



**ciQUS**

Centro Singular de Investigación  
en Química Biolóxica e  
Materiais Moleculares

**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 ACENOS, AFENOS Y ESTARFENOS  
NANOMÉTRICOS MEDIANTE REACCIONES DE  
CICLOADICIÓN DE ARINOS, Y ESTUDIO DE SUS  
PROPIEDADES**

**DIEGO RAMÓN RODRÍGUEZ LOJO**

Santiago de Compostela

Mayo 2014



**UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

**FACULDADE DE QUÍMICA**

**Departamento de Química Orgánica**

**y**

**Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais**

**Moleculares (CIQUS)**

**SÍNTESIS DE ACENOS, AFENOS Y ESTARFENOS  
NANOMÉTRICOS MEDIANTE REACCIONES DE  
CICLOADICIÓN DE ARINOS, Y ESTUDIO DE SUS  
PROPIEDADES**

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

**Diego Ramón Rodríguez Lojo**



D. DIEGO PEÑA GIL Y D.<sup>a</sup> MARÍA DOLORES PÉREZ MEIRÁS,  
PROFESORES TITULARES DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA  
DE LA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**CERTIFICAN:** Que la memoria adjunta titulada “**Síntesis de acenos, afenos y estarfenos nanométricos mediante reacciones de cicloadición de arinos, y estudio de sus propiedades**” que, para optar al título de Doctor en Química, presenta D. Diego Ramón Rodríguez Lojo, ha sido realizada bajo su dirección en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica y Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materials 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 14 de Mayo de 2014.

Fdo.: Diego Peña Gil

Fdo.: María Dolores Pérez Meirás



# Agradecementos

---

A realización desta tese doutoral non sería posible sen a axuda das seguintes persoas e institucións que, en maior ou menor grao, contribuíron a que este soño se fixese realidade.

Ós meus directores de Tese. O Prof. Diego Peña e a Profa. Dolores Pérez, por darme a oportunidade de unirme a este grupo e por todo o interese e dedicación mostrados día a día durante estes anos.

Ó Prof. Enrique Guitián, que pese a non aparecer como director, segue sendo o xefe.

Ó Prof. Agustín Cobas, pola axuda recibida e os seus cálculos teóricos.

Ó Prof. Hans Elemans e ó Dr. Dennis Lensen, pola súa axuda e dedicación mostrados durante 2 meses na University of Nijmegen.

Á Dra. Berta Gómez-Lor do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), polas súas valiosas ensinanzas sobre electroquímica.

A Ramón e Mencha pola súa profesionalidade e axuda en todo o relacionado con RMN.

A Laura e Noela, polo relacionado co correcto funcionamento do CIQUS.

Ós técnicos dos diferentes servizos do CACTUS.

Ós meus compañeiros e amigos de laboratorio Alex, Diego, Sara, Manu Vilas, Inés, Cris, Sabela, Jeni, Andrea e Manu Sulleiro, por crear ese bó ambiente e compartir vida e historias, non só no laboratorio, senón que tamén en almozos en mates, tardes de cañas, ceas, etc. seguíde sempre así.

Ós veciños do P1L2, por ter a porta aberta e estar sempre dispostos a axudar.

A Félix, Julián, Fermín, Amorín, Vero, Paula, xente do lab e demais, cos que tiveron o pracer de compartir mantel e café durante estes anos.

A todos os compañeiros do CIQUS que me axudaron prestándome compostos, disolventes ou ensinándome a usar instrumentación propia.

Os meus amigos de Xente Loca, aquí o tendes, este é o “libro” do que vos falaba.

Ós meus país e a toda a miña familia, por confiar en min e polo esforzo continuo durante moitos anos.

A Cris, polo teu apoio e cariño durante estes anos, por ser a miña forza. Sen ti isto sería moito máis difícil.

Ó Ministerio de Educación e Ciencia por concederme a bolsa FPU, pola que foi posible a realización desta Tese.





*Os meus pais*

*A Cris*



# Abreviaturas

---

Å	Ångström
abs	Absorción
AFM	Microscopio de fuerza atómica ( <i>Atomic Force Microscope</i> )
AR	Alta resolución
Atm	Atmósfera
Bu	Butilo
°C	Grados centígrados
Cod	Ciclooctadienilo
CVD	Deposición química de vapor ( <i>Chemical Vapour Deposition</i> )
δ	Desplazamiento químico expresado en ppm
d	Doblete
dba	<i>trans,trans</i> -Dibencilidenacetona
dd	Doblete de doblete
ddd	Doblete doblete de dobletes
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano- <i>p</i> -benzoquinona
DDAD	Acetilendicarboxilato de <i>n</i> -dodecilo
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
dt	Doblete de triplete
E	Electrófilo
elect	Electrónico
EM	Espectro de masas
em	Emisión
equiv	Equivalente
Et	Etilo
eV	Electronvoltio
FAB	Ionización por bombardeo atómico rápido ( <i>Fast Atom Bombardment</i> )
FVP	Pirólisis flash a vacío ( <i>Flash Vacuum Pyrolysis</i> )
GNR	Nanocintas de grafeno ( <i>Graphene Nanoribbons</i> )
GC/MS	Cromatografía de gases/espectroscopía de masas
h	Hora
HBC	Hexabenzocoroneno
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisililazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía ( <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> )

HOPG	Grafito pirolítico altamente orientado ( <i>Highly Oriented Pyrolytic Graphite</i> )
HPA	Hidrocarburo policíclico aromático
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia ( <i>High-Performance Liquid Chromatography</i> )
Hz	Hercio
<i>I</i>	Intensidad
<i>i</i>	Iso
<i>id</i>	Idem
IE	Impacto electrónico
IQ	Ionización química
IR	Infrarrojo
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
<i>J</i>	Constante de acoplamiento expresada en Hz
LTMP	2,2,6,6-Tetrametilpiperiduro de litio
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía ( <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> )
$\lambda$	Longitud de onda expresada en nanómetros
M	Molar
m	Multiplete, meta ( <i>m</i> )
MALDI	Desorción láser asistida por matriz ( <i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i> )
max	Máximo
Me	Metilo
MHz	MegaHercio
min	Minuto
<i>m/z</i>	Relación masa/carga
NBS	N-bromosuccinimida
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butil Litio
nm	nanómetro
NMP	N-Metil-2-pirrolidona
Nu	Nucleófilo
<i>o</i>	orto
<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -Diclorobenceno
OFET	Transistor orgánico de efecto campo ( <i>Organic Field-Effect Transistor</i> )
OLED	Diodo orgánico emisor de luz ( <i>Organic Light-Emitting Diode</i> )

opt	Óptico
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
ox	Oxidación
p	Para
pA	Picoamperio
pag	Página
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
pm	picometro
PMMA	Polimetilmetacrilato
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
Py	Piridina
red	Reducción
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete, segundo
SEM	Microscopio electrónico de barrido ( <i>Scanning Electron Microscope</i> )
sh	Hombro espectral ( <i>shoulder</i> )
SPM	Microscopía de sonda de barrido ( <i>Scanning Probe Microscopy</i> )
STM	Microscopio de efecto túnel ( <i>Scanning Tunneling Microscope</i> )
t	Triplete, tiempo o <i>tert</i> ( <i>t</i> )
ta	Temperatura ambiente
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TBDMS	Tertbutildimetilsilano
TCB	1,2,4-Triclorobenceno
td	Triplete de doblete
Tf <sub>2</sub> O	Anhídrido trifluorometanosulfónico (anhídrido tríflico)
THF	Tetrahidrofurano
TIPS	Triisopropilsililo
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrametilendiamina
TMS	Trimetilsililo
TOF	Tiempo de vuelo ( <i>Time of Flight</i> )
Tol	Tolilo
UHV	Ultra alto vacío ( <i>Ultra-High Vacuum</i> )
UV	Ultravioleta
V	Voltaje, voltio
Vis	Visible
vs	Versus



# Índice

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos</b>	<b>5</b>
1.1.    Conceptos generales y nomenclatura	5
1.2.    Estructura y propiedades	9
1.3.    Grafeno y nanografenos	15
<b>2. Arinos</b>	<b>20</b>
2.1.    Generación de arinos	22
2.1.1.    Métodos de generación de arinos con bases fuertes o metales	22
2.1.2.    Métodos de generación de arinos mediante termólisis o fotólisis	23
2.1.3.    Métodos de generación de arinos mediante empleo de oxidantes	24
2.1.4.    Métodos de generación de arinos mediante descomposición inducida por fluoruro	24
2.2.    Reactividad de arinos	26
2.2.1.    Cicloadiciones (4+2)	27
2.2.2.    Cicloadiciones (2+2)	29
2.2.3.    Cicloadiciones (3+2)	30
2.2.4.    Reacciones de adición nucleófila y reacciones multicomponente	32
2.2.5.    Inserciones	34
2.2.6.    Química organometálica de arinos	36
2.2.6.1.    Complejos metal-arino	36
2.2.6.2.    Cicloadiciones (2+2+2) catalizadas por metales de transición	37
<b>3. Los arinos en la síntesis de HPAs y derivados</b>	<b>41</b>
3.1.    Cicloadiciones (4+2)	41
3.1.1.    Cicloadiciones tandem	49
3.2.    Cicloadiciones (2+2+2)	51
3.3.    Reacciones de anelación de arinos catalizadas por paladio	55
<b>OBJETIVOS</b>	<b>57</b>
<b>TRABAJO REALIZADO</b>	<b>63</b>

<b>1. Preparación de sustancias de partida: ciclopentadienonas, alquinos y precursores de arinos</b>	<b>65</b>
1.1. Preparación de las ciclopentadienonas	66
1.2. Preparación de alquinos derivados del ácido acetilendicarboxílico	68
1.3. Preparación de precursores de arinos	70
1.3.1. Precursores de bencenos sustituidos, naftalinos y fenantrino	70
1.3.2. Precursores de trifenilinos	74
1.3.3. Precursores de bisarinos	76
<b>2. Inserción de arinos en enlaces <math>\sigma</math> I-I</b>	<b>78</b>
<b>3. Reacciones de cicloadición (4+2) de arinos</b>	<b>83</b>
3.1. Cicloadiciones (4+2) de ciclopentadienonas con precursores de bisarino para la obtención de precursores de arinos policíclicos	84
3.2. Cicloadiciones (4+2) de arinos con ciclopentadienonas para la obtención de acenos	88
3.2.1. Cicloadiciones (4+2) de bencenos	88
3.2.2. Cicloadiciones (4+2) de naftalinos	91
3.2.3. Cicloadiciones (4+2) de antracino	93
3.2.4. Cicloadiciones (4+2) de trifenilinos	95
3.2.5. Cicloadiciones (4+2) de benzotrifencilino	99
3.3. Cicloadiciones (4+2) de bisarinos	100
3.3.1. Cicloadiciones (4+2) de bisbenceno	102
3.3.2. Cicloadiciones (4+2) de bisnaftalino	104
<b>4. Cicloadiciones (2+2+2) de arinos catalizadas por paladio</b>	<b>106</b>
4.1. Reacciones de ciclotrimerización	106
4.1.1. Reacción del trifencilino 113 catalizada por $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	109
4.2. Reacciones de cocicloadición (2+2+2) de arinos con otras especies	113
4.2.1. Cocicloadiciones (2+2+2) con trifencilino	113
4.2.2. Cocicloadiciones (2+2+2) de dibenzo[ <i>a,c</i> ]tetracino y dibenzo[ <i>de,uv</i> ]pentacino	118
<b>5. Estudio de las propiedades y de los agregados supramoleculares de los derivados de tetrabenzo[<i>a,c,m,o</i>]pentafenos</b>	<b>122</b>
5.1. Estudio de agregados de tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafenos anfílicos mediante microscopía electrónica de barrido	122

5.2. Estudio en superficie de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafenos sustituidos mediante STM	126
<b>6. Propiedades opto-electrónicas de derivados de acenos, afenos y estarfenos</b>	<b>135</b>
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>153</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>213</b>





# INTRODUCCIÓN

## 1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos

### 1.1. Conceptos generales y nomenclatura

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) o poliarenos forman una enorme y diversa familia de moléculas orgánicas que se caracteriza por la fusión de dos o más anillos bencénicos.<sup>1</sup> El petróleo, el carbón y sus derivados constituyen las principales fuentes de HPAs en la naturaleza. Estas fuentes naturales contienen un alto porcentaje de HPAs de distintas formas y tamaños, en los que también están presentes análogos heterocíclicos que contienen uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.<sup>2</sup> Los HPAs se encuentran prácticamente omnipresentes en el planeta y su procedencia es diversa, pudiendo ser de origen natural como en erupciones volcánicas e incendios, o de origen antropogénico, debido principalmente al uso de combustibles fósiles en vehículos y calefacciones.<sup>3</sup> Por otro lado, los HPAs también se han detectado en el espacio interestelar, en cometas y en meteoritos.<sup>4</sup>

En siglo XX, se descubrieron las propiedades carcinogénicas del benzo[a]pireno, el dibenzo[a,h]antraceno y otros poliarenos (figura 1). A partir de ese momento, el interés por los HPAs y sus derivados, especialmente como contaminantes ambientales, aumentó significativamente.<sup>5</sup>



**Figura 1.** Ejemplos de HPAs carcinogénicos.

<sup>1</sup> a) Clar, E. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Vol. I/II, Academic Press, London, 1964; b) Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, 1997; c) Fetzer, J. C. *Large (C = 24) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley, New York, 2000; d) Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2000.

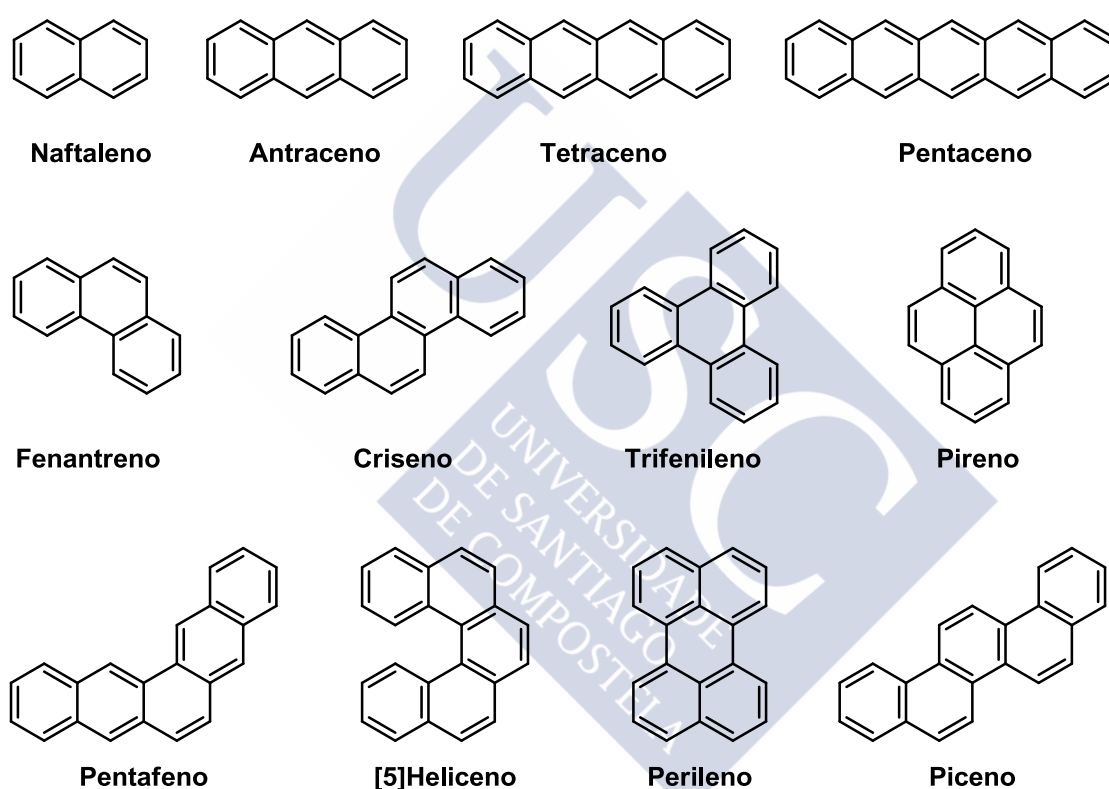
<sup>2</sup> Fetzer, J. C. *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2002**, 27, 143..

<sup>3</sup> Grimmer, G. *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, CRC Press, Boca Raton, Fl., 1983.

<sup>4</sup> Richter, H.; Howard, J.B. *Progress in Energy and Combustion Science*, **2000**, 26, 565.

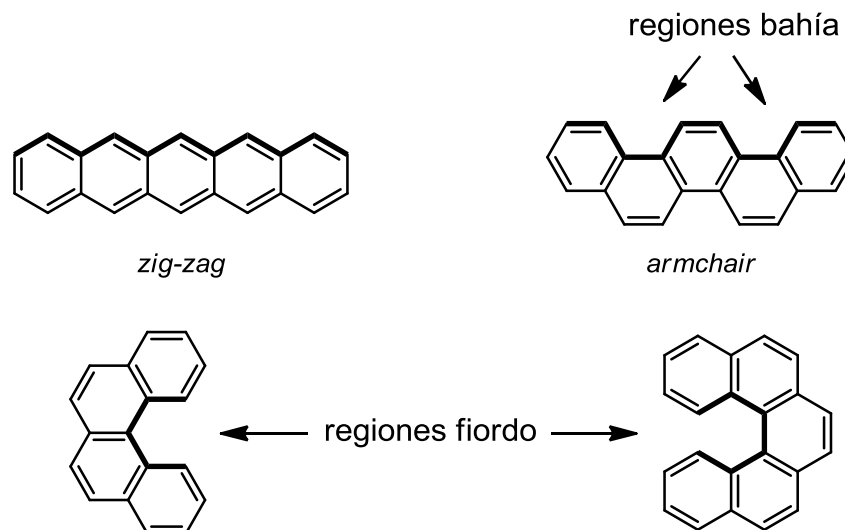
<sup>5</sup> Lunch, A. *The Carcinogenic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Imperial College Press, London, 2005.

Debido a la gran diversidad estructural de los HPAs y sus derivados, se han establecido diferentes criterios para su clasificación. Así, atendiendo a la disposición de los átomos de carbono en el núcleo aromático, se definen compuestos *cata-* o *peri-*fusionados. Los poliarenos *cata-*fusionados son aquellos en los que todos los carbonos del compuesto se hallan en el perímetro del poliareno. Moléculas como el antraceno o el tetraceno son ejemplos clásicos de HPAs con anillos *cata-*fusionados (figura 2). La denominación *peri-*fusionado se aplica a poliarenos que contienen carbonos tanto en el perímetro como en el interior de la estructura. El pireno o el perileno constituyen ejemplos típicos de HPAs *peri-*fusionados.



**Figura 2.** Ejemplos de HPAs.

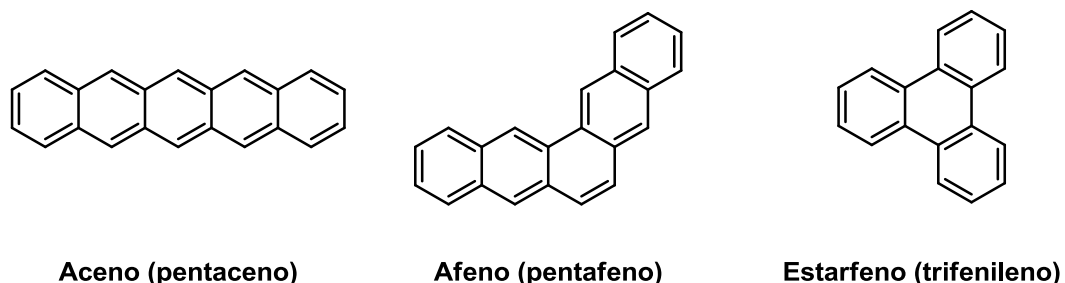
Por otro lado, en función de la geometría de los poliarenos se definen periferias *zig-zag* como aquellas en las que la disposición de los anillos aromáticos es lineal (figura 3). Por el contrario, se definen periferias *armchair* como aquellas que contienen zonas cóncavas delimitadas por tres anillos bencénicos con fusión angular y que por su geometría se denomina *región bahía*. Si la concavidad está formada por 4 o 5 anillos fusionados de forma angular, esta región molecular se denomina *fiordo*.



**Figura 3.** Periferias y regiones moleculares en los HPAs.

Cabe indicar que la fórmula molecular de los HPAs se ajusta a la expresión  $C_{4n+2-x}H_{2n+4-x}$ , donde “n” es el número de anillos bencénicos fusionados y “x” es el número de carbonos internos, en caso de que no los contenga  $x = 0$ .

Dentro del extenso grupo de los HPAs, se pueden distinguir algunas familias caracterizadas por un modo de fusión particular y que reciben nombres triviales. Tres de estas familias de HPAs tienen un papel relevante en este trabajo de tesis y deben ser presentadas en este apartado introductorio (figura 4). Los acenos están constituidos por anillos bencénicos linealmente fusionados y con periferia zig-zag. Los afenos son derivados del fenantreno que están formados por la condensación en orto de dos segmentos de anillos bencénicos linealmente fusionados, que comparten un anillo bencénico y forman un ángulo de  $120^\circ$ . Los estarfenos son derivados del trifenileno que están formados por tres segmentos fusionados con disposición trigonal y que por tanto comparten un anillo bencénico central.

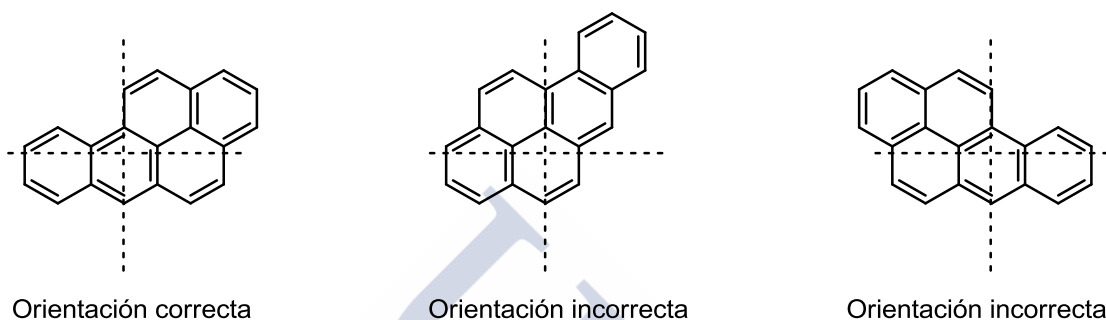


**Figura 4.** Ejemplos representativos de aceno, afeno y estarfeno.

Dada su gran diversidad estructural, la correcta nomenclatura de los compuestos se convierte en una cuestión relevante. La nomenclatura IUPAC mantiene nombres triviales de poliarenos pequeños como pireno, antraceno,

criseno, etc. (figura 2), que han sido usados históricamente y los clasifica por orden de prioridad.<sup>6</sup> Para nombrar poliaenos derivados de este tipo de sistemas, se deben aplicar las siguientes reglas:

i) El HPA se debe dibujar situando el mayor número de anillos aromáticos posible en disposición horizontal. Si existiesen varias orientaciones posibles, la disposición que contenga el mayor número de anillos en el cuadrante superior derecho será la correcta.

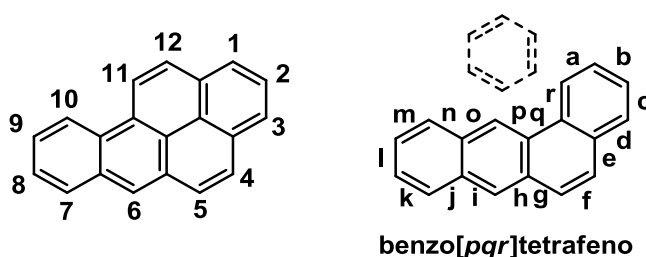


**Figura 5.** Posibles orientaciones del benzo[*pqr*]tetrafeno.

ii) Con esta orientación se enumerará el sistema aromático siguiendo el sentido de las agujas del reloj empezando por el átomo de carbono, que forme parte de un único anillo, del anillo que se encuentre más arriba y a la derecha (figura 6). Los átomos de carbono que sean comunes a 2 o más anillos se omitirán de la numeración.

iii) Se identifica el HPA con nombre trivial del de mayor prioridad contenido en la estructura (en la figura 6, el tetrafeno) y se asigna una letra a cada uno de sus enlaces periféricos, por orden alfabético y en el sentido de las agujas del reloj, empezando por el anillo más a la izquierda dentro del cuadrante superior derecho.

iv) El nombre del compuesto derivará de este nombre trivial por anelación de diferentes unidades bencénicas, indicando la posición de estas unidades entre corchetes.

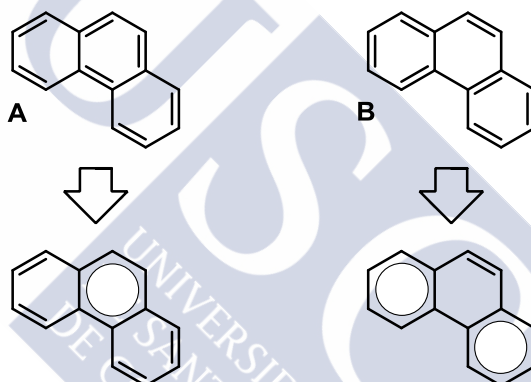


**Figura 6.** Ejemplo de asignación de carbonos y de enlaces en la periferia de un HPA.

<sup>6</sup> Moss, G. P. *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143.

## 1.2. Estructura y propiedades

La estabilidad y reactividad de los poliarenos está directamente relacionada con su estructura. En 1964 Clar formuló unas reglas para predecir estas propiedades de forma cualitativa, en base al número de anillos de seis miembros con tres dobles enlaces conjugados posibles en una estructura determinada.<sup>7</sup> A estos anillos aromáticos se les denomina sextetos de Clar, se representan en ocasiones mediante un círculo, y no pueden encontrarse adyacentes. Según las reglas de Clar, la estructura resonante más representativa de un HPA es aquella que se pueda representar con el mayor número de sextetos o círculos posibles. Aunque es una regla extremadamente sencilla, permite predecir la mayoría de propiedades físicas y químicas de los HPAs. Por ejemplo, en el caso del fenantreno (figura 7), la forma resonante **B** sería más importante que la **A**.



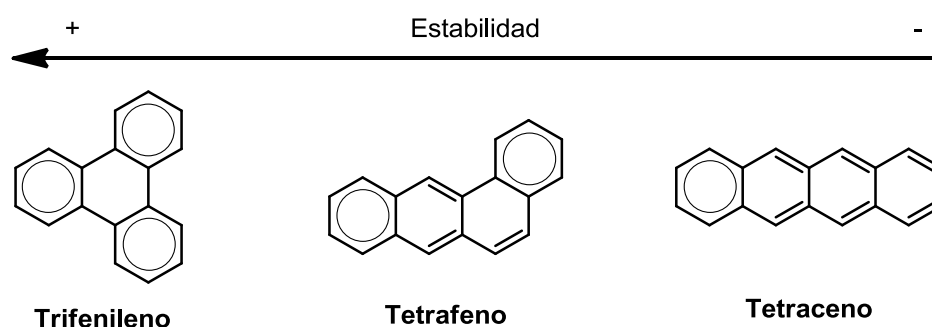
**Figura 7.** Estructuras resonantes de fenantreno y sus correspondientes sextetos de Clar.

Por tanto, la estabilidad y aromaticidad de los HPAs se puede relacionar con el número de sextetos de Clar posibles en su estructura. En este sentido, el orden de estabilidad para este tipo de compuestos es el siguiente:

Compuestos constituidos por sextetos Clar y anillos vacíos > constituidos por varios sextetos de Clar y anillos conteniendo dobles enlaces > constituidos por un único sexteto de Clar con varios anillos conteniendo dobles enlaces.

En la figura 8 se muestran tres isómeros estructurales constituidos por cuatro anillos bencénicos cata-fusionados con diferente geometría. El trifenileno ([4]estarfeno), tiene tres sextetos de Clar en su estructura y es el compuesto más estable de la serie. El tetrafeno cuenta con dos sextetos de Clar y tres dobles enlaces distribuidos en dos anillos adicionales. Por último, el tetraceno cuenta con único sexteto de Clar y es el menos estable de los tres isómeros.

<sup>7</sup> Clar, E. *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, 1972.



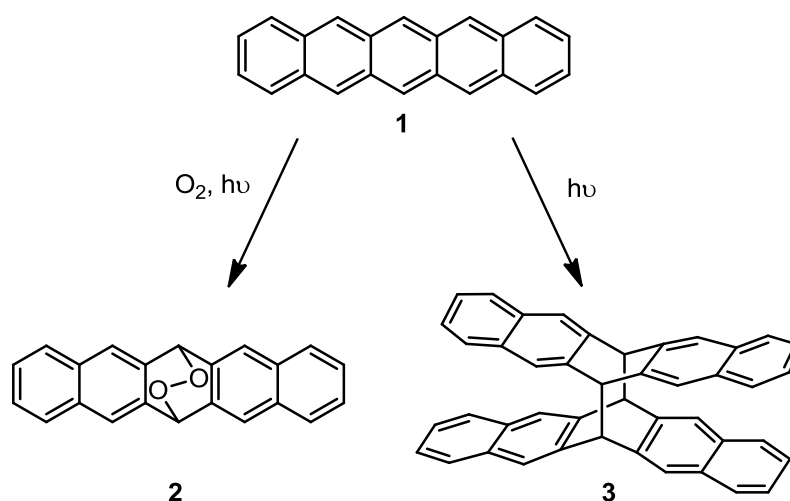
**Figura 8.** Ejemplo de la relación existente entre el número de sextetos de Clar y la estabilidad en poliarenos.

En los acenos, debido a la disposición geométrica de sus anillos aromáticos, las posibilidades de estabilización por resonancia se reducen. De hecho, independientemente de su tamaño, únicamente se puede representar un sexteto de Clar en su estructura. Por tanto, a medida que se incrementa el número de anillos fusionados de forma lineal en esta serie, disminuye el carácter aromático de las moléculas y se incrementa el carácter diénico en los dobles enlaces. En consecuencia, los acenos superiores al pentaceno se convierten en moléculas con gran inestabilidad termodinámica.<sup>8</sup> En términos de orbitales, las diferencias energéticas entre el HOMO y LUMO (*gap*) se reducen al avanzar en la serie. La energía relativamente alta del orbital HOMO en los acenos superiores al pentaceno es la responsable de la mencionada inestabilidad. Concretamente, los procesos de degradación más frecuentes en estos compuestos son las reacciones de fotooxidación.<sup>9</sup> Así, en el pentaceno, el anillo central reacciona con el oxígeno en estado singulete para dar el endoperóxido **2** (esquema 1). Éste es un proceso relativamente rápido, siendo el tiempo de vida media del pentaceno en disolución de 7.5 min.<sup>10</sup> Pero incluso en ausencia de oxígeno, el pentaceno (**1**) se muestra inestable en disolución, dimerizando para dar lugar a la formación del compuesto **3**.

<sup>8</sup> Zade, S. S.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012.

<sup>9</sup> Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179.

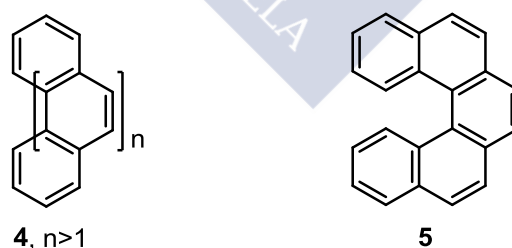
<sup>10</sup> Kaur, I.; Jia, W.; Kopreski, R. P.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274.



**Esquema 1.** Degradación del pentaceno.

En general, los HPAs son moléculas planas y rígidas. Sin embargo la energía involucrada en su torsión es relativamente pequeña. Conceptualmente la manera más simple para deformar un HPA es añadir al núcleo aromático varios grupos voluminosos en posiciones próximas. La fusión de anillos bencénicos en determinadas posiciones es otra estrategia efectiva para inducir la torsión en una estructura plana.

Los helicenos son un ejemplo significativo de HPAs no planos formados mediante la condensación de anillos bencénicos en *orto* (figura 9).<sup>11</sup> Presentan geometría helicoidal debido a la congestión estérica que se produce entre los anillos terminales y/o los sustituyentes existentes en ellos. Estas moléculas son por ello quirales y, dependiendo de la barrera de razemización, se pueden llegar a resolver sus correspondientes enantiómeros.<sup>12</sup>



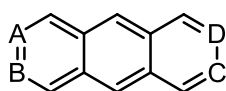
**Figura 9.** Estructura general de los helicenos y estructura del [5]heliceno.

Normalmente los acenos son moléculas planas. Sin embargo, como se comentó anteriormente la modificación de la periferia mediante la fusión anillos bencénicos o la incorporación de grupos voluminosos, puede inducir la torsión

<sup>11</sup> a) Schmuck, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2448; b) Urbano, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3986.

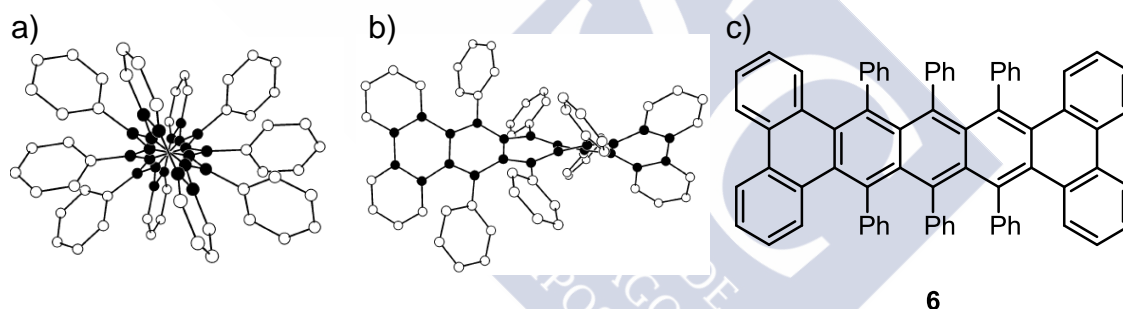
<sup>12</sup> Katzenelson, O.; Edelstein, J.; Avnir, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **2000**, *11*, 2695.

longitudinal en estos HPAs. De hecho, el estudio de acenos sustituidos mediante difracción de rayos X, ha demostrado que son posibles desviaciones importantes de la planaridad en este tipo de moléculas.<sup>13</sup> En este contexto, Pascal acuñó el término torsionado (*twisted*) para aquellos acenos que exhiben un ángulo de torsión entre ABCD y BADC, extremo a extremo (*end to end*) relativamente elevado.<sup>14</sup>



**Figura 10.** Enlaces que definen el ángulo diedro de torsión en un aceno.

La combinación de la fusión de anillos bencénicos con la incorporación de sustituyentes voluminosos en el núcleo aromático ha conducido a los mayores grados de torsión en los acenos. El ejemplo más relevante es el pentaceno sustituido **6**, que ha mostrado un ángulo de torsión de extremo a extremo de 144°, convirtiéndose en el aceno con mayor torsión descrito hasta el momento en la bibliografía.<sup>15</sup>



**Figura 11.** Estructura de rayos X del pentaceno sustituido **6**.

Un aspecto fundamental en las propiedades de los HPAs y sus derivados es la solubilidad, que se encuentra directamente relacionada con su estructura. Concretamente se observa que la solubilidad disminuye a medida que aumenta el tamaño del sistema policíclico aromático, probablemente debido al aumento de las interacciones  $\pi$  intermoleculares. Cabe indicar que la solubilidad resulta clave para el desarrollo de metodologías sintéticas eficientes y para la manipulación de HPAs de conjugación extendida. Otros factores que influyen en la solubilidad de los HPAs son la simetría molecular, la planaridad de la molécula y la presencia o no de sustituyentes.

<sup>13</sup> Pascal Jr., R. A.; Qin, Q. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8630.

<sup>14</sup> Pascal Jr., R. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4809.

<sup>15</sup> Lu, J.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Kraml, C. M.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11168.

Por otra parte, el creciente interés en las propiedades electrónicas de los HPAs y sus derivados han hecho que pasen de ser considerados meros contaminantes o moléculas que entrañan ciertos riesgos para la salud, a ser moléculas relevantes en ciencia de materiales.<sup>16</sup> Estos compuestos han recibido una gran atención de la comunidad científica especialmente debido a sus características como semiconductores orgánicos. Así, los HPAs se consideran materiales prometedores para su uso en dispositivos electrónicos como diodos emisores de luz (LEDs), transistores de efecto campo (FETs) y células fotovoltaicas.<sup>17</sup>

La mayoría de los poliarenos con aplicaciones como semiconductores poseen un HOMO-LUMO *gap* pequeño, en torno a los 2.0 eV. Además de esta propiedad intrínseca de las moléculas, resulta crucial para las propiedades electrónicas la formación, transporte y recombinación de cargas eléctricas. En particular, la movilidad de cargas de los diferentes compuestos en estado sólido es uno de los parámetros más importantes para determinar la operatividad de los dispositivos electrónicos.<sup>18</sup> Esta movilidad electrónica no depende únicamente de las propiedades electrónicas intrínsecas de las moléculas, sino también de su orden e interacciones en el dispositivo.<sup>19</sup> Por lo tanto, el autoensamblaje de las moléculas a través del diseño químico o del procesamiento físico se convierte en un aspecto clave en la construcción de este tipo de dispositivos.

Para la construcción de dispositivos basados en semiconductores orgánicos, los mejores valores de movilidad de carga se obtienen en monocristales. Sin embargo esto limita la procesabilidad de las sustancias y por lo tanto sus posibles aplicaciones, dada la dificultad para obtener cristales de un tamaño apropiado.

Una alternativa a la obtención de monocristales para la fabricación de dispositivos electrónicos, consiste en la formación de películas finas de material. Estas películas pueden obtenerse mediante procedimientos basados en la vaporización de la muestra (sublimación, deposición química de vapor o CVD) o a partir de disoluciones (películas de Langmuir-Blodgett, *spin-coating*, *drop-casting*, etc.). Estas técnicas facilitan en gran medida la preparación de los dispositivos, sin embargo están limitadas a sustancias que sean. En este

<sup>16</sup> Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.

<sup>17</sup> a) Zaumseil, J.; Siringhaus, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296; b) Yamashita, Y. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313.

<sup>18</sup> Heeger, A. J. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8475.

