuevos materiales con estructuras y propiedades destacables en disolución.

## Abstract

The preparation of hybrids comprising porphyrins and nanographene-structures derived from various polycyclic aromatic hydrocarbons is attracting growing interest in the research community due to their potential to tune the optoelectronic properties of these systems. While notable advances have been made in the development of these systems, studies incorporating acene derivatives and porphyrins remain scarce. Therefore, we hereby explore the functionalization of a nanographenic pentacene system, derived from phenanthrene, with a porphyrin (5,10,15-trimesitylporphyrin) *via* in-solution chemistry.

For this purpose, the synthetic route was divided into three main steps: i) synthesis of the porphyrin; ii) synthesis of the nanographenic system; and iii) coupling of the porphyrin-nanographene hybrid. The porphyrin was synthesized following a synthetic route previously reported in the literature. In the nanographene synthesis, different in-solution synthetic strategies based on aryne chemistry, developed by our research group, were employed. Several [4+2] cycloaddition reactions and structural modifications were applied to improve solubility and stability in solution. Finally, the preliminary results from the porphyrin-nanographene coupling indicate the successful formation of the proposed tetramer, providing a promising starting point for developing new materials with notable structures and properties in-solution.

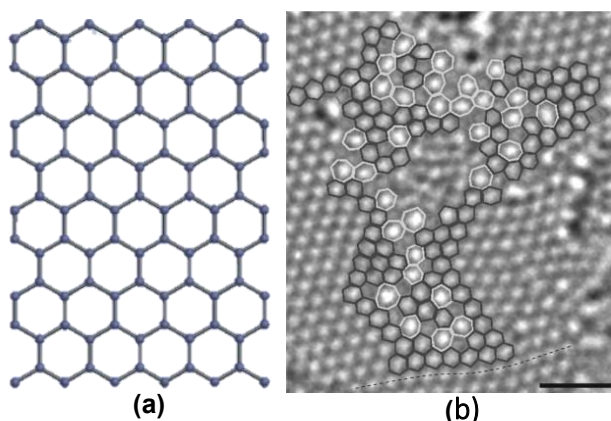
## 2. Introducción

Dende o primeiro éxito na síntese do grafeno, por K. S. Novoselov e A. K. Geim (2004),<sup>1</sup> revolucionouse o campo de estudo dos hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs), sobre todo no ámbito do estudo de nanografenos. Ditas estruturas trátanse de pequenas rexións, con marxes definidos, da rede plana de grafeno, a cal caracterízase por estar composta de átomos de carbono dispostos hexagonalmente en dúas dimensións, que destaca pola súas propiedades electrónicas e ópticas.<sup>1</sup> Deste xeito o estudo dos nanografenos é un campo prometedor, debido á variedade de posíbeis aplicacións destes compostos nos ámbitos da electrónica ou da biomedicina.<sup>2</sup> Cómpre destacar o abanico de posibilidades que proporciona a modificación destas estruturas por conxugación con outras substancias, alterando así a enerxía implicada, e polo tanto a súa reactividade e propiedades.<sup>3</sup>

Por isto, o grupo de investigación de **Catálise Organometálica e Materiais Moleculares Orgánicos, COMMO** (Gutián/Pérez/Peña) do CIQUS, enfócase na preparación de nanografenos con tamaño e forma ben definida, co fin de modular as propiedades finais.<sup>4</sup> No caso deste traballo buscamos controlar as propiedades dos nanomateriais, mais mediante a funcionalización covalente de nanografenos con porfirinas.

### 2.1. Grafeno e nanografenos

O grafeno, é unha forma alotrópica do carbono. Consiste nunha rede plana bidimensional composta por unha única capa de átomos de carbono dispostos nunha estrutura hexagonal, semellante a un panel de abellas (**Figura 1a**). Cada átomo presenta hibridación  $sp^2$  e atópase enlazado a outros tres átomos de carbono. Este empaquetamento ordenado e simétrico

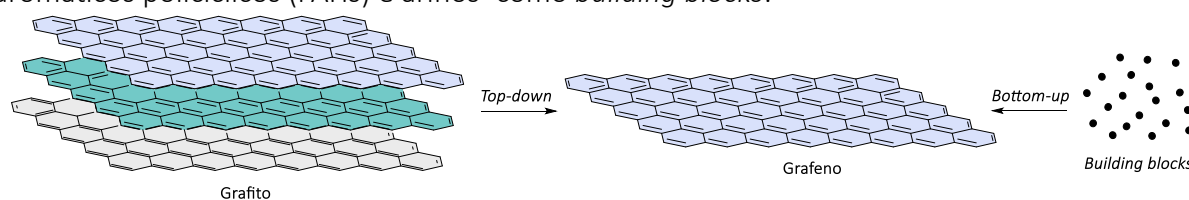


*Figura 1: (a) Rede plana bidimensional de grafeno, (b) lámina de grafeno con defectos tomada mediante TEM.<sup>7</sup>*

confírelle propiedades únicas, como unha alta condutividade eléctrica e térmica. Ditas propiedades débense á rápida propagación dos electróns  $\pi$  a través da lámina, onde a masa

efectiva destes é próxima a cero. Isto ocorre porque as interaccións coa rede son mínimas, diminuindo a dispersión e a resistencia eléctrica.<sup>3</sup> Así, o grafeno presenta propiedades que o sitúan como un material intermedio entre os metais e os semicondutores.<sup>5</sup> Porén, o empaquetamento hexagonal ordenado do grafeno pode ser alterado debido á introdución de defectos por vacantes ou dislocacións (**Figura 1b**), así como pola presenza de impurezas. Ditas modificacións estruturais poden ser aproveitadas debido ás alteracións que introducen nas propiedades anteriormente mencionadas.<sup>6,7</sup> Así, o grafeno é un material cun alto rango de aplicacións, como sensores altamente precisos no ámbito da electrónica, así como en biosensores moleculares ou en sistemas de liberación de fármacos no ámbito biomédico.<sup>5</sup> Deste xeito, a súa síntese e modificación química constitúen temas de gran relevancia na investigación actual.

A síntese do grafeno pode enfocarse de dúas maneiras (**Figura 2**), os métodos *top-down* ou os métodos *bottom-up*.<sup>8,9</sup> Os métodos *top-down* consisten na obtención de láminas individuais de grafeno partindo do grafito. Un exemplo clásico de síntese mediante o método *top-down* é a exfoliación de grafito a través do método denominado *Scotch tape*, deseñado por K.S. Novoselov e A.K. Geim en 2004,<sup>1</sup> o cal consiste na separación dunha capa individual de grafeno mediante a súa adherencia a cinta adhesiva. En xeral, o enfoque *top-down* destaca pola súa rapidez, maior facilidade e baixo custo, mais carece de control tanto en tamaño e morfoloxía, como en estrutura química da lámina obtida, que presenta maior número de defectos. Por outra banda, os métodos *bottom-up*, permiten acadar unha alta precisión estrutural e maior control das propiedades do material grafénico obtido. Estes métodos consisten na síntese de grafeno, a escala atómica ou nanométrica, a partir de estruturas máis sinxelas denominadas *building blocks*. Cómpre destacar, que o maior control estrutural que ofrece este método contraponse non só co maior custo do procedemento, senón coa alta dificultade que este implica. Por estes motivos, a elección dos *building blocks* é fundamental para optimizar o proceso. Un método de síntese *bottom-up* de nanografenos é a partir de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) e arinos<sup>4</sup> como *building blocks*.<sup>3</sup>

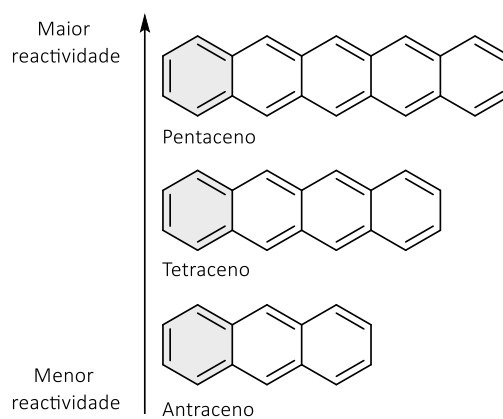


**Figura 2:** Esquema das dúas aproximacións na síntese de grafeno, *top-down* e *bottom-up*.

## 2.2. Hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs)

Os hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) son compostos orgánicos formados por carbono e hidróxeno que constan de dous ou máis aneis aromáticos fusionados. Son produto da combustión incompleta de combustibles fósiles e biomasa e, en xeral, son clasificados como contaminantes.<sup>10</sup>

Concretamente, os PAHs bencénicos son compostos que poden considerarse como pequenos fragmentos da rede de grafeno. Existe unha gran variedade de PAHs, cuxa estabilidade e reactividade son rexidas pola regra do sexteto aromático de Clar, a cal estipula que a estrutura resoante predominante nun PAH corresponde a aquela que contén o maior número de sextetos aromáticos disxuntos, é dicir, aneis de seis membros con seis electróns  $\pi$ -conxugados, reforzando a aromaticidade global da molécula.<sup>11</sup> Dito modelo determina que a maior estabilidade, e polo conseguinte a menor reactividade, acádase aumentando o número de sextetos por átomo de carbono, como se amosa para os acenos na **Figura 3**. Alén disto, a regra de Clar relaciona o número de sextetos co *band-gap* da molécula, é dicir a diferenza de enerxía entre o orbital molecular ocupado de maior enerxía (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor enerxía (LUMO). Así, a maior número de sextetos  $\pi$ , maior é a diferenza enerxética HOMO-LUMO (maior *band-gap*), e, polo tanto, maior é a estabilidade do PAH.<sup>12</sup>

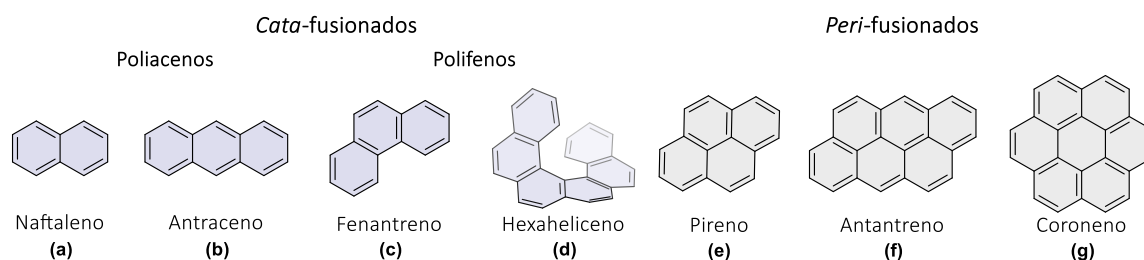


**Figura 3:** Esquema da orde de reactividade dos acenos (sexteto de Clar destacado en gris).

En xeral, os PAHs totalmente bencenoides presentan os *band-gaps* máis altos e polo tanto son estruturas particularmente estábeis.<sup>13</sup> De feito, entre os PAHs co mesmo número de aneis aromáticos, aqueles que presentan máis estruturas resoantes con sextetos posúen maiores diferenzas enerxéticas HOMO-LUMO.<sup>14</sup>

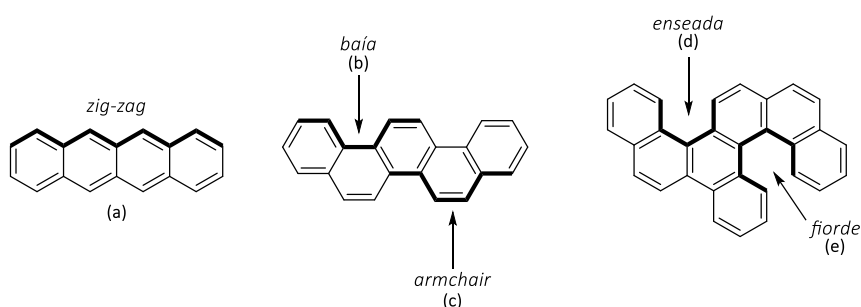
Para organizar a ampla variedade de PAHs, establececéronse diversos criterios de clasificación segundo a súa estrutura. Un dos criterios empregados organiza aos PAHs segundo o número de átomos de carbono compartidos.<sup>15</sup> Deste xeito, considéranse i) *cata*-fusionados aqueles PAHs que presentan todos os seus átomos de carbono situados na periferia da

molécula (**Figura 4a-d**) e ii) *peri*-fusionados os PAHs que presentan na súa estrutura átomos de carbono compartidos por tres aneis bencénicos fusionados, é dicir, non todos os seus átomos de carbono atópanse no perímetro da molécula (**Figura 4e-g**). Dentro da categoría dos *cata*-fusionados áchanse os fusionados linealmente, os poliacenos (**Figuras 4a,b**) e os fusionados de xeito angular, os polifenos (**Figuras 4c,d**).



**Figura 4:** Clasificación de PAHs en (a-d) *cata*-fusionados e (e-g) *peri*-fusionados.

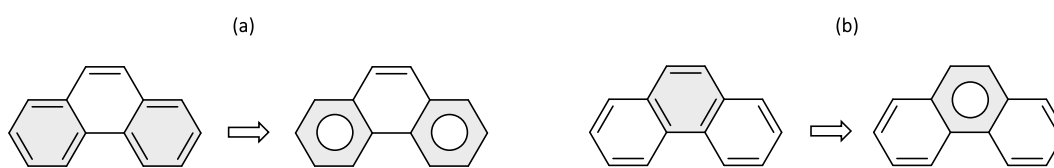
Outro criterio de clasificación réxese segundo a xeometría que adopta a súa periferia: nel distínguense os PAHs con aneis bencénicos dispostos linealmente, cunha periferia de tipo *zig-zag* (**Figura 5a**), dos que posúen unha disposición angular, como aqueles delimitados por tres aneis bencénicos que presentan unha rexión *baía* (**Figura 5b**) ou unha periferia de tipo *armchair* (**Figura 5c**). Ademais, se a rexión consta de catro ou cinco aneis fusionados angularmente, a rexión do PAH denomínanse *enseada* (**Figura 5d**) ou *fiorde* (**Figura 5e**), respectivamente.



**Figura 5:** Tipos de xeometrías e rexións que poden presentar os PAHs.

Entre esta variedade de PAHs, un dos máis típico é o fenantreno, xa amosado na **Figura 4c**. Trátase dun composto *cata*-fusionado de tres aneis bencénicos dispostos angularmente, cunha rexión tipo *baía*.<sup>16</sup> Este hidrocarburo presenta cinco estruturas resoantes, dúas das cales amósanse na **Figura 6**, sendo especialmente relevante a amosada na **Figura 6a** por posuír dous sextetos de Clar fronte as demais, que contan cun único sexteto de Clar (como na **Figura 6b**).<sup>12</sup> Cómpre destacar a superior estabilidade termodinámica do fenantreno respecto ao seu

isómero estrutural, o antraceno (**Figura 4b**), debido a que este só presenta un único sexteto de Clar.

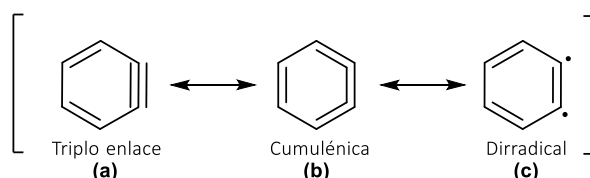


**Figura 6:** Dúas das cinco estruturas resoantes do fenantreno, cos sextetos de Clar destacados en gris.<sup>12</sup>

### 2.3. Arinos

O notábel interese na investigación sobre PAHs e nanografenos nos últimos anos favoreceu o desenvolvemento de múltiples estratexias sintéticas. Unha das máis destacadas baséase no emprego da química de arinos, campo no que o grupo de investigación **COMMO** (Gutián/Pérez/Peña) acadou achegas significativas.

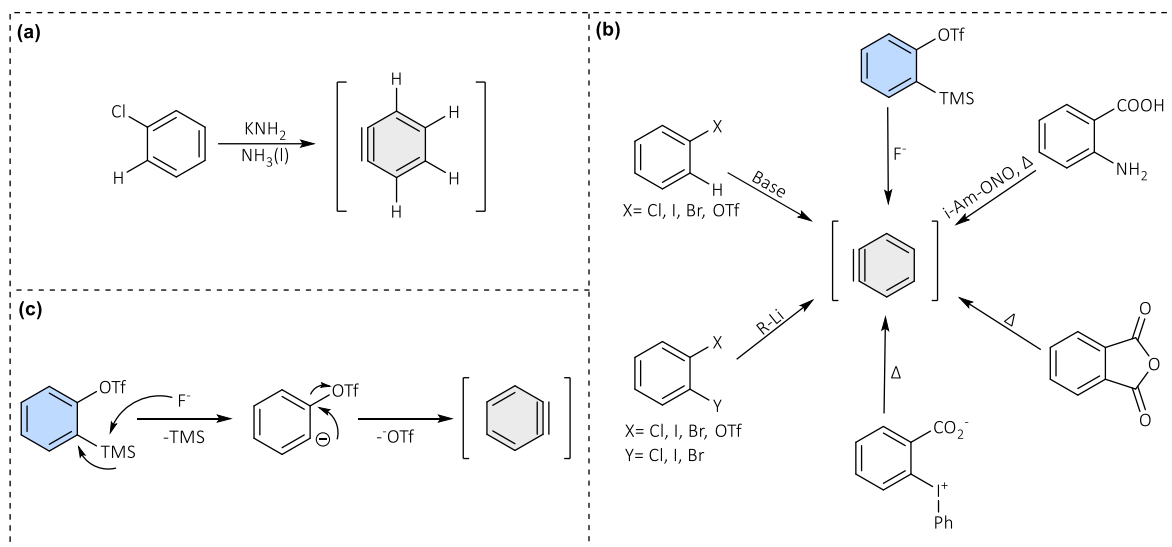
Os arinos son especies altamente reactivas que conteñen un enlace triplo obtido por eliminación de dous substituíntes dun anel bencénico en posicións *orto* (*o*-). Normalmente, o *o*-bencino, un derivado tensionado do benceno, coñécese pola estrutura co enlace triplo (**Figura 7a**), mais cómpre ter en conta que dita especie pode describirse mediante outras dúas estruturas resoantes, a cumulénica (**Figura 7b**) e a dirradical (**Figura 7c**).