<sup>19</sup> Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature* **1999**, *401*, 685.

punto, la estabilidad de las moléculas en disolución es un factor crítico. Por tanto, la obtención de HPAs solubles y estables en disolución se ha convertido en un objetivo sintético de gran interés para el desarrollo de la ciencia de materiales basada en sustancias orgánicas.

En este contexto, los acenos han sido objeto de un estudio intenso. Debido a sus propiedades electrónicas únicas se han utilizado como componentes activos en OLEDs,<sup>20</sup> OFETs<sup>21</sup> y células fotovoltaicas.<sup>22</sup>

Como se ha comentado, el incremento del tamaño del aceno repercute directamente en sus propiedades electrónicas (reducción del *gap*), y a su vez en su estabilidad y su solubilidad. Una estrategia muy empleada para la estabilización de los acenos consiste en la introducción, en los anillos centrales, de grupos voluminosos como fenilos, sililetinos, o grupo atractores de carga como los halógenos o grupos ciano.<sup>23</sup>

Probablemente, la molécula de referencia como semiconductor orgánico es el pentaceno (1). Este aceno, formado por la fusión lineal de cinco anillos bencénicos, es una de las moléculas más estudiadas como semiconductor de tipo *p* en la construcción de OFETs.<sup>24</sup> Concretamente, el pentaceno ha mostrado un valor de movilidad de carga de  $3.0 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  en películas finas,<sup>25</sup> comparable al exhibido por el silicio amorfo.

Cabe indicar que el empaquetamiento del pentaceno en estado cristalino es de tipo *herringbone*. En este tipo de empaquetamiento, la cara de una molécula interacciona con el borde de una molécula vecina, formando un determinado ángulo  $\theta$  (ángulo *herringbone*).

<sup>20</sup> a) Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028; b) Yang, B.; Xiao, J.; Wong, J. I.; Guo, J.; Wu, Y.; Ong, L.; Lao, L. L.; Boey, F.; Zhang, H.; Zhang, Q. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7924; c) Xiao, J.; Yin, Z.; Yang, B.; Liu, Y.; Ji, L.; Guo, J.; Huang, L.; Liu, X.; Yan, Q.; Zhang, H.; Zhang, Q. *Nanoscale* **2011**, *3*, 4720; d) Lee, Y. H.; Wu, T. C.; Liaw, C. W.; Wen, T. C.; Guo, T. F.; Wu, Y. T. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11032.

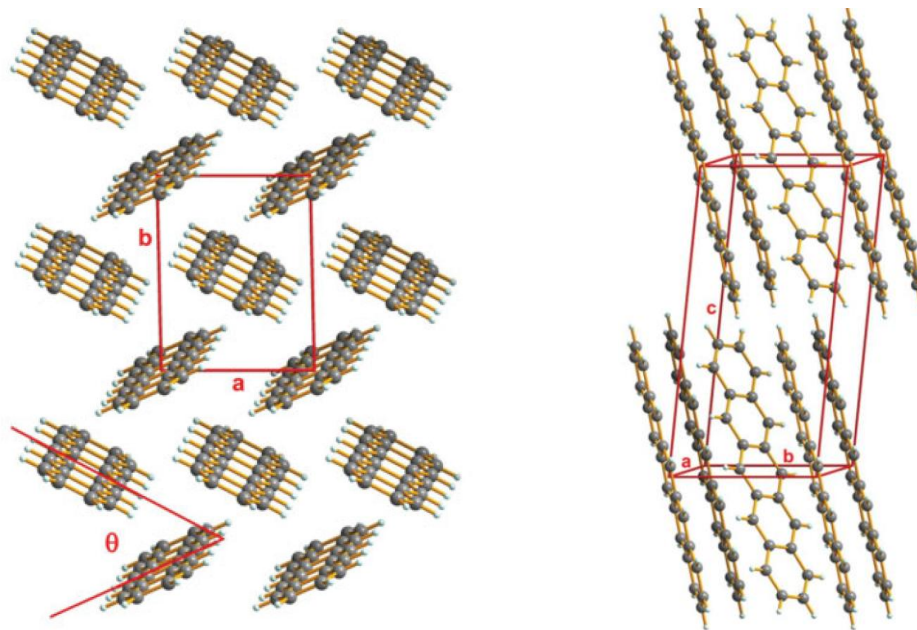
<sup>21</sup> a) Bendikov, M.; Wudl, F.; Perepichka, D. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891; b) Miao, Q. *Synlett* **2012**, *23*, 326; c) Tang, M. L.; Reichardt, A. D.; Miyaki, N.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6064; d) Gundlach, D. J.; Royer, J. E.; Park, S. K.; Subramanian, S.; Jurchescu, O. D.; Hamadani, B. H.; Moad, A. J.; Kline, R. J.; Teague, L. C.; Kirillov, O.; Richter, C. A.; Kushmerick, J. G.; Richter, L. J.; Parkin, S. R.; Jackson, T. N.; Anthony, J. E. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 216.

<sup>22</sup> a) Okamoto, T.; Suzuki, T.; Tanaka, H.; Hashizume, D.; Matsuo, Y. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 105; b) Jiang, Y.; Okamoto, T.; Becerril, H. A.; Hong, S.; Tang, M. L.; Mayer, A. C.; Parmer, J. E.; McGehee, M. D.; Bao, Z. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6361.

<sup>23</sup> 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.

<sup>24</sup> a) Yamashita, Y. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2009**, *10*, 024313; b) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1066.

<sup>25</sup> Klauk, H.; Halik, M.; Zschieschang, U.; Eder, F.; Schmid, G.; Dehm, C. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4175.



**Figura 12.** Empaquetamiento *herringbone* del pentaceno (1),  $a = 5.96 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.60 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.71 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 55\text{-}60^\circ$ .<sup>26</sup>

Otro tipo de interacciones intermoleculares típicas de los compuestos policíclicos aromáticos son las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . A priori, las estructuras donde predomina este tipo de interacción frente a las de tipo *herringbone* presentan mejores valores de movilidad de carga. La incorporación de grupos voluminosos en la periferia del grupo aromático es una buena estrategia para inducir empaquetamientos  $\pi$ - $\pi$  en estructuras policíclicas aromáticas.<sup>27</sup>

### 1.3. Grafeno y nanografenos

El interés de la comunidad científica por los HPAs aumentó significativamente en el año 2004 con el descubrimiento del grafeno por Geim, Novoselov y colaboradores.<sup>28</sup> Concretamente, estos investigadores describieron el aislamiento de una lámina bidimensional de grafito de grosor atómico formada por una red hexagonal de carbonos con hibridación  $sp^2$ .

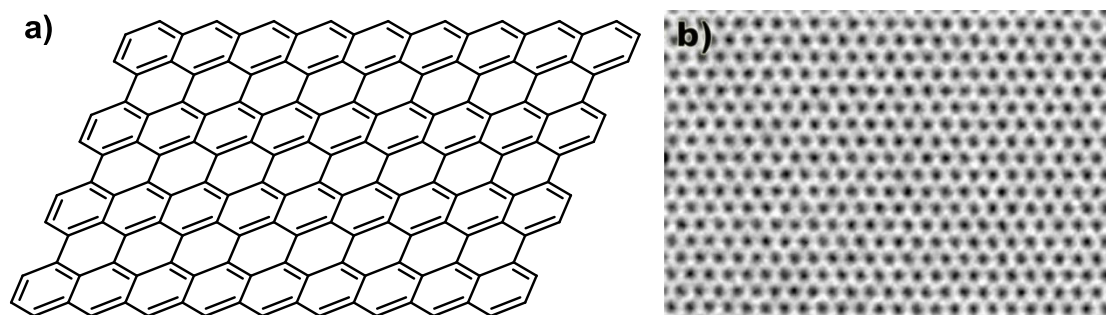
Los experimentos llevados a cabo por este grupo en Manchester, fueron reconocidos en 2010 con el Premio Nobel en Física para Geim y Novoselov,

<sup>26</sup> Burghard, M.; Klauk, H.; Kern, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2586.

<sup>27</sup> Sheraw, C. D.; Jackson, T. N.; Eaton, D. L.; Anthony, J. E. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 2009.

<sup>28</sup> a) 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. b) K. S. Novoselov, Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Katsnelson, M. I.; Grigorieva, I. V.; Dubonos, S. V.; Firsov, A. A. *Nature* **2005**, *438*, 197. c) Meyer, J. C.; Geim, A. K.; Katsnelson, M. I.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Roth, S. *Nature* **2007**, *446*, 60. d) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183. e) Singh, V.; Jung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Prog. Mat. Sci.* **2011**, *56*, 1178. f) Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. *Nano Lett.* **2008**; *8*, 3582.

debido a las extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas descritas para el grafeno.<sup>29</sup>



**Figura 13.** a) Modelo molecular de la estructura del grafeno. b) Imagen de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) del grafeno.

La mayoría de los métodos descritos para la obtención de grafeno son aproximaciones descendentes (*top-down*). Estos métodos se basan en la exfoliación de capas de grafeno a partir de grafito mediante ablación química, oxidación electroquímica, tratamiento con plasma de oxígeno o empleo de ultrasonidos. Sin embargo estas metodologías no permiten el control del tamaño ni de la forma del grafeno a una escala nanométrica, parámetros que resultan cruciales para la determinación de sus propiedades.<sup>30</sup> En los últimos años, los químicos sintéticos se han esforzado en desarrollar aproximaciones ascendentes (*bottom-up*), que consisten en la fusión controlada de anillos bencénicos para dar lugar a grafenos de tamaño nanométrico, denominados nanografenos. Estas aproximaciones suponen el control riguroso del tamaño y la forma del material a escala nanométrica. Métodos sintéticos que durante décadas fueron empleados para la preparación de HPAs se emplean ahora para la preparación de nanografenos.

Recientemente, Müllen y colaboradores han definido el término nanografeno en función del tamaño del material (figura 14).<sup>31</sup> Según estos autores, nanografeno se definiría como un fragmento de grafeno de un tamaño comprendido entre 1 y 100 nm. Dentro de este tipo de material se definirían las moléculas grafénicas como HPAs de un tamaño comprendido entre 1 y 5 nm. Entre 10 y 100 nm, se encontrarían los puntos cuánticos de grafeno (*graphene quantum dots*),<sup>32</sup> que

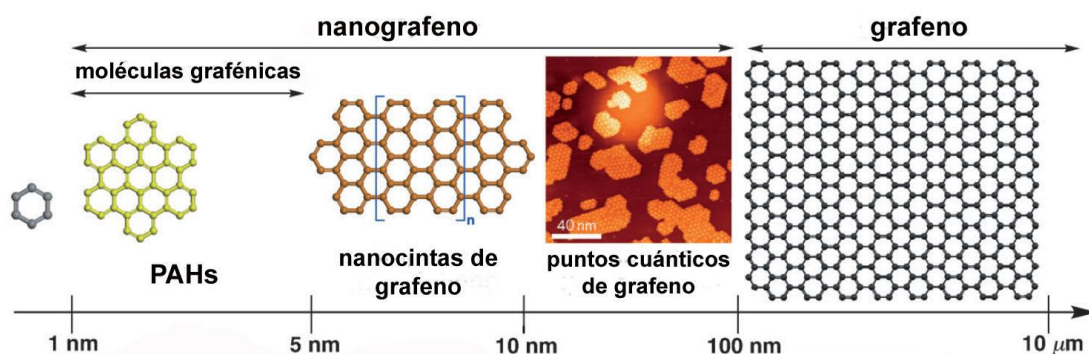
<sup>29</sup> a) Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J. *Science* **2008**, *321*, 385; b) Kim, K. S.; Zhao, Y.; Jang, H.; Lee, S. Y.; Kim, J. M.; Kim, K. S.; Ahn, J.H.; Kim, P.; Choi, J.Y.; Hong, B. H. *Nature* **2009**, *457*, 706.

<sup>30</sup> Shen, J.; Zhu, Y.; Yang, X.; Li, C. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 3686.

<sup>31</sup> Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

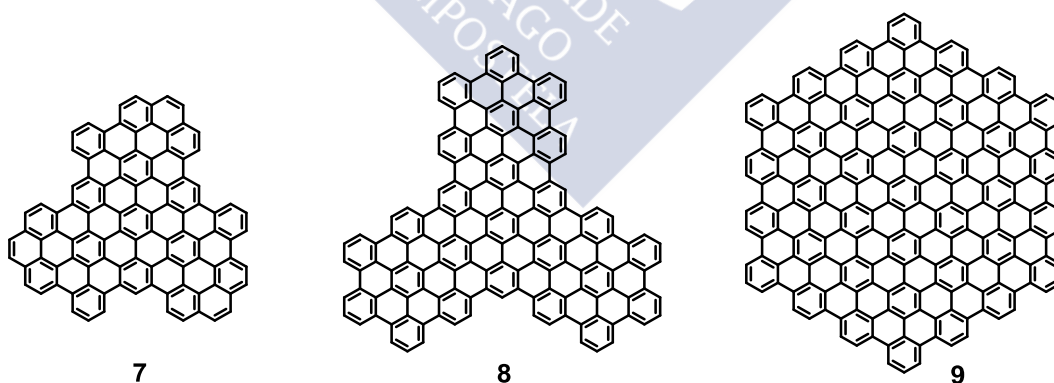
<sup>32</sup> a) Yan, X.; Li, B.; Li, L. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2254; b) Li, Y.; Hu, Y., Zhao, Y.; Shi, G.; Deng, L.; Hou, Y.; Qu, L. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 776; c) Jing, Y.; Zhu, Y.; Yang, X.; Shen, J.; Li, C. *Langmuir*, **2011**, *27*, 1175; d) Zhao, J.; Chen, G.; Zhu, L.; Li, G. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 31.

han mostrado interesantes propiedades electrónicas. Cuando la red de átomos de carbono  $sp^2$  excediese los 100 nm el material se consideraría grafeno.



**Figura 14.** Denominación de los derivados de grafeno en función del tamaño.

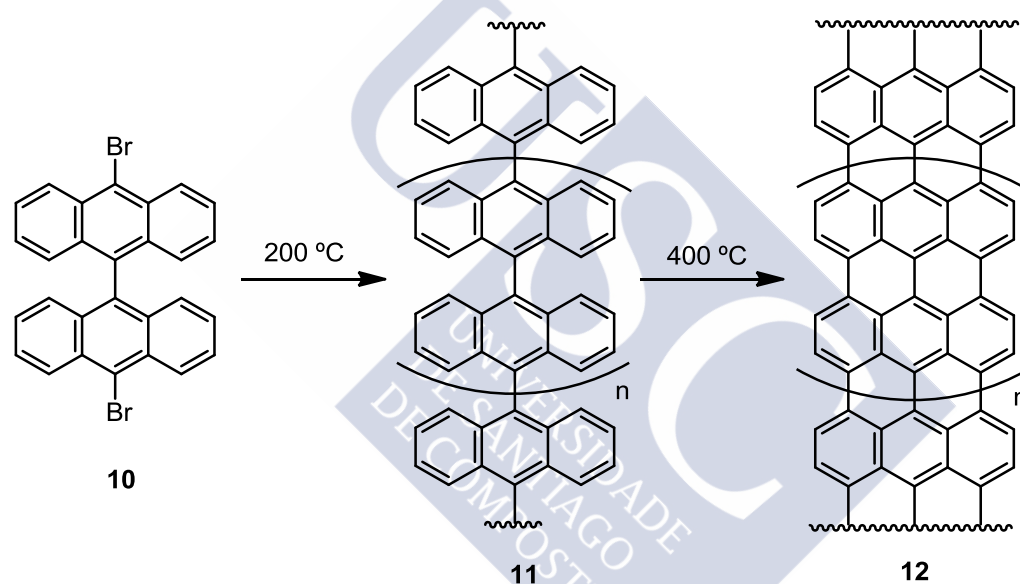
Durante los últimos años, Müllen y colaboradores han trabajado de forma intensa en la síntesis de nanografenos.<sup>33</sup> En la figura 15 se muestran algunos de los ejemplos más interesantes obtenidos por este grupo de investigación. Se trata de moléculas que poseen anillos bencénicos *peri*-fusionados y más de 100 átomos de carbono en sus estructuras aromáticas. La obtención de estos enormes HPAs se realizó a partir de los poliarenos correspondientes mediante reacciones de ciclodeshidrogenación promovidas por metales. La estructura discótica **9** con 222 átomos de carbono dispuestos en 91 anillos *peri*-fusionados, se considera el HPA más grande de los sintetizados en disolución hasta el momento.



**Figura 15.** Ejemplos de nanografenos *peri*-fusionados sintetizados por el grupo Müllen.

<sup>33</sup> 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.

Por otro lado, Müllen y colaboradores han descrito la preparación de un tipo de nanografenos que, por su morfología, se ha denominado nanocintas de grafeno (*graphene nanoribbons*, GNR).<sup>34</sup> Las nanocintas **12** se prepararon en superficie mediante un proceso de polimerización del monómero dibromado **10** depositado sobre un sustrato de Au(111), seguido de la correspondiente policiclodeshidrogenación del polímero **11** (esquema 2). Como cabría esperar, estas cintas de grafeno son extremadamente insolubles en todo tipo de disolventes orgánicos, dificultando de forma significativa su manipulación. Del mismo modo, la evaporación térmica de estas moléculas es extremadamente complicada debido a su enorme tamaño. Por ello, la síntesis en superficie se convierte en una buena alternativa para la obtención ascendente de nanografenos.

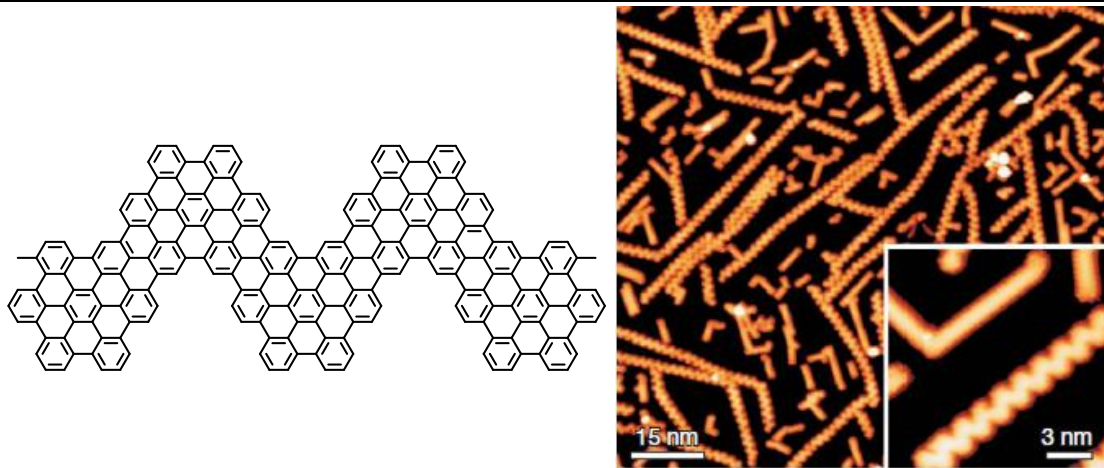


Esquema 2

Cintas de grafeno de varios nanómetros, que pudieron ser estudiadas mediante el microscopio de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) (figura 16).<sup>35</sup>

<sup>34</sup> a) Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540; b) Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.

<sup>35</sup> 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.



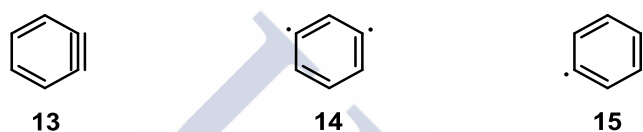
**Figura 16.** Nanocintas de grafeno sintetizadas por el grupo Müllen y sus correspondientes imágenes obtenidas mediante STM.

Se considera que los HPAs de tamaño nanométrico con morfologías y periferias controladas tienen un gran potencial para el desarrollo de la electrónica molecular. En este contexto, el uso de la química orgánica en general y la química de los anillos en particular, pueden proporcionar herramientas sintéticas claves para la preparación ascendente de estos nanografenos.



## 2. Arinos

Los arinos<sup>36</sup> son intermedios de reacción neutros, que pueden considerarse derivados de sistemas aromáticos por pérdida formal de dos sustituyentes mediante ruptura homolítica de sus enlaces, permaneciendo dos electrones distribuidos en dos orbitales.<sup>37</sup> El miembro principal de este grupo de compuestos es el *o*-bencino o 1,2-dideshidrobenceno (**13**), derivado de la pérdida de dos sustituyentes vecinales en el anillo bencénico. Aunque la mayoría de arinos descritos presentan los orbitales reactivos en posición relativa *orto*, se postula también la existencia de isómeros en *meta* y *para*, el *m*-bencino (**14**) y el *p*-bencino (**15**) respectivamente.



**Figura 17.** Representaciones del *o*-, *m*- y *p*-bencino.

La existencia del *o*-bencino como intermedio de reacción fue sugerida por Clarke en 1927,<sup>38</sup> y Wittig en 1942.<sup>39</sup> En 1953, Roberts confirmó de forma inequívoca la existencia del bencino como intermedio de reacción con un experimento clásico de marcaje isotópico con <sup>14</sup>C.<sup>40</sup>

El bencino, y en general los arinos, se caracterizan por poseer una reactividad extrema y unos tiempos de vida media muy cortos en disolución, lo que dificulta su estudio experimental. Sin embargo, pese a estas limitaciones, se ha podido estudiar la naturaleza del bencino obteniéndose su potencial de ionización,<sup>41</sup> el espectro de UV y de masas en fase gas,<sup>42</sup> así como el espectro de IR, aunque con cierta controversia en lo concerniente a la banda del triple enlace C-C.

<sup>36</sup> a) Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, 1967; b) Heaney, H. *Chem. Rev.* **1962**, 62, 81.

<sup>37</sup> Para revisiones actuales de química de arinos: a) Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 502; b) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, 59, 701; c) Sanz, R. *Org. Prep. Proc. Int.* **2008**, 40, 215; d) Wentrup, C. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, 979; 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; g) Gampe, C. M.; Carreira, E. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3766.

<sup>38</sup> Bachman, W. E.; Clarke, H. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 49, 2089.

<sup>39</sup> a) Wittig, G.; *Naturwissenschaften* **1942**, 30, 696; b) Wittig, G.; Harborth, G. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, 77, 306, 316; c) Wittig, G.; Pohmer, L. *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1334.

<sup>40</sup> 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.

<sup>41</sup> Fisher, I. P.; Lossing, F. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 1018.

<sup>42</sup> a) Berry, R. S.; Clardy, J.; Schafer, M. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2738; b) Berry, R. S.; Spokes, G. N.; Stiles, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 3570.

Finalmente, Radziszewski pudo asignar la vibración de ese triple enlace a una banda a  $1846\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>43</sup> frente la absorbancia a  $2150\text{ cm}^{-1}$  propuesta en estudios previos.<sup>44</sup> Este valor implica que el triple enlace en el bencino es más débil que en un alquino no tensionado ( $2040\text{ cm}^{-1}$ ). A partir de estos datos, la distancia experimental para el triple enlace C-C en el bencino es de  $124\text{ pm}$ , más próxima a la típica distancia para un enlace triple C-C ( $120\text{ pm}$  en el acetileno), que a la de un enlace doble C-C ( $133\text{ pm}$  en el etileno). Cabe destacar el trabajo de Warmuth, quien aisló el *o*-bencino en la cavidad de un hemicarcerando, lo que le permitió realizar el espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en disolución.<sup>45</sup>

El *o*-bencino ha sido objeto de numerosos estudios teóricos, cuyas conclusiones coinciden básicamente con los datos experimentales. Concretamente, sugieren que en el *o*-bencino la forma resonante predominante contiene un triple enlace, existiendo cierto carácter de birradical<sup>46</sup> y cumulénico.<sup>45a</sup> Para los análogos heterocíclicos se han obtenido conclusiones similares.<sup>47</sup>

Cálculos teóricos de los orbitales frontera del bencino han determinado un valor de la energía del HOMO similar al de alquinos no tensionados con grupos dadores de carga como el dimetilacetileno. Sin embargo, el valor de la energía del LUMO es sensiblemente inferior incluso al de un alquino con grupos fuertemente atractores de carga como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD), probablemente debido a la gran distorsión de la linealidad en el triple enlace. Esta baja energía del LUMO le confiere a los arinos un fuerte carácter electrófilo y dienófilo.<sup>48</sup>

<sup>43</sup> Radziszewski, J. G.; Hess, B. A. J.; Zahradnik, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 52.

<sup>44</sup> a) Chapman, O. L.; 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.

<sup>45</sup> a) Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347; b) Warmuth, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 423.

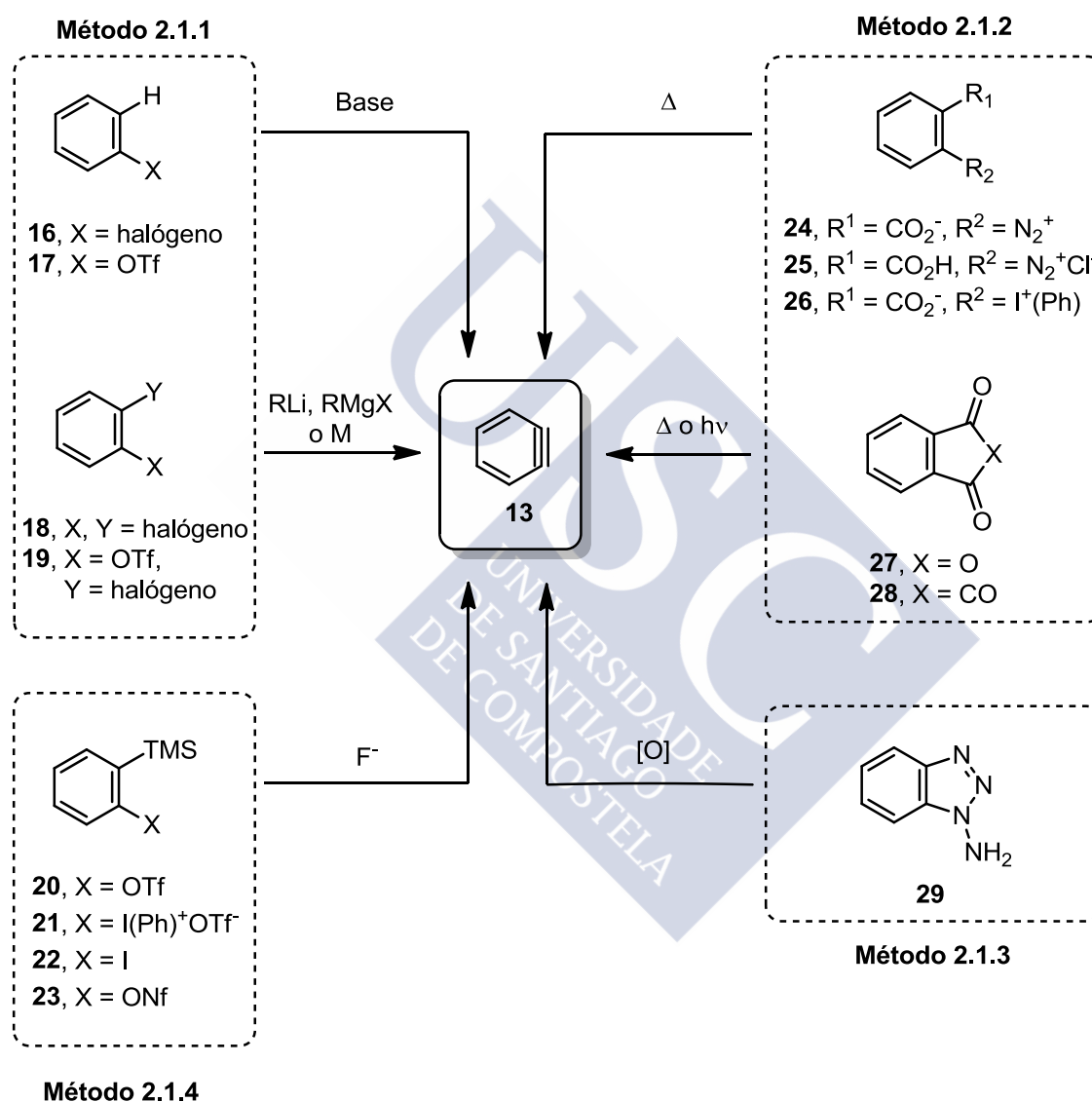
<sup>46</sup> a) Maurin, P.; Ibrahim-Ouali, M.; Parrain, J. L.; Santelli, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *637*, 91; b) Price, J. M.; Nizzi, K. E.; Campbell, J. L.; Kenttämä, H. I.; Seierstad, M.; Cramer, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 131; c) Nelson, E. D.; Artau, A.; Price, J. M.; Tichy, S. E.; Jing, L.; Kenttämä, H. I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10155; d) Clark, A. E.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10691.

<sup>47</sup> a) Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2188; b) Langenaeker, W.; De Proft, F.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 5944.

<sup>48</sup> a) Rondan, G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 3237; b) Domingo, L. R.; Pérez, P.; Contreras, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 498.

## 2.1. Generación de arinos

Los arinos son especies de vida corta, por lo que deben ser generados *in situ*. Existen numerosos procedimientos para la generación de arinos, los cuales implican diferentes tipos de precursores y variadas condiciones de reacción. El esquema 3 muestra los procedimientos que han sido utilizados con mayor frecuencia para la generación del bencino.<sup>37e</sup>



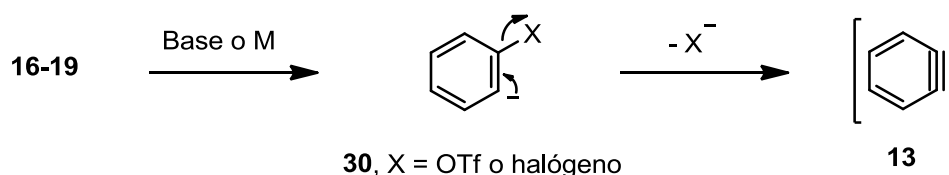
**Esquema 3.** Métodos de generación de arinos.

### 2.1.1. Métodos de generación de arinos con bases fuertes o metales

Los organolíticos o los magnesianos se emplean para desprotonar o para producir un intercambio halógeno-metal en halobencenos o en *o*-

<sup>37e</sup> Tadross, P. M.; Stoltz, B. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550.

dihalobencenos.<sup>49</sup> A continuación, el anión arílico intermedio **30**, experimenta la eliminación un grupo saliente  $X^-$ , como un haluro o un triflato, estos últimos fácilmente accesibles a partir de los correspondientes fenoles (esquema 4). La limitación más importante de este método es que los sustratos de reacción deben tolerar a las bases fuertes empleadas. A pesar de ello, este método de generación de arinos ha sido utilizado extensamente, debido a la gran disponibilidad de los precursores requeridos.



Esquema 4

### 2.1.2. Métodos de generación de arinos mediante termólisis o fotólisis

Uno de los precursores de bencino más empleados durante el siglo XX es el 2-carboxilato de bencenodiazonio (**24**), que se obtiene mediante el tratamiento de ácido antranílico con nitrito de isoamilo.<sup>50</sup> La sal de diazonio **24** se descompone en disolventes orgánicos a una temperatura relativamente baja (40 °C) mediante la pérdida de  $CO_2$  y  $N_2$ . Es precisamente su facilidad para descomponerse lo que lo convierte en un precursor relativamente peligroso, con cierto carácter explosivo por fricción o calentamiento.



Esquema 5

La sal **25** (esquema 3) presenta un comportamiento similar.<sup>51</sup> Una alternativa más segura consiste en el uso del 2-carboxilato de difenilyodonio (**26**), un

<sup>49</sup> 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; d) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **1995**, 177.

<sup>50</sup> Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.

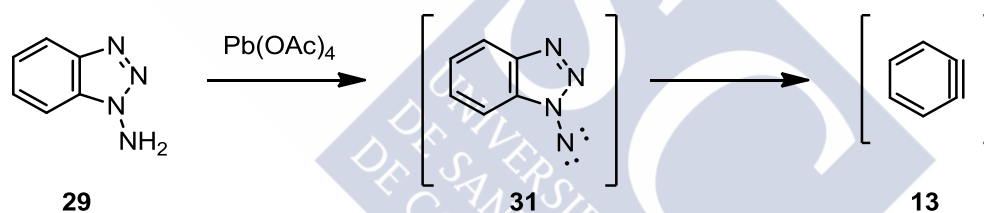
<sup>51</sup> a) Cava, M. P.; Mitchell, M. J.; en *Selected Experiments in Organic Chemistry*; Benjamin: New York, 1966; pag. 93; b) Hart, H.; Oku, A. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4269.

compuestos más estable que requiere temperaturas elevadas (~220 °C) para su descomposición.<sup>52</sup>

La fragmentación de anhídridos como **27** (esquema 3) requiere una energía considerable, bien por calentamiento en fase gas o mediante un proceso fotoquímico. Recientemente, se ha descrito la descomposición térmica asistida por microondas del compuesto **27** depositado sobre grafito, lo que permitió la utilización de temperaturas y tiempos menores de reacción.<sup>53</sup>

### 2.1.3. Métodos de generación de arinos mediante empleo de oxidantes

El 1-aminobenzotriazol (**29**) se ha empleado para la obtención de bencino por tratamiento con un oxidante como el tetraacetato de plomo (esquema 6).<sup>54</sup> A partir de este 1-aminobenzotriazol (**29**) se genera un nitreno intermedio **31** que evoluciona con la pérdida de dos moléculas de N<sub>2</sub>, obteniéndose el bencino de manera eficiente. Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de este método es la dificultad para acceder a precursores sustituidos, junto con la presencia en el medio de reacción de un oxidante.



Esquema 6

### 2.1.4. Métodos de generación de arinos mediante descomposición inducida por fluoruro

En 1983 Kobayashi<sup>55</sup> describió un método de generación de bencino en unas condiciones realmente suaves, en ausencia de bases fuertes o agentes oxidantes, a partir del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**20**), por tratamiento con una fuente de fluoruro (esquema 7). Posiblemente, el átomo de silicio sufre el ataque del ión fluoruro seguido de la eliminación del grupo triflato, generándose así el bencino.

<sup>52</sup> Fieser, L. F.; Haddadin, M. J. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 107.

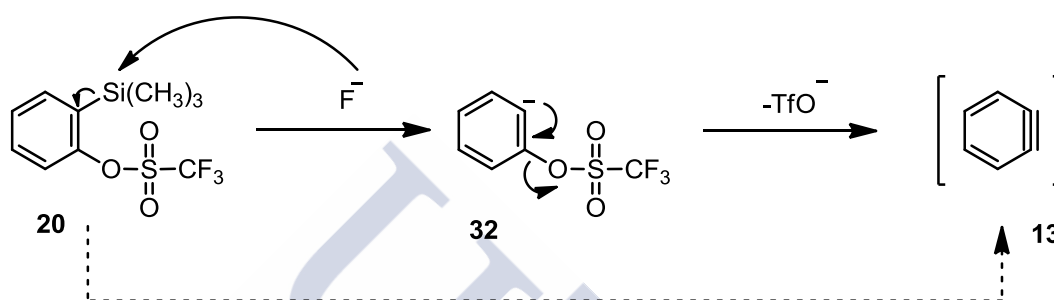
<sup>53</sup> Cho, H. Y.; Ajaz, A.; Prashant, D. H.; Waske, A.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4137.

<sup>54</sup> Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C.* **1969**, *5*, 742.

<sup>55</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

La introducción de este método supuso una gran aportación al uso del bencino en la síntesis orgánica, dada la alta compatibilidad de las condiciones de generación con la mayoría de grupos funcionales. Cabe destacar que en esta metodología la velocidad de generación del arino se puede modular mediante la elección del disolvente, la temperatura de reacción, la fuente de fluoruro o la adición de aditivos como un éter corona.

Por todo ello, este método y alguna de sus variantes se han convertido en los más usados en la química de arinos en los últimos años.<sup>56</sup>



Esquema 7

Por otro lado, esta metodología puede extenderse a la generación de bencinos sustituidos o de arinos de mayor tamaño. Habitualmente se parte del correspondiente fenol, que se somete a un proceso de O-sililación, metalación en orto seguida de una migración tipo retro-Brook y esterificación del fenóxido resultante con anhídrido triflico.<sup>57</sup> Sin embargo a medida que aumenta la complejidad estructural de los precursores, mayores son las dificultades sintéticas para la preparación de los mismos.<sup>58</sup>

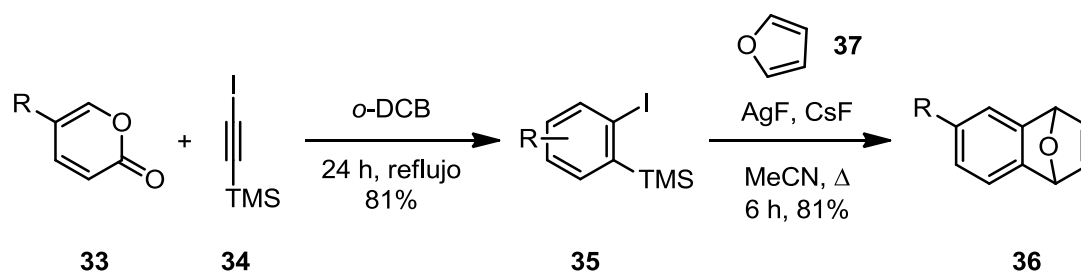
Recientemente el grupo de Harrity ha descrito un nuevo método de generación de arinos por tratamiento de 2-(trimetilsilil)yodoarenos **35** con  $AgF/CsF$  (esquema 8).<sup>59</sup> A su vez, estos compuestos se obtienen de forma sencilla, mediante una secuencia que implica una reacción de Diels-Alder entre una pirona **33** y un alquino **34**, seguida de una reacción retro-Diels-Alder con pérdida de  $CO_2$ . En el caso descrito en el esquema 8, la generación del arino se demostró mediante su atrapado con furano (**37**).

<sup>56</sup> Kitamura, T. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 987.

<sup>57</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Perez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

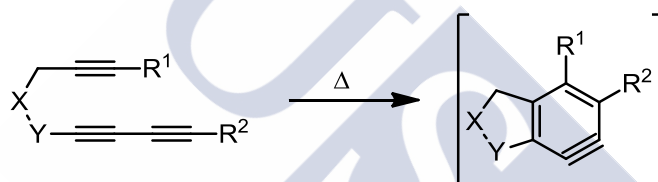
<sup>58</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

<sup>59</sup> Crossley, J. A.; Kirkham, J. D.; Browne, D. L.; Harrity, J. P. A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6608.