**Figura 7:** Estructuras resoantes do *o*-bencino. (a) Triplo enlace, (b) cumulénica e (c) dirradical.

A presenza do enlace triplo tensionado nun anel de seis membros confírelle ao bencino, e aos arinos en xeral, dunha reactividade excepcional, relacionada co baixo nivel enerxético dos orbitais LUMO.<sup>17</sup> Debido á súa elevada inestabilidade e reactividade, os arinos deben ser xerados *in situ*. A química dos arinos remóntase até principios do século XIX,<sup>18</sup> mais non é até metade do mesmo século que cobrou maior importancia, tempo no que Robert *et al.*<sup>19</sup> estableceron a estrutura do intermediario bencino, obtido mediante a reacción de adición-eliminación amosada na **Figura 8a**. Posteriormente deseñáronse outras rutas de obtención de arinos *in situ*, algunhas das cales se representan na **Figura 8b**.<sup>18</sup>

Entre estes métodos, destaca como un dos máis empregado actualmente o deseñado polo grupo de Kobayashi *et al.* en 1983,<sup>20</sup> o cal consiste na preparación de arinos pola saída dun substituínte triflato en posición *orto* a un grupo trimetilsililo (TMS), por ataque dun ión fluoruro mediante o mecanismo amosado na **Figura 8c**. Trátase dun proceso que ten lugar en condicións suaves de reacción, posto que evita o uso de temperaturas elevadas, ácidos, bases fortes, axentes oxidantes ou metais e non afecta a outros substituíntes.<sup>18</sup>



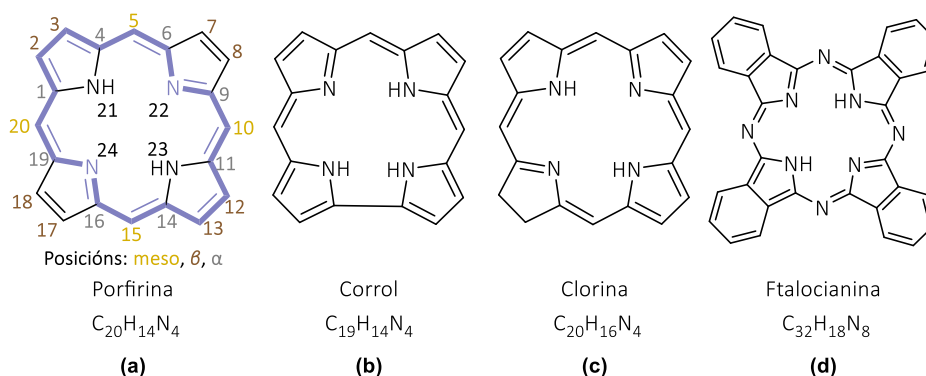
**Figura 8:** Sínteses de *o*-bencino: (a) a deseñada por Roberts;<sup>19</sup> (b) outras rutas de obtención do mesmo;<sup>18</sup> (c) mecanismo da síntese deseñada por Kobayashi *et al.*<sup>20</sup>

Existen diversas metodoloxías dispoñíbeis de preparación dos triflatos de *orto*-trimetilsililarilo que actúan como precursores de arinos. No ano 2002 o noso grupo de investigación deseñou un novo método de síntese nun só paso para obter ditos triflatos a partir de *o*-bromofenois.<sup>21</sup> Este método, empregado ao longo deste traballo para a síntese do precursor de bis-bencino, será descrito en detalle na páxina 19.

## 2.4. Macrociclos tetrapirrólicos e porfirinas

As porfirinas (**Figura 9a**) forman parte do grupo de compostos denominados macrociclos tetrapirrólicos, os cales abranguen as especies formadas por catro unidades de pirrol unidas entre si. Ademais das porfirinas, existe unha gran variedade destes macrociclos, entre os cales inclúense os corrois (**Figura 9b**), as clorinas (**Figura 9c**) e as ftalocianinas (**Figura 9d**). Estas moléculas destacan polas súas amplas funcións biolóxicas, especialmente como grupos

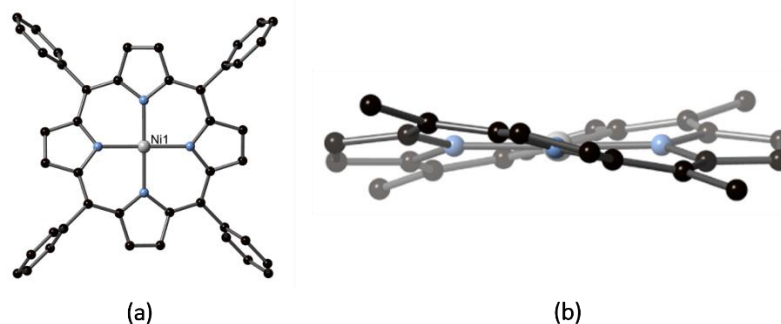
prostéticos, transportadores de gases ou catalizadores,<sup>22</sup> mais tamén teñen diversas aplicacións no ámbito da electrónica e no desenvolvemento de células solares.



**Figura 9:** Estructuras dalgúns macrociclos tetrapirrólicos e a asignación das posicións da porfirina.

Concretamente, a porfirina trátase dun macrociclo de catro unidades de pirrol separadas entre si por grupos metino e obedece a regra de aromaticidade de Hückel, ao presentar 18 electróns  $\pi$ , dos 22 totais, deslocalizados no seu sistema conxugado, marcado en morado na **Figura 9a**. Segundo a nomenclatura IUPAC,<sup>23</sup> distínguense diferentes posicións dentro da súa estrutura, amosadas na **Figura 9a**.

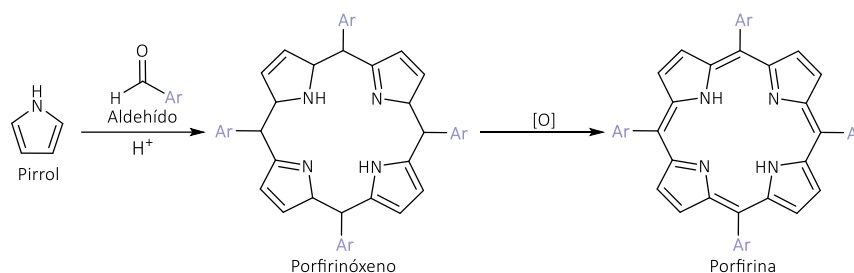
As posicións *meso* e  $\beta$  amosan unha alta reactividade que permite introducir unha gran variedade de substituíntes, producindo unha ampla gama de derivados de porfirina. Alén disto, os átomos de nitróxeno centrais das porfirinas libres poden complexarse con metais de transición, e deste xeito, formar complexos metálicos, coñecidos como metaloporfirinas. A coordinación do átomo metálico produce unha maior ou menor distorsión no macrociclo plano, dependendo de que metal sexa. Por exemplo, o Ni(II), ao coordinarse, adoita inducir a ondulación do sistema,<sup>24</sup> como pode observarse na **Figura 10** para o (5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel (II). Aínda así ditos sistemas manteñen unha xeometría plano cadrada lixeiramente distorsionada. Estes complexos de níquel son diamagnéticos, polo que carecen de momento magnético ao tratarse de especies de baixo spin.<sup>25</sup> Ademais adoitan ser estables térmica e quimicamente, sobre todo en estado sólido.



**Figura 10:** (a) Vista frontal do (5,10,15,20-tetrafenilporfirinato)níquel(II), (b) visión lateral da mesma molécula, nótese que presenta certa ondulación.<sup>24</sup>

As porfirinas caracterízanse non só por presentar fluorescencia, senón por presentar nos espectros UV-Vis unha banda de absorción moi intensa ao redor dos 400 nm ( $S_0 \rightarrow S_2$ ), denominada *Soret*, xunto cun grupo de catro bandas de baixa intensidade sobre os 500-700 nm ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), nomeadas *bandas Q*.<sup>26</sup> Tanto a absorción de luz como a fluorescencia poden ser alteradas por transformacións no macrociclo ou no mesmo centro nitroxenado.<sup>25</sup>

Tras os primeiros traballos de Rothemud,<sup>27</sup> e de Adler e Longo,<sup>28</sup> a meirande parte das metodoloxías actuais de obtención de porfirinas *meso*-substituídas baséanse en procedementos deseñados e descritos polo grupo de investigación de Jonathan Lindsey.<sup>29</sup> Trátase dunha estratexia na que a partir de pirrol e aldeídos fórmase o anel porfirinóxeno mediante reaccións de condensación, mediada por catálise ácida. Posteriormente cómpre empregar un axente oxidante para acadar o anel aromático conxugado no sistema (**Figura 11**).

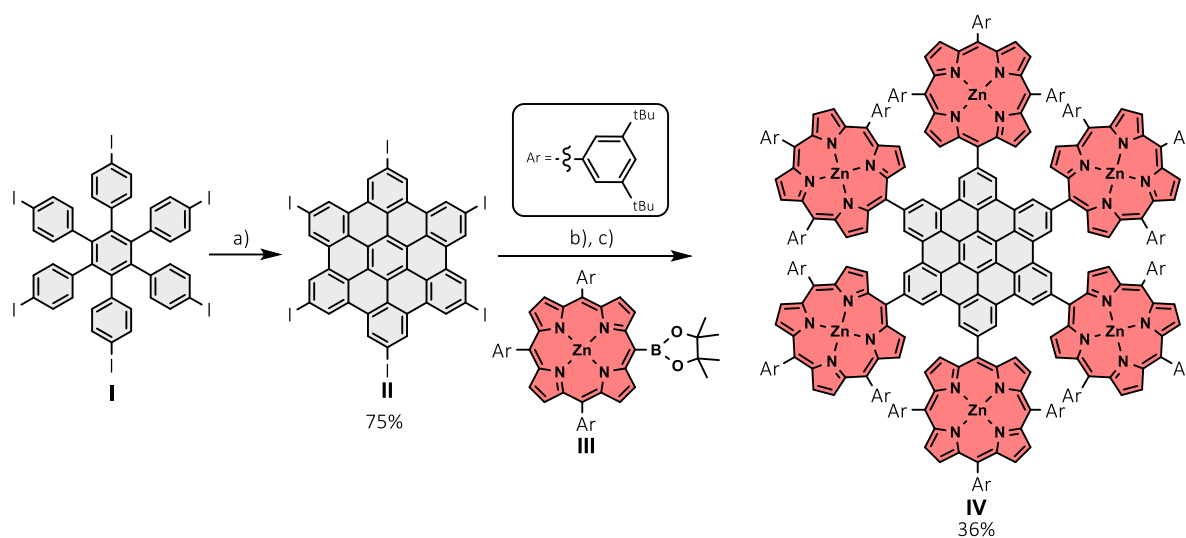


**Figura 11:** Síntese do anel porfirinóxeno e a súa posterior oxidación para obter unha porfirina *meso*-tetrasubstituída.

Debido á alta reactividade das porfirinas (a través de reaccións de adición, substitución, acoplamentos cruzado, oxidación, redución...), a súa funcionalización con outras moléculas, como os PAHs, é actualmente un tema de grande interese e actividade investigadora, como se destaca na seguinte sección.<sup>30-32</sup>

## 2.5. Funcionalización de nanografenos con porfirinas

Actualmente o estudo dos PAHs e de estruturas nanografénicas é de gran interese, dadas as súas destacadas propiedades electrónicas como os pequenos *band-gaps*, necesario para o seu uso en dispositivos electrónicos de escala reducida que garantan un baixo consumo enerxético.<sup>33</sup> Neste contexto, o acoplamento de PAHs con porfirinas permite modificar e optimizar propiedades ópticas, electrónicas e magnéticas<sup>34,35</sup> mediante a extensión do sistema  $\pi$ , a incorporación de novos centros funcionais ou metálicos,<sup>36</sup> así como a mellora da súa solubilidade en disolventes orgánicos. A unión porfirina-nanografeno pode inducirse en solución ou en superficie.<sup>37,38</sup> Entre os exemplos na literatura das ultimas décadas, destaca o híbrido porfirina-hexabenzocoroneno deseñado por Jux *et al.*<sup>39</sup> O composto en cuestión consta dun hexacoroneno central, fusionado con seis aneis porfirínicos (**Figura 12**): primeiro planarízase o sistema aromático mediante a oxidación de Scholl, e deseguido é funcionalizado coas porfirinas con seis reaccións de Suzuki-Miyaura.



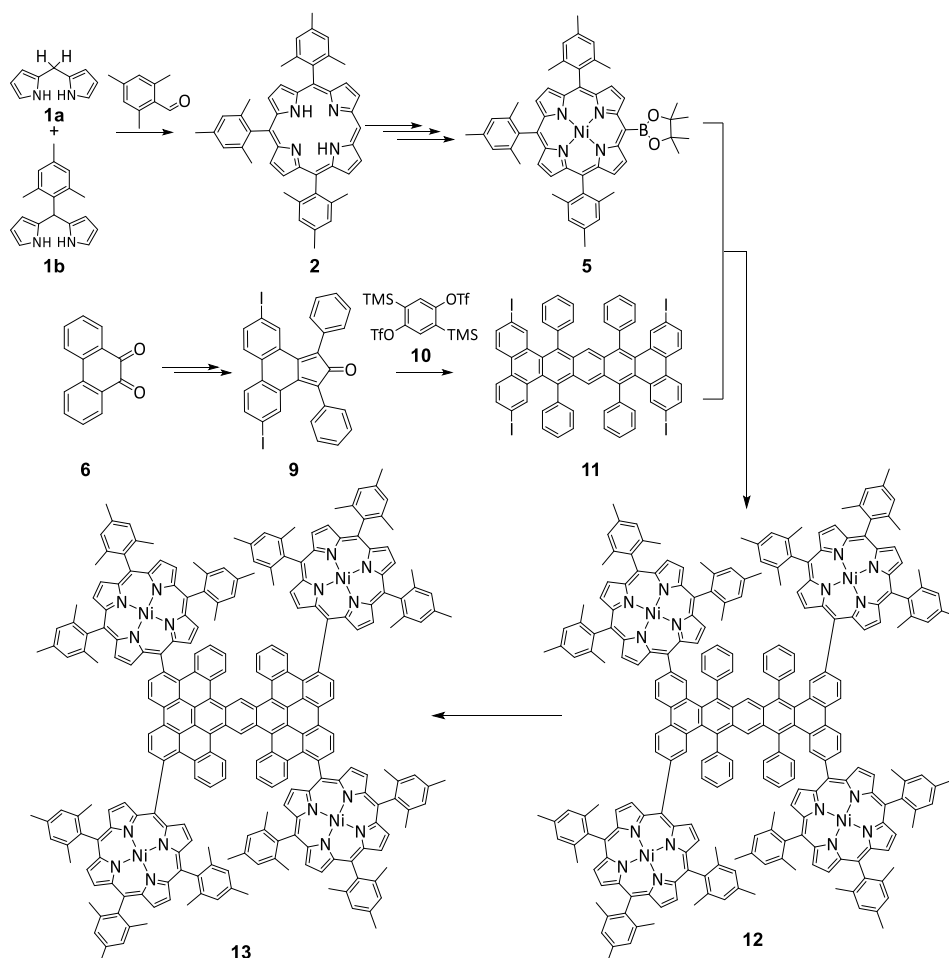
**Figura 12:** Híbrido porfirina-hexabenzocoroneno deseñado por Jux *et al.* Oxidación de Scholl: a)  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ ; Reacción de Suzuki-Miyaura: b)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , tolueno, DMF,  $80^\circ\text{C}$ ; c) Ácido trifluoroacético,  $\text{CHCl}_3$ .<sup>39</sup>

Ademais do hexacoroneno,<sup>38</sup> as porfirinas foron fusionadas con outros precursores nanografénicos permitindo acadar novos materiais con pequenos *band-gaps*.<sup>34,40</sup> Porén, a literatura sobre os híbridos de porfirinas funcionalizados con nanografenos derivados de acenos é realmente escasa. Por iso, este traballo propón a síntese dun novo híbrido *meso*-funcionalizado de porfirinas cun derivado expandido do pentaceno, sintetizado a partir do fenantreno, para estudar o impacto da fusión nas propiedades optoelectrónicas.

### 3. Obxectivos

O obxectivo deste Traballo de Fin de Grao é acadar a funcionalización covalente de nanografenos con porfirinas, xerando un novo composto híbrido cun sistema  $\pi$ -estendido, cuxas propiedades estruturais e optoelectrónicas poderían resultar de interese para futuras aplicacións como sensores.

A ruta sintética inicial, exposta na **Figura 13**, dividiuse en tres fases: a parte inicial, a cal abrangue a síntese da porfirina **5** a partir da síntese dos respectivos dipirrometanos **1a** e **1b**, seguida da fase de síntese do nanografeno partindo dun derivado osixenado do fenantreno, a fenantroquinona. Este composto será transformado até acadar a especie **9** a cal é chave na reacción de cicloadición [4+2] co bistriflato **10** precursor do bisbencino. A terceira e derradeira fase correspóndese co acoplamento dos compostos obtidos, dando lugar ao híbrido **12**, o cal será oxidado para obter o produto final desexado **13**.