Esquema 8

Además de los métodos mencionados en los apartados anteriores, que requieren un derivado bencénico como precursor, se ha descrito la generación de intermedios arínicos mediante reacción hexadeshidro Diels-Alder intramolecular de un 1,3-diino con un alquino. Esta transformación, ya descrita a finales de los 90 por Johnson y redescubierta en 2012 por Hoye, permite explorar nuevas aplicaciones sintéticas de estos intermedios reactivos.<sup>60</sup>



Esquema 9

## 2.2. Reactividad de arinos

Los arinos son extremadamente reactivos comportándose como especies con marcado carácter electrófilo y dienófilo. La reactividad de estas especies está básicamente dominada por las adiciones nucleófilas al triple enlace, así como por su participación en reacciones de cicloadición, particularmente en reacciones de Diels-Alder. Por otro lado, las cicloadiciones (2+2) y las adiciones 1,3-dipolares han encontrado recientemente interesantes aplicaciones sintéticas. También cabe mencionar que en los últimos años han cobrado importancia las reacciones de inserción de arinos en enlaces sigma y las reacciones multicomponente debido a sus aplicaciones en la síntesis de productos naturales. Estos avances han sido posibles, en gran parte, gracias a la versatilidad del método descrito por Kobayashi (método 2.1.4).<sup>37e,f</sup>

<sup>60</sup> 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.

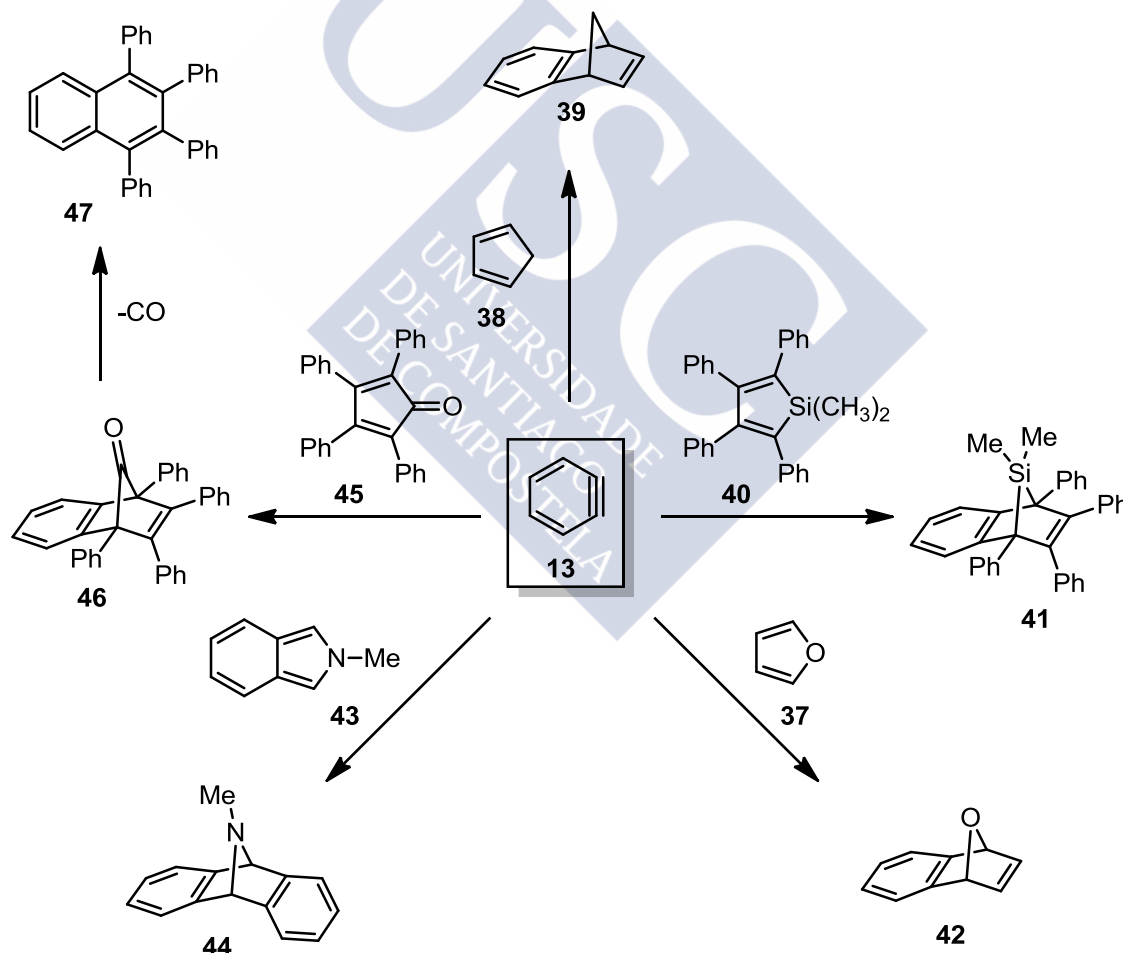
<sup>37e</sup> Tadross, P. M.; Stoltz, B. M. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3550.

<sup>37f</sup> Bhunia, A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140.

### 2.2.1. Cicloadiciones (4+2)

Se han descrito reacciones de arinos con dienos de diferente naturaleza, desde heterociclopentadienos a derivados aromáticos, teóricamente poco reactivos frente a dienófilos. La cicloadición (4+2) es, probablemente, la reacción más importante en la química de arinos.

Los arinos se caracterizan por poseer un orbital LUMO de baja energía, por lo que la reacción de cicloadición (4+2) está controlada por la interacción del LUMO del arino con el HOMO del dieno. Por tanto, en el estado de transición debe producirse un solapamiento eficaz entre los orbitales del triple enlace formal del bencino, situados en el plano del anillo aromático, y los lóbulos terminales del sistema  $\pi$  del dieno. La cicloadición entre arinos y dienos cíclicos es particularmente favorable, especialmente en el caso de ciclos de cinco miembros como las mostradas en el esquema 10.

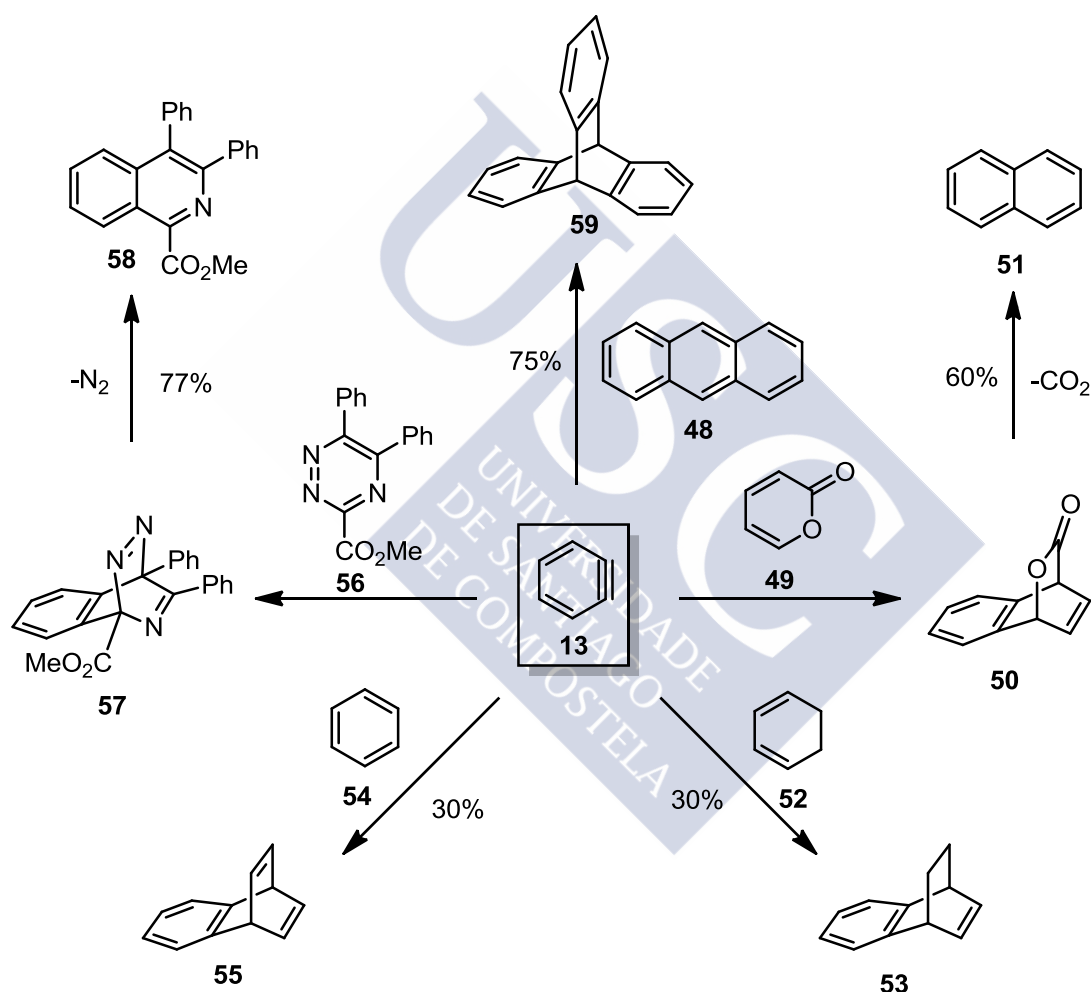


Esquema 10

Se han estudiado ampliamente las reacciones con heterociclos y es bien conocida la gran eficiencia en la reacción con furano (37) y sus derivados con

el bencino.<sup>61</sup> Se han descrito reacciones de cicloadición del ciclopentadieno (**38**),<sup>62</sup> el silol (**40**)<sup>63</sup> y con isoindoles **43**.<sup>64</sup> Un ejemplo representativo es la reacción con la tetrafenilciclopentadienona **45** que da lugar al aducto **46**, el cual conduce a la formación de **47** mediante una reacción de extrusión quelotrópica espontánea de CO.<sup>65</sup>

Se ha descrito la reacción de bencino con la pirona **49**, para dar lugar a la formación del aducto **50**, que mediante una reacción retro-Diels-Alder pierde una molécula de CO<sub>2</sub> generando el naftaleno (**51**) también con buenos rendimientos (esquema 11).<sup>66</sup>



Esquema 11

<sup>61</sup> a) Bryce, M. R.; Vernon, J. M. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1981**, *28*, 183; b) Katritsky, A. R., Boulton, A. J. Academic Press, New York, 1981.

<sup>62</sup> a) Wittig, G.; Dürr, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 55; b) Hill, R. K.; Carlson, R. M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2414.

<sup>63</sup> Gilman, H.; Cottis, S. G.; Atwell, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1596.

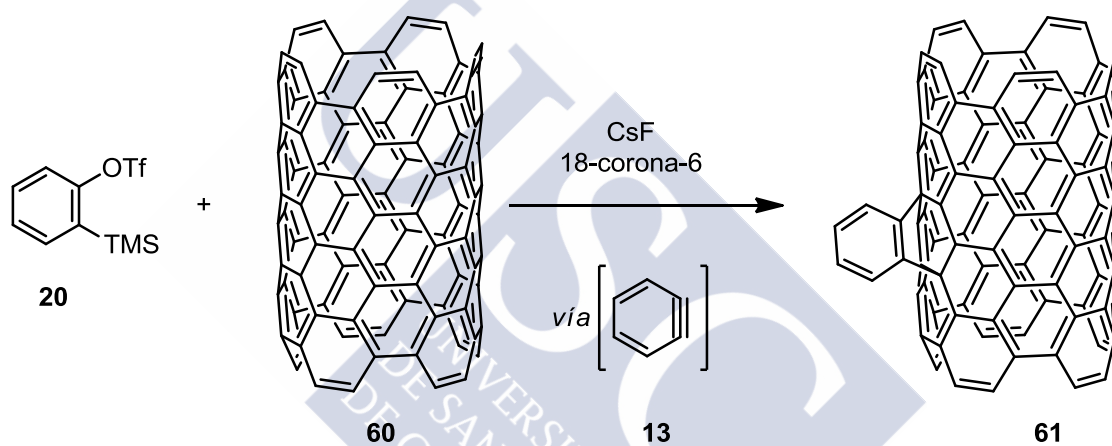
<sup>64</sup> Wittig, G.; Knauss, E.; Niethammer, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *10*, 630.

<sup>65</sup> Kitamura, T.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6611.

<sup>66</sup> Escudero, S.; Perez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5375.

La obtención de isoquinolinas **58** mediante una cicloadición con una triazina (**56**) seguida de una pérdida de N<sub>2</sub> tiene lugar con buenos rendimientos (esquema 11).<sup>67</sup> Debido a su alta reactividad, el bencino también es capaz de reaccionar en el anillo central del antraceno (**48**), lo que supone un método general para la obtención de tripticeno (**59**) y sus derivados.<sup>50</sup> También se ha descrito la reacción con el benceno (**54**), que dada su aromaticidad presenta una baja reactividad como dieno.<sup>68</sup>

Por otro lado, resultan interesantes las cicloadiciones en los nanotubos de pared simple, como estrategia para la funcionalización de estos alótropos del carbono (esquema 12). Nuestro grupo, en colaboración con el grupo del Prof. Langa, ha descrito esta funcionalización con diversos arinos, generados a partir de los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo.<sup>69</sup>



Esquema 12

### 2.2.2. Cicloadiciones (2+2)

Los arinos reaccionan con un amplio rango de olefinas en reacciones de cicloadición (2+2) para dar benzociclobutanos. De nuevo, debido a la naturaleza electrófila del bencino, las reacciones son más eficientes sustituidos con alquenos con grupos dadores de carga. Esta reacción constituye una importante herramienta sintética para acceder a intermedios tensionados útiles en síntesis orgánica. Por ejemplo, en 1995 Suzuki describió la cicloadición

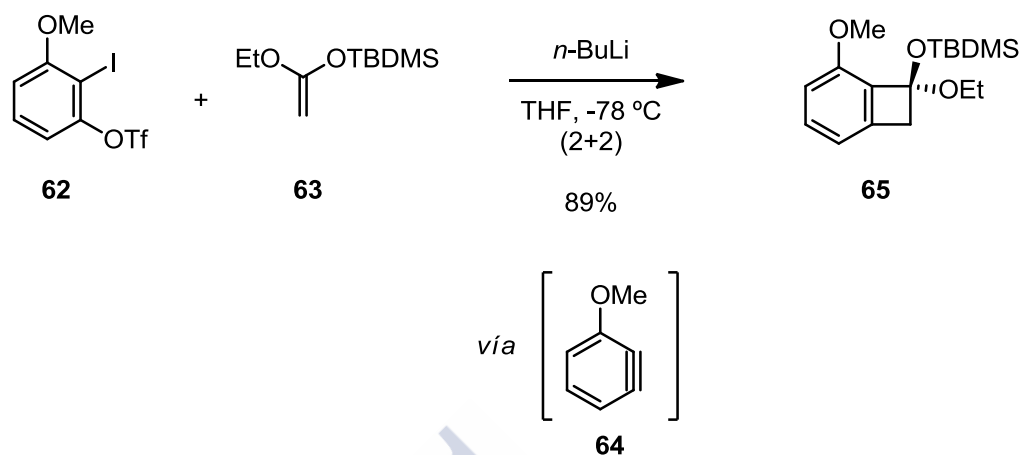
<sup>67</sup> Rocha-Gonsalves, A. M. d'A.; Pinho e Melo, T. M. V. D.; Gilchrist, T. L. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6821.

<sup>50</sup> Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.

<sup>68</sup> Miller, R. G.; Stiles, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1798.

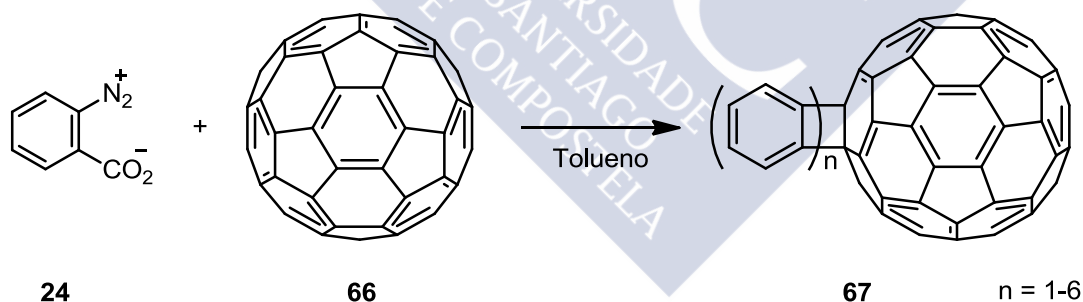
<sup>69</sup> a) Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7028; b) Criado, A.; Vizuete, M.; Gómez-Escalonilla, M. J.; García-Rodríguez, S.; Fierro, J. L. G.; Cobas, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Carbon* **2013**, *63*, 140.

(2+2) regioselectiva entre el 3-metoxibencino (**64**), generado a partir del triflato **62**, y la olefina **63** para dar lugar al aducto **65**.<sup>70</sup>



Esquema 13

Otras cicloadiciones (2+2) destacables son las que tienen lugar entre los arinos y fullerenos.<sup>71</sup> Se observó que la reacción de C<sub>60</sub> con el bencino conduce a la formación de aductos **67** [C<sub>60</sub> + (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>] (esquema 14). Mediante difracción de rayos X se pudo comprobar que las cicloadiciones tienen lugar selectivamente sobre los dobles enlaces comunes a dos anillos de seis miembros.



Esquema 14

### 2.2.3. Cicloadiciones (3+2)

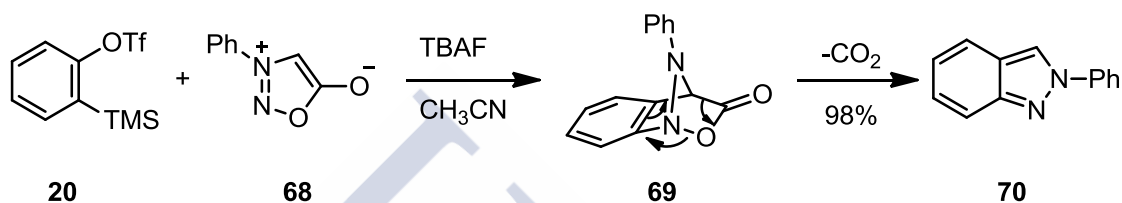
Las adiciones 1,3-dipolares con bencino son una herramienta sintética útil para la construcción de heterociclos de cinco miembros fusionados a un anillo

<sup>70</sup> a) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3377; b) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **1995**, 177.

<sup>71</sup> a) Hoke II, S. H.; Molstad, J.; Dilettato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069; b) Meier, M. S.; Wang, G. W.; Haddon, R. C.; Brock, C. P.; Lloyd, M. A.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2337.

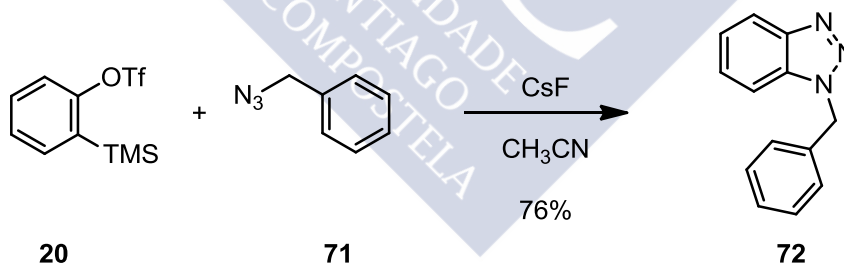
bencénico. Esta estructura está presente en diversos compuestos naturales con interesante actividad biológica, como pueden ser los indazoles, indoles, benzotriazoles o benzoisoxasoles.

Aunque las cicloadiciones 1,3-dipolares de arinos han sido estudiadas desde los años sesenta,<sup>72</sup> no fue hasta finales del 2000 cuando se desarrollaron metodologías realmente eficientes.<sup>73</sup> Valga como ejemplo la preparación del indazol **70** mediante una adición 1,3-dipolar (esquema 15). El aducto bicíclico intermedio **69** evoluciona de forma espontánea con la extrusión de CO<sub>2</sub> para formar **70**, con excelentes rendimientos.<sup>74</sup>



Esquema 15

Desde que Sharpless definió el concepto de “click chemistry”,<sup>75</sup> la reacción de cicloadición (3+2) entre alquinos y azidas ha tenido importantes aplicaciones en ciencia de materiales y química biológica. Esta reacción se ha empleado con arinos accediendo así de forma directa a benzotriazoles con conocido interés biológico (esquema 16).<sup>76</sup>



Esquema 16

<sup>72</sup> a) Huisgen, R.; Knorr, R. *Naturwissenschaften* **1962**, *48*, 716; b) Reynolds, G. A. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3733; c) Huisgen, R.; Knorr, R.; Moebius, L.; Szeimies, G. *Chem. Ber.* **1965**, *98*, 4014.

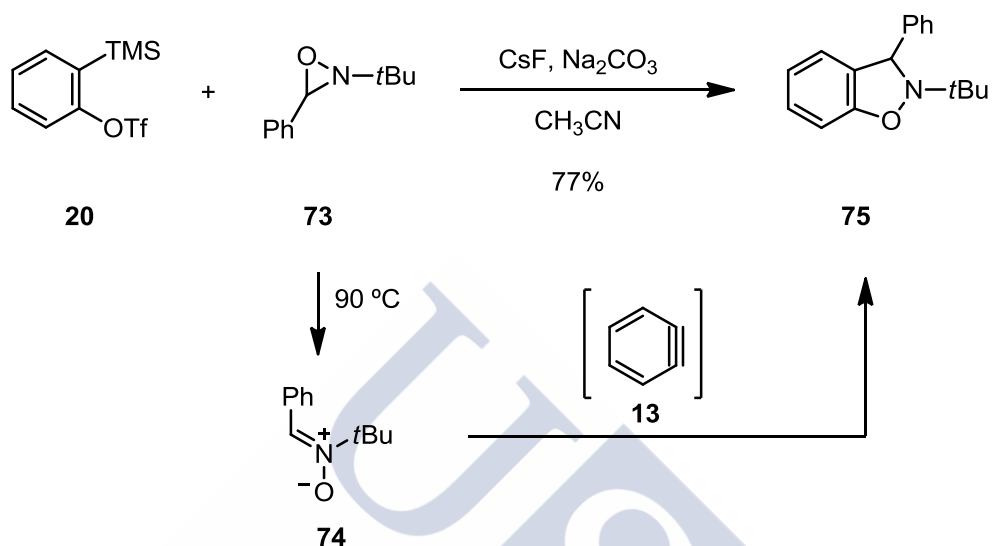
<sup>73</sup> a) Shi, F.; Waldo, J. P.; Chen, Y.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2409; b) Campbell-Verduyn, L.; Elsinga, P. H.; Mirfeizi, L.; Dierckx, R. A.; Feringa, B. L. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3461; c) Chandrasekhar, S.; Seenaiiah, M.; Rao, C. L.; Reddy, C. R. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 11325; d) Zhang, F.; Moses, J. E. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1587.

<sup>74</sup> Wu, C.; Fang, Y.; Larock, R. C.; Shi, F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2234.

<sup>75</sup> Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.

<sup>76</sup> Shi, F.; Waldo, J. P.; Chen, Y.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2409.

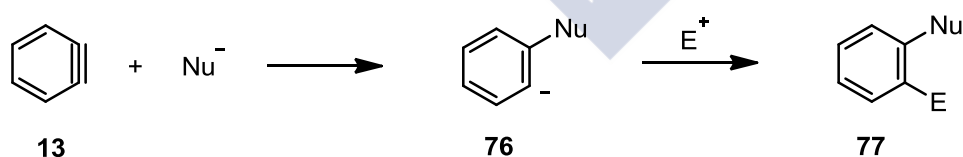
Los arinos también reaccionan con diazocompuestos para dar lugar a indazoles,<sup>77</sup> con 2-azidoacrilatos para formar indoles,<sup>78</sup> o con nitronas para dar lugar a dihidrobenzoisoxazoles. Por ejemplo, la nitrona **74** generada *in situ* por apertura de la oxaziridina **73**, reacciona con el bencino (**13**) dando lugar a la isooxazolidina **75** con un 77% de rendimiento (esquema 17).<sup>79</sup>



Esquema 17

#### 2.2.4. Reacciones de adición nucleófila y reacciones multicomponente

El ataque de un nucleófilo al bencino conduce a la formación de un carbanión arílico **76** (esquema 18), el cual puede evolucionar reaccionando con un electrófilo, dando lugar a un compuesto aromático *orto* disustituido (**77**).<sup>80</sup>



Esquema 18

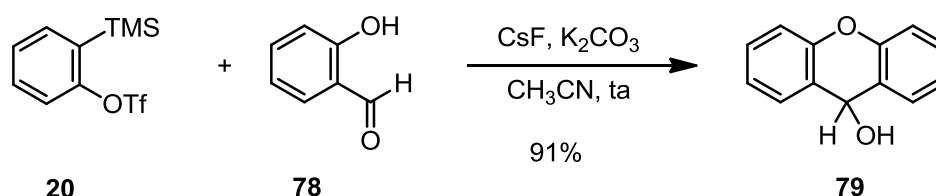
<sup>77</sup> Liu, Z.; Shi, F.; Martinez, P. D. G.; Raminelli, C.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 219.

<sup>78</sup> Hong, D.; Chen, Z.; Lin, X.; Wang, Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4608.

<sup>79</sup> Kivrak, A.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7381.

<sup>80</sup> a) Haberfield, P.; Seif, L. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1508. b) Wittig, G.; Hoffmann, R. W. *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2729. c) Meyers, A. I.; Pausegrau, P. D. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4935. d) Meyers, A. I.; Pausegrau, P. D. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 2941. e) Biehl, E. R.; Khanapure, S. P. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 275. f) Vinod, T. K.; Hart, H. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5461. g) Bhawal, B. M.; Khanapure, S. P.; Zhang, H.; Biehl, E. R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2846. h) Desmukh, A. R.; Biehl, E. R. *Heterocycles* **1992**, *34*, 99. i) Desmukh, A. R.; Zhang, H.; Tran, L.; Biehl, E. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2485.

Los arinos pueden reaccionar con una gran variedad de nucleófilos (alcoholes, aminas, tioles, carbaniones, etc.), y los aniones generados pueden ser atrapados por diferentes electrófilos. Cuando dos de estas tres especies (bencino, nucleófilo, electrófilo) se encuentran formando parte de la misma molécula, la adición puede conducir a sistemas policíclicos, como en el ejemplo descrito en el esquema 19.<sup>81</sup>



Esquema 19

Pero la situación más común es que el anión arílico intermedio reaccione de forma intermolecular con un electrófilo. El proceso global se puede ver como la unión de tres unidades diferentes en la misma reacción, donde el arino actúa de puente entre nucleófilo y electrófilo. Se trata por tanto de una reacción multicomponente.<sup>37f</sup>

Tal y como se muestra en el esquema 20, estas reacciones han demostrado ser muy versátiles dando lugar en una sola etapa a compuestos como 2H-cromenos (**80**),<sup>82</sup> iminoisobenzofuranos (**81**),<sup>83</sup> ácidos antranílicos (**82**),<sup>84</sup> isoquinolinas (**83**)<sup>85</sup> o benzoxazinonas (**84**).<sup>86</sup> De nuevo un aspecto clave en el desarrollo de estas reacciones ha sido la utilización de triflatos de *orto*-(trimetilsilil)arilo como precursores de los arinos, por su generación en condiciones suaves y controladas.

<sup>81</sup> Okuma, K.; Nojima, A.; Matsunaga, N.; Shioji, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 169.

<sup>37f</sup> Bhunia, A.; Yetra, S. R.; Biju, A. T. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3140.

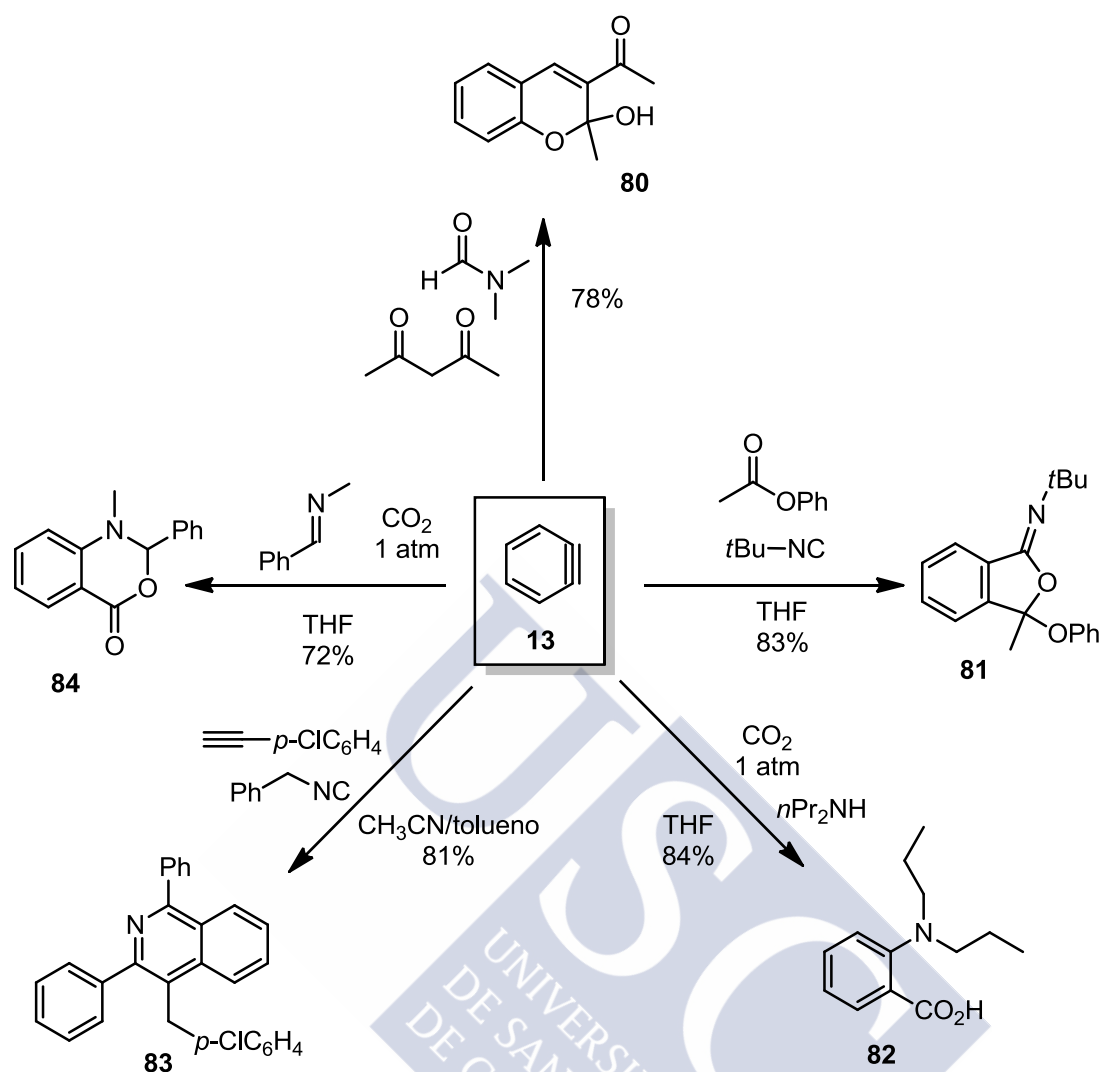
<sup>82</sup> a) Yoshioka, E.; Kohtani, S.; Miyabe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6638; b) Yoshida, H.; Ito, Y.; Ohshita, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8512.

<sup>83</sup> Allan, K. M.; Gilmore, C. D.; Stoltz, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4488.

<sup>84</sup> Yoshida, H.; Morishita, T.; Ohshita, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3845.

<sup>85</sup> Sha, F.; Huang, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3458.

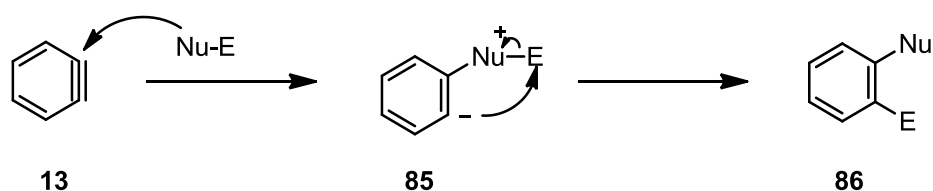
<sup>86</sup> Yoshida, H.; Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11040.



Esquema 20

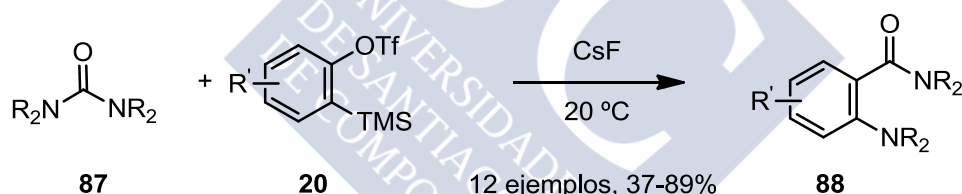
### 2.2.5. Inserciones

Las inserciones de arinos en enlaces sigma resultan interesantes, tanto desde un punto de vista teórico como sintético. El proceso se inicia con el ataque de un centro nucleófilo de una molécula sobre el bencino para generar un intermedio zwitteriónico (**85**, esquema 21). A continuación, se produce el ataque intramolecular del carbanión generado a un centro electrófilico E, con rotura del enlace que une ambas unidades (Nu-E). El resultado global es la inserción del bencino en el enlace Nu-E, dando lugar a un areno *orto* disustituido. Los arinos dan lugar con facilidad a inserciones en enlaces sigma de diversos sistemas. Este comportamiento hace que las inserciones en arinos sean una herramienta única para la funcionalización de arenos.



Esquema 21

Aunque durante el siglo XX se habían descrito las inserciones de arinos en enlaces P-P, O-C, O-B, Cl-Sn, I-I, Se-Se, C-C, C-Si o S-S, su utilidad era limitada dados los bajos rendimientos, la formación de complejas mezclas de reacción, las drásticas condiciones de reacción o la limitación del acceso a precursores de arinos funcionalizados.<sup>87</sup> La generación de arinos en a partir de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo provocó el desarrollo de este tipo de reacciones de inserción de arinos en una amplia variedad de enlaces, con buenos rendimientos. Por ejemplo, en 2002 Hiyama y colaboradores describieron la inserción de arinos en el enlace N-CO de ureas acíclicas (**87**, esquema 22). De este modo se consigue la introducción de dos grupos funcionales en posiciones adyacentes en el areno, obteniéndose 2-aminobenzamidas **88**. Cuando la urea forma parte de un anillo de cinco miembros, la reacción da lugar a la obtención de benzodiazepinas.<sup>88</sup>



Esquema 22

Posteriormente, el grupo de Stoltz describió la primera inserción de un arino en un enlace C-C de malonatos **89**, para generar diésteres **90**.<sup>89</sup> La extensión de esta metodología a sistemas más complejos, permitió el acceso de forma convergente y enantioselectiva a la (+)-amurensinina, un alcaloide con actividad biológica en el tratamiento de desordenes neuronales como el Parkinson o el Alzheimer.<sup>90</sup> También permitió el acceso a la (-)-curvularina, un macrociclo benzoanulado natural con creciente interés debido a su potencial terapéutico y aplicaciones agroquímicas.<sup>91</sup>

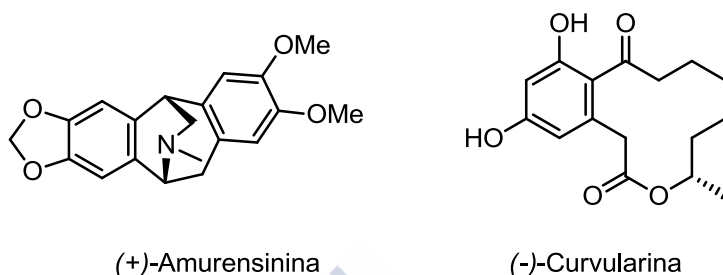
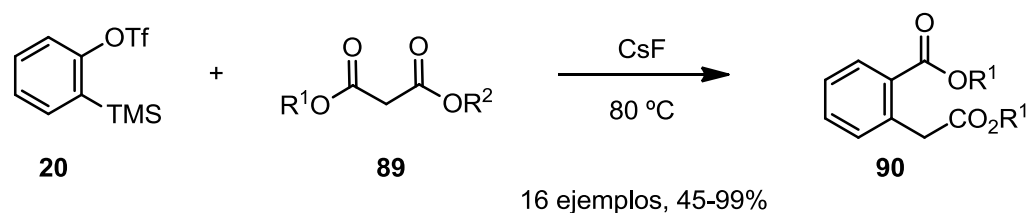
<sup>87</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2006**, *45*, 3579.

<sup>88</sup> Yoshida, H.; Shirakawa, E.; Honda, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3247.

<sup>89</sup> Tambar, U. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5340.

<sup>90</sup> Tambar, U. K.; Ebner, D. C.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11752.

<sup>91</sup> Tadross, P. M.; Virgil, S. C.; Stoltz, B. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1612.



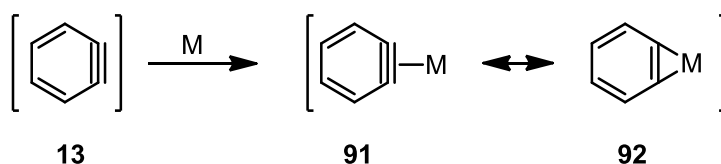
Esquema 23

## 2.2.6. Química organometálica de arinos

### 2.2.6.1. Complejos metal-arino

Existen numerosos ejemplos de estabilización de intermedios reactivos por complejación con metales de transición. Este es el caso de los complejos metal-arino, donde la coordinación del triple enlace induce una distorsión de la linealidad con la que se libera parte de su tensión. En las últimas décadas, se han descrito complejos de bencino y de cicloalquinos de tamaño medio con distintos fragmentos metálicos.<sup>92</sup> La coordinación del bencino al núcleo metálico se puede describir mediante dos formas resonantes extremas representadas por un complejo  $\pi$  (**91**, esquema 24) o por un metalaciclopropeno (**92**). La prevalencia de una u otra forma resonante depende en gran medida de la naturaleza del metal y de los ligandos, así como de las características de los arinos. En general, se considera que la contribución de la forma resonante **92** es más importante para complejos de los metales de los primeros grupos de transición (por ejemplo, Zr), mientras que para los metales de los últimos grupos (por ejemplo, Ni) predomina la forma **91**.

<sup>92</sup> a) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1047; b) Bennett, M. A. *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1695; c) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1296. d) Buchwald, S. L.; Broene, R. D. *Transition Metal Alkyne Complexes: Zirconium-Benzynes Complexes in Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. (Eds.); Hegedus, L. H. (Ed.); Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, pag. 771. e) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 1029; f) Jones, W. M.; Klosin, J. *Transition-Metal Complexes of Arynes, Strained Cyclic Alkynes and Strained Cyclic Cumulenes in Advances in Organometallic Chemistry*; Stones, F. G. A.; West, R. (Eds.); Academic Press: San Diego, 1998; Vol. 42, pág. 740.



Esquema 24

En algunas reacciones organometálicas se ha postulado la formación de complejos arino-metal como intermedios. Esta hipótesis mecanística recibió un fuerte apoyo en 1979 con el aislamiento de un complejo bencino-talio y su caracterización estructural por difracción de rayos X.<sup>93</sup> Posteriormente, se han descrito complejos del bencino con diferentes metales de transición como Zr o Ti, siendo destacables los preparados por Buchwald y colaboradores.<sup>94</sup>

La química de los complejos metal-arino se ha desarrollado también de forma importante a partir de metales de los grupos 8 y 10, en gran parte gracias a los esfuerzos del grupo de Bennett y colaboradores.<sup>95</sup> Estos complejos se han mostrado muy reactivos tanto con nucleófilos (aminas, alcoholes, agua) como frente a electrófilos como el yodo molecular. Además experimentan inserciones de especies insaturadas como CO, alquenos y alquinos.

### 2.2.6.2. Cicloadiciones (2+2+2) catalizadas por metales de transición

Los alquinos participan en un gran número de transformaciones de utilidad sintética catalizadas por metales de transición. Sin embargo, hasta fechas recientes no se conocían transformaciones análogas en las que intervinieran arinos. Probablemente, esto es debido a las dificultades asociadas con el tiempo de vida corto de estos intermedios de reacción, y a que muchos de los métodos de generación de arinos son incompatibles con las condiciones experimentales requeridas en el manejo de metales de transición.

Sin embargo, en 1998 nuestro grupo de investigación describió la participación del bencino (**13**) y derivados funcionalizados en reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por complejos de paladio para obtener trifenilenos.<sup>96</sup> Concretamente, el triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**20**) por tratamiento con CsF en presencia de un 10% mol de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> condujo a la formación del trifenileno

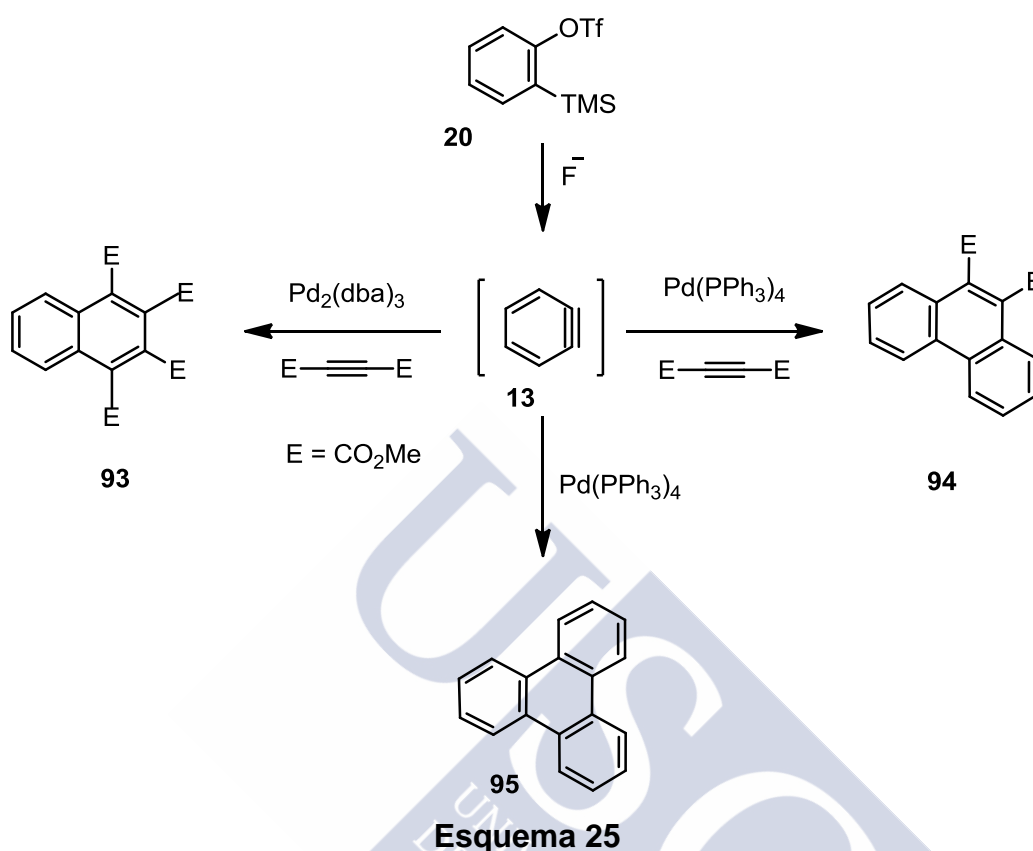
<sup>93</sup> McLain, S. J.; Schrock, R. R.; Sharp, P. R.; Churchill, M. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 263.

<sup>94</sup> a) Buchwald, S. L.; Watson, B. L.; Huffmann, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7411; b) Arnold, J.; Wilkinson, G.; Hussain, B.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 704; c) Campora, J.; Buchwald, S. L. *Organometallics* **1993**, *12*, 4182.

<sup>95</sup> 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.

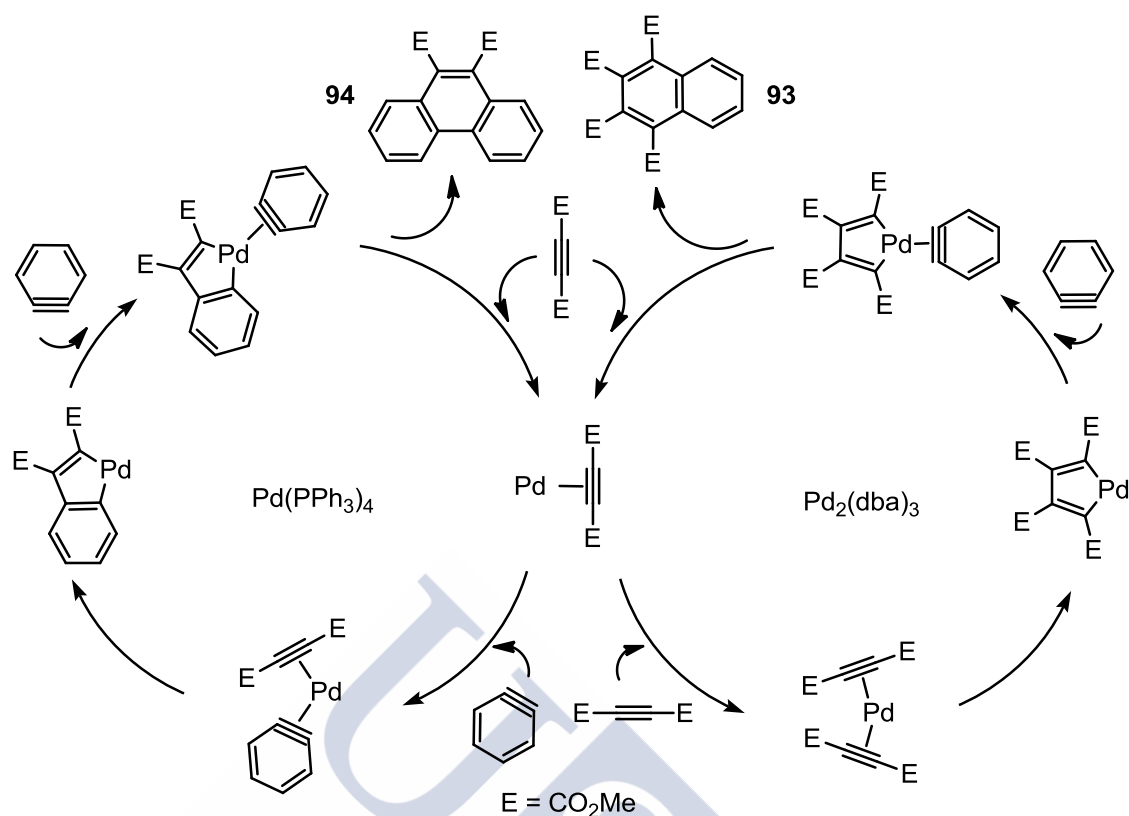
<sup>96</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

(**95**, esquema 25) producto de la cicloadición (2+2+2) del bencino, con un 80% de rendimiento.



También se comprobó que se puede realizar la cocicloadición (2+2+2) intermolecular con alquinos deficientes en electrones, en un proceso donde la quimioselectividad depende del ligando empleado en el catalizador de paladio (esquema 25). Concretamente, el uso de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) condujo a la formación mayoritaria del fenantreno **94** mientras que el empleo de dibencilidenacetona (dba) como ligando condujo a la formación predominante del naftaleno **93**.<sup>97</sup> A diferencia del dba, la trifenilfosfina es un ligando que se coordina fuertemente al paladio, lo que probablemente dificulte la coordinación de una segunda molécula de alquino (esquema 26).

<sup>97</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.



Esquema 26

Esta metodología de trimerización se ha extendido a arinos policíclicos, convirtiéndose en una valiosa herramienta para la síntesis de HPAs extensos y/o de estructura compleja.<sup>98,58</sup>

Por otro lado, estos trabajos de nuestro grupo de investigación inspiraron el desarrollo de reacciones catalizadas por metales de transición en las que participan otros sistemas insaturados como alquenos,<sup>99</sup> alenos<sup>100</sup> o CO. Un ejemplo interesante es el descrito por el grupo de Xie, donde los arinos participan en cicloadiciones (2+2+2) de tres componentes junto con alquenos y alquinos no activados, empleando cantidades catalíticas de níquel (esquema 27). Ese trabajo constituye una ruta eficiente para la síntesis de 1,2-dihidronaftalenos a partir de compuestos comerciales.<sup>101</sup>

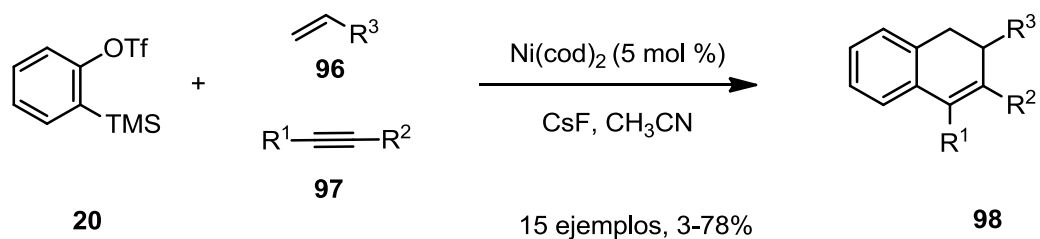
<sup>98</sup> a) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1555; b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944; c) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1863; d) Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Vollhardt, K. P. C. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3557; e) Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2466; f) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996.

<sup>58</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

<sup>99</sup> a) Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, C. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8445; b) Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3347.

<sup>100</sup> Hsieh, J.; Rayabarapu, D. K.; Cheng, C. *Chem. Commun.* **2004**, 532.

<sup>101</sup> Qiu, Z.; Xie, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5729.



**Esquema 27**



### 3. Los arinos en la síntesis de HPAs y derivados

Como se comentó en el apartado 1, el interés por los HPAs y sus derivados ha crecido de forma importante en los últimos años, debido principalmente a sus interesantes propiedades optoelectrónicas y su potencial uso en ciencia de materiales.<sup>102</sup> Por lo tanto, la síntesis controlada de sistemas policíclicos aromáticos y el acceso a derivados funcionalizados complejos es un reto importante en la química actual. Algunas de las estrategias sintéticas más comunes para el acceso a HPAs implican la termólisis de precursores apropiados, las fotociclaciones oxidativas, las reacciones de cicloadición o los acoplamientos cruzados catalizados por metales.<sup>103</sup>

Debido a su elevada reactividad y a su versatilidad sintética, los arinos han sido extensamente empleados en la obtención de sistemas poliaromáticos complejos.<sup>104</sup> La participación de estas especies en reacciones de cicloadición conlleva la incorporación de unidades bencénicas mediante la formación de al menos dos enlaces C-C en una sola etapa, convirtiéndola en una estrategia sintética eficiente.

A continuación, indicaremos algunos de los ejemplos más representativos de síntesis de HPAs y derivados mediante la química de los arinos.

#### 3.1. Cicloadiciones (4+2)

Desde los años sesenta se han descrito reacciones de cicloadición (4+2) entre arinos y vinilarenos. La aromatización de los productos de cicloadición parcialmente hidrogenado puede ser promovida por un exceso de arino o mediante la adición de un agente oxidante como DDQ. Mediante esta metodología se ha accedido a moléculas aromáticas como el fenantreno, el criseno o el piceno.<sup>105</sup>

Por ejemplo, Minuti y colaboradores llevaron a cabo la síntesis de helicenos mediante una reacción de cicloadición (4+2) del dihidrofenatreno **99** con bencino (**13**). Esta reacción dio lugar a la formación de los pentahelicenos **5** y **100** en una relación 1.5:1. Cabe indicar que el

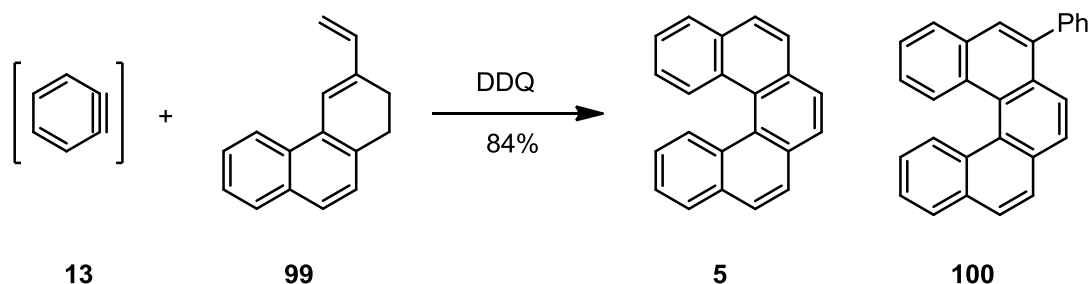
<sup>102</sup> Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718.

<sup>103</sup> a) Harvey, R. G. *Curr. Org. Chem.* **2004**, *8*, 303; b) Feng, X.; W. Pisula, Müllen, K. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 2203; c) Zhang, H.; Wu, D.; Hua, S.; Liu, H.; Yin, J. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2124.

<sup>104</sup> Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 5981.

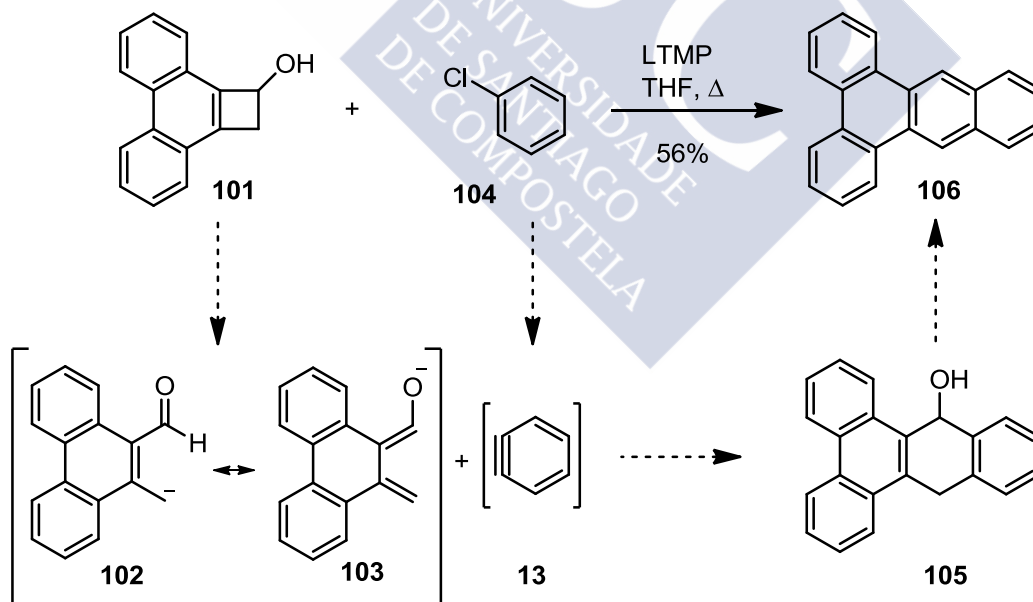
<sup>105</sup> a) Corbett, T. G.; Porter, Q. N. *Aust. J. Chem.* **1965**, *18*, 1781; b) Minuti, L.; Taticchi, A.; Marrocchi, A.; Gacs-Baitz, E.; Marrocchi, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 10891.

compuesto **100** resulta de una reacción érica del cicloaducto intermedio con el bencino, seguida de aromatizaron por tratamiento con DDQ.<sup>106</sup>



**Esquema 28**

En búsqueda de dienos más reactivos, Olofson describió una variante de la reacción de Fleming y Mah,<sup>107</sup> en la que se genera un dieno exocíclico **103** a partir del fenantrociclobutenol **101** por tratamiento con LTMP (esquema 29). A su vez, el bencino se genera a partir de clorobenceno (**104**) por tratamiento con el propio LTMP y reacciona con el dieno **103** mediante una reacción de cicloadición (4+2), dando lugar a la formación de **105**. Un proceso final de deshidratación conduce al benzo[*f*]tetrafeno (**106**) con un rendimiento del 56%.<sup>108</sup>



**Esquema 29**

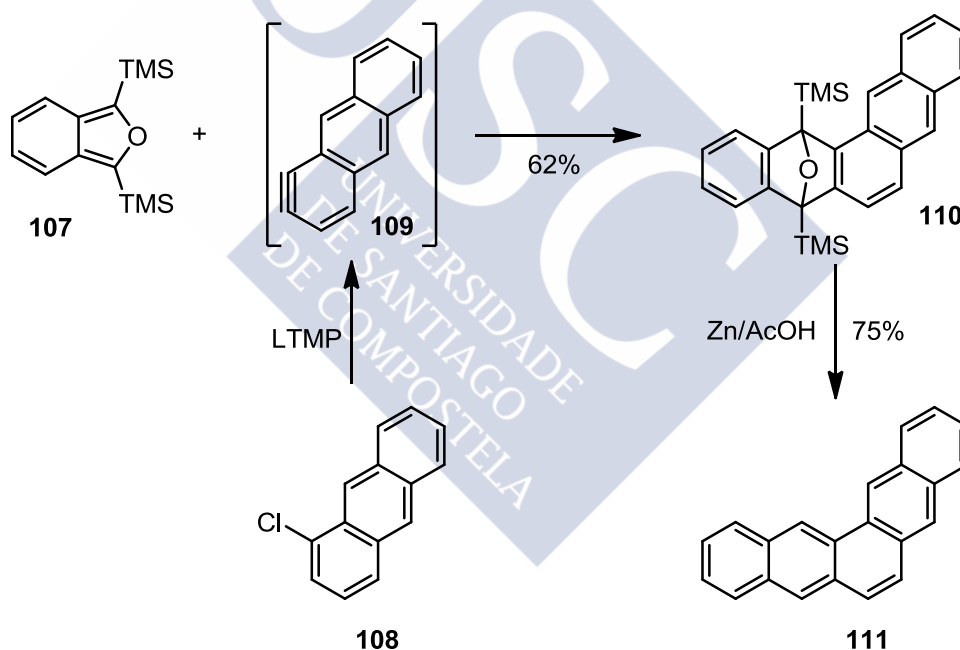
<sup>106</sup> Minuti, L.; Taticchi, A.; Marrocchi, A.; Gacs-Baitz, E.; Galeazzi, E. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *11*, 3155.

<sup>107</sup> Fleming, I.; Mah, T. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1975**, 964.

<sup>108</sup> Fitzgerald, J. J.; Drysdale, N. E.; Olofson, R. A. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 7122.

El uso de dienos carbo y heterocíclicos de cinco miembros ha sido una de las estrategias más empleadas para la obtención de compuestos policíclicos aromáticos, mediante una reacción de Diels-Alder con arinos y posterior extrusión de una molécula neutra o desoxigenación de los aductos formados. Entre los dienos heterocíclicos más utilizados se encuentran los isobenzofuranos, que son especies inestables si no cuentan con grupos voluminosos en posiciones adyacentes al oxígeno. Los primeros ejemplos en los que participaban nafto[1,2-*c*]furanos 1,3-disustituídos y arinos fueron descritos por Rickborn y Pollart.<sup>109</sup>

Concretamente, la reacción de cicloadición (4+2) entre 1,3-(bistrimetilsilil)isobenzofurano (**107**) y 1,2-dideshidroantraceno (**109**), generado a partir del 1-cloroantraceno (**108**), condujo a la formación del aducto oxigenado **110** con buen rendimiento (esquema 30). El tratamiento de este aducto con Zn en ácido acético a reflujo, condujo a la formación del pentafeno (**111**) con un buen rendimiento.<sup>110</sup>



Esquema 30

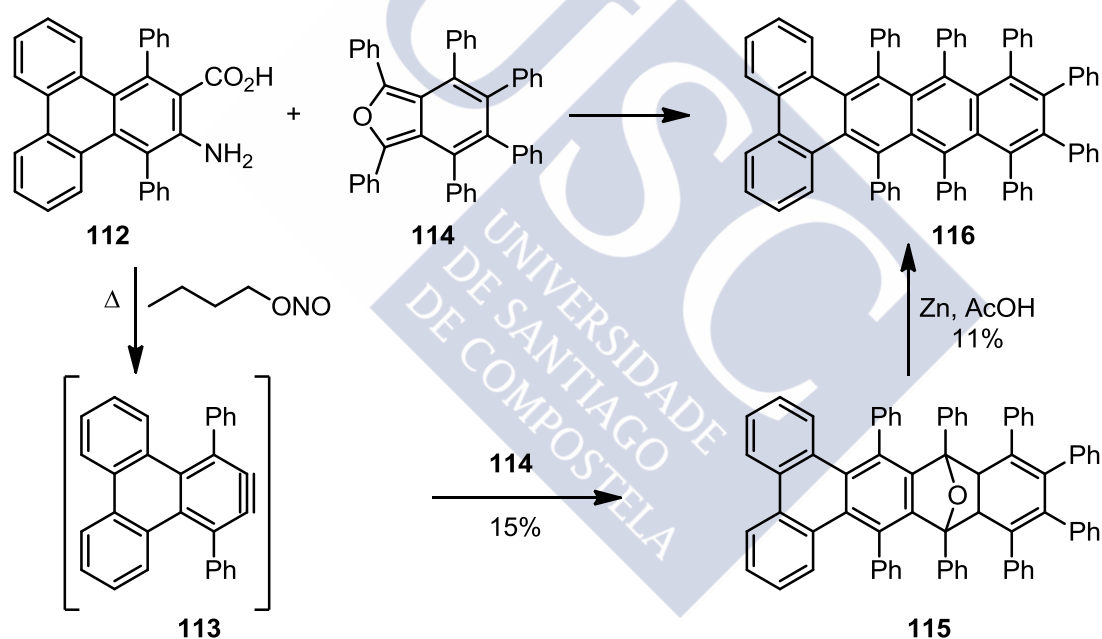
La funcionalización de las posiciones 1 y 3 de isobenzofuranos con sustituyentes voluminosos da lugar a la formación de cicloaductos con cierta congestión estérica, lo cual se ha utilizado como estrategia habitual para la construcción de moléculas torsionadas.<sup>14</sup> La torsión en estructuras aromáticas

<sup>109</sup> Pollart, D. J.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3155.

<sup>110</sup> Camenzind, R.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1914.

<sup>14</sup> Pascal Jr., R. A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4809.

típicamente planas provoca cambios en las propiedades de las moléculas, desde el aumento significativo de la solubilidad, hasta cambios en el empaquetamiento molecular. Pascal y colaboradores, describieron la reacción de cicloadición (4+2) entre el trifenilino estéricamente impedido **113**, generado por diazotación de **112** y descomposición térmica de la sal de diazonio formada, y el isobenzofurano polifenilado **114** (esquema 31).<sup>111</sup> El endóxido **115** se redujo por tratamiento con Zn en ácido acético para obtener el 9,10,11,12,13,14,15,16-octafenildibenzo[*a,c*]tetraceno (**116**) con un rendimiento global inferior al 2%. La presencia de grupos fenilo produce una congestión estérica importante que dificulta las dos etapas de reacción, lo que justifica el bajo rendimiento obtenido. Por otro lado, la polisustitución con grupos voluminosos del núcleo aromático hace de esta molécula un HPA único cuya estructura fue estudiada mediante difracción de rayos X, mostrando una torsión longitudinal de extremo a extremo en la unidad de tetraceno de 105°.



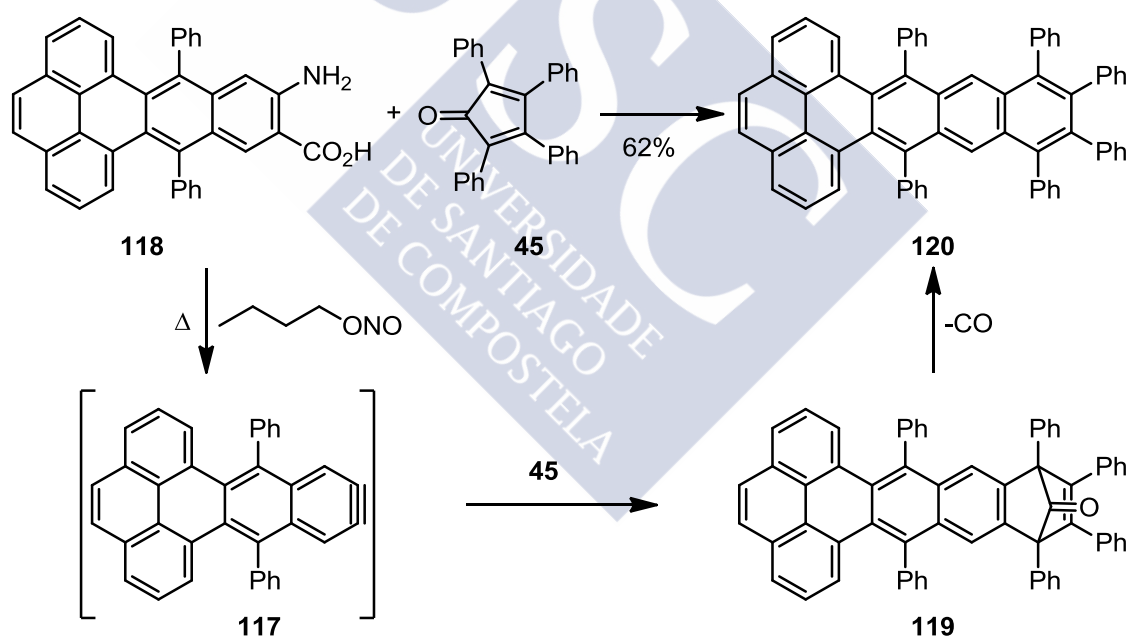
Esquema 31

Las ciclopentadienonas constituyen otro tipo de dienos cíclicos ampliamente empleados en la síntesis de HPAs. La reactividad de estos sistemas en reacciones (4+2) con arinos, unida a una relativa facilidad para la extrusión quelotrópica de una molécula de CO de los aductos formados,<sup>112</sup> convierte a estos sistemas de cinco miembros en excelentes dienos para la construcción de anillos aromáticos. Al igual que los isobenzofuranos, la posibilidad de

<sup>111</sup> Qiao, X.; Ho, D.M.; Pascal Jr., R. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1531.

<sup>112</sup> Wooi, G. Y.; White, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 972.

incorporar grupos fenilos adyacentes al CO puede generar impedimento estérico en los productos finales, lo cual resulta útil para la construcción de moléculas torsionadas. En la bibliografía existen numerosos ejemplos de reacciones de ciclopentadienonas con arinos que dan lugar a este tipo de acenos torsionados, resultando destacables los trabajos de Pascal y Wudl.<sup>113</sup> Concretamente, el grupo de Wudl describió la reacción de cicloadición (4+2) entre la ciclopentadienona **45** y el arino policíclico **117**, que se generó *in situ* a partir del correspondiente ácido antranílico **118**. El aducto **119** extrusiona una molécula de CO para dar lugar al dibenzopentaceno **120** con un rendimiento global del 62% (esquema 32). Esta molécula posee una pequeña torsión longitudinal en la unidad de pentaceno de 23°, determinada mediante difracción rayos X. Además, exhibe un *gap* electrónico HOMO-LUMO de 2.67 eV, por lo que ha sido utilizado como semiconductor en la construcción de un OLED de luz verde.<sup>114</sup> Este ejemplo sugiere que los acenos torsionados pueden ser buenos candidatos para la construcción de este tipo de dispositivos electrónicos.

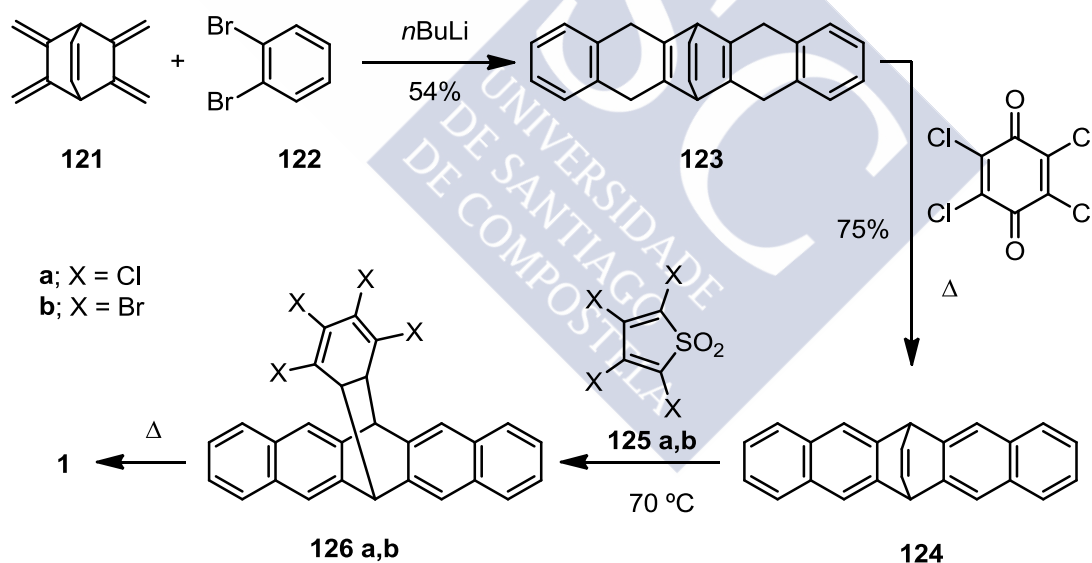


Esquema 32

<sup>113</sup> a) Walters, R. S.; Kraml, C. M.; Byrne, N.; Ho, D. M.; Qin, Q.; Coughlin, F. J.; Bernhard, S.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16435; b) Qiao, X.; Padula, M. A.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Schutt, C. E.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 741; c) Lu, J.; Zhang, J.; Shen, X.; Ho, D. M.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8035; d) Smyth, N.; Van Engen, D.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937; e) Zhang, Q.; Divayana, Y.; Xiao, J.; Wang, Z.; Tiekink, E. R. T.; Doung, H. M.; Zhang, H.; Boey, F.; Sun, X. W.; Wudl, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7422.

<sup>114</sup> Xiao, J.; Divayana, Y.; Zhang, Q.; Doung, H. M.; Zhang, H.; Boey, F.; Sun, X. W.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8167.

Otro tipo de dienos que se han empleado en la síntesis de HPAs mediante reacciones con arinos son los bisdienos exocíclicos del tipo **121** (esquema 33). Este tipo de dienos se ha mostrado especialmente útil en la síntesis de acenos no sustituidos, compuestos de interés en ciencia de materiales pero cuya aplicabilidad se ve limitada por su reducida solubilidad y su alta inestabilidad. En este sentido, Herwig y Müllen describieron la síntesis de precursores de pentaceno que, una vez depositados sobre una superficie, fácilmente se transforman en pentaceno (**1**) por calentamiento a 180 °C.<sup>115</sup> La síntesis de los precursores se llevó a cabo a partir de *o*-dibromobenceno (**122**) que por tratamiento con *n*-BuLi, generó dos moléculas de bencino las cuales reaccionaron con el bisdieno **121**, en una doble cicloadición (4+2) para obtener el aducto **123** con un rendimiento del 54%. La deshidrogenación con tetracloro-1,4-benzoquinona (cloranilo) en tolueno a reflujo dio lugar a la formación de **124** que, después de una reacción con los dióxidos de tetrahalotiofeno **125a,b**, condujo a los ciclohexatrienos **126a,b**. La termólisis de estos compuestos durante 5 min a 180-200 °C en estado sólido, dio lugar al pentaceno (**1**) con rendimiento cuantitativo (esquema 33).



Esquema 33

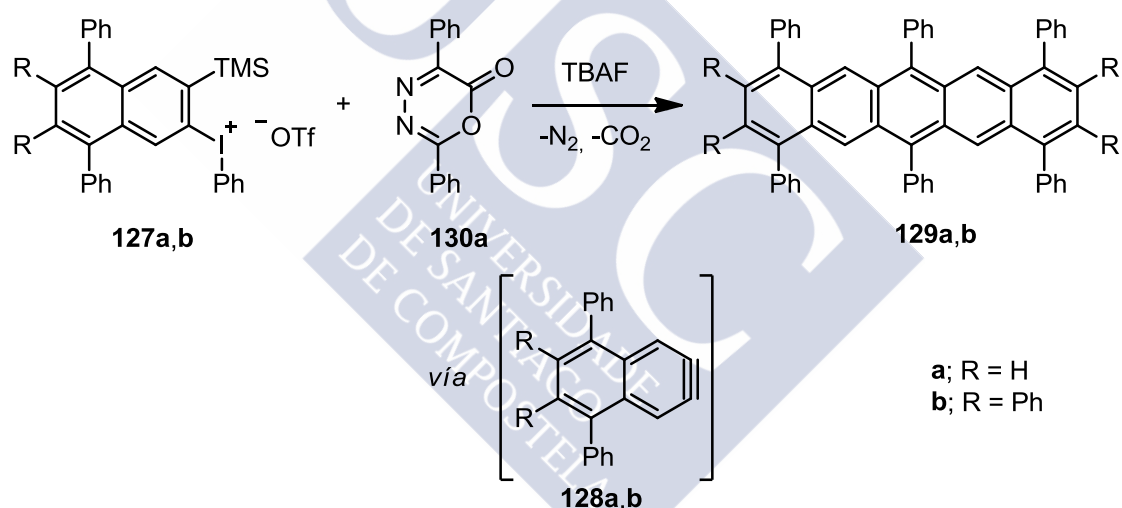
Neckers y colaboradores describieron la síntesis del hexaceno haciendo uso del mismo bisdieno **121**.<sup>116</sup> Cabe destacar que los autores describen la formación de endoperóxidos del hexaceno en los anillos centrales tras unos minutos de esta molécula en disolución, lo que concuerda con la poca

<sup>115</sup> Herwig, P. T.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480.

<sup>116</sup> Mondal, R.; Adhikari, R. M.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2505.

estabilidad prevista para este aceno. El mismo grupo describió, de forma análoga, la preparación de heptaceno. Dado que éste se degrada inmediatamente en disolución, los autores realizaron la última etapa de la síntesis en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA), en la cual presentaba un tiempo de vida media de 4 horas.<sup>117</sup>

También se han empleado como dienos frente a arinos, diferentes heterociclos de seis miembros como diazinas o tetrazinas. En un interesante ejemplo de síntesis de los pentacenos **129a,b**, Nuckolls y colaboradores describieron el uso de la oxadiazinona **130a** que reacciona con los naftalinos **128a,b**, generados a partir de las sales de *o*-(trimetilsilil)ariliodonio **127a,b**, en una secuencia doble de reacciones de Diels-Alder y retro-Diels-Alder en las que se pierde una molécula de N<sub>2</sub> y otra de CO<sub>2</sub> (esquema 34).<sup>118</sup> La funcionalización del núcleo aromático supone una mayor solubilidad debido a la modificación de las interacciones intermoleculares, facilitando la manipulación y caracterización de los acenos.



**Esquema 34**

Por otro lado, el empleo de precursores de bisarinos ha incrementado significativamente las posibilidades de obtención de poliarenos complejos. Concretamente, la utilización de un sintón bisarino como nexo de unión entre dienos mediante una secuencia de dos reacciones de Diels-Alder, ha propiciado la obtención de acenos de gran tamaño y complejidad de forma eficiente.<sup>119,15</sup> Esta aproximación se ha seguido por ejemplo para la preparación

<sup>117</sup> Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612.

<sup>118</sup> Miao, Q.; Chi, X.; Xiao, S.; Zeis, R.; Lefenfeld, M.; Siegrist, T.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1340.