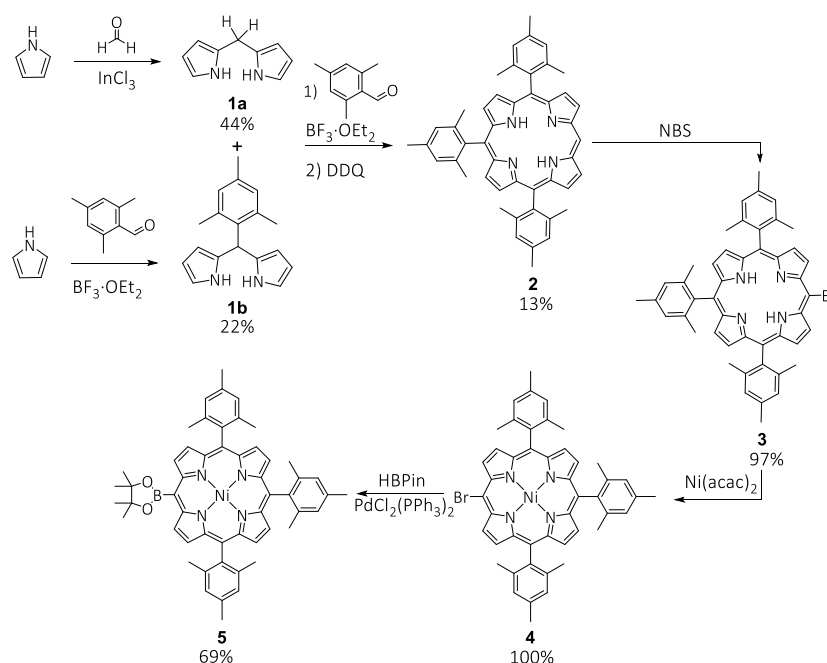


*Figura 13: Ruta proposta para a síntese do híbrido 13.*

## 4. Resultados e discusión

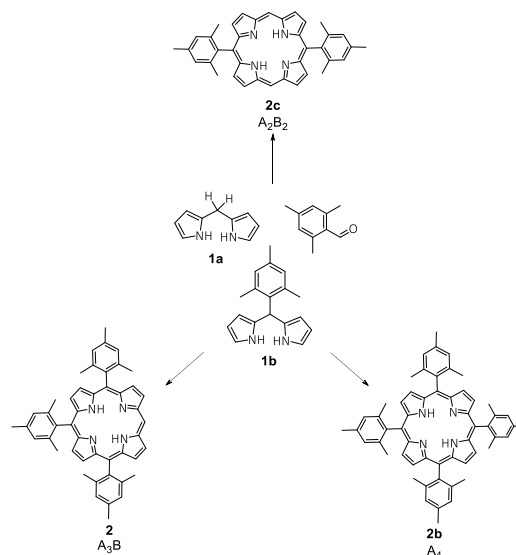
### 4.1. Síntese da porfirina 5

A primeira parte do proxecto, tivo coma principal obxectivo acadar a síntese da porfirina **5**, seguindo os pasos amosados na **Figura 14**. Primeiro, co fin de acadar o macrociclo porfirínico realizouse a síntese dos correspondentes dipirrometanos **1a** e **1b**, seguindo o método de Lindsey.<sup>29,41</sup> En resumo, estes protocolos baséanse en reaccións de condensación entre dúas moléculas de pirrol e o correspondente aldehído, catalizadas por un ácido de Lewis en atmosfera de Ar e en ausencia de luz. Concretamente o dipirrometano **1a** (2,2'-dipirrometano) sintetizouse mediante unha condensación entre dúas unidades de pirrol e paraformaldehído, empregando como catalizador o  $\text{InCl}_3$ , obtendo o composto **1a** un rendemento do 44%, similar ao reportado na literatura.<sup>41</sup> O dipirrometano **1b** (5-mesitildipirrometano) foi sintetizado en condicións lixeiramente diferentes ás anteriormente descritas, mais baseadas no mesmo mecanismo de reacción. Neste caso, dúas unidades de pirrol foron condensadas co 2,4,6-trimetilbenzaldehído, co  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  actuando como catalizador. Após ser purificado obtívose o composto **1b** cun rendemento do 22%.<sup>29</sup> Ambos dipirrometanos caracterizáronse mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN), cuxos resultados obtidos concordan cos datos descritos na literatura (páxinas 31-32).



**Figura 14:** Ruta sintética para a obtención da porfirina **5**.

Unha vez obtidos os dipirrometanos **1a,b**, procedeuse coa síntese da 5,10,15-trimesitilporfirina (porfirina **2**, **Figura 14**), un derivado porfirínico asimétrico do tipo A<sub>3</sub>B, dado que posúe tres das catro posicións *meso* substituídas por grupos mesitilos (grupo A), mentres que a cuarta posición *meso* permanece ocupada por un hidróxeno (grupo B). Esta porfirina foi sintetizada mediante unha metodoloxía en dúas etapas. Nun primeiro paso, os dipirrometanos **1a** e **1b** reaccionaron con dúas unidades de 2,4,6-trimesitilbenzaldehido, nunha reacción de condensación catalizada por BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, dando lugar ao porfirinóxeno. Unha vez o porfirinóxeno é sintetizado, cómpre ser oxidado, mediante 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ), para formar o sistema aromático de 22 electróns π. O rendemento para formar o composto **2**, após a purificación, foi do 13%.<sup>42</sup>



**Figura 15:** Posíbeis porfirinas obtidas na reacción de síntese do composto **2**.

Cómpre salientar que as reaccións de síntese de porfirinas caracterízase por presentar baixos rendementos,<sup>29</sup> debido principalmente, á tendencia dos dipirrometanos a polimerizar en medio ácido, dando lugar a derivados poliméricos do pirrol. Por outra banda a isto engádeselle o fenómeno denominado *scrambling*, o cal define á pobre selectividade da reacción de condensación debido á competencia dos dipirrometanos e aldehidos. Nesta reacción, ademais da porfirina **2**, tamén illouse o derivado porfirínico tetrasubstituído **2b** (A<sub>4</sub>), así como o disubstituído **2c** (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>), tal como se amosa na **Figura 15**.

No espectro de <sup>1</sup>H RMN (**Figura S1**), identificáronse os sinais típicos de porfirinas, como a i) 10.11 ppm, un singlete correspondente ao protón H<sub>meso</sub>, con maior desprazamento químico (δ), e a ii) -2.80 ppm, un singlete correspondente aos protóns NH do interior macrocíclico. Estes desprazamentos tan característicos débense ao efecto de corrente de anel, un campo magnético inducido polo sistema aromático de electróns π do macrociclo e os grupos veciños ao ser aplicado un campo magnético externo. Isto, provoca o apantallamento dos protóns centrais e o desapantallamento dos protóns externos.<sup>43</sup> Outros sinais representativos da estrutura da porfirina **2** son aqueles singletes con desprazamentos de 2.65; 2.63 e 1.86 ppm

correspondentes coas sinais dos grupos  $\text{CH}_3$  dos substituíntes mesitilos en posicións *meso*, os cales indican, xunto cos sinais anteriormente mencionados, que trátase da porfirina  $\text{A}_3\text{B}$  e non das outras porfirinas mencionadas (**2b** e **2c**). Alén da caracterización de  $^1\text{H}$  RMN, completouse a caracterización mediante espectrometría de masas (MS) acoplada o sistema de cromatografía de fluído supercrítico (SFC-MS), no cal identificouse  $[\text{M}+\text{H}]^+$  a 665  $m/z$ .

A continuación, realizouse a bromación da porfirina **2** con *N*-bromosuccinimida (NBS), para acadar o composto **3** (**Figura 14**) cun rendemento do 97%. Posteriormente, levouse a cabo a complexación do macrociclo **3** mediante substitución de ligando do níquel(II) acetilacetonato  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , obténdose o composto **4** (**Figura 14**) cun rendemento cuantitativo (100%). A complexación da porfirina é fundamental para evitar que metais empregados como catalizadores en pasos posteriores, neste caso o Pd(II) no acoplamento Suzuki-Miyaura entre porfirina-nanografeno, se coordinen e á vez para garantir a estabilidade das mesmas. Finalmente, completouse a primeira fase do proxecto coa síntese do composto **5** (**Figura 14**), mediante substitución do bromo na posición *meso* da porfirina **4** polo grupo pinacolborano (BPin). A reacción consistiu nunha boración de Miyaura<sup>44</sup> empregando HBPIn coma fonte do éster borónico e  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  como catalizador metálico. O composto **5** obtívose cun rendemento do 69% e a súa caracterización está en consonancia coa literatura (**Figura S2**).

## 4.2. Síntese do nanografeno

Para a segunda fase da ruta exposta en *Obxectivos* foi necesario sintetizar previamente o bistriflato **10** (*sección 4.2.1.*). Despois, nunha primeira aproximación, abordouse a síntese do nanografeno **11** (*sección 4.2.2.*), mais ante os problemas de insolubilidade que presentou esta vía, optouse por explorar dúas vías alternativas descritas nas *seccións 4.2.3.* e *4.2.4.*

### 4.2.1. Síntese do precursor do bisbencino

A preparación do bistriflato **10**, precursor de bisbencino, realizouse mediante o método sintético, amosado na **Figura 16**, adaptado do método deseñado polo noso grupo de investigación no 2002 para a obtención do precursor de bencino.<sup>21</sup>

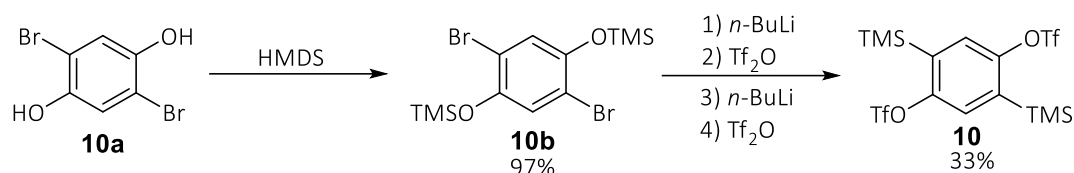


Figura 16: Preparación do bistriflato **10** a partir da 2,5-dibromohidroquinona **10a**.

Unha vantaxe desta ruta sintética reside no feito de que todas as reaccións descritas a continuación poden realizarse no mesmo matraz e en apenas tres pasos. Nunha primeira fase, o composto **10a** (2,5-dibromohidroquinona) reacciona con hexametildisilazano (HMDS), xerando o bis(sililéter) **10b** e liberando NH<sub>3</sub> gasoso no proceso. O obxectivo desta reacción é a protección dos grupos hidroxilos de **10a**, con grupos trimetilsilil (TMS), evitando a desprotonación dos alcohois no seguinte paso da reacción, no cal emprégase *n*-butillitio (*n*-BuLi), unha base fortemente nucleófila. Neste paso, a unha temperatura de -100 °C, prodúcese un intercambio halóxeno-metal no composto **10b**, deseguido, prodúcese a migración do grupo TMS ao carbono da súa posición *orto*, formando un novo enlace C-Si (transposición de Brook).<sup>45</sup> O fenóxido obtido é esterificado con anhídrido trifluorometansulfónico (Tf<sub>2</sub>O), xerando o triflato correspondente. Como se amosa na Figura 17, este proceso (adición de *n*-Buli seguida da esterificación con Tf<sub>2</sub>O) debe repetirse dúas veces para que se produza a reacción en ambos lados da molécula, e deste xeito sintetizar o bistriflato **10**, o cal illouse cun rendemento do 33% e foi caracterizado mediante espectroscopía de <sup>1</sup>H RMN (Figura S3) e <sup>19</sup>F.

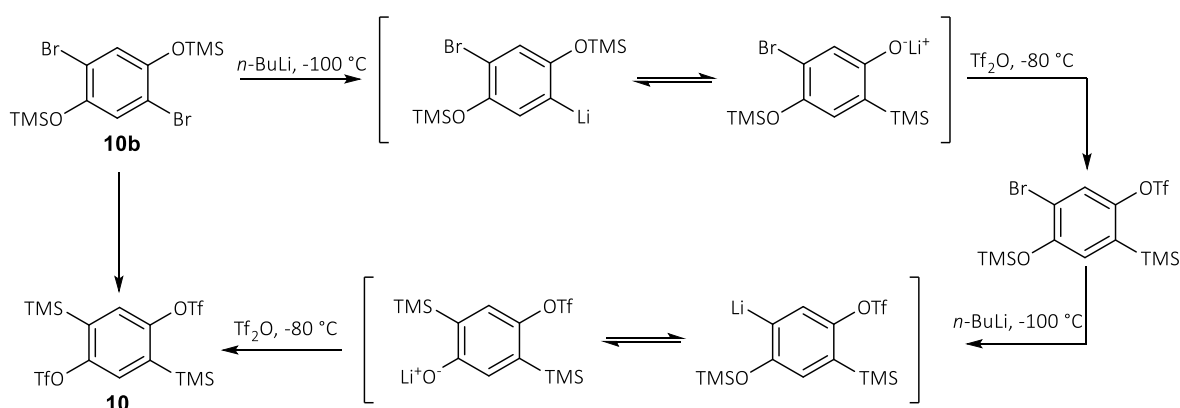
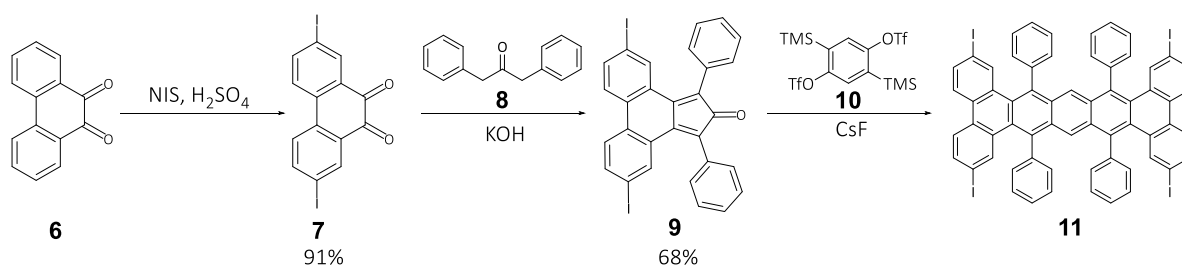


Figura 17: Síntese do bistriflato **10**, precursor de bisbencino.

#### 4.2.2. Primeira estratexia: síntese do nanografeno **11**

A primeira ruta exposta para sintetizar o nanografeno **11**, correspondente ao sistema poliaromático central do híbrido porfirina-nanografeno, móstrase na **Figura 18**. Esta ruta iniciouse coa iodación da fenantroquinona **6**, empregando *N*-iodosuccinimida (NIS) como axente haloxenante. Neste proceso obtívose o produto desexado **7** nun rendemento do 91%, de acordo co descrito na literatura.<sup>46</sup>



**Figura 18:** Síntese do composto **11**.

Posteriormente, o composto **7** fíxose reaccionar coa 1,3-difenilpropan-2-ona (**8**) nunha condensación de Knoevenagel.<sup>47</sup> Esta reacción é posíbel grazas ao carácter ácido dos hidróxenos en posición  $\alpha$  respecto ao carbonilo da propanona, que en presenza dunha base, neste caso KOH, son facilmente extraídos, conferindo unha elevada nucleofilia aos carbonos  $\alpha$ . Deste xeito prodúcese a dobre condensación na fenantroquinona, obtendo o composto **9** cun rendemento do 68%. A continuación, para acadar o composto **11**, leváronse a cabo dúas cicloadicións [4+2], é dicir, dúas reaccións de Diels-Alder entre os compostos **9** e **10**, como se representa na **Figura 19**. De forma breve, o mecanismo iníciase mediante o ataque nucleófilo do anión fluoruro, procedente do CsF, ao composto **10**, xerando o arino **10a** *in situ*. Este intermedio, dada a súa alta electrofilia,<sup>18</sup> actúa como dienófilo achegando 2 electróns, mentres que o composto **9** compórtase como dieno, achegando 4 electróns, dando lugar ao composto **11b**, despois da extrusión quelotrópica de CO. Nunha segunda fase, este composto pode sufrir un novo ataque nucleófilo por parte do anión fluoruro, de xeito similar, até xerar outro intermedio arino, que participará nunha segunda reacción de cicloadición con outro equivalente de **9**, obténdose finalmente o produto **11**.

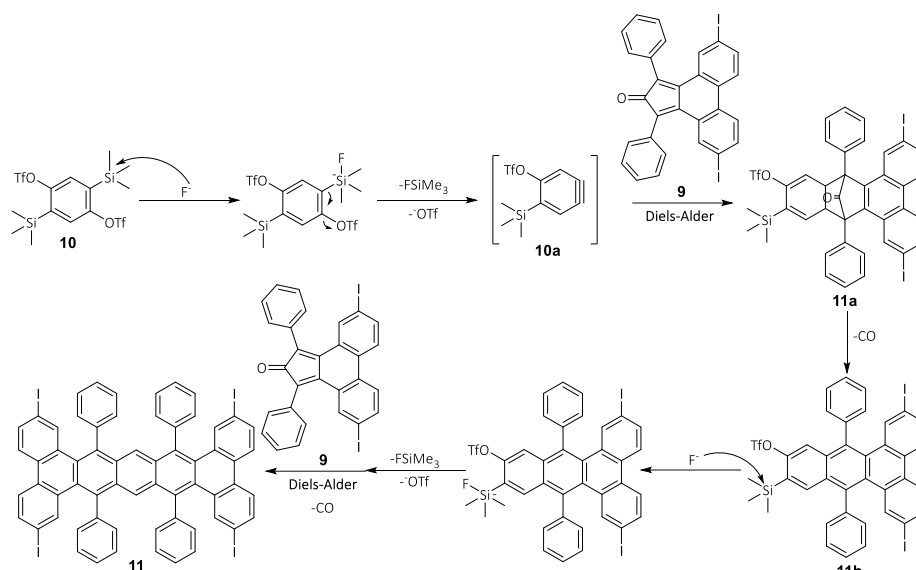


Figura 19: Mecanismo de formación do produto **11**.

Co fin de acadar o mellor método de síntese do composto **11** realizáronse dúas probas con diferentes condicións de reacción, as cales amósanse na **Táboa 1**.

Táboa 1: Diferentes condicións empregadas para a síntese do composto **11**.

Método	Condicións de reacción			Compostos		
	Disolvente	Temperatura / °C	Tempo/ h	<b>9</b> / equiv.	<b>10</b> / equiv.	CsF/ equiv.
A	MeCN/DCM	50	32	2.5	1	2.6
B	MeCN/DCM	50	16	1	1.1	1.4
			16	1		1.4

O **método A** consistiu nunha reacción nun único paso, onde todos os reactivos engadíronse simultaneamente nun matraz de reacción e deixouse reaccionar durante 32 h. Por outra banda, o **método B** consistiu nunha reacción en dous pasos, onde tras as primeiras 16 h de reacción engadiuse de novo o composto **9** e CsF e deixouse reaccionar 16 h máis. A evolución das reaccións foi monitorizada por espectrometría de masas de Ionización Láser Asistida por Matriz (MALDI, **Figura 20**). Ás 32 h, no **método A** o produto maioritario foi o **11b**, resultado da primeira cicloadición. Porén, no **método B** predominou a formación do produto desexado **11**. Fronte estes resultados, elaborouse o cru do **método B** mediante unha columna cromatográfica de sílice, mais non foi posíbel acadar unha purificación completa e en cantidade significativa do produto, debido á alta insolubilidade do composto **11** e a posíbel descomposición en sílice.