<sup>119</sup> a) Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890; b) Kitamura, C.; Takenaka, A.; Kawase, T.;

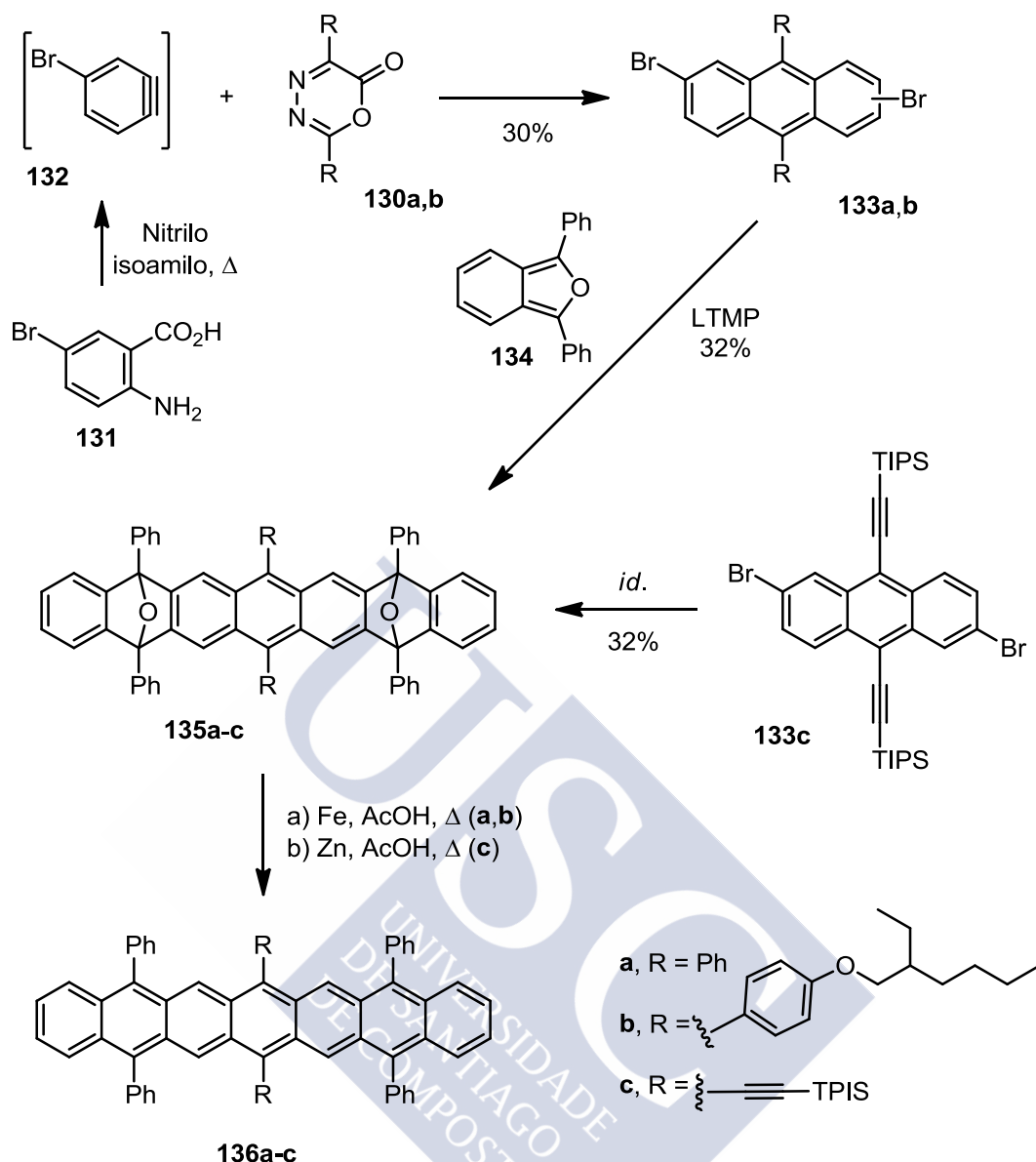
de hexacenos y heptacenos funcionalizados que se ha convertido en un reto sintético de creciente interés debido a la posibilidad de estabilización de estas moléculas, potencialmente muy interesantes por sus propiedades optoelectrónicas. En este contexto, Wudl ha descrito la síntesis de derivados de heptaceno en los que se bloquea el anillo central, y otras posiciones, con diferentes grupos voluminosos con el objetivo de impedir la rápida fotooxidación e incrementar su solubilidad. Para su obtención, se hicieron reaccionar las oxadiazinonas **130a,b** y el 4-bromobencino (**132**), generado a partir del ácido antranílico **131**, en una secuencia de dos reacciones Diels-Alder seguidas de la extrusión de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, aislándose así los derivados de antraceno **133a,b** (esquema 35). El tratamiento de los antracenos **133a-c** con LTMP en presencia del 1,3-difenilisobenzofurano (**134**), dio lugar a la formación de los bisendóxidos **135a-c** mediante otra secuencia de dos reacciones de Diels-Alder. La reducción de los aductos **135a-c** con Fe o Zn en ácido acético, condujo a los esperados heptacenos **136a-c**.<sup>120</sup> A pesar de la incorporación de grupos voluminosos, sólo el heptaceno **136c**, que incorpora grupos sililalquínilo, se mostró lo suficientemente estable como para ser caracterizado completamente. Los derivados **136a** y **136b** debido a su inestabilidad, fueron caracterizados únicamente mediante espectroscopía IR y UV/Vis.

---

Kobayashi, T.; Naito, H. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 6653; c) Schuster, I. I.; Craciun, L.; Ho, D. M.; Pascal Jr., R. A. *Tetrahedron* **2002**, 58, 8875; d) Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4433.

<sup>15</sup> Lu, J.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Kraml, C. M.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 11168.

<sup>120</sup> Chun, D.; Cheng, Y.; Wudl, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 8380.



Esquema 35

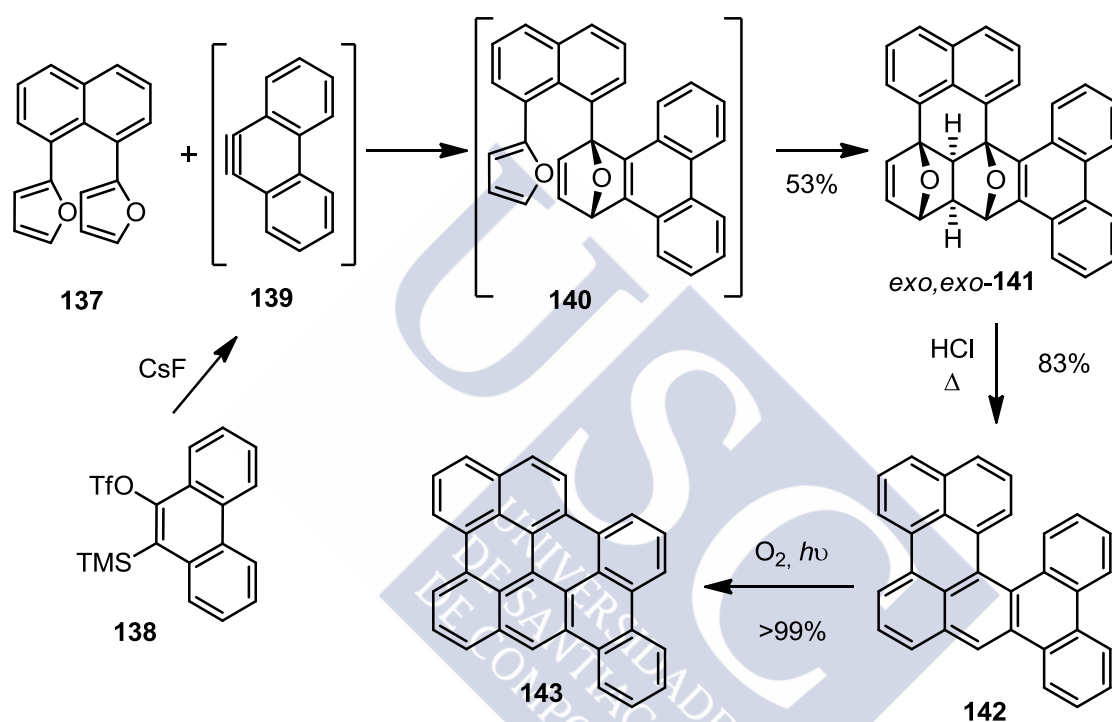
### 3.1.1. Cicloadiciones tandem

Todos los ejemplos mostrados hasta el momento, corresponden a compuestos policíclicos aromáticos *cata*-condensados. Sin embargo también es posible obtener moléculas *peri*-condensadas mediante química de arinos.

En este contexto, en nuestro grupo de investigación se han descrito recientemente reacciones de cicloadición tandem (4+2)/(4+2) de 1,8-difuril-naftalenos con arinos.<sup>121</sup> Esta transformación implica dos cicloadiciones de Diels-Alder en cascada, en las que se forman cuatro nuevos enlaces C-C y seis

<sup>121</sup> 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.

centros estereogénicos adyacentes con un control total de la stereoquímica relativa (esquema 36), ya que se observa la formación de un único estereoisómero, el aducto *exo,exo*.<sup>122</sup> Concretamente, la reacción entre el 9,10-fenantrino (**139**) generado a partir del precursor **138**, con el 1,8-difurilnaftaleno (**137**) condujo a la formación del aducto **140** que, tras una cicloadición (4+2) intramolecular, dio lugar a la obtención del aducto *exo,exo* **141** con un rendimiento del 53%. Posteriormente, tras un tratamiento con HCl en etanol, se obtuvo el fenantro[9,10-*a*]perileno (**142**) con un 83% de rendimiento.



Esquema 36

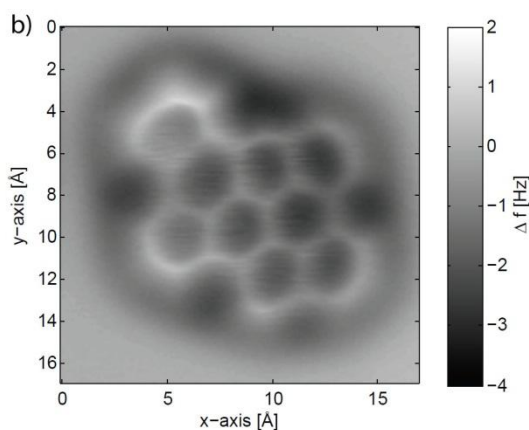
Curiosamente, la exposición del tribenzopentaheliceno **142** en disolución a condiciones ambientales condujo a la formación del dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno (**143**) de manera cuantitativa. Aparentemente, la formación de este compuesto tiene lugar a través de una fotociclodeshidrogenación espontánea. Normalmente las reacciones de ciclodeshidrogenación de pentahelicenos necesitan condiciones drásticas de reacción, como radiación ultravioleta prolongada, oxidantes fuertes o pirólisis flash a vacío (FVP).<sup>123</sup> En este caso los tres anillos de benceno fusionados a la subunidad de pentaheliceno en el compuesto **142** favorecen la tendencia a la planaridad de la

<sup>122</sup> En la nomenclatura *exo,exo* empleada, el primer prefijo *exo* hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio **140** que reacciona en la cicloadición intramolecular, y el segundo prefijo *exo* hace referencia a la aproximación del dieno en dicho intermedio.

<sup>123</sup> Xue, X.; Scott, L. T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3937.

molécula, y pueden ser el motivo estructural clave para que esta ciclodeshidrogenación se produzca de forma espontánea.

El poliareno **143** fue objeto de estudio mediante NC-AFM por Gross y colaboradores en los laboratorios IBM de Zurich, obteniendo imágenes de moléculas individuales con resolución atómica (figura 18). De hecho, se pudieron detectar sutiles diferencias en la densidad de carga y en la longitud de los distintos enlaces C-C internos en la molécula **143**, lo que se relacionó con los diferentes órdenes de enlace.<sup>124</sup>



**Figura 18.** Imagen de AFM de **143** sobre una bicapa de NaCl depositado sobre Cu (111), empleando una punta de la sonda funcionalizada con CO, en condiciones de ultralto vacío y 5K.

### 3.2. Cicloadiciones (2+2+2)

Los arinos pueden participar en reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por complejos de metales de transición como el paladio.<sup>96,97</sup> Este tipo de reacciones se ha convertido en una poderosa herramienta para la obtención de HPAs *cata*-condensados complejos, muy difíciles de obtener mediante otras metodologías. Así, haciendo uso de esta química, en nuestro grupo se han preparado diversos poliarenos mediante reacciones de cotrimerización de arinos policíclicos.<sup>98</sup>

<sup>124</sup> Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326.

<sup>96</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

<sup>97</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

<sup>98</sup> a) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1863; b) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996; c) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1555; d) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944; e) Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2466.

Por ejemplo, en nuestro grupo de investigación se han preparado mediante esta metodología los compuestos **146a,b** con rendimientos del 28 y 18% respectivamente, partiendo de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)trifenileno **144a,b** (esquema 37).<sup>58</sup> La solubilidad del hexabenzotrieno funcionalizado **146b** es superior a la de su análogo sin cadenas alcoólicas **146a**, lo que ha facilitado su manipulación y caracterización. Este tipo de compuestos han demostrado tener interesantes propiedades mesomórficas y electrónicas.<sup>125</sup> Por otro lado, la presencia del alquino DMAD en el medio de reacción dio lugar a la formación de los tetrabenzotrieno **148a** y **148b** con rendimientos del 56% y el 65% respectivamente.

También se demostró que es posible llevar a cabo cicloadiciones (2+2+2) con dos anillos diferentes generados en el medio de reacción. La reacción entre el 2,3-trifenilino sustituido **145b** y el bencino (**13**), en presencia de cantidades catalíticas de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, condujo a la formación del pentabenzotrieno **147b** con un rendimiento del 9%. Este poliaromático de diez anillos *cata*-fusionados es producto de una cicloadición (2+2+2) entre dos unidades de trifenilino y una de bencino.

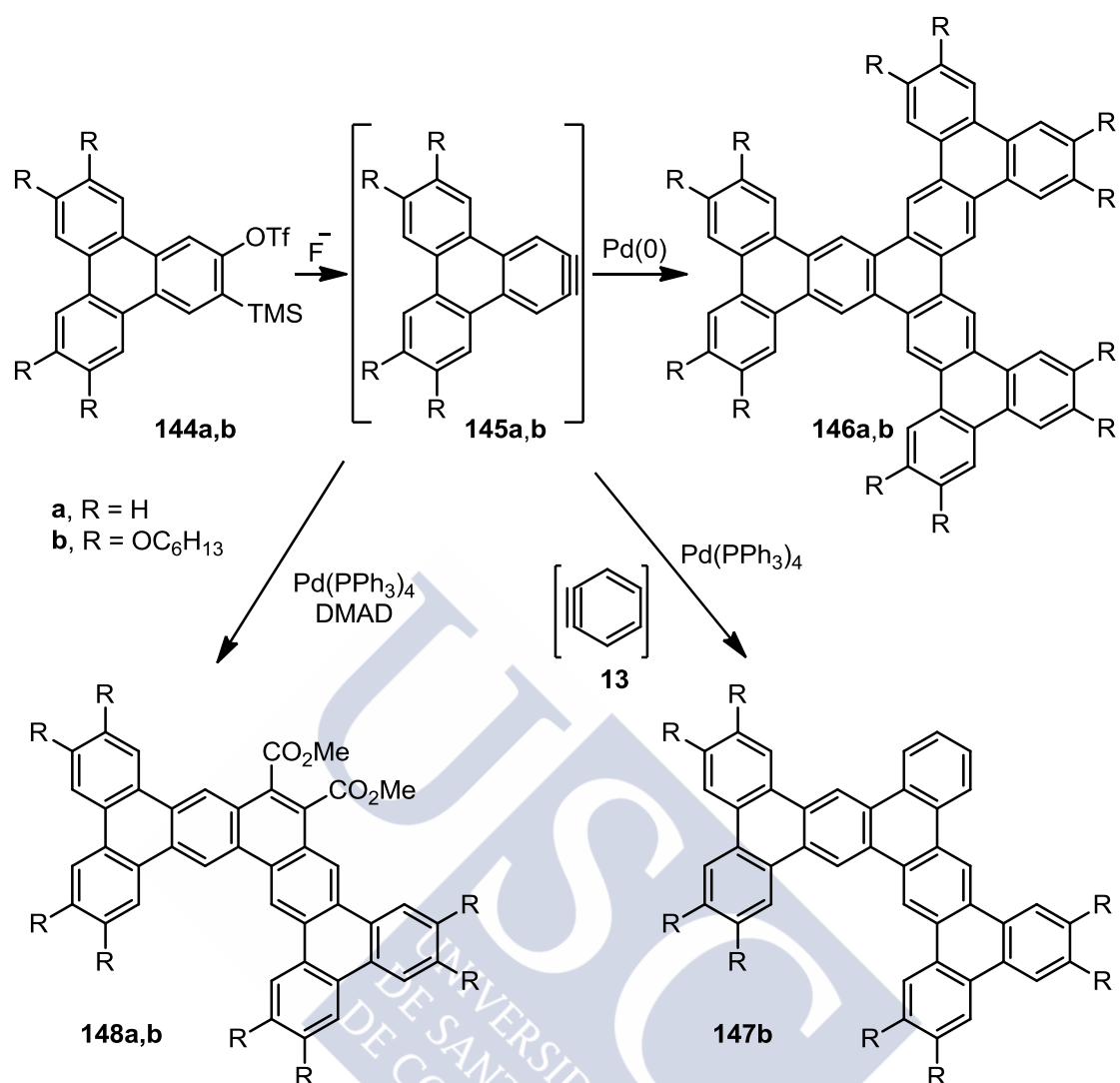
Cabe indicar que las estructuras derivadas de tetrabenzotrieno obtenidas mediante esta metodología han demostrado tener interesantes propiedades como cristales líquidos en un amplio rango de temperaturas, formando mesofases columnares hexagonales. También han mostrado propiedades gelantes y de agregación en disolución debido a la gran tendencia de este núcleo aromático al autoensamblaje mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  intermoleculares.<sup>126</sup>

---

<sup>58</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

<sup>125</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samorí, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1519.

<sup>126</sup> 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.

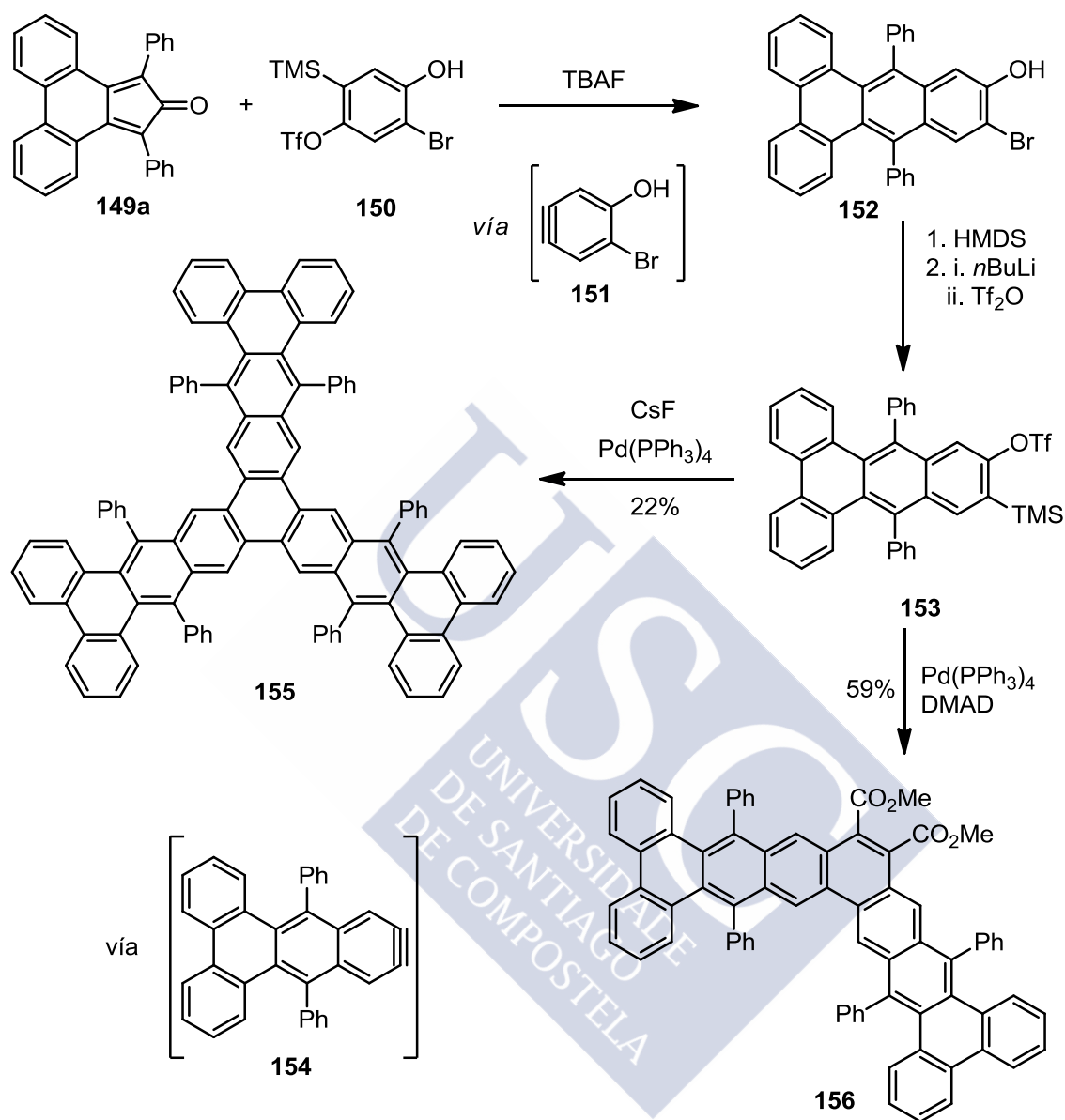


Esquema 37

Por otro lado, una secuencia de cicloadiciones (4+2) y (2+2+2) a partir de un precursor de bisarino, permitió la obtención de dos poliarenos *cata*-fusionados de gran tamaño (esquema 38).<sup>127</sup> La generación del arino monocíclico **151**, por tratamiento de **150** con TBAF en presencia de ciclopentadienona **149**, condujo a la formación del benzotrifenileno **152**. En esta primera etapa, tiene lugar una cicloadición (4+2) seguida de la extrusión quelotrópica de CO. La protección del grupo OH del benzotrifenileno **152** con TMS, seguida del tratamiento con *n*-BuLi y Tf<sub>2</sub>O, condujo al triflato **153**. La generación del arino policíclico **154** por tratamiento del triflato **153** con CsF, en presencia de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, dio lugar a la formación del trímero **155**, mediante una reacción de cicloadición (2+2+2), con un 22% de rendimiento. Cuando en las mismas condiciones se añadió DMAD

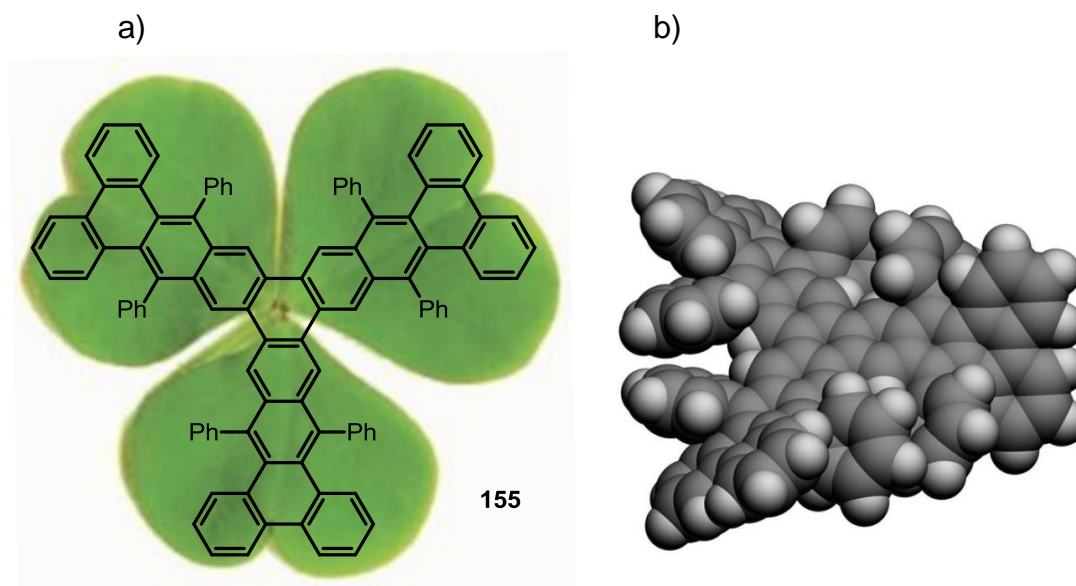
<sup>127</sup> Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

en el medio de reacción se aisló el fenaceno sustituido **156** con un 59% de rendimiento.



Esquema 38

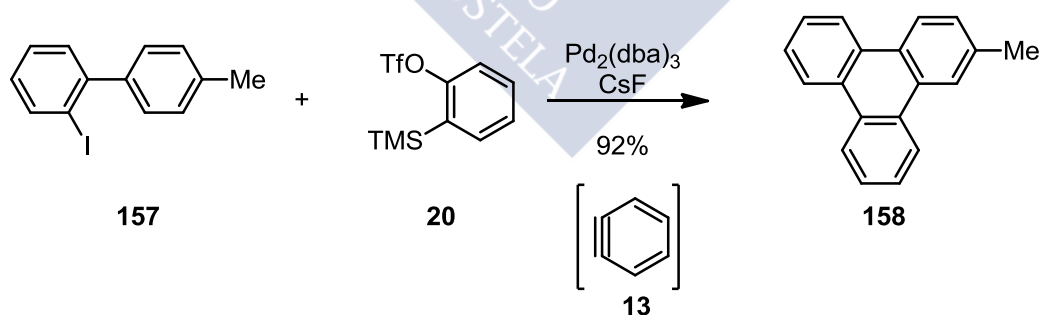
Cabe destacar que el hexafenilhexabenzo[10]estarfeno **155**, está formado por 16 anillos *cata*-fusionados y 102 átomos de carbono sp<sup>2</sup>. Este compuesto constituye el poliareno *cata*-fusionado más grande que se conoce hasta el momento. Dada su geometría se propuso el nombre vulgar *cloverfeno* para este tipo de estructuras trigonales, dada su similitud con las hojas de trébol (figura 19).



**Figura 19.** a) Estructura del hexafenilhexabenzo[10]estarfeno **155**. b) Geometría optimizada (MM2) de **155**, donde se aprecia una conformación con simetría  $D_3$ .

### 3.3. Reacciones de anelación de arinos catalizadas por paladio

Las reacciones de anelación catalizadas por metales de transición son una alternativa para la obtención de compuestos policíclicos aromáticos funcionalizados. Concretamente, Larock describió la obtención del trifenileno sustituido **158** mediante la reacción del yoduro de arilo **157** con bencino (**13**), generado a partir del triflato **20**, con catálisis de paladio.<sup>128</sup>

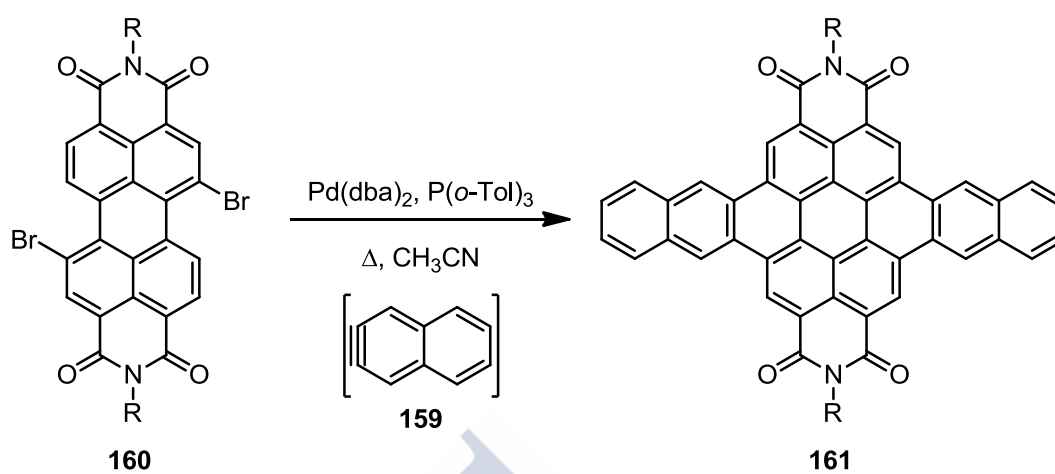


**Esquema 39**

Otro ejemplo más complejo es el descrito por Müllen y colaboradores, quienes describieron la síntesis de perilentetracarboxidiimidias de conjugación extendida a través de reacciones con arinos (esquema 40). Mediante la reacción del dibromoderivado **160** y el 2,3-naftalino (**159**), generado a partir del

<sup>128</sup> Liu, Z.; Zhang, X.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15716.

correspondiente triflato de *o*-(trimetilsilil)naftilo, aislaron el nafto[*a,*]coronentetracarboxidamida **161** con un 46% de rendimiento.<sup>129</sup>



Esquema 40

<sup>129</sup> Eversloh, C. L.; Li, C.; Müllen, K. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4148.



## OBJETIVOS



# OBJETIVOS

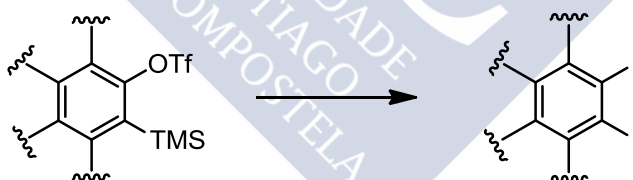
---

## Contexto y objetivo general:

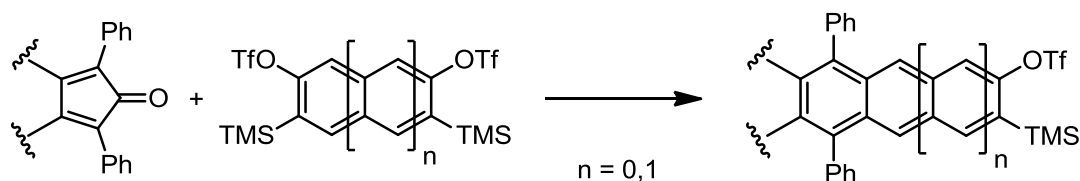
Explorar la reactividad de arinos y bisarinos para la construcción de nuevos derivados aromáticos de interés en ciencia de materiales. En concreto, nos proponemos estudiar una nueva reacción de funcionalización de arinos para obtener *orto*-diyodoarenos y, como gran objetivo principal, la síntesis y estudio de propiedades de HPAs extensos de potencial interés en el campo de los nuevos materiales, mediante reacciones de cicloadición de arinos policíclicos. En concreto, nuestro interés se ha dirigido a la síntesis de derivados de acenos, afenos y estarfenos. Para abordar este estudio, precisaremos además disponer de métodos eficaces para obtener los necesarios precursores de arinos policíclicos.

## Objetivos específicos:

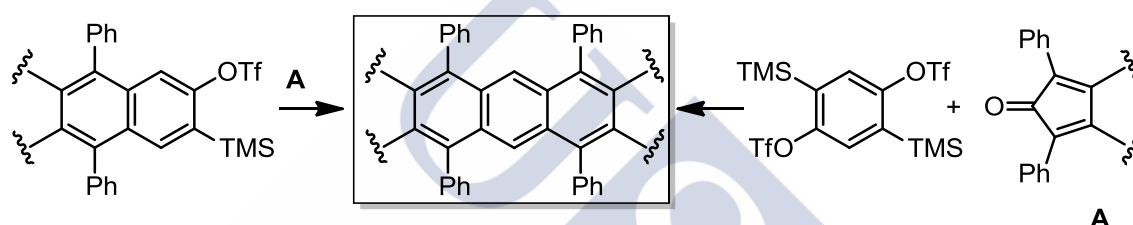
**Estudio de la reacción de inserción de arinos en enlaces sigma I-I.** Nos planteamos el desarrollo de una nueva reacción para la obtención de *o*-diyodoarenos debido al interés, de este tipo de compuestos, como intermedios de derivados con funcionalización avanzada (dicianoderivados, productos de acoplamiento cruzado, etc.) o para la generación de arinos en condiciones alternativas (en superficie, microondas, etc.).



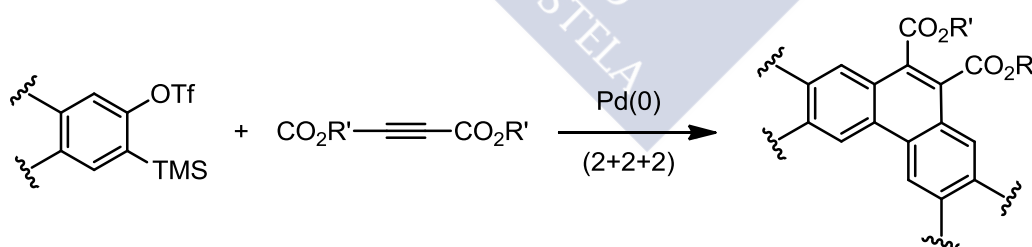
**Desarrollo de métodos para la síntesis de precursores de arinos policíclicos.** Además de la adecuada funcionalización de *o*-bromofenoles, ampliamente desarrollada por nuestro grupo de investigación en los últimos años, en esta tesis se explorarán nuevas aproximaciones dirigidas a la obtención de precursores de arinos más complejos. En particular, se estudiará la reacción, en condiciones controladas, de precursores de 1,4-bisbencino y 1,5-bisnaftalino con dienos adecuados.



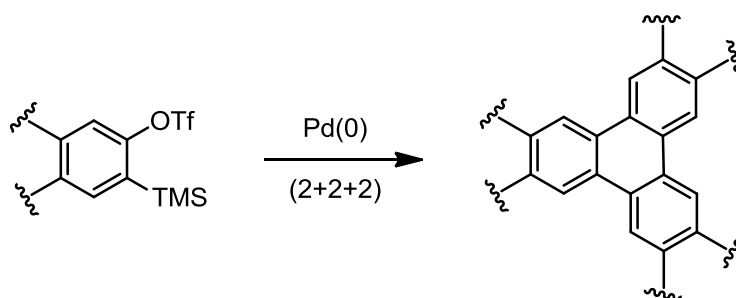
**Síntesis de nuevos derivados de tetra-, penta-, hexa- y octacenos.** Nos proponemos la modificación del núcleo aromático los acenos mediante la sustitución con grupos fenilo y/o extensión de la conjugación mediante la fusión de anillos bencénicos en los extremos con unidades de fenantreno o pireno. La preparación de derivados se abordará mediante reacciones de cicloadición (4+2) de ciclopentadienonas sustituidas (**A**) con precursores de arinos o precursores formales de bisarino.



**Síntesis de derivados de afenos.** Se intentará la síntesis de afenos mediante reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por Pd de arinos policíclicos con alquinos previamente funcionalizados, siguiendo una metodología desarrollada en nuestro grupo de investigación.



**Síntesis de nuevos estarfenos.** Nos proponemos la síntesis de derivados formales del trifenileno mediante la ciclotrimerización catalizada por paladio de arinos policíclicos.



**Estudio de propiedades de los nuevos sistemas policíclicos sintetizados.**

Se estudiarán fundamentalmente las propiedades electrónicas de los derivados de los acenos mediante los espectros de absorción, emisión y mediante voltamperometrías cíclicas. De los derivados de afenos y estarfenos se estudiarán, además de las propiedades electrónicas, sus propiedades de agregación supramolecular.







**TRABAJO REALIZADO**



# TRABAJO REALIZADO

---

En esta tesis doctoral se ha planteado como objetivo principal la síntesis de nuevos hidrocarburos policíclicos aromáticos de interés en el campo de los nuevos materiales, mediante reacciones de cicloadición de arinos. El trabajo también incorpora la evaluación de algunas propiedades opto-electrónicas y de agregación de los HPAs sintetizados, así como estudios metodológicos dirigidos al desarrollo de una nueva reacción de arinos de interés sintético. Con el ánimo de facilitar la lectura y comprensión del trabajo realizado durante la etapa doctoral se ha dividido este capítulo en seis apartados.

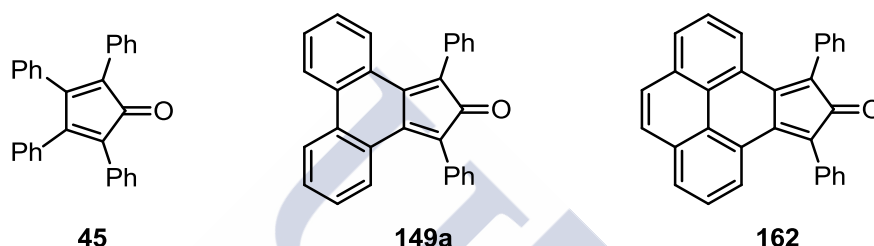
En primer lugar se describirá la preparación de las sustancias de partida empleadas en las distintas aproximaciones sintéticas desarrolladas en este trabajo. Así, el apartado 1 se centrará en la preparación de ciclopentadienonas, alquinos y precursores de arinos de diferente complejidad estructural. A continuación, en el apartado 2, se presentarán los resultados de la reacción de diyodación de arinos, que aunque en su momento se planteó como un objetivo secundario de esta tesis doctoral, supone una contribución relevante en el ámbito del desarrollo de nuevas reacciones de arinos de interés sintético. En el apartado 3 se describirá la síntesis de precursores de arinos complejos y de acenos sustituidos mediante reacciones de cicloadición (4+2) de arinos y de bisarinos con diferentes dienonas. La obtención de este tipo de HPAs funcionalizados es un desafío sintético que permite estudiar la relación entre la estructura y las propiedades opto-electrónicas de los poliarenos. En el apartado 4 se resumirán los resultados de la participación de arinos policíclicos complejos en reacciones catalizadas por paladio, para obtener HPAs funcionalizados de conjugación extendida. Por último, los apartados 5 y 6 se dedicarán al estudio de las propiedades de agregación y opto-electrónicas de los nuevos compuestos policíclicos sintetizados.

## **1. Preparación de sustancias de partida: ciclopentadienonas, alquinos y precursores de arinos**

En este apartado se abordará la síntesis de los sustratos de partida necesarios para la obtención de las moléculas objetivo de esta tesis doctoral. La síntesis de estas sustancias de partida, en algunos casos descrita en la bibliografía, conlleva generalmente pocas etapas. Estas moléculas serán intermedios clave para las aproximaciones a HPAs de mayor tamaño, mediante reacciones de cicloadición.

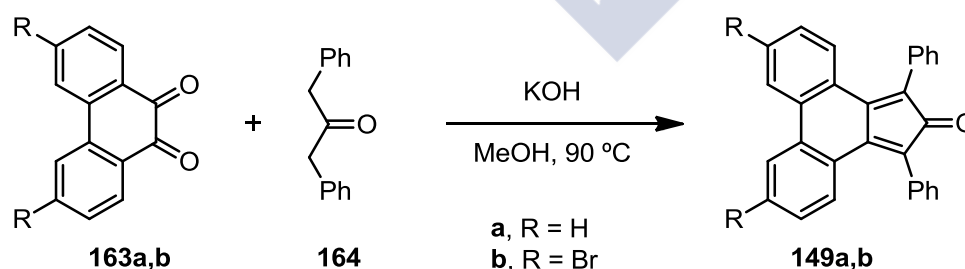
## 1.1. Preparación de las ciclopentadienonas

Las ciclopentadienonas son sistemas diénicos altamente reactivos en cicloadiciones (4+2). En la bibliografía, existen numerosos ejemplos de la utilización de ciclopentadienonas policíclicas en síntesis de HPAs de interés.<sup>130</sup> Pese a la disponibilidad comercial de alguna ciclopentadienona como la 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, figura 20), otras ciclopentadienonas más complejas requieren ser sintetizadas. En concreto, para abordar nuestros objetivos precisamos sintetizar las ciclopentadienonas policíclicas **149a** y **162**, derivadas de fenantreno y del pireno, respectivamente.