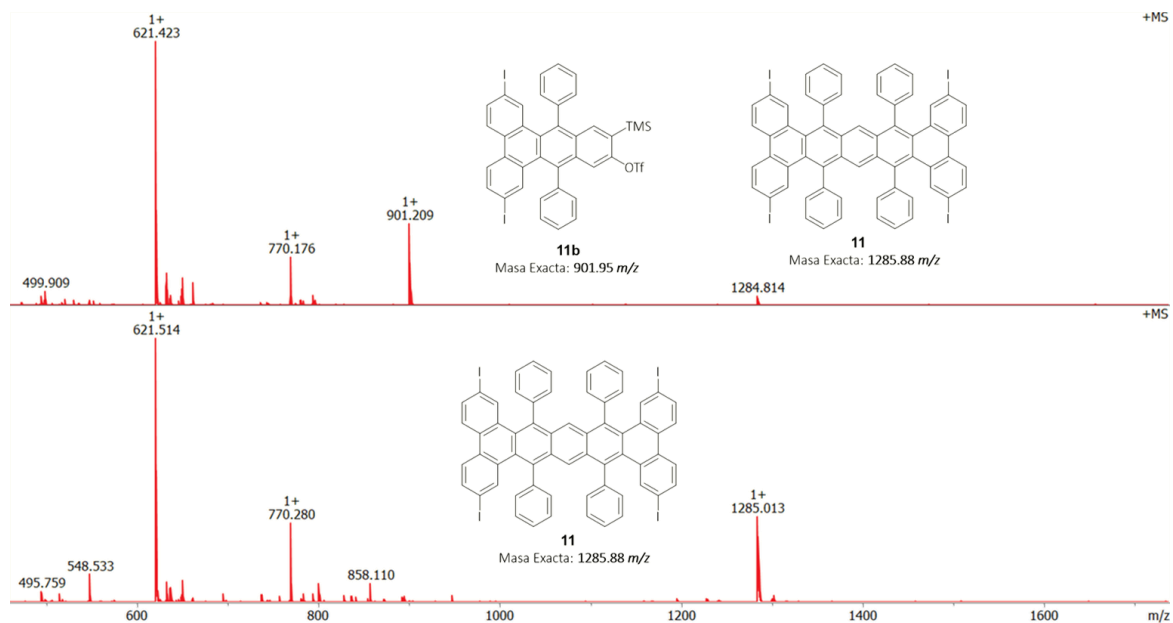


Figura 20: Espectros de masas MALDI (matriz DCTB, RP 5-3000 Da) ás 32 h do cru de reacción, enriba do método A e abaixo do método B.

#### 4.2.3. Segunda estratexia: síntese *via* composto 14

Ante a dificultade de purificación do composto **11** que presentou a ruta anterior, deseñouse unha nova estratexia de síntese do híbrido de nanografeno. Este novo enfoque consistiu no aproveitamento das estruturas sintetizadas anteriormente (Figura 21):

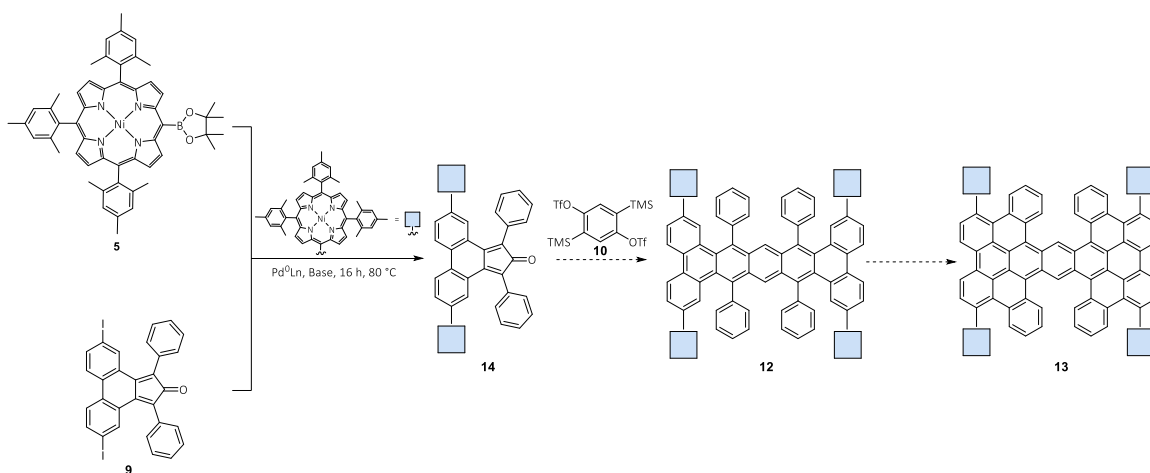
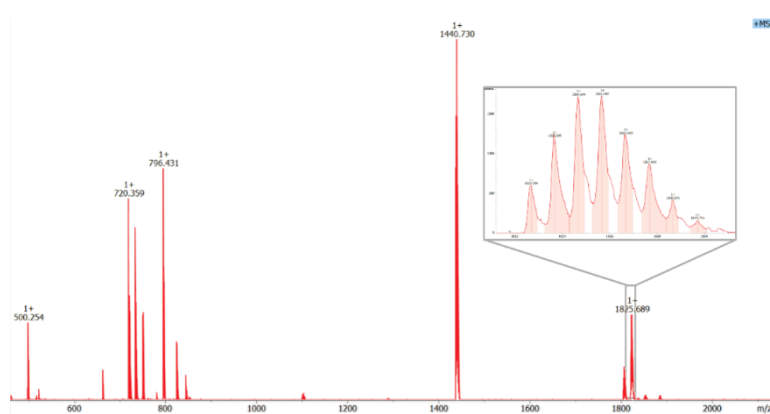


Figura 21: Síntese do composto **13**, *via* formación do composto **14**.

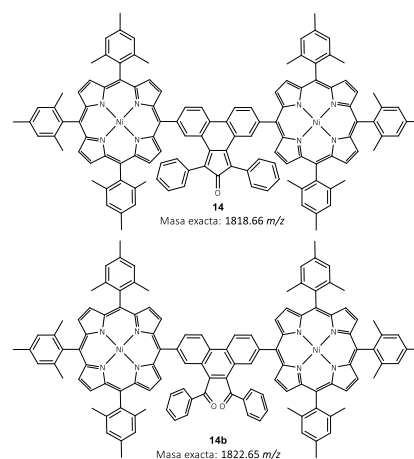
Neste caso, tentouse realizar primeiro o acoplamento cruzado entre a porfirina **5** e o composto **9**, como móstrase na Figura 21, co fin de superar os problemas de insolubilidade asociados á síntese anteriormente descrita. O híbrido xerouse mediante unha reacción de Suzuki-Miyaura,<sup>48</sup> a cal consiste na unión entre un organoborano, activado en medio básico, cun haluro mediante acción catalítica do paladio.

Ao tratarse dunha reacción non reportada na literatura, exploráronse dúas condicións clásicas para realizar o acoplamento de Suzuki-Miyaura e os resultados foron monitorizados por MALDI. No primeiro caso (**condicións A**), empregouse como disolvente DMF/tolueno,  $K_3PO_4$  como base e a especie catalítica empregada foi sintetizada *in situ* engadindo tris(dibencilidenaetona)dipaladio(0)  $[Pd_2(dba)_3]$  e o 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenilo (SPhos) como ligando. Porén, baixo estas condicións non se detectou a formación do composto **14**, senón que no espectro de masas realizado en MALDI só observouse a presenza dos materiais de partida **9** e **5**.

Ante estes resultados, repetiuse a reacción baixo novas condicións (**condicións B**), empregando como disolvente DMF/tolueno, como catalizador de  $Pd^0$  o  $[Pd(PPh_3)_4]$  e  $Cs_2CO_3$  como base. Porén, o espectro de masa MALDI do cru obtido (**Figura 22**) suxeriu que a parte de teren lugar os acoplamentos desexados, podería ter lugar a extrusión da cetona, coa conseguinte liberación de CO, o que indicaría a formación da nova estrutura oxidada **14b**, amosada na **Figura 23** ( $1822.65 m/z$ ). A ausencia de bibliografía na cal se realicen reaccións de Suzuki-Miyaura en ciclopentadienonas semellantes á empregada suxire unha incompatibilidade de grupos funcionais. Así, optouse por explorar unha terceira estratexia, que se analiza a continuación.



**Figura 22:** Espectro MALDI (matriz DCTB, RP 5-3000 Da) do cru de reacción do composto **14** mediante as **condicións B** e a ampliación da rexión de interese.



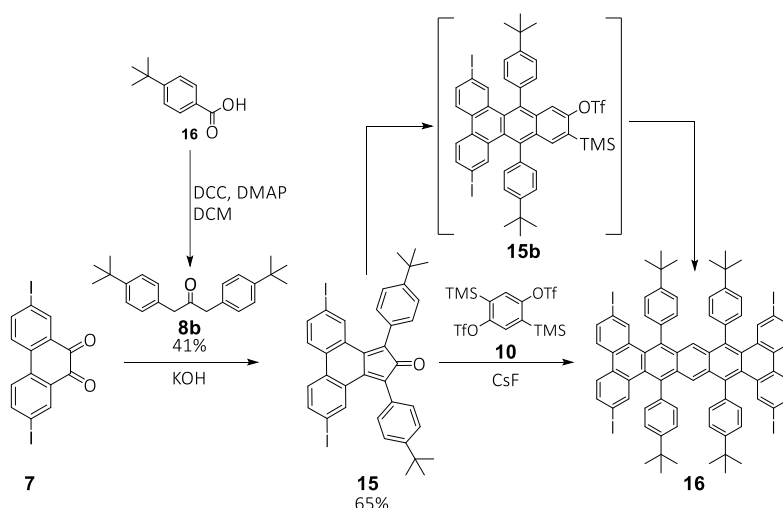
**Figura 23:** Enriba o produto desexado, abaixo o posíbel produto obtido.

#### 4.2.4. Terceira estratexia: síntese do nanografeno 16

Novamente, debido ás dificultades atopadas na segunda ruta proposta, decidiuse retomar a estratexia inicial, na cal as reaccións de acoplamento cruzado realízanse unha vez obtido o nanografeno. Porén, esta ruta foi optimizada mediante a incorporación de grupos *tert*-butilo nos grupos fenilo da estrutura do nanografeno, co obxectivo de eludir os problemas de insolubilidade da primeira síntese.

Deste xeito, o nanografeno central, o composto **16** amosado na **Figura 24**, presenta unha estrutura lixeiramente modificada respecto á proposta orixinal amosada nos *Obxectivos* (páxina 16). O resto da ruta sintética segue os mesmos pasos representados na **Figura 13**.

Nesta nova síntese, partiuse do composto **7**, obtido na ruta inicial, para realizar de novo a reacción de Knoevenagel,<sup>47</sup> mais empregando 1,3-bis(4-(*tert*-butil)fenil)propan-2-ona (**8b**), unha fenilpropanona que incorpora grupos *tert*-butilo. Así, o composto **8b** foi previamente sintetizado seguindo condicións baseadas na bibliografía,<sup>49</sup> a través dunha esterificación de Steglich,<sup>50</sup> a cal requiriu diciclohexilcarbodiimida (DCC) como axente acoplante e dimetilaminopiridina (DMAP) coma activante nucleófilo (**Figura 24**). Nestas condicións, o composto **8b** obtívose nun rendemento do 41%, o cal está de acordo coa literatura.



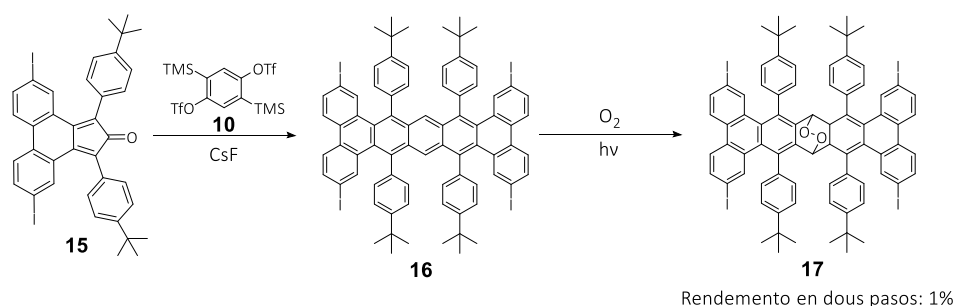
**Figura 24:** Síntese do composto **16**.

A continuación da síntese deste composto **8b**, levouse a cabo a reacción de Knoevenagel<sup>47</sup> para obter o composto **15**, empregando as mesmas condicións experimentais descritas para a síntese do composto **9** (ver páxina 21). Obtívose o composto **15** desexado nun rendemento do 65%. Cómpre destacar que a incorporación de grupos *tert*-butilo mellorou

significativamente a solubilidade do composto, como pódese observar no espectro de  $^1\text{H}$  RMN realizado do composto purificado (**Figura S6**) no cal pódese identificar como singlete o sinal dos protóns dos grupos *tert*-butilo a 1.38 ppm.

Unha vez obtido o composto **15**, procedeuse a realizar a dobre cicloadición [4+2] co bisbencino xerado *in situ* a partir do seu precursor **10**, para obter **16**. Dada a similitude dos reactivos cos da primeira estratexia de síntese, adaptáronse as mesmas condicións que mellores resultados proporcionaron, é dicir aplicouse o **método B** (páxina 22). O protocolo consistiu nun primeiro paso, no cal engadiuse a metade dos equivalentes do composto **15** e CsF a **10**, os cales reaccionaron durante 16 h. Pasado ese tempo, observouse sobre todo a presenza do produto da primeira cicloadición, o composto **15b**. Entón engadíronse de novo os equivalentes restantes de composto **15** e CsF, que reaccionaron durante outras 16 h. Após as 32 h de reacción, un novo espectro de masas amosou a conversión de todo o produto da primeira cicloadición ao produto desexado **16** (**Figura S5**).

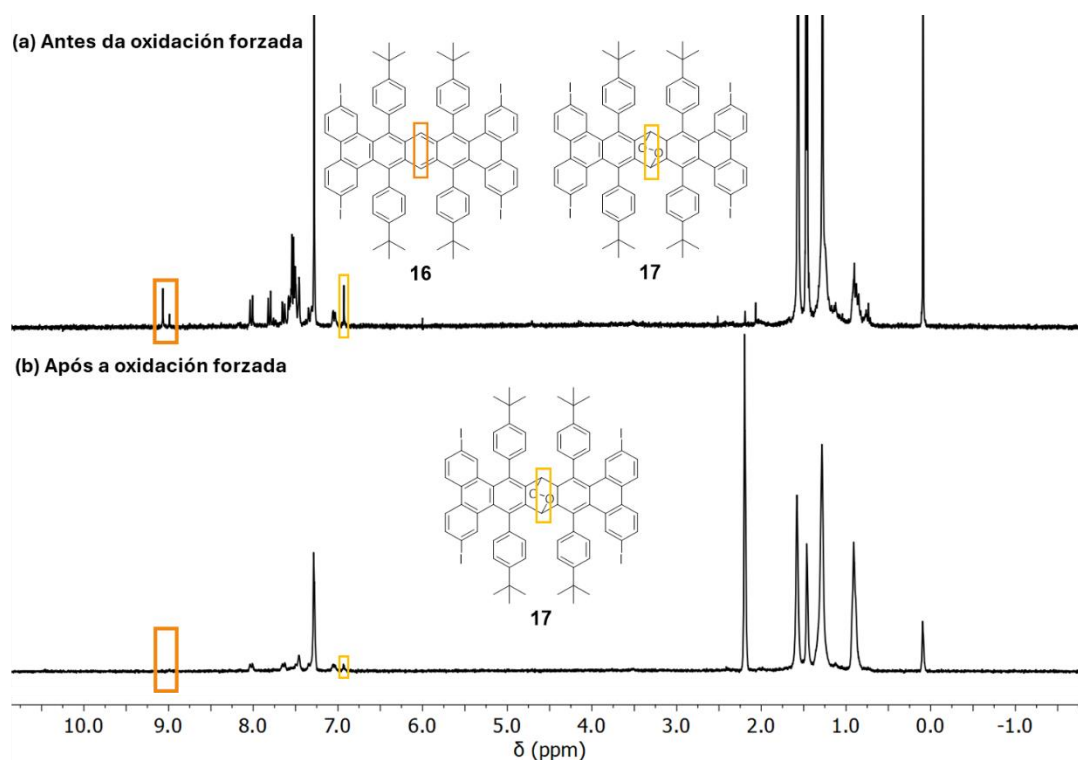
Ante estes resultados, proseguíuse coa elaboración do cru mediante purificación por columna cromatográfica e cromatografía preparativa en capa fina (PTLC), da cal se illou unha fracción laranxa con fluorescencia amarela. Con todo, durante a súa purificación e a correspondente elaboración, repararouse en que o produto alteraba a súa cor en sílice, pasando dun produto laranxa (**16**) a un ton máis amarelo, indicativo da súa descomposición e posíbel oxidación á forma de endoperóxido (**17**), ao ser exposto á luz e osíxeno (**Figura 25**). Esta hipótese foi corroborada pola bibliografía,<sup>51</sup> na cal descríbese un produto similar que sufriu a mesma oxidación, amosando un cambio de cor gradual de vermello a amarelo.



**Figura 25:** Síntese e posterior oxidación do composto **16**.

Así, co obxectivo de traballar cunha única especie, forzouse a oxidación deliberada de todo o composto **16** para o **17**. Esta conversión confirmouse non só pola alteración de cor de laranxa a amarelo, senón que tamén mediante a análise comparativa de  $^1\text{H}$  RMN antes e

despois da oxidación deliberada (**Figura 26**). Nesta comparativa, o espectro feito despois da purificación mediante cromatografía (**Figura 26a**) presentou sinais das dúas especies: o esperado a campo baixo, a 9.07 ppm, correspondente aos protóns centrais da estrutura **16** e outro a 6.93 ppm, correspondente aos protóns centrais da estrutura **17**, a campo máis baixo polo efecto apantaiante do endoperóxido. Unha vez a mestura foi completamente oxidada (**Figura 26b**), o sinal a 9.07 ppm desapareceu, mais o sinal a 6.93 ppm ficou, polo que asumíuse que todo o composto **16** foi oxidado ao endoperóxido **17**. O produto **17**, completamente purificado e oxidado, caracterizouse completamente mediante RMN (**Figuras S6-S7**, páxina 48).



**Figura 26:** Superposición dos espectros de <sup>1</sup>H RMN de: (a) a mestura de compostos **16** e **17**, antes da oxidación; (b) composto **17**, após a oxidación.