**Figura 20.** Ciclopentadienonas utilizadas en la síntesis de HPAs.

Para la preparación de estas dienonas, se empleó un procedimiento descrito en la bibliografía, que se basa en condensaciones de tipo Knoevenagel.<sup>112</sup> Así, la reacción de la fenantro-9,10-diona (**163a**) con la cetona **164** en una disolución metanólica de hidróxido potásico (esquema 41), condujo a la obtención de la 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (**149a**) con un 86% de rendimiento. Análogamente, la reacción del derivado dibromado **163b**, previamente obtenido mediante bromación selectiva de **163a** con Br<sub>2</sub> en presencia de peróxido de benzoílo,<sup>131</sup> condujo al aislamiento de **149b** con un 76% de rendimiento.



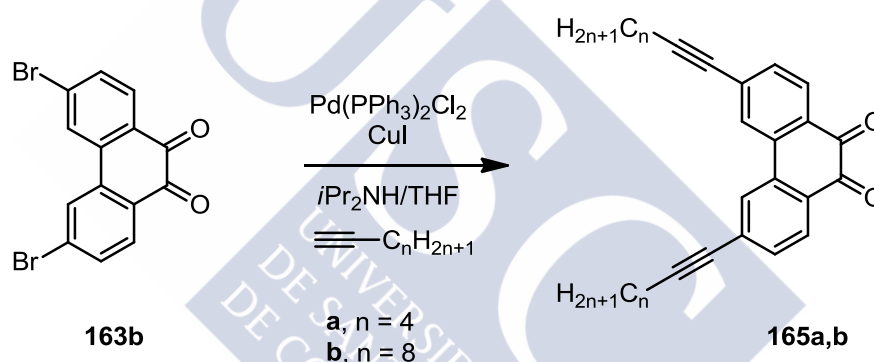
**Esquema 41**

<sup>130</sup> Li, J.; Zhang, Q. *Synlett* **2013**, 24, 686.

<sup>112</sup> Wooi, G. Y.; White, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 972.

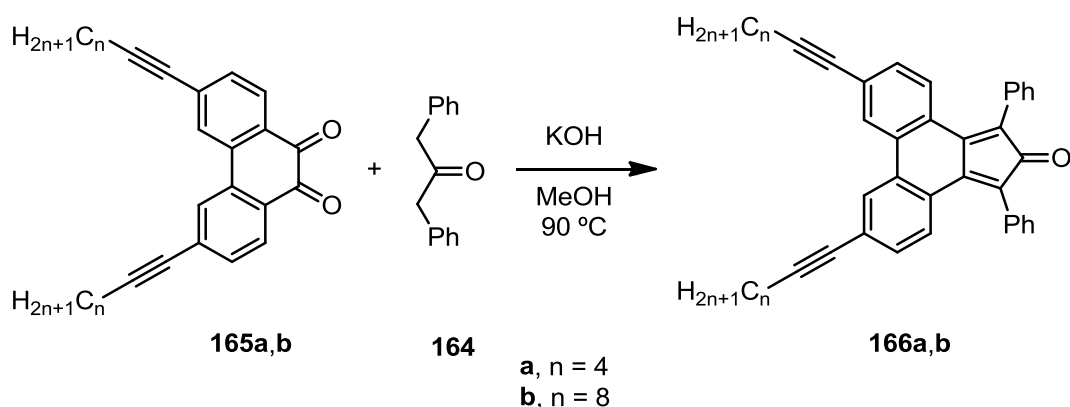
<sup>131</sup> Callahan, R.; Marshall, K.; Rothchild, R.; Rosmarion, K. *The Chemical Educator* **2001**, 6, 227.

Con el propósito de obtener ciclopentadienonas con cadenas alquílicas largas, que proporcionarían solubilidad a los HPAs derivados de éstas, se estudió la introducción de estas cadenas en el derivado dibromado **163b**, mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio. El grupo de Müllen y colaboradores, había desarrollado reacciones de tipo Sonogashira sobre **163b** para introducir grupos etinil(isopropil)silano, con la protección previa de la *orto*-quinona mediante la transformación en el correspondiente 9,10-dimetoxifenantreno y posterior desmetilación.<sup>132</sup> Con el objetivo de simplificar la obtención de estos derivados decidimos ensayar las reacciones de acoplamiento sin la protección previa de los grupos carbonilo. Concretamente, la aplicación de condiciones de reacción de tipo Sonogashira, empleando 1-hexino y 1-decino, que incorporan cadenas alquílicas de cuatro y ocho átomos de carbono respectivamente, condujo a la formación de las fenatrenodionas **165a,b** con rendimientos del 34% y del 47%, respectivamente.



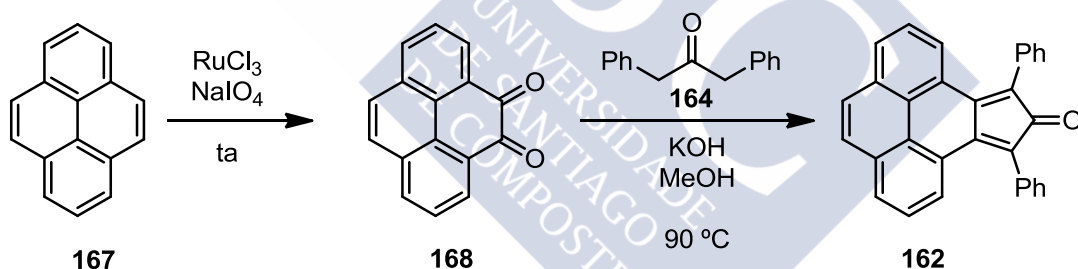
A partir de las dionas **165a,b** se obtuvieron las correspondientes ciclopentadienonas **166a,b** mediante condensaciones de Knoevenagel, con rendimientos del 78% y del 64%, respectivamente (esquema 43). A diferencia de las ciclopentadienonas **149a,b** que son sólidos cristalinos, los compuestos **166a,b** presentan aspecto viscoso debido probablemente a la flexibilidad molecular aportada por las cadenas alquílicas.

<sup>132</sup> Qin, T.; Zhou, G.; Scheiber, H.; Bauer, R. E.; Baumgarten, M.; Anson, C. E.; List, E. J. W.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8292.



Esquema 43

Para el acceso a HPAs terminados en la unidad de pireno, fue necesaria la utilización de la ciclopentadienona **162**, que se preparó siguiendo protocolos descritos en la bibliografía. En primer lugar, se oxidó el pireno (**167**, esquema 44) por tratamiento con  $\text{RuCl}_3$  y peryodato sódico a temperatura ambiente, obteniéndose la diona **168** con un 50% de rendimiento.<sup>133</sup> A continuación, se trató este compuesto en medio básico con la 1,3-difenilacetona (**164**), aislándose la 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**162**) con un 64% de rendimiento.<sup>134</sup>



Esquema 44

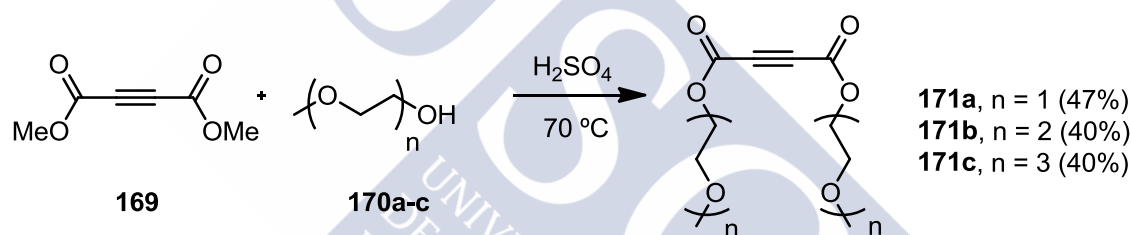
## 1.2. Preparación de alquinos derivados del ácido acetilendicarboxílico

Los alquinos deficientes en electrones, en particular los derivados del ácido acetilendicarboxílico, participan de forma muy eficaz en reacciones de cicloadición (2+2+2) con arinos catalizadas por paladio, lo que permite sintetizar diversos compuestos policíclicos aromáticos sustituidos con grupos éster. Esta funcionalización permite en principio introducir diferentes cadenas

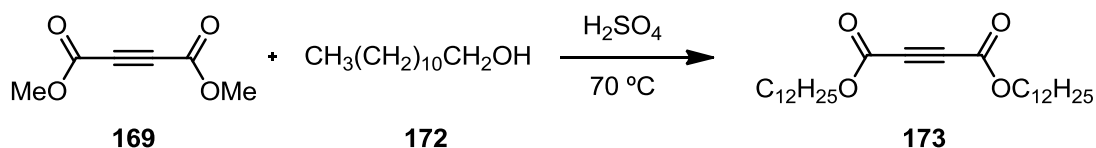
<sup>133</sup> Hu, J.; Zhang, D.; Harris, F. W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707.

<sup>134</sup> Pascal Jr., R. A.; Mcmillan, W. D.; Engen, D. Van; Eason, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4660.

en la periferia del HPA que pueden influir en la solubilidad, modo de agregación y procesabilidad de los productos obtenidos. Teniendo en cuenta esto, decidimos preparar una serie de acetilendicarboxilatos derivados de oligoetilenglicoles (esquema 45). La introducción de cadenas de oligoetilenglicol mediante reacciones de transesterificación en medio ácido, condujo a la obtención de alquinos con carácter anfifílico. Concretamente, a partir del acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **169**) se prepararon tres alquinos que incorporaban una, dos y tres unidades de etilenglicol respectivamente (**171a-c**). La síntesis del alquino **171b**, mediante transesterificación, había sido descrita previamente en la bibliografía.<sup>135</sup> El alquino **171a** también había sido preparado previamente, pero a través de una ruta compleja.<sup>136</sup> Por el contrario, no existían precedentes bibliográficos relativos al alquino **171c**. Como se comentará más adelante, a partir de estos alquinos se pudo acceder a derivados policíclicos con carácter anfifílico mediante reacciones de cotrimerización con arinos.



Por otra parte, se planteó la preparación del acetilendicarboxilato de *n*-dodecilo (**173**, esquema 46), que permitiría acceder a sistemas policíclicos aromáticos con este tipo de cadenas alquílicas en su periferia. Concretamente, mediante la transesterificación de DMAD con 1-dodecanol (**172**) en medio ácido, se obtuvo el alquino **173** con un 40% de rendimiento.



<sup>135</sup> Reineri, F.; Viale, A.; Giovenzana, G.; Santelia, D.; Dastrù, W.; Gobetto, R.; Aime, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15047.

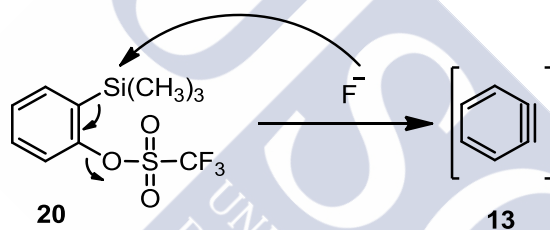
<sup>136</sup> Hashmi, A. S. K.; Grundl, M. A.; Nass, A. R.; Naumann, F.; Bats, J. W.; Bolte, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4705.

### 1.3. Preparación de precursores de arinos

Puesto que la química de los arinos constituye la herramienta sintética fundamental de este trabajo, la preparación de los correspondientes precursores adecuados centró una parte importante de los esfuerzos experimentales dedicados durante esta tesis doctoral.

#### 1.3.1. Precursores de bencinos sustituidos, naftalinos y fenantrino

Como se comentó en la introducción, en 1983 Kobayashi describió la generación de bencino (**13**) mediante la descomposición, inducida por fluoruro, del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**20**).<sup>55</sup> El ataque del ión fluoruro al grupo trimetilsililo induce la ruptura del enlace C-Si y la eliminación del grupo triflato en *orto* en condiciones suaves de reacción (esquema 47). Modulando la solubilidad de la sal fluorada mediante la elección del disolvente y la temperatura se puede controlar la velocidad de generación del arino.



Esquema 47

Cabe mencionar que la generación de bencino mediante esta aproximación no tuvo una repercusión significativa hasta finales de los años 90, cuando fue empleada por nuestro grupo de investigación para el estudio de las reacciones de cicloadición (2+2+2) de arinos catalizadas por paladio.<sup>96,97</sup>

Posteriormente, en 2002, nuestro grupo de investigación describió un método general y eficiente para la obtención de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo en una secuencia de tres reacciones en *one-pot* a partir de los correspondientes *o*-bromofenoles (esquema 48).<sup>57</sup> El desarrollo de este protocolo favoreció significativamente el empleo de arinos en síntesis química.<sup>37e,f</sup>

<sup>55</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

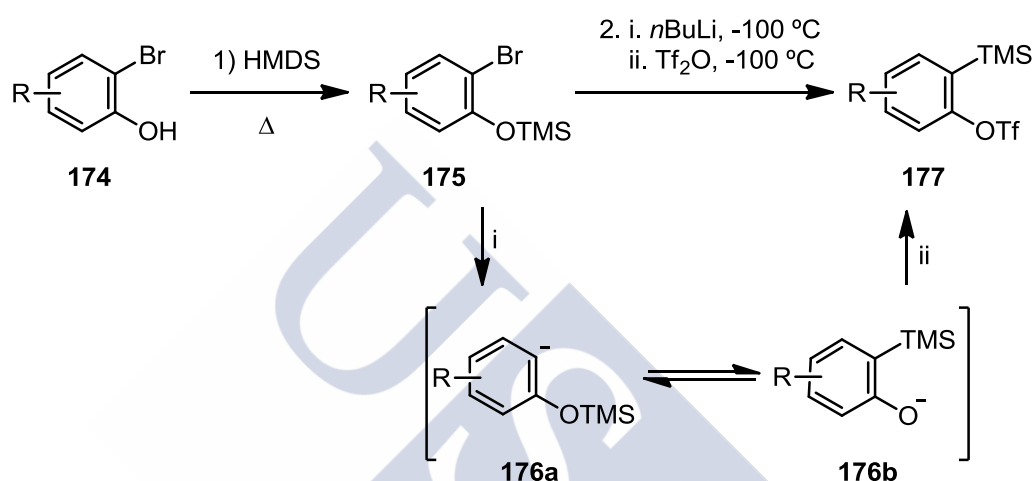
<sup>96</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659.

<sup>97</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827.

<sup>57</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

<sup>37e,f</sup> 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.

según este protocolo, el bromofenol **174** se calienta en presencia de hexametildisilazano (HMDS), para obtener el sililéter **175** (esquema 48). En un segundo paso, el compuesto **175** se hace reaccionar con *n*-BuLi a  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , induciéndose el intercambio halógeno-metal. Se obtiene así el intermedio **176a** que se encuentra en equilibrio con **176b**, a través de una migración del grupo TMS entre el oxígeno y el carbanión en *orto*. Finalmente, la adición del anhídrido triflico produce el atrapado del fenóxido **176b**, para dar lugar al triflato **177**.

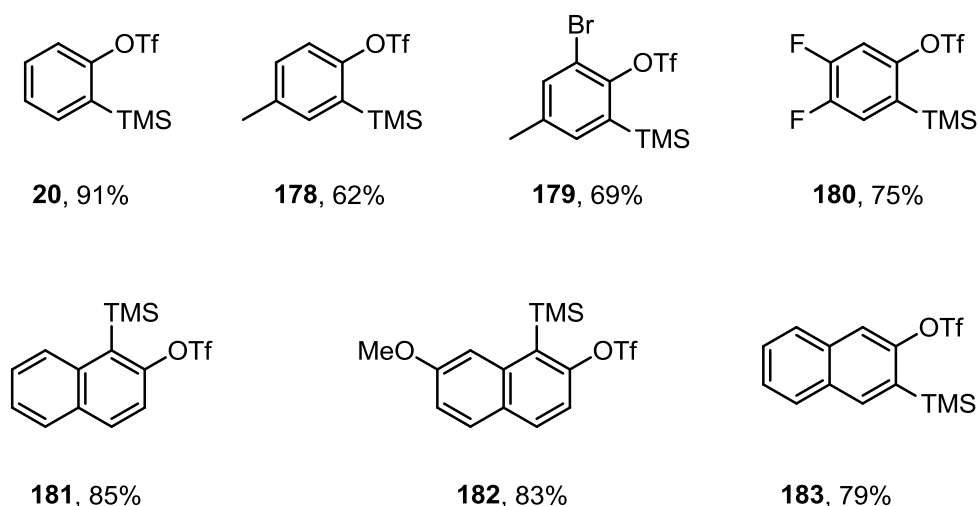


Esquema 48

Mediante esta secuencia, en el contexto de esta tesis, se preparó una serie de precursores de arinos, previamente descritos en la bibliografía por nuestro grupo de investigación, a partir de los correspondientes *o*-bromofenoles comercialmente disponibles (figura 21). Concretamente, se sintetizaron el precursor de bencino **20**,<sup>57</sup> y los derivados sustituidos con un grupo metilo **178**,<sup>57</sup> con un grupo metilo y un átomo de bromo en las posiciones 2 y 4 **179**<sup>57</sup> y con dos átomos de flúor **180**.<sup>57</sup> También se prepararon precursores de arinos bicíclicos como el del 1,2-naftalino **181**,<sup>57</sup> del 1,2-naftalino sustituido con un grupo metoxilo **182**<sup>98e</sup> y del 2,3-naftalino **183**.<sup>57</sup>

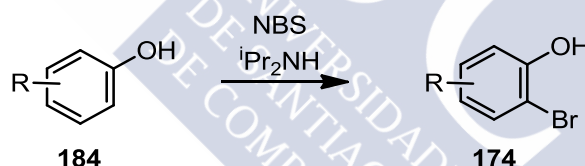
<sup>57</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

<sup>98e</sup> Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2466.



**Figura 21.** Precursores de arinos obtenidos en *one-pot* a partir de *o*-bromofenoles comerciales.

La variedad de *o*-bromofenoles disponibles comercialmente es limitada y en algunos casos resultan compuestos con un precio elevado.<sup>137</sup> Por ello, en determinados casos se llevó a cabo la bromación *orto*-selectiva de fenoles comerciales por tratamiento con N-bromosuccinimida (NBS) en presencia de cantidades catalíticas de diisopropilamina, siguiendo un protocolo descrito en la bibliografía (esquema 49).<sup>138</sup>



**Esquema 49**

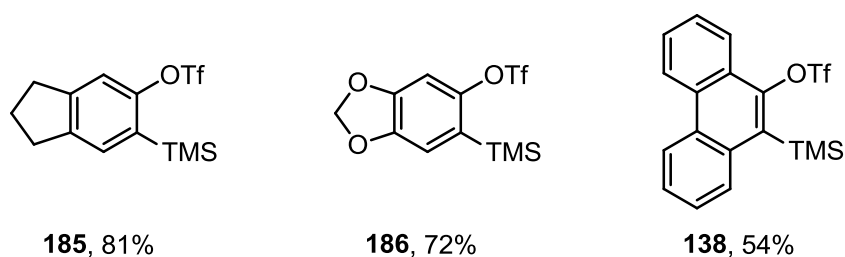
De esta forma se prepararon diversos bromofenoles que, siguiendo el tratamiento indicado en el esquema 48, condujeron a la formación de los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo. Concretamente, de esta forma se prepararon el precursor de arino monocíclico derivado del indeno **185**,<sup>99b</sup> del dioxol **186**<sup>99b</sup> y el precursor de 9,10-fenantrino **138**,<sup>57</sup> a partir de los correspondientes fenoles comerciales, con buenos rendimientos globales.

<sup>137</sup> El precio de 1g del 3-bromo-2-naftol requerido para la preparación del triflato **183** en la compañía Sigma-Aldrich® es de 60.70 €.

<sup>138</sup> Fujisaki, S.; Eguchi, H.; Omura, A.; Okamoto, A.; Nishida, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1576.

<sup>99b</sup> Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3347.

<sup>57</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

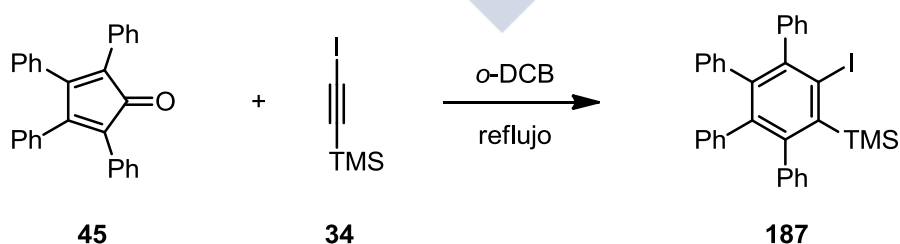


**Figura 22.** Precursores de arinos obtenidos a partir de los correspondientes fenoles.

En 2010, Harrity y colaboradores<sup>59</sup> describieron el acceso a *o*-(trimetilsilil)yodobencenos por medio de reacciones de cicloadición entre  $\alpha$ -pironas y trimetilsililyodoacetileno (introducción, esquema 8). El tratamiento de estos compuestos con fluoruro de cesio y fluoruro de plata en acetonitrilo a reflujo, permite generar de forma eficaz los correspondientes arinos, por lo que estos yododerivados pueden considerarse como alternativa a los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo en los casos en los que la síntesis de éstos no sea sencilla.

Inspirados por ese trabajo, diseñamos en esta tesis doctoral un procedimiento para el acceso de forma eficaz a precursores de arinos con gran impedimento estérico, mediante reacciones de cicloadición (4+2) entre trimetilsililyodoacetileno y diferentes ciclopentadienonas.

Concretamente, la cicloadición (4+2) del alquino **34** con la tetrafenil ciclopentadienona **45** en *o*-DCB a reflujo, condujo a la formación del precursor de bencino tetrafenilado **187** con un 63% de rendimiento (esquema 50). Previsiblemente, la reacción de cicloadición (4+2) da lugar a un aducto que evoluciona en las condiciones de reacción mediante la extrusión de una molécula de CO, recuperando así la aromaticidad. Cabe destacar el gran impedimento estérico de este precursor de arino debido a la presencia de los cuatro grupos fenilo en posiciones vecinales.



**Esquema 50**

<sup>59</sup> Crossley, J. A.; Kirkham, J. D.; Browne, D. L.; Harrity, J. P. A. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 6608.

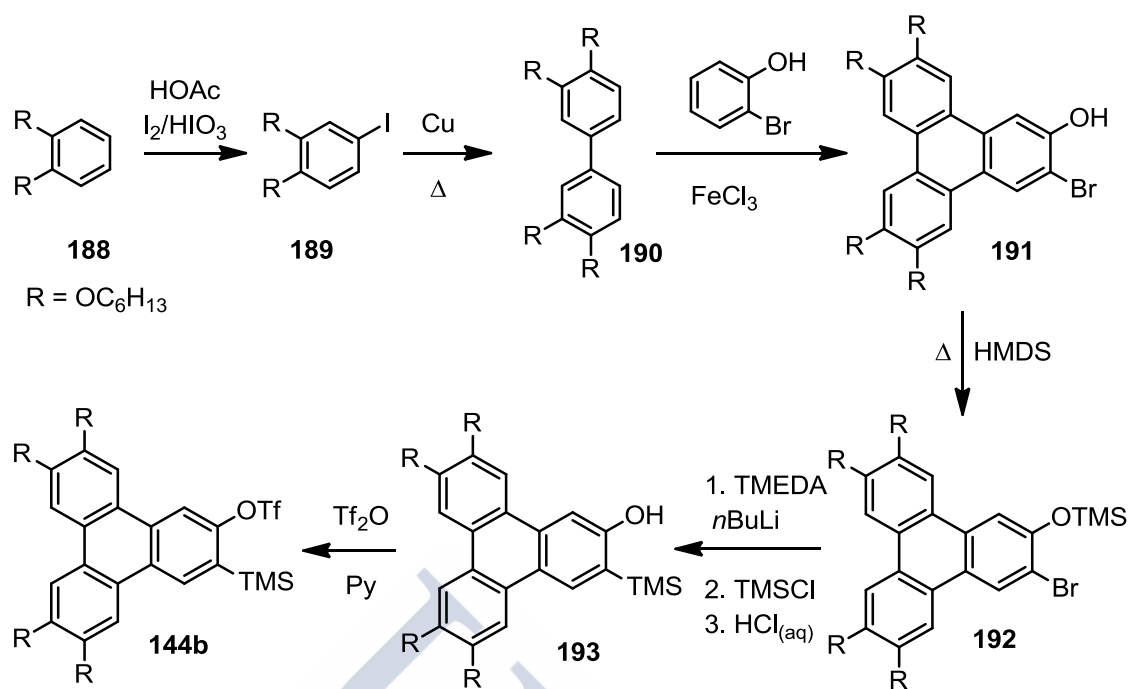
### 1.3.2. Precursores de trifenilinos

Una alternativa para la obtención de HPAs funcionalizados mediante química de arinos, consiste en la incorporación de los grupos funcionales en los precursores de éstos. En nuestro grupo de investigación se desarrolló un protocolo para el acceso a precursores de trifenilino que incorporaran cadenas alcoxílicas,<sup>58</sup> lo que permitió obtener poliarenos de tamaño nanométrico solubles y con propiedades de cristal líquido.<sup>126</sup> Sin embargo, la preparación del precursor de 2,3-trifenilino tetraalcoxilado **144b** presentó dificultades sintéticas, especialmente en la etapa que da acceso al bromofenol **191** (esquema 51). Durante la presente tesis doctoral se optimizaron las diferentes etapas sintéticas para la preparación triflato **144b**. Así, partiendo del 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**188**) por tratamiento con una mezcla de ácido acético, ácido yódico y yodo molecular, se obtuvo el compuesto monoyodado **189** de forma selectiva y en cantidades multigramo, con un 93% de rendimiento. A continuación, este compuesto se sometió a una reacción de acoplamiento cruzado tipo Ullmann calentado a 210 °C durante 16 h en presencia de Cu(0) finamente dividido, sin disolvente, aislándose el bifenilo **190** con un 80% de rendimiento. La obtención de la unidad de trifenileno a partir de este bifenilo se llevó a cabo mediante una reacción de ciclodeshidrogenación intermolecular entre **190** y *o*-bromofenol, promovida por un exceso de FeCl<sub>3</sub> en cloroformo. De esta forma se obtuvo el trifenileno **191** con un 88% de rendimiento. La protección de grupo OH con HMDS para dar lugar al silil éter **192**, seguida de un tratamiento secuencial a baja temperatura con *n*-BuLi y TMSCl, y posterior elaboración ácida dio lugar a la formación del trifenilenol sustituido **193** con un 75% de rendimiento. Por último, **193** se trató con piridina y anhídrido tríflico para dar lugar al triflato **144b** con un rendimiento cuantitativo.

---

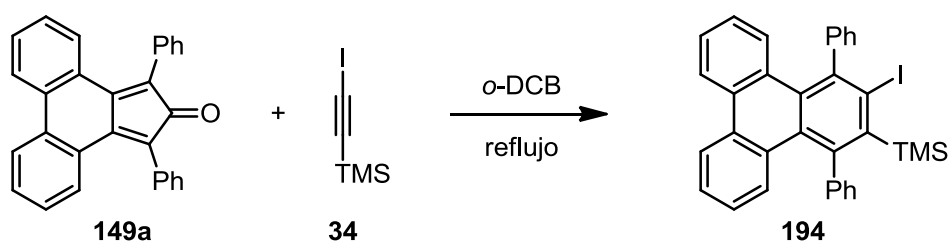
<sup>58</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

<sup>126</sup> 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.



En resumen, la obtención del precursor de 2,3-trifenilino sustituido **144b** se llevó a cabo en 6 etapas de reacción con un rendimiento global del 50% a partir del 1,2-bis(hexiloxi)benzeno (**188**).

En contraposición a la dificultad sintética que conlleva la preparación del triflato **144b**, se preparó el compuesto **194**, precursor del 1,4-difenil-2,3-trifenilino (esquema 52), siguiendo un procedimiento similar al descrito en el esquema 50. Concretamente, mediante la reacción de la ciclopentadienona **149a** con el alquino **34** se obtuvo el yodotrifenileno sustituido **194** con un 73% de rendimiento. Cabe señalar que la formación del 1,4-difenil-2,3-trifenilino a partir del correspondiente carboxilato de trifenilendiazonio había sido descrita por Pascal y colaboradores.<sup>113d</sup> La obtención de este precursor fue llevada a cabo en tres etapas de reacción, a partir de la ciclopentadienona **149a**, con un 17% de rendimiento.

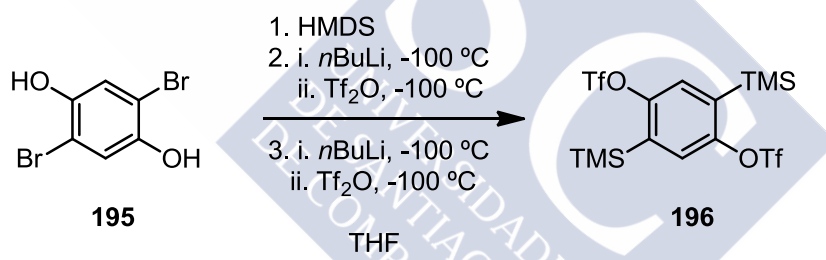


<sup>113d</sup> Smyth, N.; Van Engen, D.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937

### 1.3.3. Precursores de bisarinos

El empleo de bistriflatos de bis[*o*-(trimetilsilil)]arilo como precursores formales de bisarinos, permite ampliar las posibilidades sintéticas del uso de arinos para obtención de derivados policíclicos aromáticos estructuralmente complejos. En particular, la posibilidad de llevar a cabo reacciones sobre dos posiciones enfrentadas del núcleo aromático del precursor, facilita de forma especial la preparación de acenos.

En este contexto, decidimos preparar tres precursores de bisarinos. Para la preparación del bistriflato **196** (esquema 53),<sup>119d</sup> se partió de la dibromohidroquinona comercial **195** y se siguió un procedimiento similar al descrito anteriormente para el acceso a precursores de arinos sencillos. Los mejores resultados se obtuvieron cuando la preparación de las dos unidades de *o*-trimetilsililtriflato se llevó a cabo secuencialmente. Para ello, **195** se trató en primer lugar con HMDS (2.2 equiv.), seguido de *n*-BuLi (1.1 equiv.) y Tf<sub>2</sub>O (1.2 equiv.) a temperatura de -100 °C. A continuación se repitió el tratamiento con *n*-BuLi y Tf<sub>2</sub>O en idénticas condiciones, aislándose el bistriflato **196** con un 53% de rendimiento.

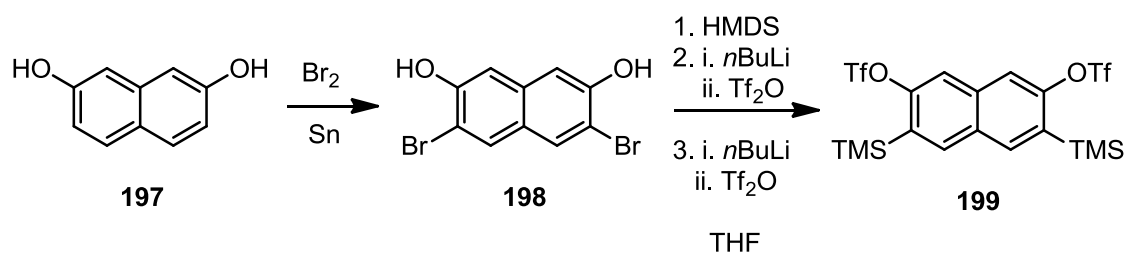


**Esquema 53**

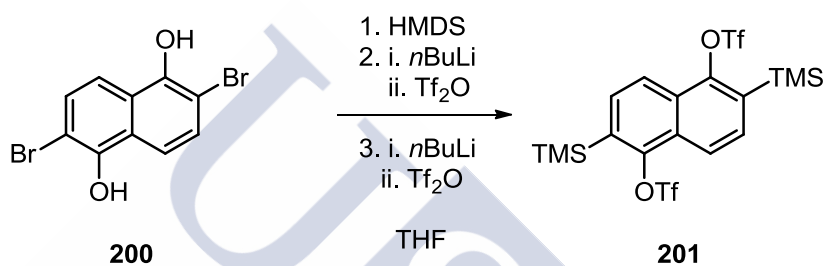
Para la obtención del bistriflato **199**<sup>119a</sup> (esquema 54), se partió del naftaleno-2,7-diol (**197**) el cual se trató con Br<sub>2</sub> y Sn a temperatura ambiente, obteniéndose el compuesto **198**. A partir de este compuesto, se obtuvo el bistriflato **199** con un 32% de rendimiento global, siguiendo un procedimiento similar al descrito anteriormente.

<sup>119d</sup> Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433.

<sup>119a</sup> Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890

**Esquema 54**

De nuevo, siguiendo el mismo procedimiento sintético del esquema 53, a partir del 2,6-dibromonaftaleno-1,5-diol (**200**) se obtuvo el bistriflato **201**, precursor del sintón 1,5-naftodiino con un 60% de rendimiento.

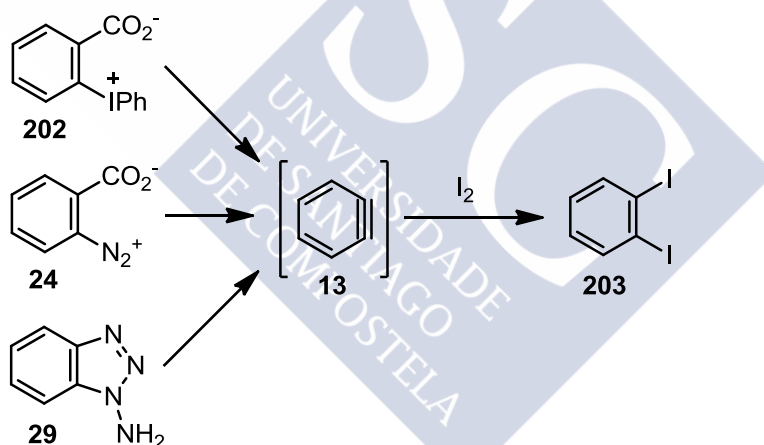
**Esquema 55**

## 2. Inserción de arinos en enlaces $\sigma$ I-I

En este segundo apartado se describirá una nueva metodología para la obtención de *o*-diyodoarenos mediante química de arinos.

Los *o*-diyodoarenos son intermedios sintéticos muy valiosos, aunque son escasos los compuestos de este tipo disponibles comercialmente. Los métodos sintéticos conocidos para su preparación no son, en general, eficientes.<sup>139</sup> La yodación directa de arenos con reactivos como HgO/I<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>/HIO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o ICl funciona relativamente bien en determinadas posiciones activadas. Sin embargo, en otros casos se requieren condiciones drásticas de reacción que conducen a la formación de mezclas de regioisómeros.<sup>140</sup>

Por otro lado, es conocido que el bencino, generado a partir de diversos precursores, reacciona con I<sub>2</sub> para dar lugar a *o*-diyodoarenos (esquema 56). Los rendimientos son habitualmente moderados, reduciéndose de forma considerable cuando se emplean de arinos sustituidos o policíclicos.<sup>141</sup> Estas reacciones pueden considerarse formalmente como inserciones de arinos en enlaces  $\sigma$  I-I.



Esquema 56

En los últimos años, muchas reacciones clásicas de arinos han sido revisadas utilizando el método de generación de arinos basado en la descomposición de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo inducida por fluoruro desarrollado por Kobayashi,<sup>55</sup> debido principalmente a las condiciones suaves de reacción de

<sup>139</sup> Waldvogel, S. R.; Wehming, K. M. *Sci. Synth.* **2007**, 31a, 235.

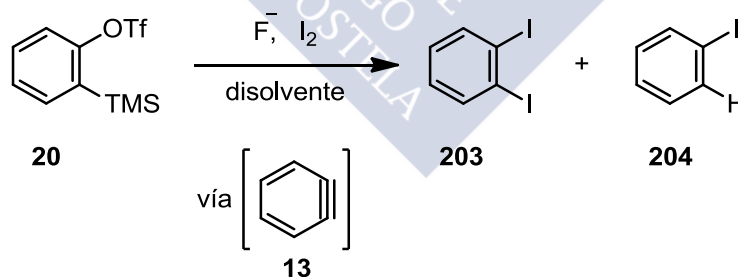
<sup>140</sup> a) Dallacker, F.; Adolphsen, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 691, 134; b) Suzuki, H.; Nakamura, K.; Goto, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, 39, 128; c) Orito, K.; Hatakeyama, T.; Takeo, M.; Suginome, H. *Synthesis* **1995**, 1273.

<sup>141</sup> a) Friedman, L.; Logullo, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, 4, 239; b) Perry, R. J.; Turner, S. R. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 6573.

<sup>55</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

esta aproximación. Teniendo en cuenta estos antecedentes y el creciente interés despertado por las reacciones de inserción de arinos,<sup>87</sup> nos planteamos el desarrollo de una nueva metodología para llevar a cabo las inserciones en el enlace I-I, basada en la generación de los arinos a partir de los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo.

Los estudios iniciales y la optimización del procedimiento se llevaron a cabo utilizando el bencino como modelo. Para ello se ensayó una batería de reacciones modificando la fuente de fluoruro, el disolvente y la relación molar de los reactivos (esquema 57, tabla 1), determinado la identidad y relación de los productos de reacción mediante análisis por GC/MS. La generación de bencino (**13**) a partir del triflato **20** por tratamiento con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) en presencia de yodo, condujo a la obtención de mezclas de los productos diyodado **203** y monoyodado **204**, en diferentes proporciones, dependiendo de la relación molar de los reactivos (entradas 1-6). La mejor selectividad hacia la formación de 1,2-diyodobenceno (**203**) se observó cuando se empleó una relación molar 1:2.5:5 entre triflato, I<sub>2</sub> y el fluoruro, obteniéndose mezclas de **203** y **204** en relación aproximada 80:20 en distintos disolventes (entradas 4-6). Un factor crucial para la optimización de esta reacción, resultó ser el empleo de disolventes estrictamente secos y fuentes de fluoruro anhidras. Al sustituir las disoluciones comerciales de TBAF, que contienen cantidades variables de agua según el proveedor, por CsF o BuMe<sub>3</sub>NF anhidros como fuente de fluoruro (entradas 7 y 8), sólo se detectó la formación del producto diyodado.



Esquema 57

<sup>87</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2006**, 45, 3579.