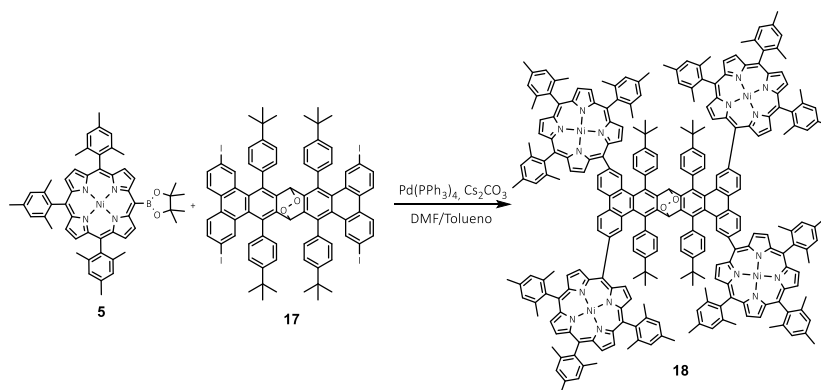
Esta hipótese foi corroborada co estudo de R. Pascal *et al.*<sup>51</sup> no cal descríbese como un composto semellante ao **16** sufriu unha oxidación similar, reflectida non só no cambio de cor gradual, senón nunha disposición parecida dos sinais dos protóns principalmente afectados pola formación do endoperóxido. Alén disto, o composto **17**, foi obtido nun rendemento do 1%, o cal concorda co valor do rendemento do composto atopado na literatura, que oscila entre 1 e o 2%.

En ensaios adicionais logorouse illar o composto **16** empregando métodos de elaboración en atmosfera inerte e evitando a exposición do mesmo á luz, e unha vez foi completamente purificado caracterizouse mediante  $^1\text{H}$  RMN (**Figura S8**). Ademais, debido á maior eficiencia na purificación, mellorouse o rendemento, anteriormente do 1%, a un 3%.

Porén, dado que o composto **16** obtívose na fase final do traballo (e aínda debe ser analizado e caracterizado), os estudos relacionados coa síntese do híbrido porfirina–nanografeno iniciáronse empregando o derivado fotooxidado **17**. O obxectivo é xerar o composto **18**, e após acadar o híbrido final porfirina-nanografeno (composto **13**, **Figura 21**) eliminando o grupo endoperóxido como paso final, após o acoplamento coa porfirina.<sup>52</sup>

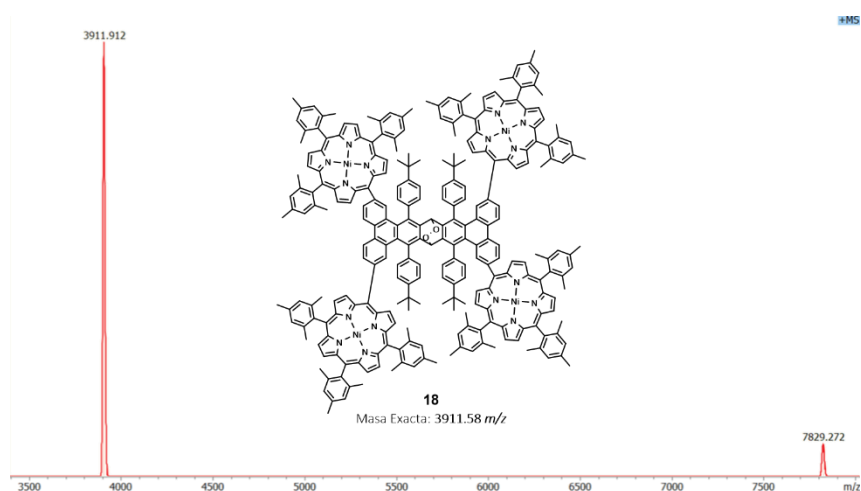
### 4.3. Acoplamento porfirina-nanografeno

A derradeira fase desta ruta sintética consiste na síntese do híbrido porfirina-nanografeno, tendo en conta a modificación da ruta sintética. Deste xeito, procedeuse co acoplamento do nanografeno **17** coa porfirina **5**, para obter o composto **18** (**Figura 27**). Para isto, adaptáronse as condicións previamente amosadas na **Figura 21**.



**Figura 27:** Reacción de síntese do composto **18**

Unha vez rematada e elaborada a reacción, realizouse unha optimización da purificación, mediante unha PTLC e a fracción obtida foi analizada por MALDI (**Figura 28**).



*Figura 28: Comparativa dos espectros MALDI (a) do cru de reacción do produto **18**; (b) do produto **18** purificado.*

Como se pode observar no espectro de masas, o sinal a  $3911.91\ m/z$  indica a formación do produto **18** coa masa exacta de  $3911.58\ m/z$ . No futuro, os pasos a seguir respecto este composto, sería acadar a súa cristalización para ser caracterizado completamente e así, avanzar cara a eliminación do o endoperóxido e a aromatización completa do sistema.

Se ben son preliminares, os datos obtidos representan un avance importante na síntese destes tetrámeros de porfirina funcionalizados con nanografeno e poderían indicar que dúas estruturas chave (**16** e **17**) foron acadadas, no camiño cara a estrutura final proposta nos *Obxectivos* orixinais. Agora, o principal obxectivo é realizar a caracterización completa do composto **16**, e así avanzar cara a síntese do híbrido entre a porfirina **5** e o sistema **16**. Deste xeito, espérase acadar a fusión do sistema de grafeno **16** cun sistema completamente  $\pi$ -conxugado, acadando a aromatización completa do sistema, mediante reaccións de Scholl.

## 5. Parte experimental

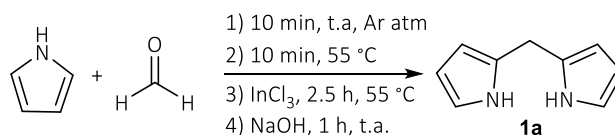
### 5.1. Procedementos xerais

- Todo o material que foi empregado en condicións anhidras secouse previamente na estufa, durante un mínimo de 10 h, a 120 °C, e posteriormente foi arrefriado en atmosfera de Ar.
- As reaccións levadas a cabo a temperaturas de -100 °C realizáronse nunha mestura de Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> líquido.
- Os reactivos comerciais mercáronse en Sigma Aldrich, ABCR ou Fisher, cunha pureza superior ao 95%.
- Nas reaccións que requiriron o uso de disolventes anhidros empregouse un sistema de purificado de disolventes SPS 800 manual de MBRAUN para DCM, THF, MeCN y Et<sub>2</sub>O.
- Nas columnas cromatográficas por afinidade empregouse xel de sílice Thermo Scientific (35-70 μm, 60 Å). Na cromatografía en capa fina analítica empregáronse placas de aluminio con xel de sílice 60 F<sub>254</sub> Merck. Os compostos visualizáronse con luz UV (254 e 365 nm).
- Todos os espectros <sup>1</sup>H RMN, <sup>19</sup>F RMN e <sup>13</sup>C-sspp RMN foron adquiridos en espectrómetros Varian Mercury-300 e Bruker NEO-750, empregando CDCl<sub>3</sub> ou CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como disolventes deuterados.
- Os espectros de masas adquiríronse en:
  - SFC MS (Waters Acquity UPC2-SQ Detector 2), APCI+, con DCM como disolvente.
  - Espectrómetro de masas Autoflex (Bruker), con fonte de ionización MALDI e analizador TOF (tempo de voo). Fonte con portamostras para placas *microtiter*, con óptica de observación e Láser N<sub>2</sub> tipo LTB MNL 106. Modo de adquisición Lineal e Reflector, con polaridade positiva (LP e RP respectivamente). Como matriz empregouse o trans-2-[3-(4-*tert*-butilfenil)-2-metil-2-propenilideno]malononitrilo (DCTB).

## 5.2. Procedementos experimentais

### 5.2.1. Síntese de porfirinas

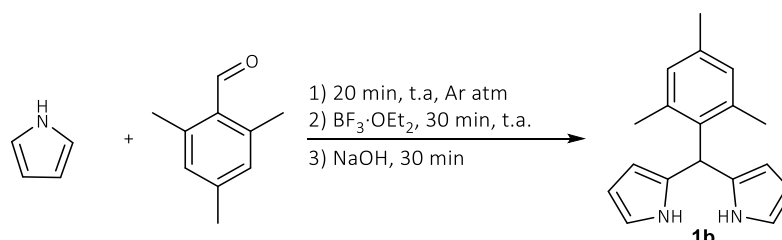
- Síntese do 2,2'-dipirrometano (**1a**)



O 2,2'-dipirrometano (**1a**) sintetizouse seguindo os procedementos descritos na literatura.<sup>41</sup> Nun matraz de fondo redondo seco e protexido da luz engadiuse paraformaldehído (1.54 g; 51.28 mmol; 1 equiv) e pirrol recentemente destilado (350 mL; 5 mol; 100 equiv) e desgasificouse con Ar durante 10 min a temperatura ambiente. A mestura queceuse a 55 °C durante 10 min; posteriormente, engadiuse InCl<sub>3</sub> anhidro (1.11 g; 5.02 mmol; 0.1 equiv) e deixouse reaccionar durante 2.5 h. A mestura escura obtida deixouse arrefriar e engadíuselle NaOH (6.00 g; 0.15 mmol; 3 equiv). Após 1 h, filtrouse a baleiro. O produto filtrado concentrouse e o exceso de pirrol eliminouse por evaporación rotatoria. Finalmente, purificouse mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, Hexano/DCM/AcOEt 7/2/1), obtendo un sólido branco (3.24 g; rendemento 44%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.76 (s, 2H, NH); 6.62-6.65 (m, 2H); 6.14-6.18 (m, 2H); 6.05 (s, 2H); 3.96 (s, 2H).

- Síntese do 5-mesitildipirrometano (**1b**)

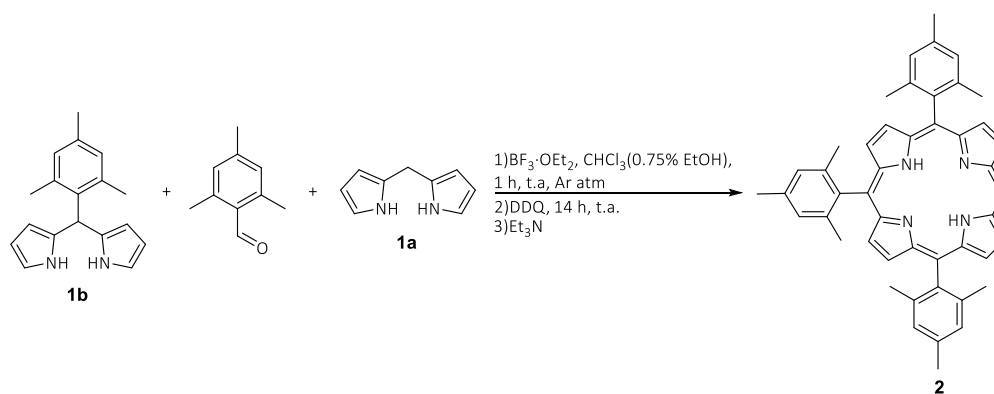


O 5-mesitildipirrometano (**1b**) sintetizouse seguindo os procedementos descritos na literatura.<sup>29</sup> Nun matraz de fondo redondo seco e protexido da luz engadiuse pirrol recentemente destilado (139 mL; 2.05 mmol; 40 equiv) e desgasificouse con Ar durante 20 min. Posteriormente, engadiuse 2,4,6-trimetilbenzaldehído (7.37 mL; 50 mmol; 1 equiv) e deixouse

mesturar con axitación constante durante 10 min a temperatura ambiente. Engadiuse, pinga a pinga,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (1.84 mL; 15 mmol; 0.3 equiv) e após 30 min, a disolución de cor marrón claro tratouse con NaOH (6 g; 150 mmol; 3 equiv). Despois doutros 30 min, filtrouse a baleiro. O sólido obtido concentrouse e o exceso de pirrol eliminouse por evaporación rotatoria. Purificouse mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , Hexano/DCM/AcOEt 7/2/1) obtendo un sólido branco (2.95 g; rendemento 22%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.93 (s, 2H, NH); 6.86 (s, 2H); 6.66 (s, 2H); 6.17 (s, 2H); 6.01 (s, 2H); 5.92 (s, 1H); 2.28 (s, 3H); 2.06 (s, 6H).

- Síntese da 5,10,15-trimesitilporfirina (**2**)

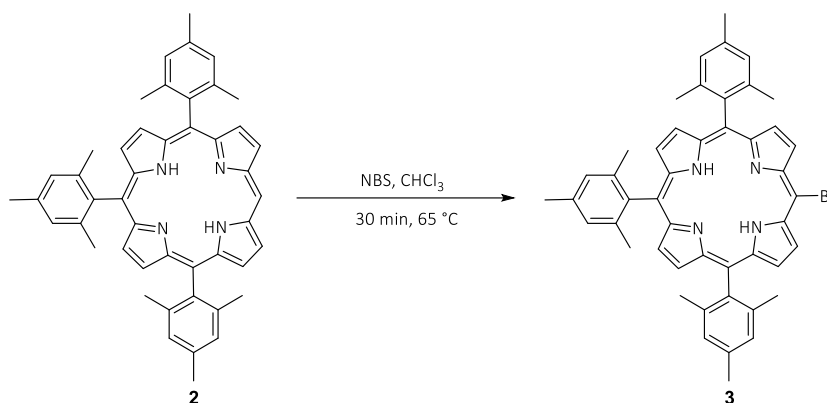


A síntese da 5,10,15-trimesitilporfirina (**2**) baseouse en procedementos descritos previamente na literatura.<sup>42</sup> Nun matraz de fondo redondo seco e cuberto con papel de aluminio, disólvese o dipirrometano **1a** (1.04 g; 7.12 mmol; 1 equiv), o dipirrometano **1b** (1.81 g; 6.86 mmol; 1 equiv) e o 2,4,6-trimesitilbenzaldehído (2.02 mL; 13.72 mmol; 2 equiv) en  $\text{CHCl}_3$  (con 0.75% EtOH) (775 mL). A mestura desgasificouse baixo atmosfera inerte de Ar e deixouse con axitación constante. Após engadiuse, pinga a pinga,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  (0.50 mL; 4.27 mmol; 0.6 equiv). Unha hora despois engadiuse DDQ (4.70 g; 21 mmol; 3 equiv) e deixouse reaccionar 14 h, exposta ao aire, a temperatura ambiente. Finalmente tratouse con  $\text{Et}_3\text{N}$  (17.35 mL) e o produto obtido concentrouse a baleiro. O cru obtido purificouse nunha columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , DCM), onde se recolleu a fracción morada, correspondente a unha mestura de porfirinas. Esta mestura foi posteriormente separada nunha segunda columna ( $\text{SiO}_2$ , Hexano/DCM, 6/4), da cal se recolleu a segunda fracción e obtívose un sólido morado, correspondente á porfirina desexada (0.51 g; rendemento 13%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz, **Figura S1**)  $\delta$  (ppm): 10.11 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{meso}}$ ); 9.27 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\beta 1}$ ); 8.83 (d,  $J = 4.5$  Hz, 2H,  $\text{H}_{\beta 2}$ ); 8.68 (s, 4H,  $\text{H}_{\beta 3}$ ); 7.30 (s, 4H,  $\text{H}_a$ ); 7.28 (s, 2H,  $\text{H}_b$ ); 2.65 (s, 6H,  $\text{H}_c$ ); 2.63 (s, 3H,  $\text{H}_d$ ); 1.86 (s, 18H,  $\text{H}_e$ ); -2.80 (s, 2H, NH).

SFC MS (APCI+):  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 665$   $m/z$ .

- Bromación da 5,10,15-trimesitilporfirina: síntese da porfirina **3**



A reacción de bromación da porfirina **2** baseouse en procedementos descritos previamente na literatura.<sup>42</sup> Nun matraz de fondo redondo disolveuse a porfirina **2** (100 mg; 0.15 mmol; 1 equiv) en  $\text{CHCl}_3$  (10 mL) e queceuse até refluxo. Posteriormente, engadiuse NBS (29.3 mg; 0.17 mmol; 1.1 equiv) e por seguimento por TLC, comprobouse que a reacción rematou pasados 30 min. Realizouse unha extracción con auga/DCM e a fase orgánica recollida purificouse mediante unha columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , Hexano/DCM, 7/3). Finalmente obtívose un sólido morado (109 mg; rendemento 97%).

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 9.58 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H); 8.72 (d,  $J = 4.9$  Hz, 2H); 8.59 (s, 4H); 7.28 (s, 6H); 2.63 (s, 6H); 2.61 (s, 3H); 1.84 (s, 18H); -2.53 (s, 2H).

SFC MS (APCI+):  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 743$   $m/z$ .



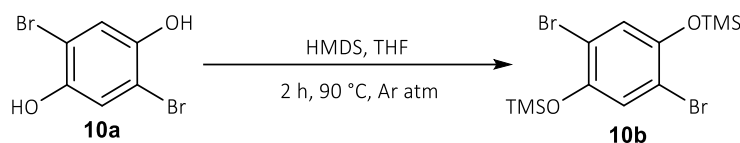
anhidro (1/1, 4 mL) e desgasificouse o sistema con Ar. Despois engadiuse Et<sub>3</sub>N (0.392 mL; 2.81 mmol; 75 equiv) e, pinga a pinga, HBPin (0.196 mL; 1.35 mmol; 36 equiv). A mestura queceuse a refluxo durante 16 h e foi controlada por TLC. A reacción arrefriouse até temperatura ambiente e rematouse engadindo auga. A continuación realizouse unha extracción con AcOEt. A fase orgánica, de cor vermella, foi purificada nunha columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, Hexano/DCM, 6/4) da cal recolleuse a segunda fracción. Obtívose un sólido vermello (22 mg; rendemento 69%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, **Figura S2**) δ (ppm): 9.69 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, H<sub>β1</sub>); 8.67 (d, *J* = 5.1 Hz, 2H, H<sub>β2</sub>); 8.49-8.54 (m, 4H, H<sub>β3</sub>); 7.20 (s, 4H, H<sub>a</sub>); 7.18 (s, 2H, H<sub>b</sub>); 2.58 (s, 6H, H<sub>c</sub>); 2.56 (s, 3H, H<sub>d</sub>); 1.82 (s, 18H, H<sub>e</sub>); 1.72 (s, 12H, H<sub>f</sub>).

SFC MS (APCI+): [M+H]<sup>+</sup> = 847 *m/z*.

### 5.2.2. Síntese do bistriflato precursor do bisbencino 10

- Síntese do composto **10b**

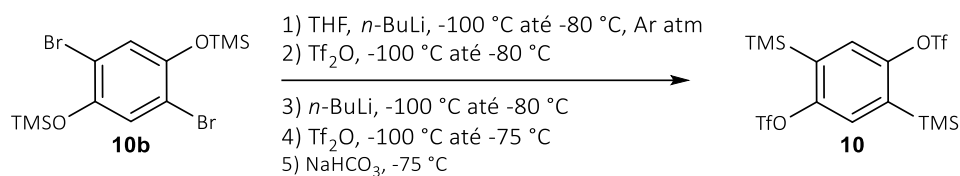


A síntese do composto **10b** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>54</sup> Nun matraz aforado de dúas bocas, previamente seco, engadiuse 2,5-dibromohidroquinona (4.45 g; 16.6 mmol; 1 equiv) e purgouse con Ar. Após dissolveuse o produto de partida en THF seco (10 mL) e queceuse a refluxo. Unha vez acadado o refluxo engadiuse, pinga a pinga, HMDS (7.61 mL; 36.5 mmol; 2.2 equiv). Pasadas 2 h, por seguimento en TLC (Hex/AcOEt, 9/1) deuse por consumido todo o reactivo de partida, polo que retirouse a temperatura e eliminouse o disolvente por evaporación rotatoria. O sólido marrón empregouse directamente no seguinte procedemento (6.7 g; rendemento 97%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): 7.02 (s, 2H); 0.29 (s, 18H).

SFC MS (APCI+): [M+H]<sup>+</sup> = 410 *m/z*.

- Síntese do bistriflato **10**



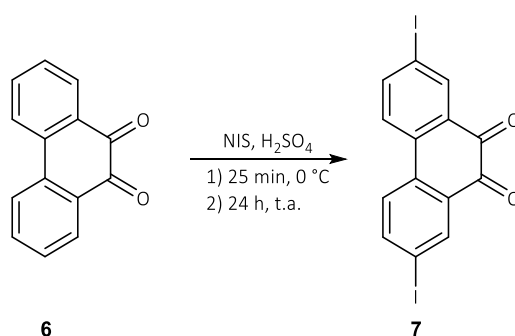
A síntese do composto **10** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>54</sup> Nun balón de dúas bocas de 500 mL, previamente seco e baixo atmosfera de Ar, disolveuse o composto **10b** (13.62 g; 33.0 mmol; 1 equiv) en THF anhidro (180 mL). A disolución foi arrefriada nun baño a -100 °C e, unha vez acadada dita temperatura, engadiuse pinga a pinga unha fracción de *n*-BuLi (14.7 mL; 36.4 mmol; 1.1 equiv). A mestura deixouse reaccionar até que acadou os -80 °C. Posteriormente, volveuse arrefriar até -100 °C e engadiuse, tamén pinga a pinga, Tf<sub>2</sub>O (6.7 mL; 39.7 mmol; 1.2 equiv). A mestura deixouse quecer de novo até acadar os -80 °C. A continuación, volveuse a arrefriar até -100 °C e repetiuse a adición de *n*-BuLi e Tf<sub>2</sub>O. Finalmente, parouse a reacción mediante a adición dunha disolución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (100 mL). O cru de reacción elaborouse mediante unha extracción con Et<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O, da cal recolleuse a fase orgánica. Secouse con MgSO<sub>4</sub> e eliminouse o disolvente a baleiro no rotavapor. Realizouse a purificación por precipitación en MeCN e o sólido resultante foi filtrado a baleiro e lavado co mesmo disolvente. Obtívose así un sólido branco (5.6 g; rendemento 33%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, **Figura S3**) δ (ppm): 7.44 (s, 2H); 0.39 (s, 18H).

<sup>19</sup>F RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): -73.78 (s).

### 5.2.3. Primeira estratexia: síntese inicial do nanografeno **11**

- Síntese da 2,7-diiodofenantreno-9,10-diona (**7**)

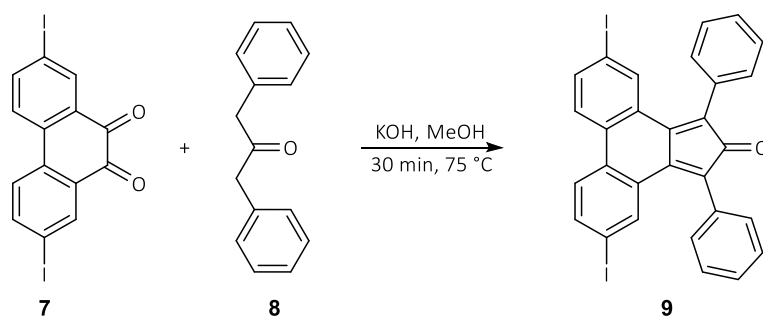


A síntese da 2,7-diidodofenantreno-9,10-diona **7** baseouse en procedementos descritos previamente na literatura.<sup>46</sup> No matraz, nun baño de xeo, disolveuse a NIS (432 mg; 1.92 mmol; 4 equiv) en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (6 mL) e deixouse remexendo durante 25 min a 0 °C. Á disolución marrón resultante, engadiuse a 9,10-fenantroquinona (100 mg; 0.48 mmol; 1 equiv) e deixouse 24 h a temperatura ambiente e con axitación constante. Pasado este período, a mestura tratouse con auga xeada e o precipitado formado foi recollido por filtración a baleiro e lavado con auga. Obtívose así un sólido marrón que empregouse directamente, sen purificación adicional, nos pasos posteriores (202 mg; rendemento 91%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): 8.50 (d, *J* = 2.1 Hz, 2H); 8.06 (dd, *J* = 8.1; 2.1 Hz, 2H); 7.72 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H).

SFC MS (APCI+): [M+H]<sup>+</sup> = 460 *m/z*.

- Síntese da ciclopentadienona **9**

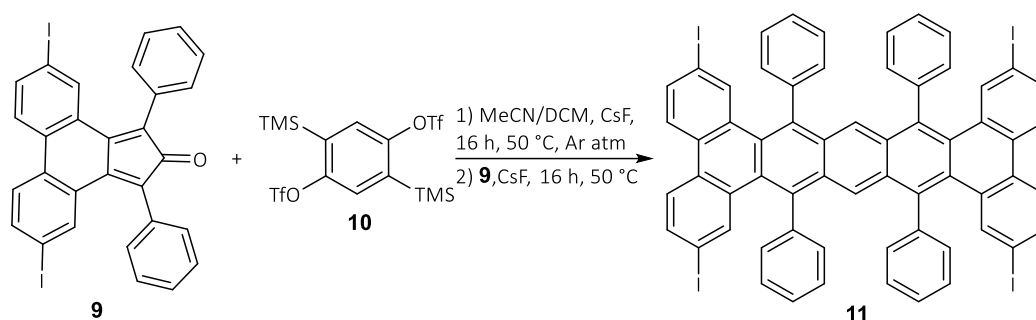


A síntese da ciclopentadienona **9** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>55</sup> A un matraz de fondo redondo de dúas bocas que contén 1,3-difenilpropan-2-ona (0.627 mL; 2.92 mmol; 1.07 equiv) e o composto **7** (1.30 g; 2.73 mmol; 1 equiv) en MeOH (40 mL), engadiuse, cun funil de adición, pinga a pinga, unha disolución de KOH en MeOH (2.5 mL; 0.71 M). Na adición observouse un cambio de cor de laranxa a marrón. Queceuse a 75 °C, a refluxo. Ao acadar dita temperatura engadiuse outra fracción de KOH en MeOH (2.5 mL; 0.71 M) e observouse outro cambio de cor a verde escuro. Após 30 min, deixouse arrefriar nun baño de xeo e filtrouse a baleiro, lavando con MeOH. Obtívose un sólido verde escuro (1.73 g; rendemento 68%).

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ (ppm): 7.85 (s, 2H); 7.59-7.38 (m, 14H).

SFC MS (APCI+): [M+H]<sup>+</sup> = 635 *m/z*.

- Síntese do composto **11**

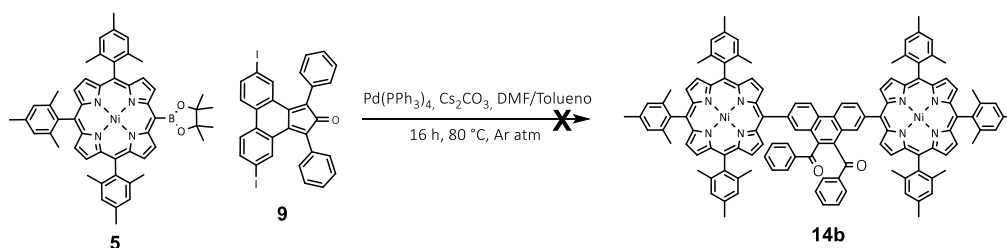


A síntese do composto **11** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>54</sup> Nunha primeira fase, nun matraz de fondo redondo seco e previamente desgasificado, disolvéronse o composto **9** (124 mg; 0.195 mmol; 1 equiv) e o bistriflato **10** (111 mg; 0.215 mmol; 1.1 equiv) en MeCN/DCM (14 mL, 1/1) e engadiuse CsF (41 mg; 0.27 mmol; 1.3 equiv). A mestura deixouse reaccionar a 50 °C durante 16 h. Unha vez transcorrido este tempo, volveuse engadir o composto **9** (124 mg; 0.195 mmol; 1 equiv) e CsF (41 mg; 0.273 mmol; 1.3 equiv) e deixouse reaccionar outras 16 h. A suspensión evaporouse e purificouse mediante cromatografía en columna (Hex/DCM, 4/1), pero, debido á súa insolubilidade e á posible descomposición na columna, non se puido illar.

MALDI MS (matriz DCTB, RP 5-3000 Da):  $[M^+]$  = 1285 *m/z*.

#### 5.2.4. Segunda estratexia: síntese *via* composto **14**

- Síntese do composto **14b**

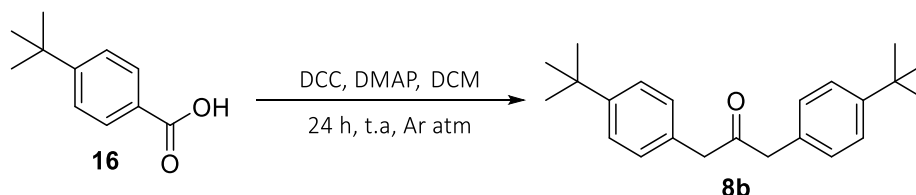


A síntese do composto **14b** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>53</sup> Nun matraz Schlenk engadiuse o composto **9** (5 mg; 0.008 mmol; 1 equiv), a porfirina **5** (20 mg; 0.024 mmol; 3 equiv), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (2.7 mg; 0.0024 mmol; 0.3 equiv) e Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (6.44 mg; 0.0198 mmol; 2.5 equiv) e disolveuse nunha mestura, seca e previamente desgasificada, de DMF/Tolueno (3 mL, 1/4). Protexeuse da luz e queceuse a 80 °C durante 16 h. O cru elaborouse mediante unha extracción con AcOEt, da cal recolleuse a fase orgánica e

foi secada con  $\text{MgSO}_4$ . Finalmente, purificouse mediante unha columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , Hexano/DCM, 1/1).

### 5.2.5. Terceira estratexia: síntese do nanografeno 16

- Síntese da 1,3-bis(4-(*tert*-butil)fenil)propan-2-ona (**8b**)

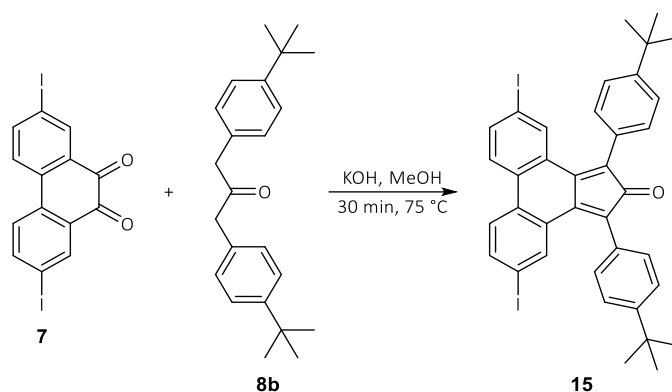


A síntese da 1,3-bis(4-(*tert*-butil)fenil)propan-2-ona (**8b**) baseouse en procedementos descritos previamente na literatura.<sup>49</sup> Nun matraz de fondo redondo de 100 mL de dúas bocas, previamente secado, disolveuse DCC (2.19 g; 10.6 mmol; 1.16 equiv) e DMAP (0.34 g; 2.8 mmol; 0.27 equiv) en DCM anhidro (20 mL) a 0 °C baixo atmosfera de Ar durante 10 min. Posteriormente engadiuse, pinga a pinga, unha disolución de ácido *p-tert*-butilfenilacético (2.0 g; 10.4 mmol; 1 equiv) en DCM anhidro (20 mL), observándose un cambio de cor de incoloro a amarelo escuro. Após reaccionar durante 24 h a temperatura ambiente a suspensión foi filtrada a baleiro. Concentráronse as augas nai, por evaporación rotatoria, e realizouse a súa purificación por columna cromatográfica ( $\text{SiO}_2$ , Hex/AcOEt, 9/1). Finalmente, obtívose un sólido cristalino branco (1.4 g; rendemento 41%).

$^1\text{H RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$  (ppm): 7.37 (d,  $J = 6.3$  Hz, 4H); 7.13 (d,  $J = 6.6$  Hz, 4H); 3.71 (s, 4H); 1.33 (s, 18H).

SFC MS (APCI+):  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 323$   $m/z$ .

- Síntese da ciclopentadienona **15**

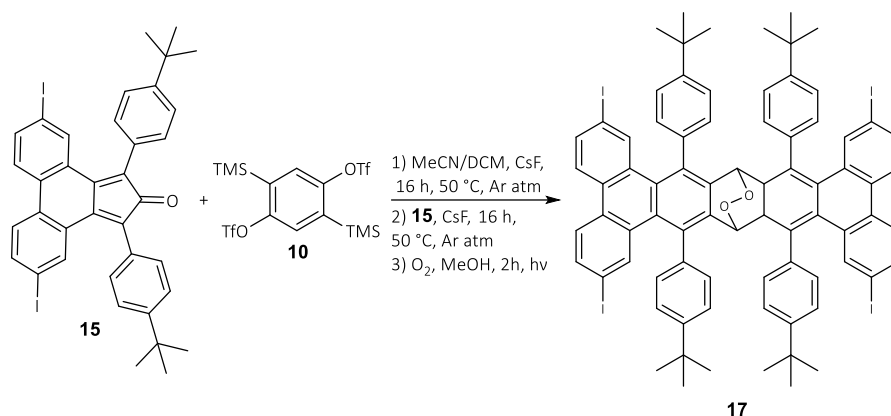


A síntese da ciclopentadienona **15** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>55</sup> A un matraz de fondo redondo de dúas bocas que contén a propanona **8b** (0.49 g; 1.5 mmol; 1.07 equiv) e o composto **7** (0.65 g; 1.4 mmol; 1 equiv) en MeOH (20 mL) engadiuse, pinga a pinga, unha disolución de KOH en MeOH (1.25 mL; 0.79 M) observando un escurecemento da cor vermella inicial. Queceuse a 75 °C, a refluxo. Unha vez acadada dita temperatura engadiuse outra fracción de KOH en MeOH (1.25 mL; 0.79 M). Após 30 min, deixouse arrefriar nun baño de xeo e filtrouse a baleiro, lavando con MeOH. Obtívose un sólido verde escuro (680 mg; rendemento 65%).

<sup>1</sup>H RMN (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 MHz, **Figura S4**)  $\delta$  (ppm): 7.75 (d,  $J = 1.8$  Hz, 2H); 7.47-7.59 (m, 8H); 7.29 (m, 4H); 1.38 (s, 18H).

MS (APCI+):  $[M+H]^+ = 747$  m/z.

- Síntese do composto **17**



A síntese do composto **17** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>54</sup> Desgasificouse un matraz de fondo redondo seco co composto **15** (291 mg; 0.390 mmol; 1 equiv) e o bistriflato **10** (222 mg; 0.429 mmol; 1.14 equiv) disoltos en MeCN/DCM (28 mL, 1/1). Posteriormente engadiuse CsF (83 mg; 0.55 mmol; 1.3 equiv) e queceuse a 50°C. Após 16 h volveuse engadir o composto **15** (291 mg; 0.390 mmol; 1 equiv) e CsF (83 mg; 0.55 mmol; 1.3 equiv). Mediante seguimento por TLC parouse a reacción pasadas outras 16 h. A suspensión elaborouse mediante unha columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, Hexano/DCM, 3/1), da cal recolleuse unha fracción laranxa con fluorescencia amarela. A fracción recollida foi purificada mediante PTLC (Hexano/DCM, 3/1) e despois oxidada deliberadamente en MeOH, facendo borbullar aire durante 2 h. Obtívose un sólido amarelo (7 mg; rendemento 1%).

Se a elaboración do cru de reacción é levada a cabo nunha columna cromatográfica (SiO<sub>2</sub>, Hexano/DCM, 4/1) baixo atmosfera inerte e en ausencia de luz, pode illarse directamente o composto **16** cun rendemento do 3%.

<sup>1</sup>H RMN de **17** (CDCl<sub>3</sub>, 750 MHz, **Figura S6**) δ (ppm): 8.02 (d, *J* = 3.3 Hz, 4H); 7.65 (d, *J* = 3.3 Hz, 4H); 7.49 (d, *J* = 3.3 Hz, 4H); 7.46 (s, 4H); 7.34 (d, *J* = 3 Hz, 4H); 7.30 (s, 4H); 7.05 (d, *J* = 3.3 Hz; 4H); 6.94 (s, 2H); 1.46 (s, 36H).

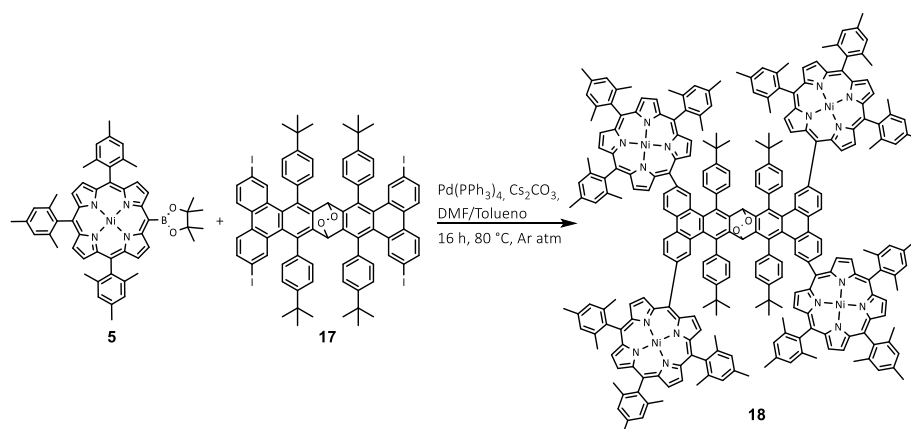
<sup>13</sup>C ssfp RMN de **17** (CDCl<sub>3</sub>, 750 MHz, **Figura S7**) δ (ppm): 151.77; 138.94; 135.62; 135.43; 134.08; 132.33; 131.84; 130.81; 130.33; 130.09; 127.14; 125.92; 124.53; 91.81; 74.74; 35.00 (C-<sup>t</sup>Butil); 31.88 (CH<sub>3</sub>-<sup>t</sup>Butil).