Entrada	I <sub>2</sub> (equiv.)	F <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> (equiv.)	Disolvente	<b>203:204</b> <sup>[a]</sup>
1	1	Bu <sub>4</sub> NF	1.1	THF	25:75
2	2	Bu <sub>4</sub> NF	2.2	THF	55:45
3	4	Bu <sub>4</sub> NF	4.1	THF	68:32
4	2.5	Bu <sub>4</sub> NF	5.0	CH <sub>3</sub> CN	76:24
5	2.5	Bu <sub>4</sub> NF	5.0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	79:21
6	2.5	Bu <sub>4</sub> NF	5.0	DEE	80:20
7	2.5	CsF	5.0	CH <sub>3</sub> CN	100:0
8	2.5	BnMe <sub>3</sub> NF	5.0	CH <sub>3</sub> CN	100:0

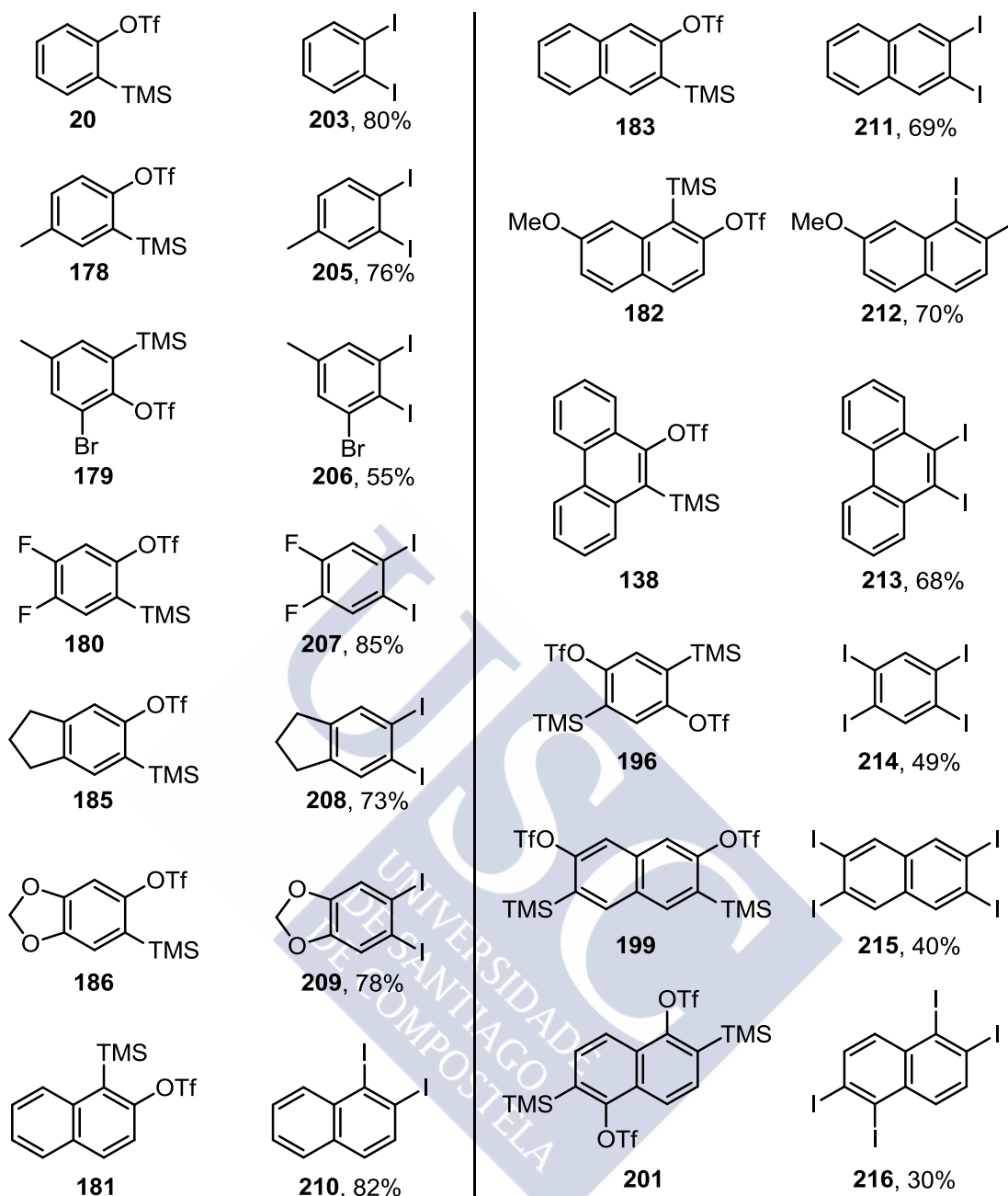
**Tabla 1.** Optimización de las condiciones de reacción de yodación de arinos. [a] Relación de productos determinada mediante GS/MS.

Según el procedimiento optimizado, el triflato **20** (1 equiv) y I<sub>2</sub> (2.5 equiv) disueltos en acetonitrilo seco, se trató con CsF anhidro (5 equiv) durante 16h a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón, asilándose el 1,2-diyodobenceno (**203**) con un rendimiento del 80%. Este protocolo de reacción también fue ensayado sobre precursores de benceno sustituidos con grupos dadores y aceptores de carga, obteniendo en todos los casos buenos rendimientos de los correspondientes *o*-diyodoarenos. A partir del compuesto **178**, se obtuvo el 4-metil-1,2-diyodobenceno (**205**, figura 23) con un 76% de rendimiento, lo que representa una mejora significativa en el rendimiento con respecto al previamente obtenido mediante la diazotización del ácido 5-metilantranílico en presencia de yodo (8%<sup>141b</sup> o 30%<sup>141a</sup>). Los arenos diyodados **206-210**, **212** y **213** no habían sido previamente preparados mediante inserción de arinos en I<sub>2</sub>. Sin embargo, siguiendo el procedimiento descrito en esta tesis doctoral, se obtuvieron los correspondientes *o*-diyodoarenos con buenos rendimientos (figura 23). Además, el 2,3-diyodonaftaleno (**211**), que había sido preparado a partir del correspondiente carboxilato de naftalenodiazonio con un 0.5% de rendimiento, se obtuvo con un 69% de rendimiento a partir del triflato **183**.

Se ensayaron las reacciones de doble inserción en I<sub>2</sub> con los precursores de bisarino **196**, **199** y **201**, aislándose los correspondientes compuestos tetrayodados **214-216**. Los rendimientos obtenidos fueron moderados, probablemente debido a la insolubilidad de los productos de reacción.

<sup>141b</sup> Perry, R. J.; Turner, S. R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6573.

<sup>141a</sup> Friedman, L.; Logullo, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 239.



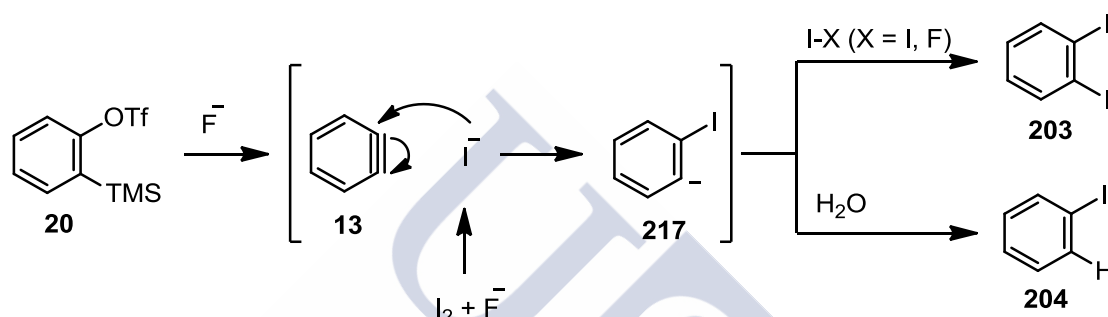
**Figura 23.** Precursores de arinos y sus correspondientes derivados di y tetrayodados.

Otro aspecto importante de esta reacción concierne a su mecanismo. En los años 60 Hoffmann<sup>36a</sup> postuló que la reacción de inserción se iniciaría con el ataque nucleófilo del bencino (**13**) al yodo molecular, dando lugar a la formación de un carbocatión arílico.<sup>142</sup> La reactividad del yodo es compatible con este mecanismo, ya que puede actuar como nucleófilo o como electrófilo. Sin embargo, la mayoría de los estudios teóricos y experimentales sugieren un

<sup>36a</sup> Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, 1967.

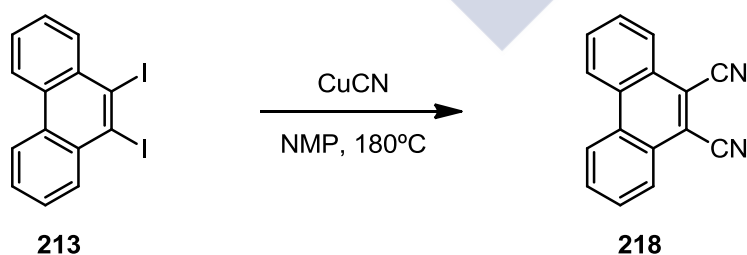
<sup>142</sup> El mecanismo propuesto por Hoffmann<sup>36a</sup> está basado en los resultados experimentales obtenidos por Friedman (ver ref. 141a) aunque existen discrepancias entre el nombre del producto mencionado por este grupo y la fórmula química indicada por Hoffmann.

carácter marcadamente electrófilo para el bencino.<sup>48</sup> En este contexto, la propuesta mecanística de Hoffmann, en la que el bencino actuaría como nucleófilo, resulta controvertida. Teniendo en cuenta nuestros resultados experimentales, propusimos un nuevo mecanismo según el cual, en primer lugar el fluoruro reaccionaría con yodo molecular para formar yoduro y con el triflato **20** para formar el bencino (**13**) (esquema 58). El ataque nucleófilo del yoduro al bencino conduciría a la formación del carboanión **217**, el cual podría evolucionar por yodación para dar lugar a **203**. En presencia de una fuente de protones como el H<sub>2</sub>O, el carboanión **217** conduciría al yodobenceno (**204**).



Esquema 58

Cabe indicar que los arenos *orto* diyodados pueden ser precursores de compuestos de gran utilidad en diversos campos. Por ejemplo, a partir del diyodofenantreno **213**, por tratamiento con CuCN en NMP a 180 °C, se obtuvo el 9,10-dicianofenantreno (**218**) con un 65% de rendimiento (esquema 59). Nótese que estos dicianoderivados son extraordinariamente útiles para la formación de ftalocianinas, compuestos empleados en el campo de los colorantes artificiales y la electrónica molecular.<sup>143</sup>



Esquema 59

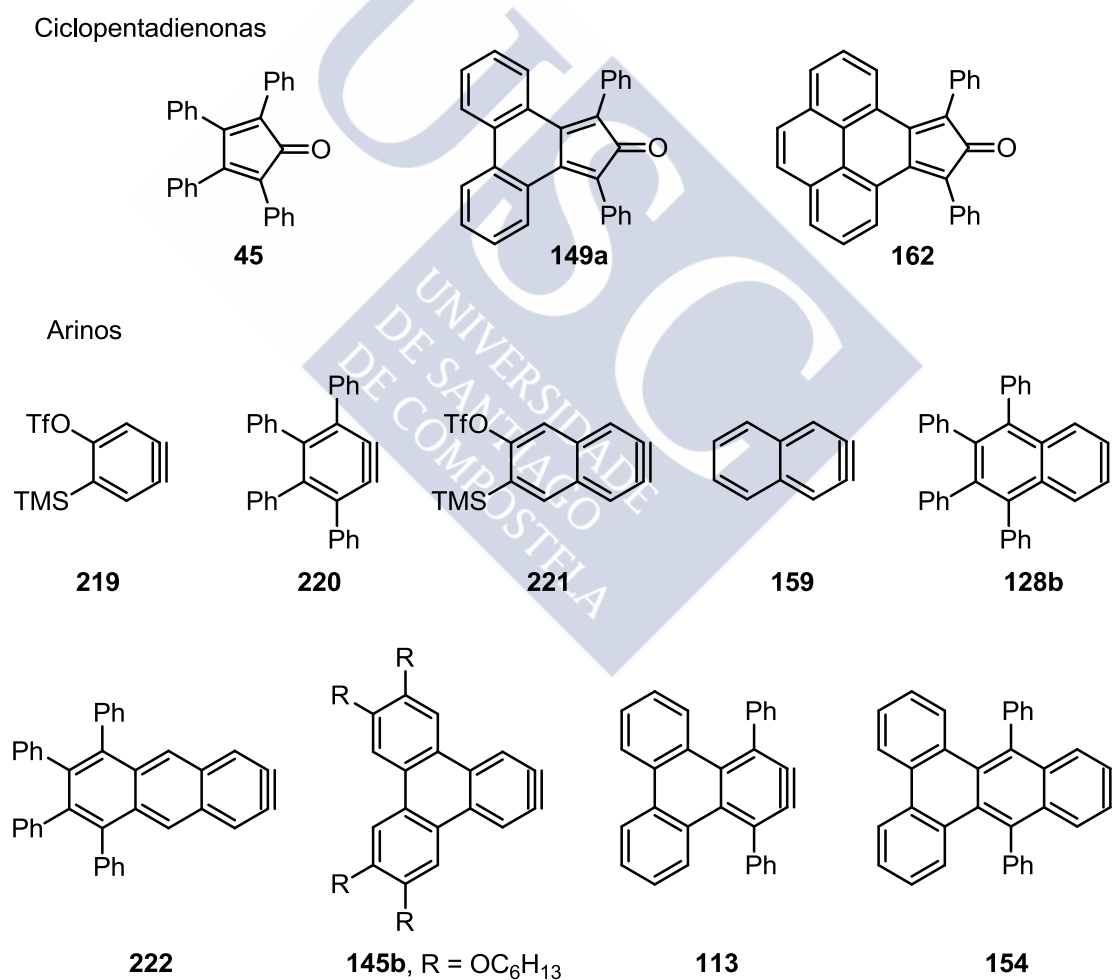
<sup>48</sup> a) Rondan, G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron* **1979**, *35*, 3237; b) Domingo, L. R.; Pérez, P.; Contreras, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2*, 498.

<sup>143</sup> Bottari, G.; de la Torre, G.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768.

### 3. Reacciones de cicloadición (4+2) de arinos

Las reacciones de cicloadición (4+2) son probablemente las más importantes en la química de arinos pues permite acceder de forma convergente a sistemas policíclicos. Particularmente, las reacciones de arinos con dienonas conducen a la fusión de dos anillos bencénicos a través de una reacción de Diels-Alder seguida de la extrusión de CO del aducto inicialmente formado. En esta tesis doctoral se emplearon estas reacciones como estrategia para la obtención de acenos sustituidos de tamaño nanométrico.

Se estudiaron las reacciones entre las ciclopentadienonas **45**, **149a** y **162**, y los arinos indicados en la figura 24. Los resultados obtenidos se describen en esta memoria agrupados en función del tipo de compuesto formado y del arino empleado.



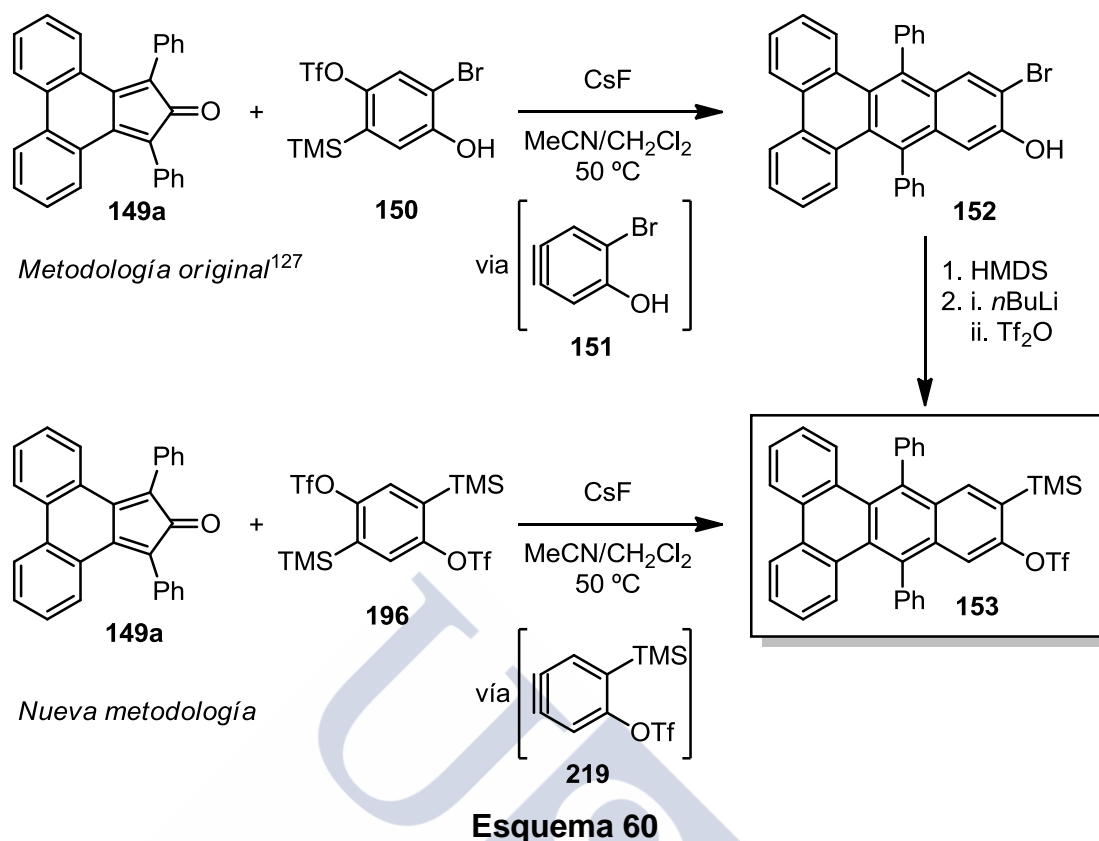
**Figura 24.** Ciclopentadienonas y arinos empleados en las reacciones Diels-Alder.

### 3.1. Cicloadiciones (4+2) de ciclopentadienonas con precursores de bisarino para la obtención de precursores de arinos policíclicos

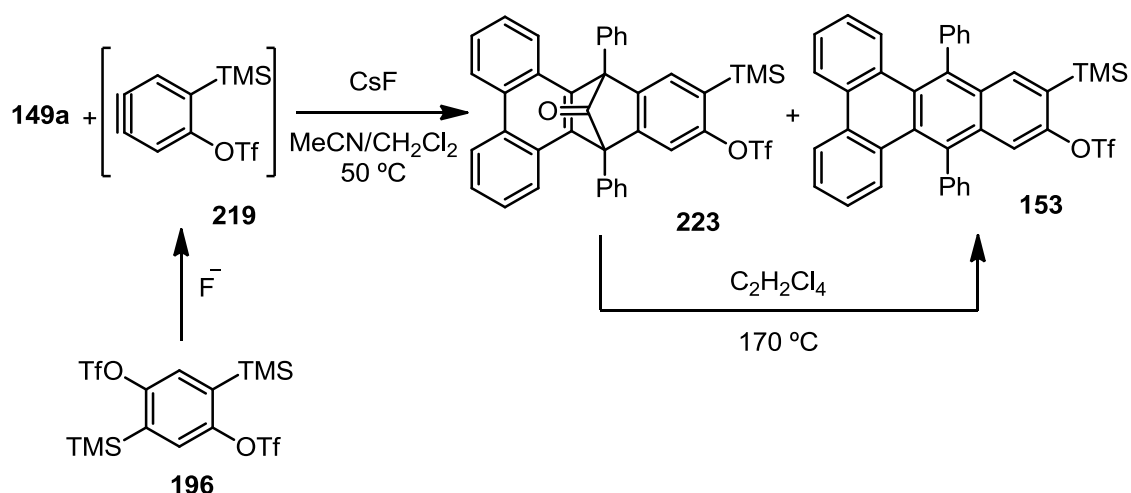
Recientemente, en nuestro grupo de investigación se desarrolló un método para la obtención de precursores arinos policíclicos aromáticos basada en reacciones de arinos con ciclopentadienonas (esquema 60).<sup>127</sup> En el ejemplo descrito, se llevó a cabo una reacción de cicloadición (4+2) entre el arino monocíclico **151**, generado a partir del triflato **150**, y la ciclopentadienona **149a**, seguida de una extrusión quelotrópica de CO. El bromohidroxiareno **152** resultante se transformó en el compuesto **153**, siguiendo el procedimiento habitual de preparación de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo, con un rendimiento global del 31%. Con el objetivo de sintetizar **153** de forma más eficiente en un único paso de reacción, se abordó su síntesis mediante un procedimiento alternativo. Concretamente, se empleó el bistriflato **196**, precursor formal del 1,4-bisbencino, que por tratamiento con una cantidad controlada de CsF (1.3 equiv), en presencia de **149a**, condujo directamente a la formación del triflato **153** con un rendimiento del 58%. Es importante resaltar el avance que supuso este nuevo protocolo, que permite incrementar significativamente el rendimiento de la reacción y simplificar de forma significativa la complejidad sintética del procedimiento original, y que, como se mencionará más adelante, se pudo extender como método general para el acceso a otros precursores de arinos policíclicos complejos.

---

<sup>127</sup> Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

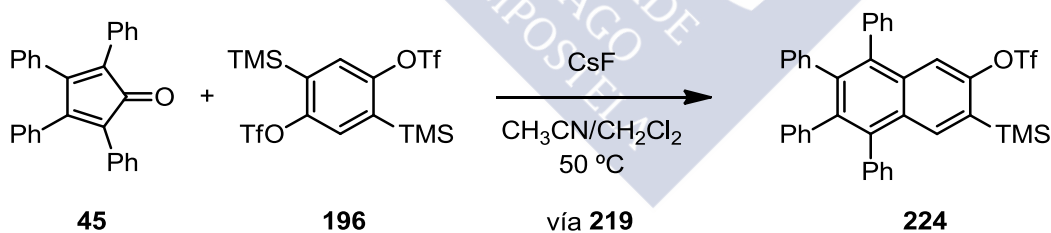


La reacción probablemente se inicia por la descomposición del triflato **196**, inducida por el ión fluoruro, de forma que se genera selectivamente el arino **219** (esquema 61). El CsF es parcialmente soluble en acetonitrilo pero insoluble en otros disolventes orgánicos como el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que por otro lado es necesario para disolver la ciclopentadienona **149a**. Cabe destacar que el empleo de codisolventes como el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, menos polares que el MeCN, puede dificultar la disolución del CsF y por lo tanto ralentizar la generación del arino. Por ello en este caso se aumentó la temperatura de reacción hasta 50 °C, con el fin de incrementar la solubilidad de la sal fluorada en la mezcla de disolventes. El arino funcionalizado **219** reaccionó con la ciclopentadienona **149a**, para formar el aducto intermedio **223**. Dado que en las condiciones de reacción la extrusión de CO tiene lugar sólo de forma parcial, la mezcla resultante se calentó en tetracloroetano a 170 °C, aislándose el compuesto **153** con un 58% de rendimiento.



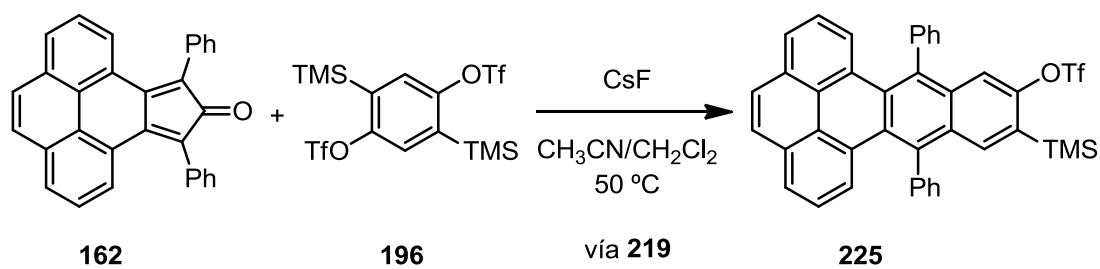
Esquema 61

Se concluyó por tanto, que es posible modular la generación selectiva de un triple enlace formal en un precursor de bisarino mediante el control de los equivalentes de la sal fluorada. En vista de estos resultados, se decidió ensayar esta reacción con otras ciclopentadienonas y precursores de bisarinos. Concretamente, se llevó a cabo la reacción de la tetrafenilciclopentadienona (**45**) con el precursor de bisbencino **196**, obteniéndose el triflato **224** con un 60% de rendimiento (esquema 62). El espectro de  $^1\text{H}$  RMN de este compuesto mostró dos singuletes a 7.89 y 7.59 ppm que integran por un protón respectivamente y que corresponden con los dos hidrógenos aromáticos de la unidad de naftaleno.



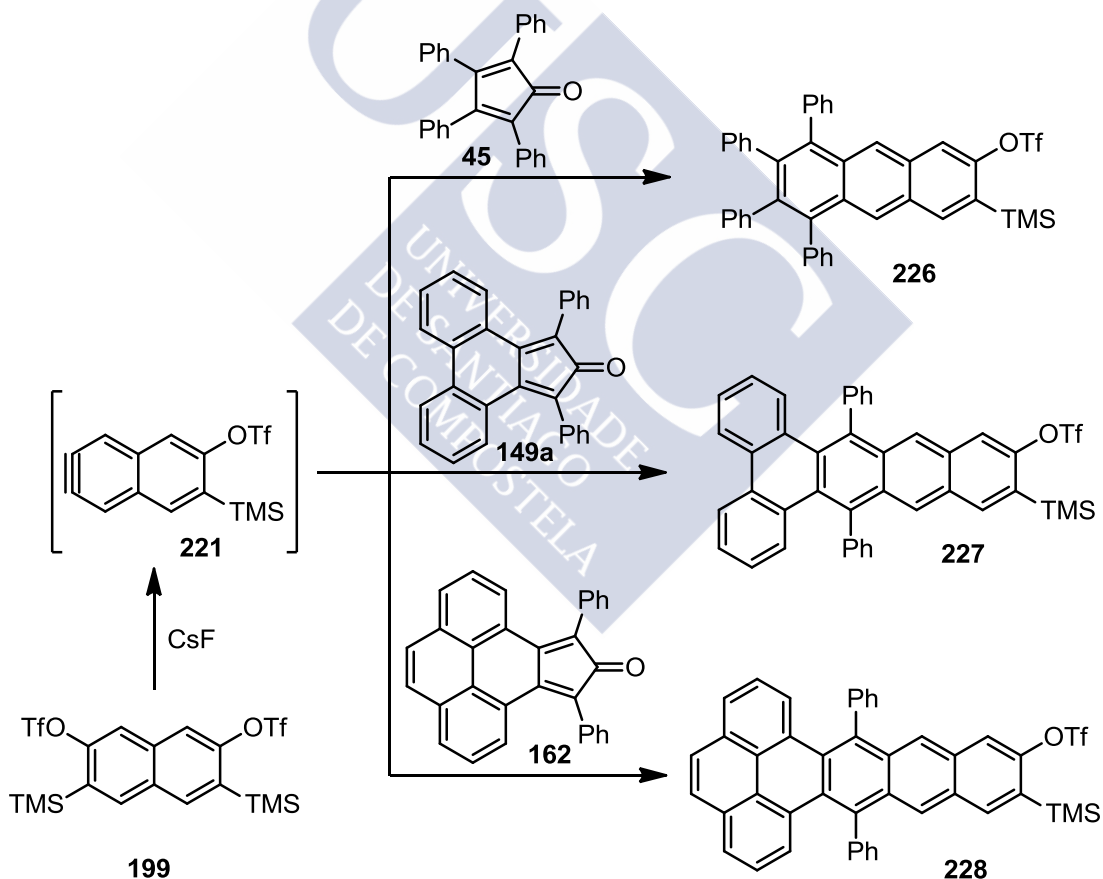
Esquema 62

De forma similar, la reacción de la 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**162**) con el precursor **196** en presencia de CsF, condujo a la obtención del triflato **225** con un 40% de rendimiento (esquema 63). Estructuralmente el precursor de arino **225** se puede considerar un tetraceno debido a la presencia de cuatro anillos fusionados de forma lineal en su núcleo aromático.



Esquema 63

Dada la sencillez en la preparación de precursores de arinos policíclicos a partir del precursor de bisbencino **196** y diferentes dienonas, se decidió estudiar reacciones análogas partiendo del precursor formal de bisnaftalino **199**. En principio, controlando la cantidad de  $\text{CsF}$  empleado se podría generar selectivamente el naftalino sustituido **221**, que reaccionaría con las correspondientes dienonas (esquema 64).



Esquema 64

Efectivamente, mediante la reacción Diels-Alder entre el naftalino **221**, generado por descomposición inducida por fluoruro del triflato **199**, y la ciclopentadienona comercial **45**, se aisló el precursor de 5,6,7,8-

tetrafenilantracino **226** con un 40% de rendimiento. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN presentó cuatro singuletes característicos a 8.27, 8.22, 8.04 y 7.82 ppm que integraron por un hidrógeno cada uno y que se correspondieron con los hidrógenos aromáticos de la unidad de antraceno. Del mismo modo, la reacción del arino **221** con la ciclopentadienona **149a** llevó a la formación del triflato **227**, precursor de un dibenzo[*a,c*]tetracino, con un 21% de rendimiento. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN presentó cuatro singuletes característicos a 8.51, 8.46, 8.05 y 7.84 ppm que integraron por un hidrógeno cada uno y que se correspondieron con los hidrógenos aromáticos de la unidad de tetraceno. Por último, la ciclopentadienona **162** reaccionó con el naftalino **221** aislándose el triflato **228**, precursor de un dibenzo[*de,uv*]pentacino, con un 24% de rendimiento. El espectro de masas MALDI-TOF mostró el ión molecular correspondiente a la masa de **228** ( $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$ ,  $m/z = 724.156$ ). Pese a que los compuestos **227** y **228** contienen en su estructura aromática una unidad de tetraceno y pentaceno respectivamente, se han mostrado como compuestos relativamente estables, tanto en estado sólido como en disolución. Cabe destacar que estas estructuras son los precursores de arinos derivados de acenos más grandes preparados hasta la fecha.

### 3.2. Cicloadiciones (4+2) de arinos con ciclopentadienonas para la obtención de acenos

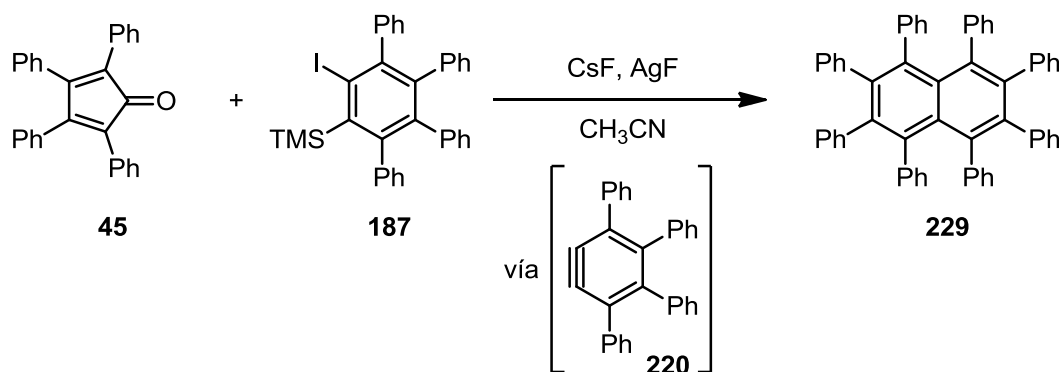
En este apartado se describirán las reacciones de Diels-Alder entre arinos y ciclopentadienonas para la obtención de acenos de diferente complejidad estructural. Debido a la diversidad estructural de los productos obtenidos, se ha decidido subdividir este apartado en función de los arinos empleados.

#### 3.2.1. Cicloadiciones (4+2) de bencinos

El bencino tetrafenilado **220**, generado a partir del yodobenceno **187** en presencia de CsF y AgF a 100 °C, reaccionó con la ciclopentadienona comercial **45**, aislándose el naftaleno octa fenilado **229** con un 60% de rendimiento (esquema 65). Cabe destacar que la generación del arino cuando se emplea yoduro como grupo saliente en lugar de triflato, requiere unas condiciones de reacción más drásticas. Este naftaleno perfenilado había sido preparado previamente por Pascal y colaboradores.<sup>113b</sup> Las señales de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **229** mostraron dos multipletes anchos a 6.74 y 6.55 ppm que coincidieron con las descritas por ese grupo de investigación.

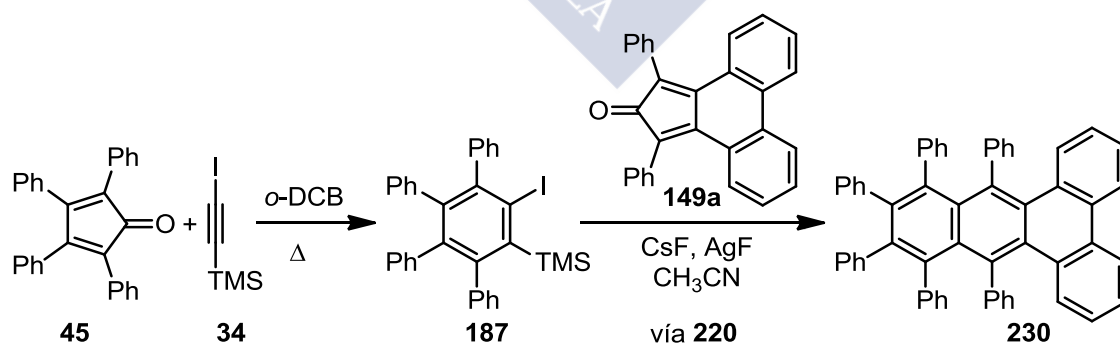
---

<sup>113b</sup> Qiao, X.; Padula, M. A.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Schutt, C. E.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 741.



Esquema 65

Se decidió entonces ensayar la reacción del arino **220** con la dienona **149a**. En este caso se procedió a generar el precursor **187** en el propio medio de reacción, mediante un procedimiento *one pot*, a partir de la dienona **45** y el alquino **34** (esquema 66). Debido a que las sales fluoradas son insolubles en *o*-DCB, disolvente requerido en la reacción de Diels-Alder, se adicionó acetonitrilo para posibilitar la correcta generación del arino **220**. De esta forma se obtuvo el benzotrifeníleno **230** con un rendimiento global del 10% a partir de la dienona **45**. De nuevo, este poliareno había sido preparado previamente por Pascal y colaboradores mediante cuatro etapas sintéticas con un rendimiento global inferior al 1% a partir de la ciclopentadienona **149a**.<sup>113d</sup> Estos autores describieron además la estructura de este compuesto mediante difracción de rayos X, mostrando que se trata de una molécula torsionada debido al impedimento estérico generado por los grupos fenilo vecinales. Concretamente, la torsión de la unidad de antraceno central resultó ser de  $60^\circ$  de extremo a extremo.

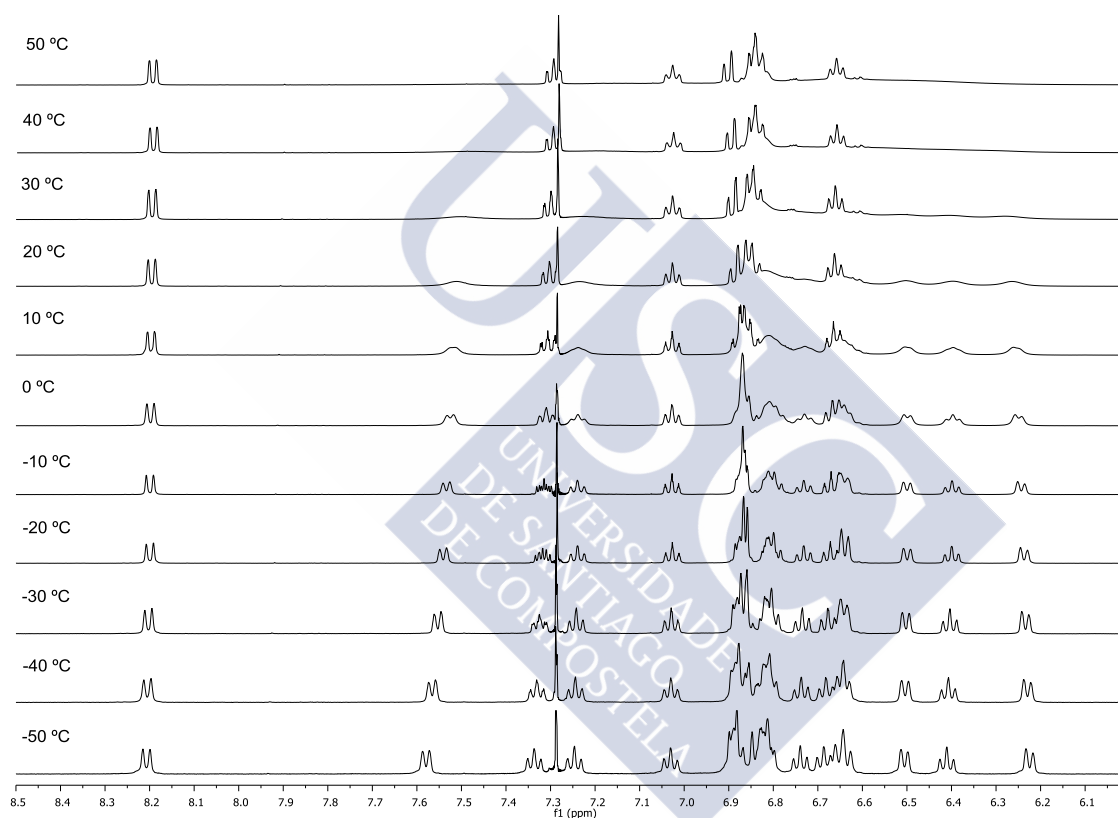


Esquema 66

Los experimentos de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **230** a  $20^\circ\text{C}$  mostraron señales aromáticas con poca resolución, lo que impedía su correcta caracterización.