MALDI MS de **17** (matriz DCTB, RP 5-3000 Da), [M+H]<sup>+</sup> = 1510 *m/z*.

<sup>1</sup>H RMN de **16** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, **Figura S8**) δ (ppm): 9.08 (m, 2H); 7.83-7.80 (m, 4H); 7.59-7.50 (m, 24H); 1.47 (s, 36H).

### 5.2.6. Acoplamento porfirina-nanografeno

- Síntese do tetramero nanografeno-porfirina **18**



A síntese do composto **18** adaptouse de procedementos descritos previamente na literatura.<sup>53</sup> Nun matraz Schlenk engadiuse o composto **17** (7 mg; 0.005 mmol; 1 equiv), e a porfirina **5** (20 mg; 0.024 mmol; 5 equiv),  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (1.6 mg; 0.0014 mmol; 0.3 equiv) e  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (3.84 mg; 0.0118 mmol; 2.5 equiv) e disólvese nunha mestura, seca e previamente desgasificada, de DMF/Tolueno (3 mL, 1/4). A disolución vermella queceuse a 80 °C durante 16 h. O cru elaborouse mediante unha extracción con AcOEt. Recolleuse a fase orgánica a cal foi secada con  $\text{MgSO}_4$ . Finalmente purificouse mediante unha PTLC ( $\text{SiO}_2$ , Hexano/DCM, 1/1). Obtívose un sólido vermello.

**MALDI MS** (matriz DCTB, RP 5-3000 Da),  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 3912$  *m/z*.

## 6. Conclusións

Este estudo centrouse na síntese dun novo híbrido molecular que combina as propiedades das porfirinas coas dos nanografenos. Durante o proceso, afrontáronse diversos desafíos sintéticos, acadando resultados preliminares alentadores. A síntese da porfirina **5** realizouse con éxito, obténdose cun rendemento do 13%. Por outra banda, a síntese do sistema nanografénico resultou máis complexa, requirindo a optimización de diversas condicións de reacción e a exploración das distintas rutas sintéticas para acadar o composto desexado. Na ruta inicial, baseada nunha cicloadición [4+2] entre o precursor de bisbencino **10** e o PAH **9**, detectouse a formación do nanografeno **11**; mais a súa baixa solubilidade dificultou a súa purificación. Este inconveniente foi evitado coa incorporación de grupos *tert*-butilo ao PAH (**15**), permitindo sintetizar o sistema nanografénico **16**, cunha maior solubilidade e tendencia a oxidarse ao endoperóxido **17**. Porén, baixo atmosfera inerte e en ausencia de luz foi posíbel illar o composto **16**. A obtención dos compostos **16** e **17** permitiu confirmar a viabilidade da ruta sintética proposta. Ademais, nesta síntese púidose illar un composto intermedio prometedor (**15b**) o cal podería empregarse en futuras sínteses doutros híbridos. Finalmente, realizouse o acoplamento entre a porfirina **5** e o nanografeno **17**, detectándose a formación do híbrido **18**. Aínda que preliminar, este resultado confirma a viabilidade desta funcionalización covalente e permite avanzar cara á purificación e caracterización completa do híbrido **18**, para posteriormente reducir o grupo endoperóxido e continuar coa aromatización completa do sistema mediante reaccións de Scholl.

## Conclusiones

Este estudio se centró en la síntesis de un nuevo híbrido molecular que combina las propiedades de las porfirinas con las de los nanografenos. Durante el proceso, se afrontaron diversos desafíos sintéticos, obteniendo resultados preliminares alentadores. La síntesis de la porfirina **5** se realizó exitosamente, con un rendimiento del 13%. Por otra parte, la síntesis del sistema nanografénico resultó más compleja, ya que requirió la optimización de diversas condiciones de reacción y la exploración de distintas rutas sintéticas para obtener el compuesto deseado. En la ruta inicial, basada en una cicloadición [4+2] entre el precursor de bisbencino **10** y el PAH **9**, se detectó la formación del nanografeno **11**; pero su baja solubilidad dificultó su

purificación. Dicho inconveniente fue evitado con la incorporación de grupos *tert*-butilo al PAH (**15**), permitiendo sintetizar el sistema nanografénico **16**, con una mayor solubilidad y tendencia a oxidarse al endoperóxido **17**. Aún así, bajo atmósfera inerte y en ausencia de luz fue posible aislar el compuesto **16**. La obtención de los compuestos **16** e **17** permitió confirmar la viabilidad de la ruta sintética, a pesar de que es necesaria su optimización para mejorar el rendimiento, actualmente del 1%. Además, en esta síntesis se pudo aislar un compuesto intermedio prometedor (**15b**) el cual podría utilizarse en futuras síntesis de otros híbridos. Finalmente, se realizó el acoplamiento entre la porfirina **5** y el nanografeno **17**, detectando la formación del híbrido **18**. Aunque preliminar, este resultado confirma la viabilidad de la funcionalización covalente y permite avanzar de cara a la purificación y caracterización completa del híbrido **18** para, posteriormente, reducir el grupo endoperóxido y continuar con la aromatización completa del sistema mediante reacciones de Scholl.

## Conclusions

This study aims to synthesize a novel molecular hybrid material integrating the properties of porphyrins and nanographenes. Several synthetic challenges were encountered throughout the process, yet promising preliminary results were obtained. The synthesis of porphyrin **5** was accomplished successfully, affording a 13% yield. In contrast, the preparation of the nanographenic system was more challenging, requiring the optimization of reaction conditions and the exploration of alternative synthetic pathways to achieve the target compound. In the initial route, based on a [4+2] cycloaddition between bisbenzene precursor **10** and PAH **9**, the formation of nanographene **11** was confirmed; however, its poor solubility hindered purification. This issue was overcome by introducing *tert*-butyl groups into PAH (**15**), enabling the synthesis of nanographenic system **16**, with improved solubility and a tendency to oxidize to endoperoxide **17**. Nevertheless, under an inert atmosphere and in absence of light, it was possible to isolate compound **16**. The successful preparation of compounds **16** and **17** confirmed the validity of the synthetic strategy. Furthermore, the isolation of intermediate **15b** opens up opportunities for the synthesis of related arrays. Finally, the coupling of porphyrin **5** with nanographene **17** was achieved, leading to the detection of hybrid **18**. Although preliminary, this result confirms the feasibility of the covalent functionalization

strategy and paves the way for the purification and full characterization of compound **18**, followed by the reduction of the endoperoxide group and the complete aromatization of the system *via* Scholl reactions.

## 7. Anexos

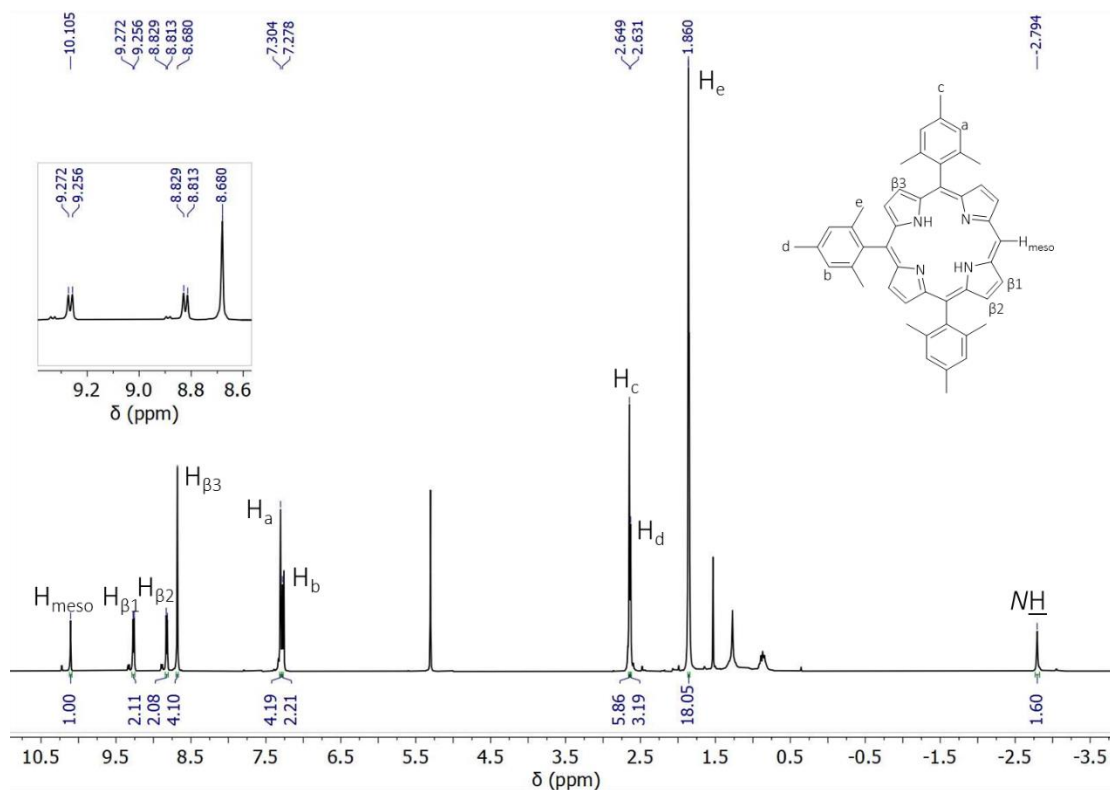


Figura S1: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto **2** ( $\text{CDCl}_3$ ).

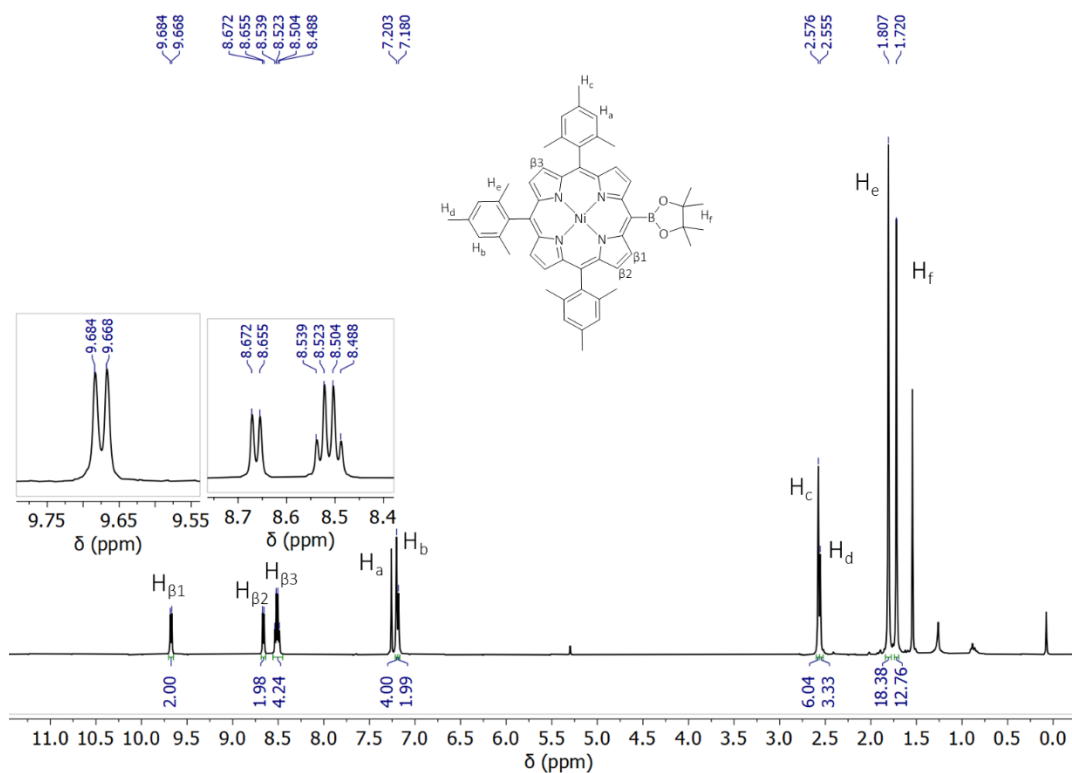


Figura S2: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto **5** ( $\text{CDCl}_3$ ).

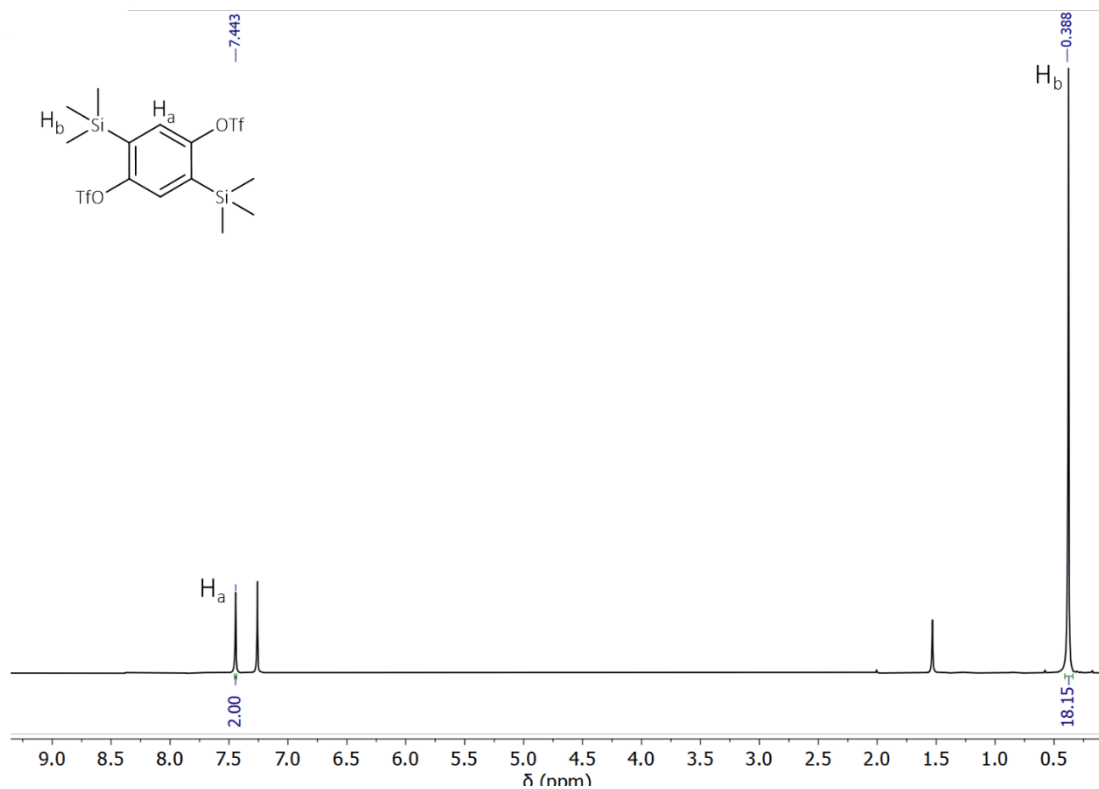


Figura S3: Espectro de  $^1H$  RMN do composto **10** ( $CDCl_3$ ).

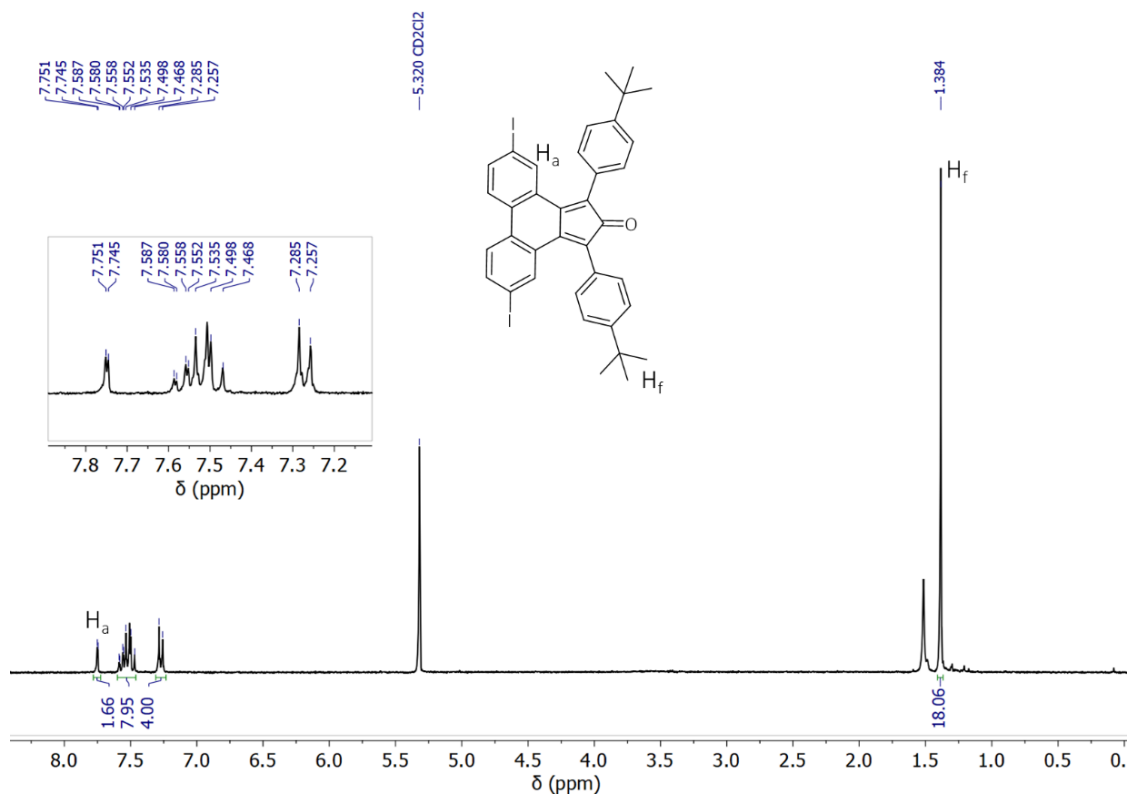


Figura S4: Espectro de  $^1H$  RMN do composto **9** ( $CD_2Cl_2$ ).

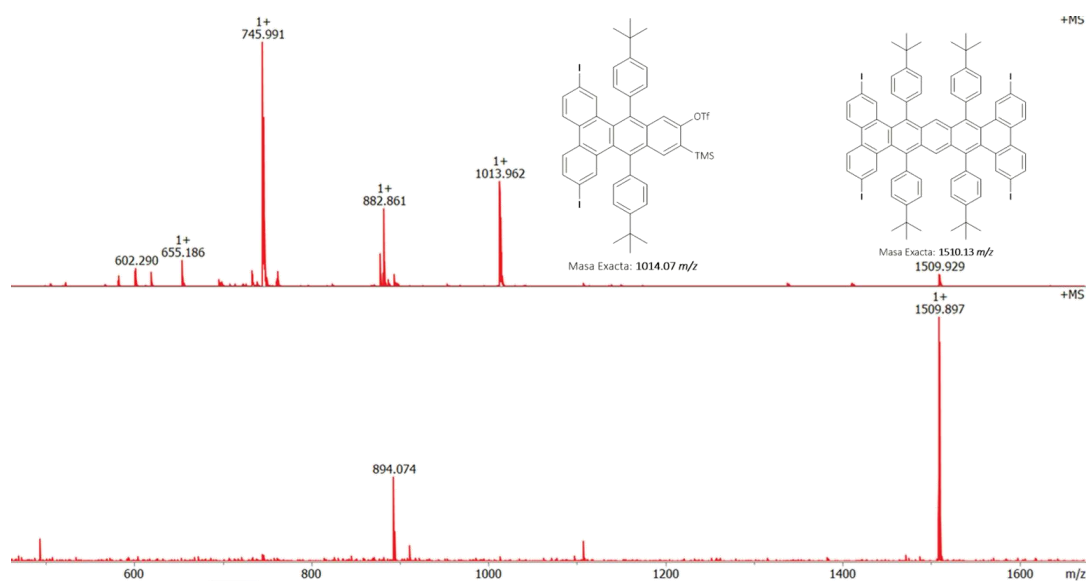


Figura S5: Espectros MALDI (matriz DCTB, RP 5-3000 Da) do cru do composto **17**, enriba o realizado ás 16 h de reacción, abaixo ao cabo de 32 h.

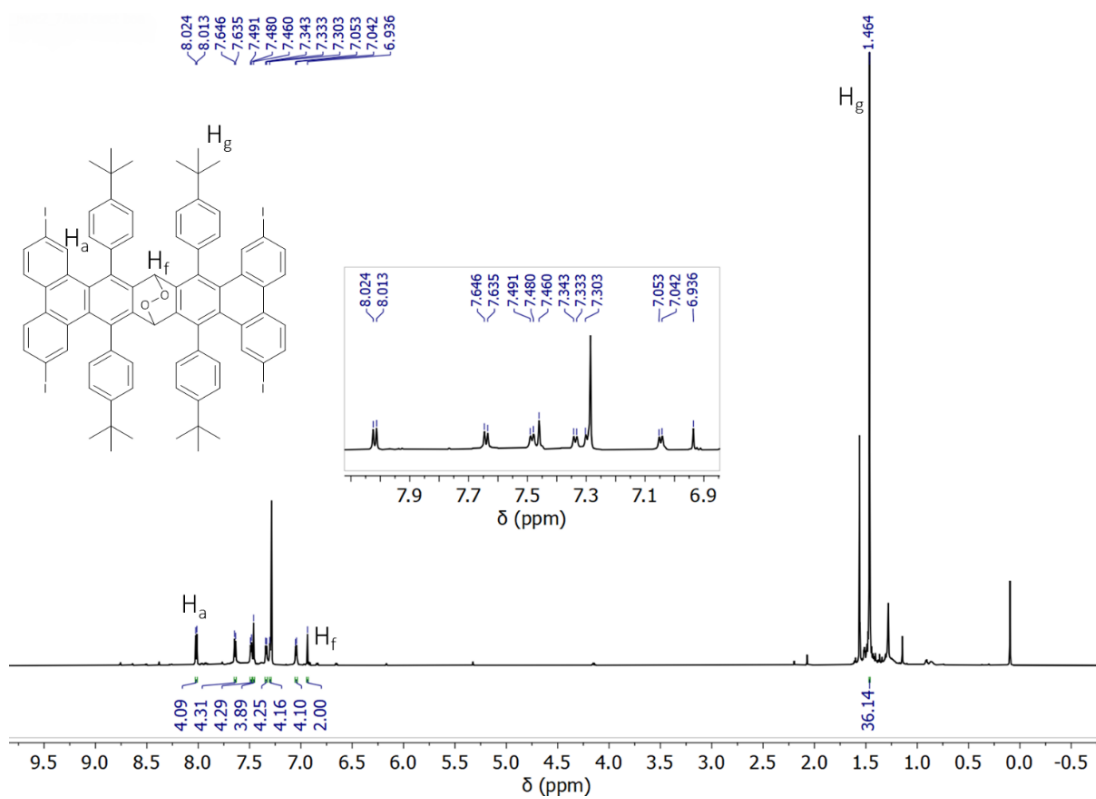


Figura S6: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do composto **17** ( $\text{CDCl}_3$ ).

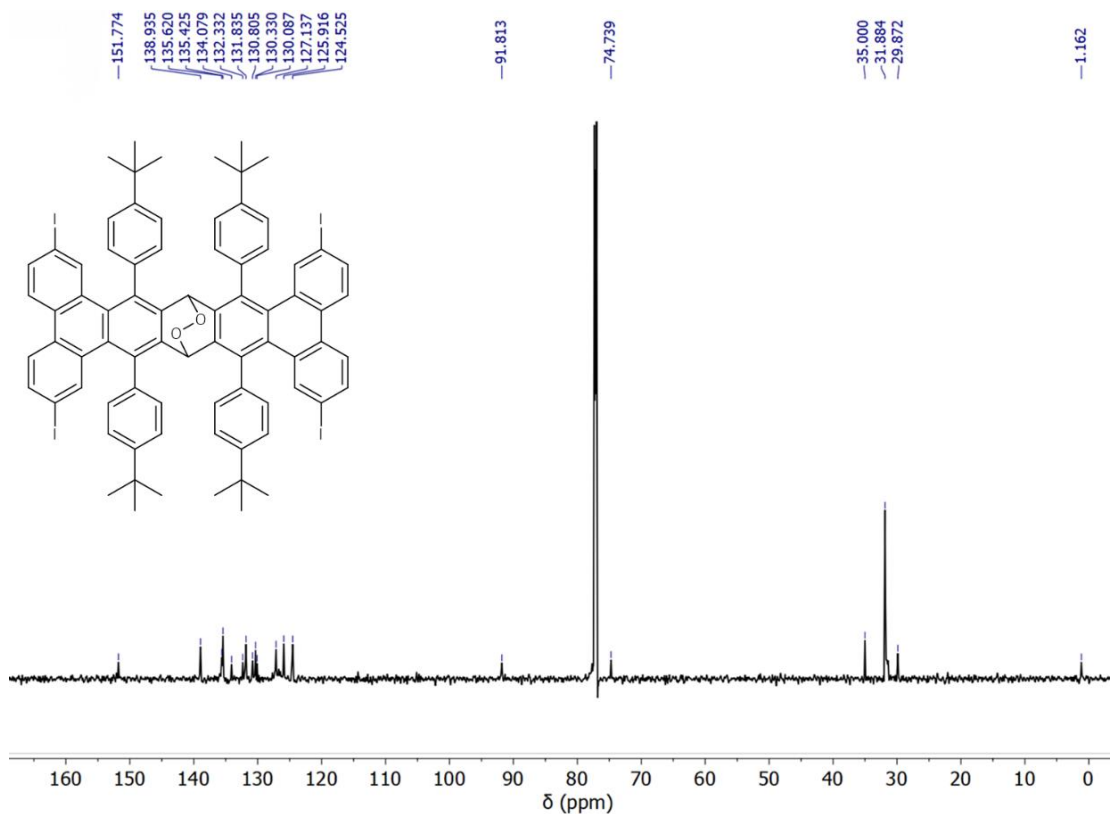


Figura S7: Espectro de  $^{13}\text{C}$  ssfp RMN do composto **17** ( $\text{CDCl}_3$ ).

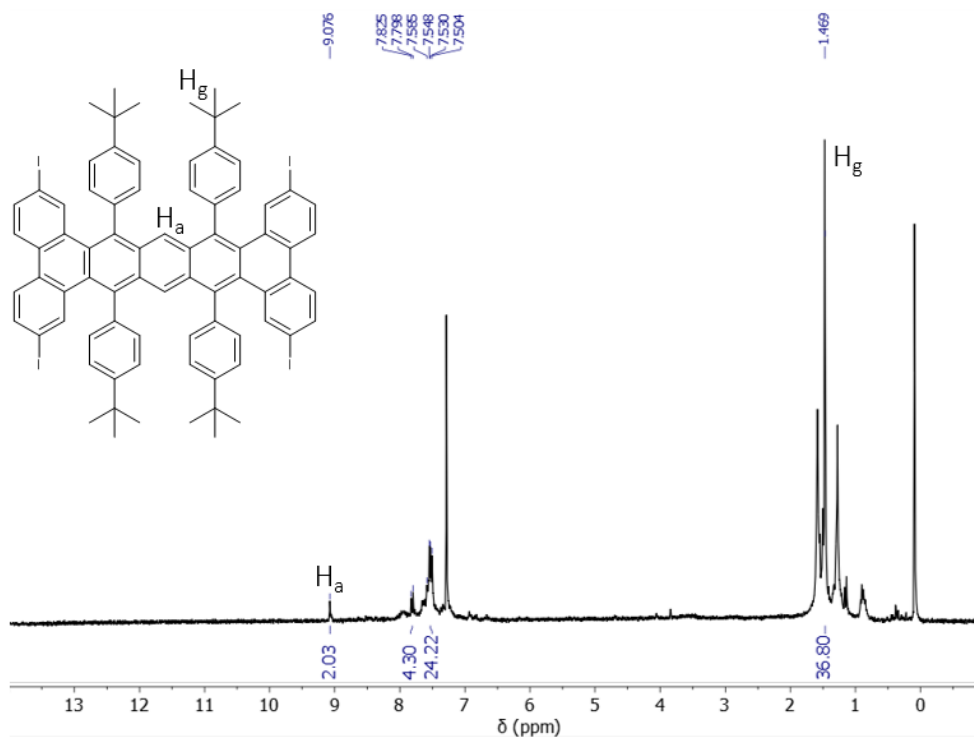


Figura S8: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do compostos **16** en  $\text{CDCl}_3$ .

## 8. Bibliografía

- <sup>1</sup> Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I.; Firsov, A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- <sup>2</sup> Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. *Nature* **2012**, *490*, 192.
- <sup>3</sup> Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530.
- <sup>4</sup> Pozo, I.; Guitián, E.; Pérez, D.; Peña, D. *Acc Chem Res* **2019**, *52*, 2472.
- <sup>5</sup> Aamir, M.; Ashraf, S.; Shuja, A.; Akhtar, J. *John Wiley & Sons* **2023**, *2*, 25.
- <sup>6</sup> Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. *ACS Nano*. **2011**, *5*, 26.
- <sup>7</sup> Meyer, J. C. *Woodhead Publishing* **2014**, 101.
- <sup>8</sup> Gutiérrez-Cruz, A.; Ruiz-Hernández, A. R.; Vega-Clemente, J. F.; Luna-Gazcón, D. G.; Campos-Delgado, J. J. *Mat. Sci.* **2022**, *57*, 4543.
- <sup>9</sup> Mahmoudi, T.; Wang, Y.; Hahn, Y. B. *Nano Energy* **2018**, *47*, 51.
- <sup>10</sup> Patel A.B; Shaikh S; Jain K.R; Desai C; Madamwar D. *Front. Microbiol* **2020**, *11*, 562813.
- <sup>11</sup> Müller, M.; Kübel, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2099.
- <sup>12</sup> Solà, M. *Front. Chem.* **2013**, *1*, 22.
- <sup>13</sup> Chen, T. A.; Liu, R. S. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8023.
- <sup>14</sup> Ruiz-Morales, Y. J. *Phys. Chem. A*. **2004**, *108*, 10873.
- <sup>15</sup> Moss G.P. *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143.
- <sup>16</sup> Öztürk, E.; Turhan A°rak, Z.; Karakoyun, N.; Gümüş, A.; Gümüş, S. *Phys. Sci. Rev.* **2020**, *5*, 20180176.
- <sup>17</sup> Roy, T.; Guin, A.; Biju, A. T. *Wiley-VCH*, **2021**, *1*, 1.
- <sup>18</sup> García Fátima; Peña Diego; Pérez Dolores; Guitián Enrique. *Wiley-VCH*, **2021**, *2*, 27.
- <sup>19</sup> Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L.A.; Vaughan, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.
- <sup>20</sup> Yoshio H; Takaaki S; Hiroshi K. *Lett.* **1983**, *12*, 1211.
- <sup>21</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, *10*, 1454.
- <sup>22</sup> Auwärter, W.; Écija, D.; Klappenberger, F.; Barth, J. V. *Nat Chem* **2015**, *7*, 105.
- <sup>23</sup> Moss, G.; Smith, P. A. S.; Tavernier, D. *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1360.
- <sup>24</sup> Kingsbury, C. J.; Senge, M. O. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *431*, 213760.
- <sup>25</sup> Farooq, M. T.; Jiarasuksakun, T.; Kaemawichanurat, P. *Sci. Rep.* **2023**, *13*.
- <sup>26</sup> Jiang, J.; Guo, S.; Wang, X.; Xu, L.; Li, Q.; Zhang, X. *R. Soc. Open. Sci.* **2019**, *6*, 181199.
- <sup>27</sup> Rothemund, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625.
- <sup>28</sup> Adler A. D.; Longo F.R.; Finarelli J. D.; Goldmacher J.; Assour J.; Korsakoff L. *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- <sup>29</sup> Lee, C.H.; Lindsey, J. S. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11427.
- <sup>30</sup> Sun, X.; Chen, G.; Zhang, J. *Dyes Pigm.* **2008**, *76*, 499.
- <sup>31</sup> Vicente, M. G.; Smith, K. *Curr. Orgc. Synth.* **2015**, *11*, 139.
- <sup>32</sup> Silva, A. M. G.; Cavaleiro, J. A. S.; Cavaleiro, J. A. S. *PHC* **2008**, *19*, 44.
- <sup>33</sup> Chen, Q.; Lodi, A.; Zhang, H.; Gee, A.; Wang, H. I.; Kong, F.; Clarke, M.; Edmondson, M.; Hart, J.; O'Shea, J. N.; Stawski, W.; Baugh, J.; Narita, A.; Saywell, A.; Bonn, M.; Müllen, K.; Bogani, L.; Anderson, H. L. *Nat. Chem.* **2024**, *16*, 1133.
- <sup>34</sup> Li, J.; Merino-Diez, N.; Carbonell-Sanromà, E.; Vilas-Varela, M.; De Oteyza, D. G.; Peña, D.; Corso, M.; Pascual, J. I. *Sci Adv.* **2018**, *4*, 1.
- <sup>35</sup> Zhao, H.; Wang, Y.; Chen, Q.; Liu, Y.; Gao, Y.; Müllen, K.; Li, S.; Narita, A. *Adv. Sci.* **2024**, *11*, 2309131.
- <sup>36</sup> Oleszak, C.; Schol, P. R.; Ritterhoff, C. L.; Krug, M.; Martin, M. M.; Bo, Y.; Meyer, B.; Clark, T.; Guldi, D. M.; Jux, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202409363.
- <sup>37</sup> Mateo, L. M.; Sun, Q.; Eimre, K.; Pignedoli, C. A.; Torres, T.; Fasel, R.; Bottari, G. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 247.
- <sup>38</sup> Oleszak, C.; Ritterhoff, C. L.; Meyer, B.; Jux, N. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, *28*, e202401217.
- <sup>39</sup> Martin, M. M.; Lungerich, D.; Hampel, F.; Langer, J.; Ronson, T. K.; Jux, N. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 15083.
- <sup>40</sup> Gao, F.; Menchón, R. E.; Garcia-Lekue, A.; Brandbyge, M. *Commun. Phys.* **2023**, *6*, 115.
- <sup>41</sup> Laha, J. K.; Dhanalekshmi, S.; Taniguchi, M.; Ambroise, A.; Lindsey, J. S. *Org. Process. Res. Dev.* **2003**, *7*, 799.
- <sup>42</sup> Suzuki, Y.; Hada, M.; Fujii, H. *J. Inorg. Biochem.* **2021**, *223*, 111542.
- <sup>43</sup> Gjurroski, I.; Furrer, J.; Vermathen, M. *Molecules* **2021**, *26*, 1942.
- <sup>44</sup> Ishiyama, T.; Murata, M.; Miyaura, N. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7508.
- <sup>45</sup> Brook G. A. *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 77, 1700.
- <sup>46</sup> Kopchuk, D. S.; Khasanov, A. F.; Kovalev, I. S.; Zyryanov, G. V.; Kim, G. A.; Nikonov, I. L.; Rusinov, V. L.; Chupakhin, O. N. *Chem. Heterocycl. Comp.* **2014**, *50*, 871.
- <sup>47</sup> Smith, M.; March J. *Wiley-Interscience*, **2007**, *16*, 1358.
- <sup>48</sup> Miyaura, N.; Yamada, K.; Suzuki, A. **1979**, *20*, 3437.
- <sup>49</sup> Bergner, J.; Walla, C.; Rominger, F.; Dreuw, A.; Kivala, M. *Chem. Eur. J.* **2022**, *47*, 28, e202201554.
- <sup>50</sup> Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522.
- <sup>51</sup> Schuster, I. I.; Craciun, L.; Ho, D. M.; Pascal, R. A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8875.
- <sup>52</sup> Filatov M. A.; Heinrich E.; Busko D.; Ilieva I. Z.; Landfester K.; Balushev S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 6501.
- <sup>53</sup> Zhu, H.; Chen, Q.; Rončević, I.; Christensen, K. E.; Anderson, H. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307035.
- <sup>54</sup> Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623.
- <sup>55</sup> Geagea, E.; Medina-Lopez, D.; Giovanelli, L.; Nony, L.; Loppacher, C.; Campidelli, S.; Clair, S. *J. Phys. Chem. C*. **2024**, *124*, 8601.