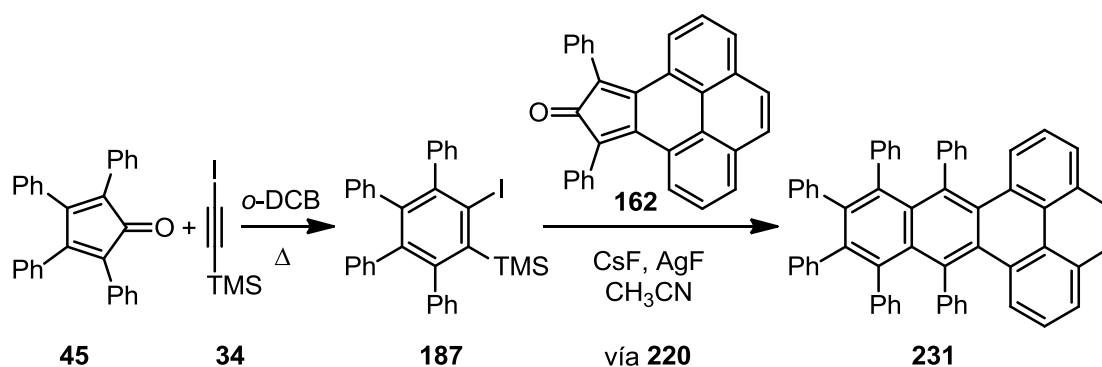
<sup>113d</sup> Smyth, N.; Van Engen, D.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937.

Posiblemente esto sea debido a las restricciones de giro de los fenilos debido a la importante congestión estérica. Para intentar mejorar la resolución de las señales aromáticas se realizaron experimentos de  $^1\text{H}$  RMN a diferentes temperaturas (figura 25). El espectro de  $^1\text{H}$  RMN a  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  mostró 19 hidrógenos aromáticos, lo que cabría esperar para una molécula como **230**, que cuenta con un plano de simetría perpendicular al núcleo aromático que contiene al eje longitudinal del antraceno, pero donde los cinco hidrógenos de cada sustituyente fenilo no son equivalentes debido a que a esa temperatura se ralentiza la rotación del enlace sigma que los une al núcleo aromático.

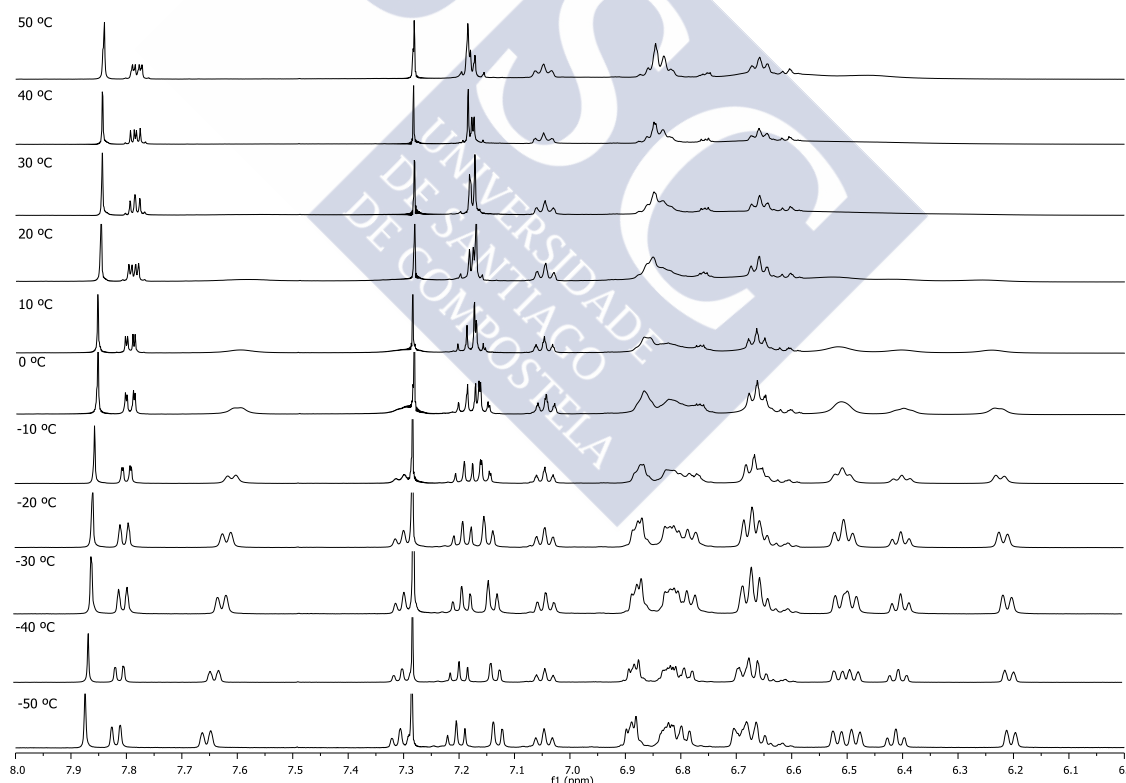


**Figura 25.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN de **230** a diferentes temperaturas.

El procedimiento sintético descrito en este apartado, permite ensamblar fragmentos aromáticos provenientes de dienonas por medio de dos reacciones de Diels-Alder secuenciales partiendo del alquino comercial **34**. Estudiamos también la reacción con la dienona **162**, derivada del pireno, en las condiciones de reacción descritas anteriormente, aislándose el dibenzo[*de,qr*]tetraceno hexafenilado **231** con un 5% de rendimiento global (esquema 67). Como cabría esperar, a medida que aumenta la complejidad estructural de las moléculas sintetizadas se observa una disminución en el rendimiento de este procedimiento.



El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **231** a 20 °C presentó también señales aromáticas con poca resolución. Los espectros de  $^1\text{H}$  RMN a diferentes temperaturas mostraron un comportamiento similar al observado para **230**, de forma que los espectros de mayor resolución resultaron ser los registrados a baja temperatura, probablemente debido a la fijación de la conformación de menor energía (figura 26).

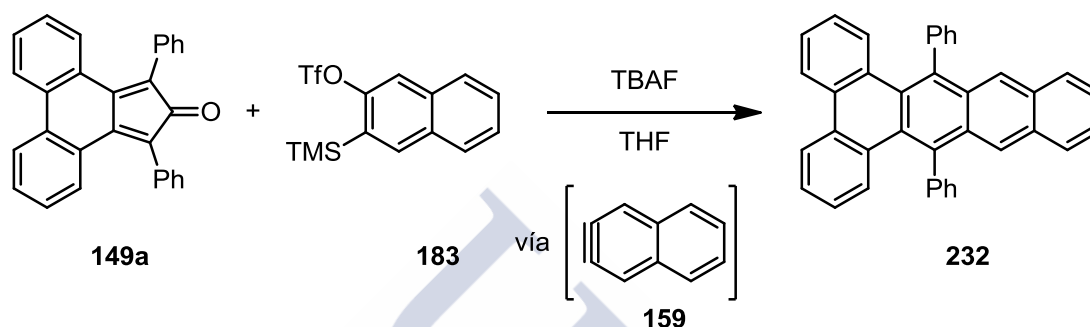


**Figura 26.** Espectros de  $^1\text{H}$  RMN de **231** a diferentes temperaturas.

### 3.2.2. Cicloadiciones (4+2) de naftalinos

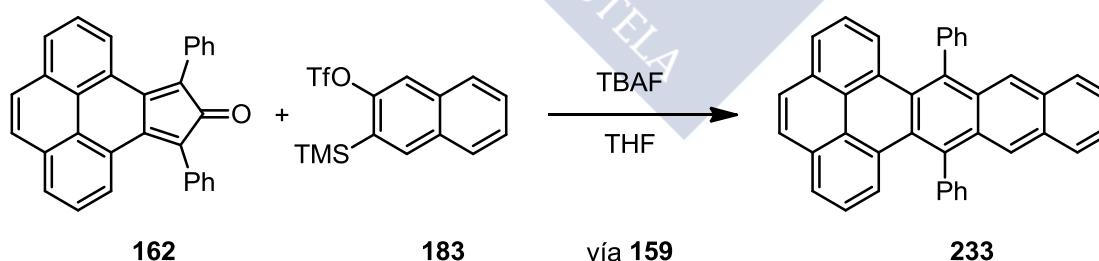
Se estudió la reacción de cicloadición (4+2) entre el naftalino **159**, generado a partir del triflato **183**, por acción del TBAF, y la ciclopentadienona **149a**

(esquema 68). La utilización de una disolución TBAF como fuente de fluoruro posibilita el uso de disolventes de reacción diferentes al acetonitrilo, necesario para la solubilización del CsF. Después de 12 horas de reacción a temperatura ambiente, se aisló el dibenzo[*a,c*]tetraceno **232** como un sólido amarillo con un 65% de rendimiento. Este aceno presenta una buena solubilidad en disolventes orgánicos convencionales, mostrándose estable en disolución en condiciones ambientales.



Esquema 68

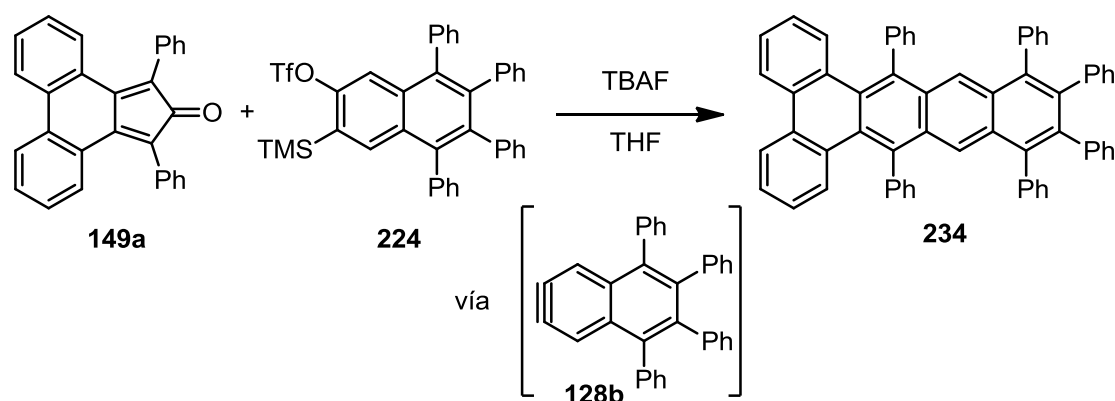
De forma similar, la reacción del triflato **183** con la ciclopentadienona **162**, en presencia de fluoruro, dio lugar a la formación del dibenzo[*de,uv*]pentaceno **233** con un 18% de rendimiento (esquema 69). Este rendimiento, tan bajo en relación con la reacción indicada en el esquema 68, se podría relacionar con la menor reactividad, mostrada en algunas reacciones, de la ciclopentadienona derivada del pireno **162**. Cabe destacar que **233**, se ha mostrado estable tanto en estado sólido como en disolución.



Esquema 69

Por otro lado, el triflato tetrafenilado **224** se hizo reaccionar con la ciclopentadienona **149a**, en presencia TBAF, dando lugar a la formación del dibenzo[*a,c*]tetraceno **234** con un 20% de rendimiento (esquema 70). Curiosamente, a diferencia de su análogo estructural **232**, el compuesto **234** presentó una baja solubilidad en disolventes orgánicos convencionales. Por otra parte, como se comentará más adelante, la sustitución del

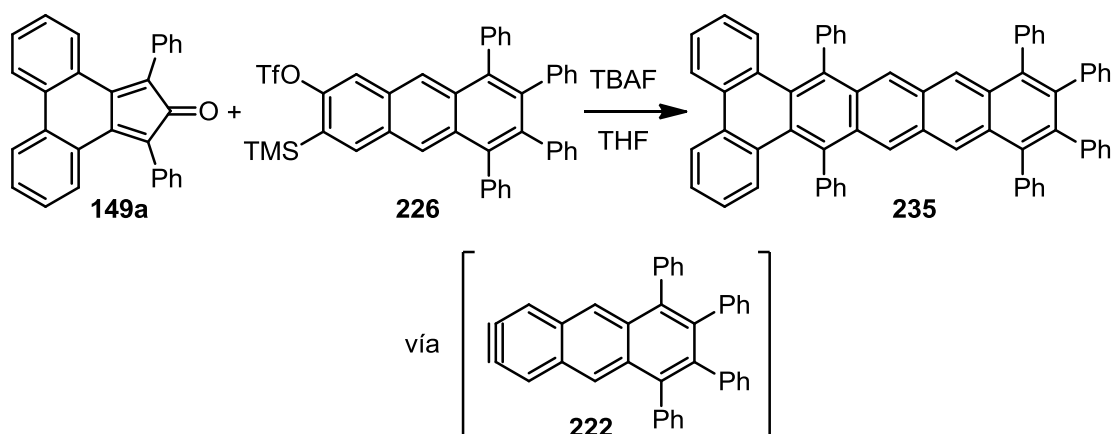
dibenzo[*a,c*]tetraceno con grupos fenilo influye significativamente en sus propiedades opto-electrónicas.



### 3.2.3. Cicloadiciones (4+2) de antracino

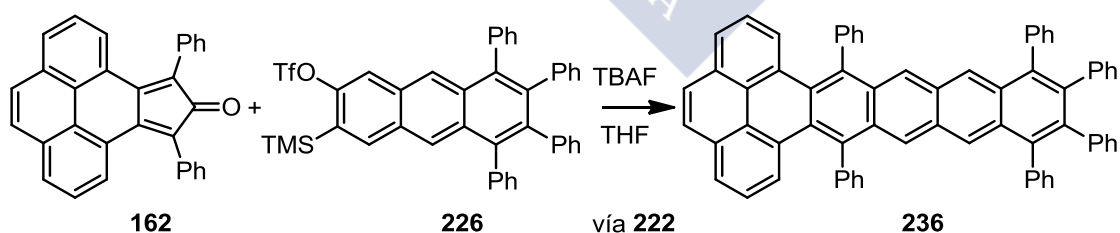
La reacción de Diels-Alder entre el arino **222**, generado a partir del triflato **226** en presencia de TBAF, y la ciclopentadienona **149a** condujo al aislamiento del dibenzo[*a,c*]pentaceno **235** con un 42% de rendimiento como un sólido color rosa (esquema 71). Este aceno resultó ser poco soluble en los disolventes orgánicos convencionales. Por otro lado, como cabría esperar para acenos superiores al tetraceno, la exposición a la luz en disolución produjo su degradación, probablemente por reacción con oxígeno y formación del correspondiente endoperóxido.<sup>10</sup> A pesar de este comportamiento, el pentaceno sustituido **235** se pudo caracterizar mediante <sup>1</sup>H RMN, MALDI, espectroscopía UV/Vis y fluorescencia. El espectro de <sup>1</sup>H RMN mostró dos singuletes a 8.55 y 8.32 ppm que integran por dos protones respectivamente, correspondientes con los hidrógenos de la unidad central de naftaleno.

<sup>10</sup> 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.



Esquema 71

De forma similar, se hizo reaccionar en las mismas condiciones de reacción el triflato **226** con la ciclopentadienona **162** en presencia de TBAF, dando lugar a la formación del dibenzo[*de,yz*]hexaceno **236** con un 40% de rendimiento (esquema 72). Este aceno mostró un color rosa intenso (figura 27) y resultó ser insoluble en disolventes orgánicos convencionales. Debido a esto, su purificación mediante cromatografía en columna no fue posible, por lo que se aisló por filtración. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN mostró dos singuletes a 8.56 y 8.33 ppm, correspondientes con los hidrógenos de la unidad central de naftaleno, y un singulete a 7.79 ppm correspondiente con la unidad de pireno. Como hemos visto anteriormente, las propiedades electrónicas de los acenos dependen en general del número de anillos bencénicos fusionados. Sin embargo, como discutiremos posteriormente los valores de *gap* óptico y electrónico para el dibenzo[*a,c*]pentaceno **235** y para el dibenzo[*de,yz*]hexaceno **236** se mostraron prácticamente idénticos.



Esquema 72



**Figura 27.** Imágenes del hexaceno sustituido **236**: a) en estado sólido, b) en disolución con luz de 365 nm.

### 3.2.4. Cicloadiciones (4+2) de trifenilinos

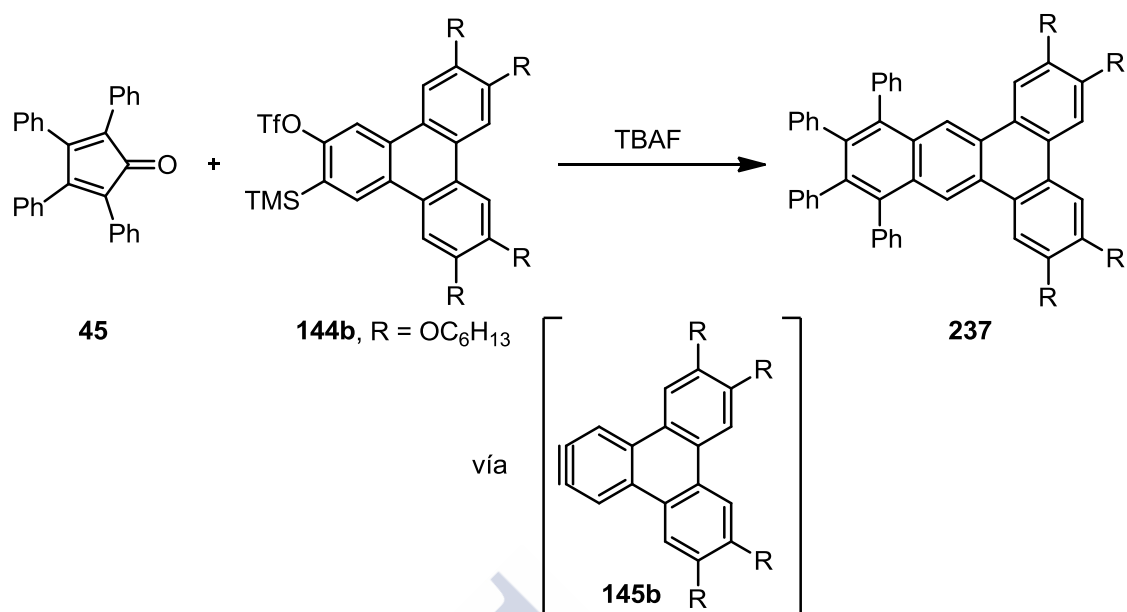
La introducción de cadenas hidrocarbonadas en la periferia de núcleos aromáticos extendidos es una estrategia frecuentemente empleada para aumentar la solubilidad y permitir la manipulación de compuestos policíclicos aromáticos de tamaño nanométrico. En el caso de los derivados del trifenileno de conjugación extendida, sustituidos con cadenas alcoxílicas, se induce además un interesante comportamiento como cristales líquidos discóticos.<sup>126</sup>

En nuestro grupo de investigación se había descrito que el trifenilino **145b** participa en reacciones de cicloadición (4+2) con isobenzofuranos y cicloadiciones (2+2+2) catalizadas por paladio.<sup>58</sup> Teniendo en cuenta este precedente, decidimos emplear trifenilinos sustituidos para obtener otros compuestos aromáticos nanométricos funcionalizados mediante reacciones de cicloadición (4+2) con diferentes ciclopentadienonas.

En primer lugar se estudió la reacción del trifenilino **145b**, generado a partir del triflato **144b**, con la ciclopentadienona **45**, obteniéndose el benzo[*b*]trifenileno **237** con un 72% de rendimiento (esquema 73). En el espectro de <sup>1</sup>H RMN se observaron tres singuletes a 8.66, 7.74 y 7.65 ppm que se corresponden con los hidrógenos aromáticos de la unidad de benzotrifenileno.

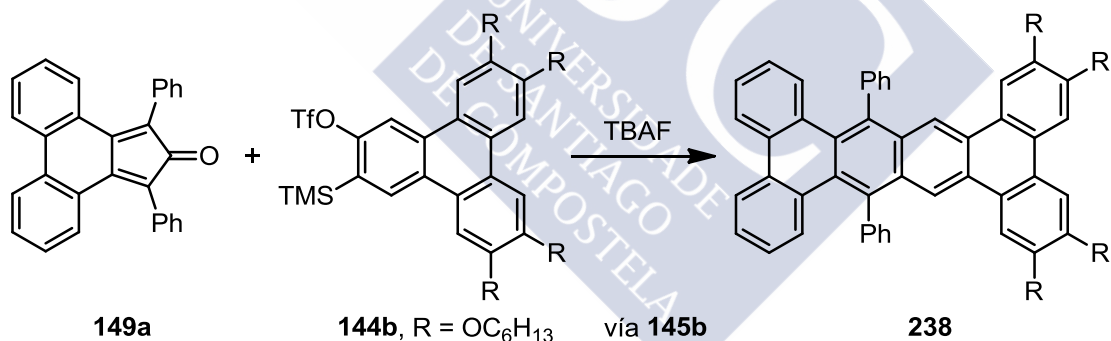
<sup>126</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Termine, R.; Golemme, A.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4725.

<sup>58</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.



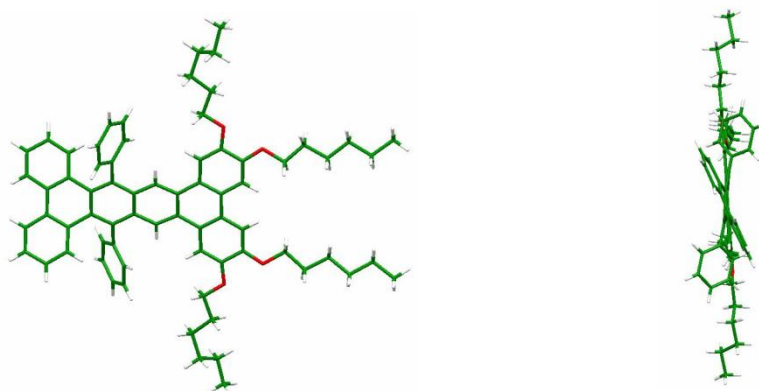
Esquema 73

De forma similar, la reacción entre el triflato **144b** y la ciclopentadienona **149a** en presencia de TBAF, dio lugar al tetrabenzoc[*a,c,j*]tetraceno sustituido **238** (esquema 74), formado por ocho anillos *cata*-fusionados, con un 55% de rendimiento.



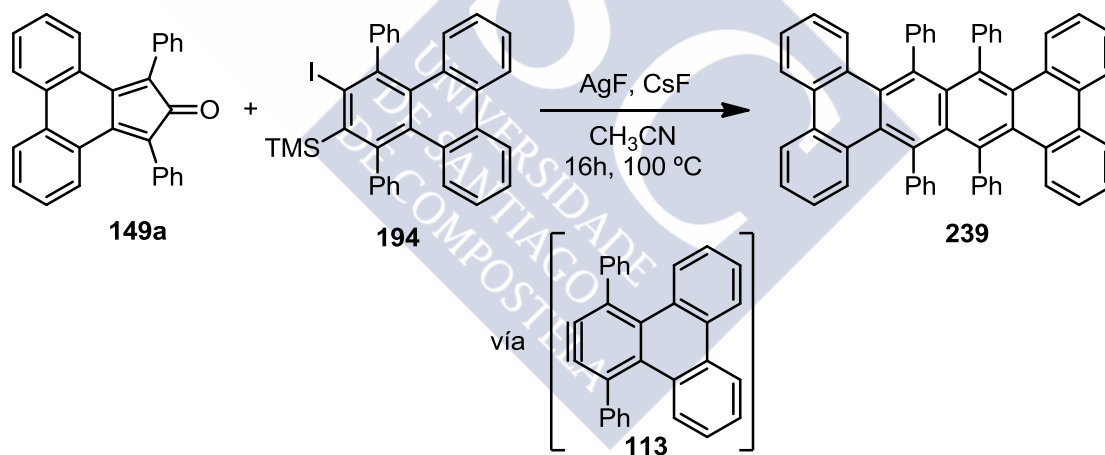
Esquema 74

Mediante la difusión lenta de MeOH en una disolución del compuesto **238** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se obtuvieron cristales susceptibles del análisis mediante difracción de rayos X (figura 28). De esta forma se pudo comprobar que el núcleo aromático de este aceno es prácticamente plano, mostrando únicamente una torsión de 9° de extremo a extremo.



**Figura 28.** Vista frontal y lateral del tetrabenzotetraceno **238**, obtenida mediante difracción de rayos X.

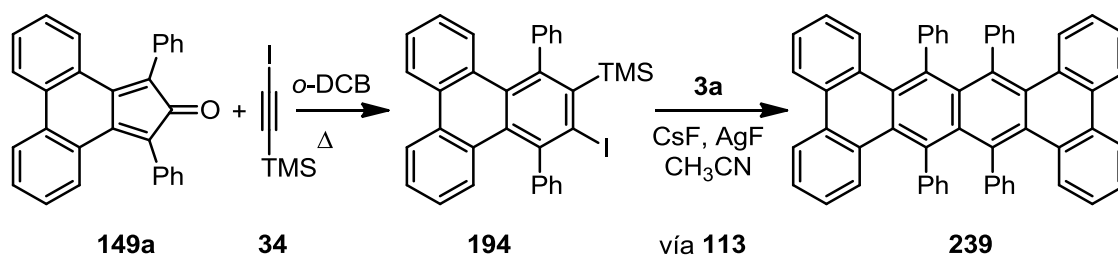
Por otro lado, el trifenilino **113**, generado a partir del yoduro **194** en presencia de AgF y CsF, reaccionó con la ciclopentadienona **149a** asilándose el 9,10,19,20-tetrafeniltetrabenzotetraceno (**239**) con un 18% de rendimiento (esquema 75). Cabe destacar que esta molécula, con gran impedimento estérico, había sido preparada previamente por Pascal y colaboradores con un rendimiento inferior al 2%,<sup>113d</sup> empleando el correspondiente carboxilato de arenodiazonio como precursor del arino.



**Esquema 75**

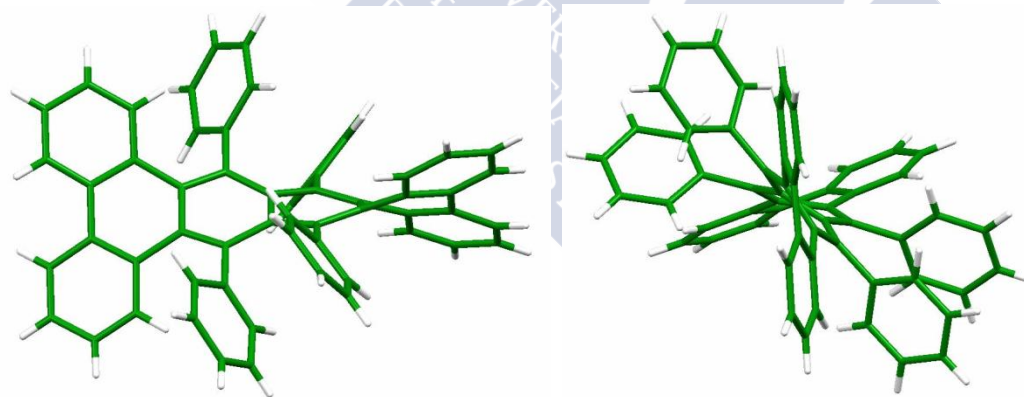
La síntesis de este aceno también se pudo llevar a cabo directamente en un proceso *one pot* a partir del alquino comercial **34** y la ciclopentadienona **149a**, obteniéndose el tetrabenzotetraceno sustituido **239** con un 8% de rendimiento global (esquema 76).

<sup>113d</sup> Smyth, N.; Van Engen, D.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937

**Esquema 76**

Basándose en estudios computacionales, Pascal y colaboradores habían propuesto que, debido a la gran congestión estérica, este aceno adoptaría una conformación longitudinalmente torsionada. Concretamente, predijeron una estructura quiral con simetría  $D_2$  en el estado fundamental, con una torsión de extremo a extremo de  $109.4^\circ$ ,<sup>13</sup> pero debido al bajo rendimiento en su método de síntesis no pudieron obtener material suficiente para el estudio mediante difracción de rayos X.

Afortunadamente, nuestro método de síntesis permitió obtener suficiente cantidad de este compuesto y con ello cristales susceptibles de estudio mediante difracción de rayos X. Los resultados confirmaron las predicciones computacionales descritas por el grupo de Pascal, mostrando para el compuesto **239**, una torsión longitudinal de extremo a extremo de  $104.5^\circ$  (figura 29).

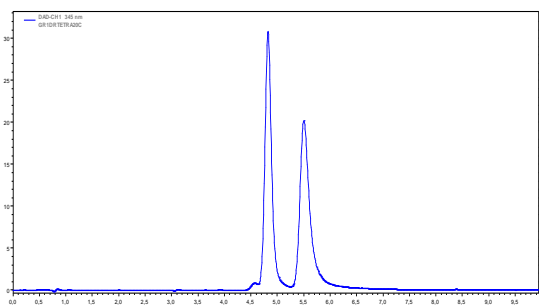


**Figura 29.** Representaciones de la estructura del tetrabenzotetraceno sustituido **239** obtenidas mediante difracción de rayos X.

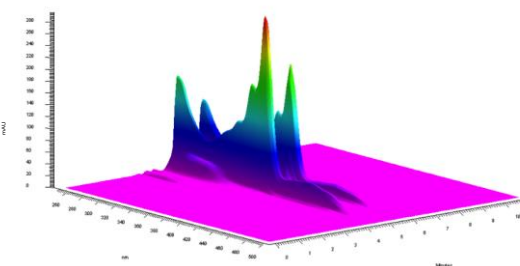
Cabe destacar que la estructura **239** tiene simetría  $D_2$  y es por tanto una molécula quiral. En este contexto, aunque cabría esperar una barrera de racemización relativamente baja, nos planteamos la posibilidad de intentar separar los dos enantiómeros mediante cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) quiral. Concretamente, empleando un columna quiral Chiralpak IA fue

<sup>13</sup> Pascal Jr., R. A.; Qin, Q. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8630.

posible la separación de los dos enantiómeros [fase móvil: hexano/isopropanol (99.5:0.5), 1 mL/min, figura 30].

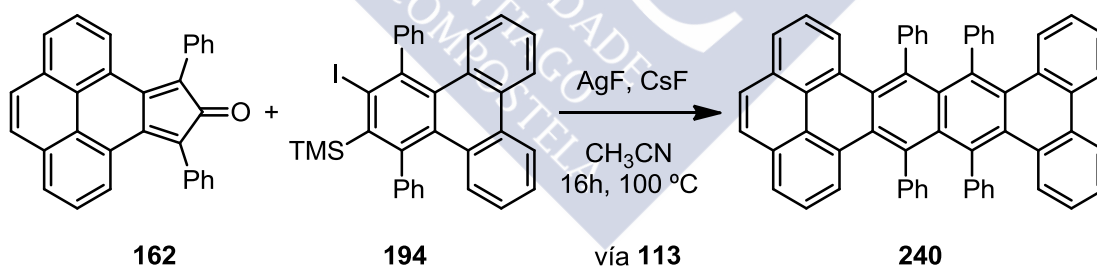


**Figura 30.** Cromatograma de HPLC de la mezcla racémica del tetrabenzotetraceno **239**. Chiralpak IA, hexano/isopropanol (99.5:0.5).



**Figura 31.** Espectro UV en función del tiempo, donde se observa la concordancia entre los espectros de absorción de los enantiómeros del tetrabenzotetraceno **239**.

Por otra parte, la reacción entre el yoduro **194** y la ciclopentadienona **162** condujo a la formación del tetrabenzotetraceno sustituido **240** con un 10% de rendimiento (esquema 77). El espectro de masas (IE) mostró el ión molecular correspondiente a la masa de **240** ( $C_{60}H_{36}$ ,  $m/z = 756.3$ ). Este tetrabenzotetraceno sustituido, presentó una buena solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, mostrándose relativamente estable en disolución y presencia de luz, probablemente debido a la sustitución de los anillos centrales con grupos fenilos.<sup>144</sup>



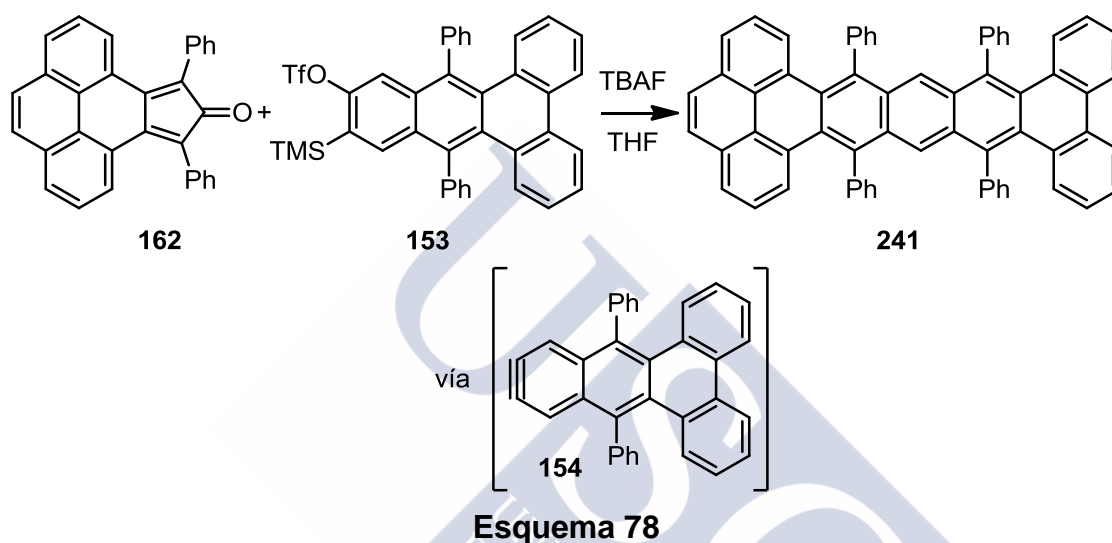
**Esquema 77**

### 3.2.5. Cicloadiciones (4+2) de benzotrifenilino

Continuando con el orden creciente de complejidad estructural en el arino empleado, se decidió estudiar las reacciones de cicloadición de un benzotrifenilino. Concretamente la reacción de cicloadición (4+2) del benzotrifenilino **154**, generado a partir triflato **153** en presencia de TBAF, con la

<sup>144</sup> Lu, J.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Kraml, C. M.; Bernhard, S.; Byrne, N.; Kim, L. R.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 17043.

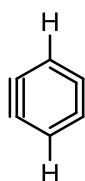
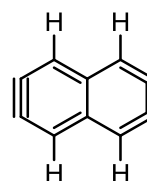
ciclopentadienona **162**, condujo a la formación del tetrabenzo[*a,c,l,m,qr*]hexaceno sustituido **241** como un sólido rojo con un 31% de rendimiento (esquema 78). Este aceno sustituido resultó ser lo suficientemente estable y soluble para su caracterización mediante  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN, espectrometría de masas (IE), espectroscopía UV/Vis y fluorescencia. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN presentó dos singuletes a 8.47 y 7.27 ppm, correspondientes con el hidrógeno del anillo bencénico central y la unidad de pireno, respectivamente.



### 3.3. Cicloadiciones (4+2) de bisarinos

A pesar de que los bisarinos se representan en la bibliografía como se indica en la figura 32, es probable que estas especies no sean intermedios reales en la mayoría de las condiciones de reacción empleadas. El tiempo de vida media de un arinos en disolución es extremadamente corto,<sup>45</sup> por lo que la generación simultánea de dos arinos en un mismo núcleo aromáticos es poco probable. Posiblemente, la formación de los dos arinos tenga lugar de forma secuencial y las estructuras **242** y **243** sean los correspondientes sintones.

<sup>45</sup> a) Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1347; b) Warmuth, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 423.

**242**, 1,4-benzadieno**243**, 2,6-naftodieno**Figura 32.** Estructuras del 1,4-benzodieno y del 2,6-naftodieno propuestas en la bibliografía.

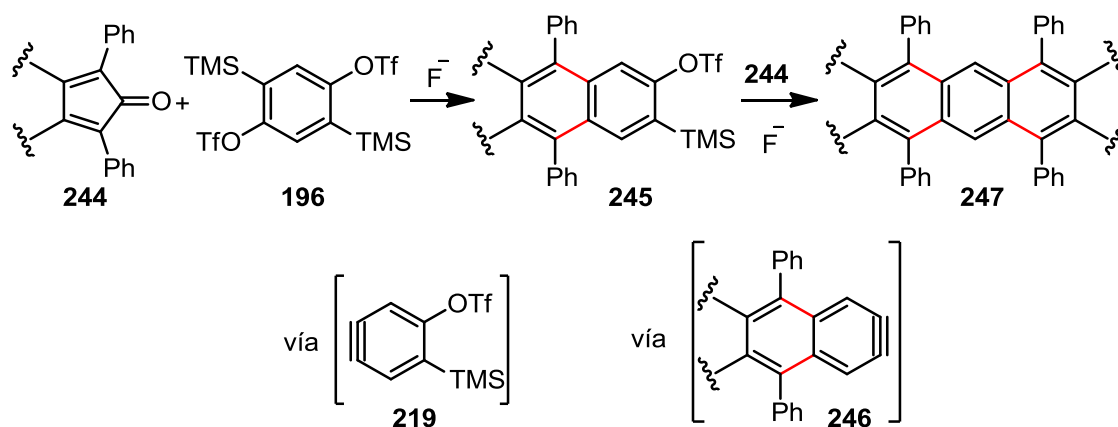
Los sintones bisarinos son herramientas sintéticas valiosas para la obtención de acenos mediante una secuencia de dos cicloadiciones (4+2) con dienófilos, en un proceso altamente eficiente donde se generan cuatro nuevos enlaces carbono-carbono. En la bibliografía existen algunos ejemplos del empleo de precursores de bisbencino en la síntesis de acenos, como los descritos por los grupos de Wudl<sup>119d</sup> y Pascal.<sup>15</sup> Kitamura y colaboradores también han descrito el empleo de bisnaftalino para la síntesis de tetracenos a partir del bistriflato de *o*-bis(trimetilsilil)naftalilo.<sup>119a,b</sup>

Probablemente, el mecanismo de reacción para la formación de acenos a partir de precursores de bisarinos mediante reacciones de cicloadición (4+2) transcurra como se indica en el esquema 79. Este proceso supone dos cicloadiciones (4+2) consecutivas que implicaría la formación en primer lugar del arino **219**, que reaccionaría con el sistema diénico **244** mediante una reacción Diels-Alder, seguida de la extrusión quelotrópica de CO dando lugar a una especie intermedia como **245**. En el propio medio de reacción se podría generar un nuevo arino, en este caso **246** que reaccionarían con una segunda unidad de dienona **244** para formar acenos tipo **247**. Con el fin de facilitar la visualización del proceso, los nuevos enlaces carbono-carbono formados en el proceso están indicados en el esquema en color rojo.

<sup>119d</sup> Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433.

<sup>15</sup> Lu, J.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Kraml, C. M.; Pascal Jr., R. A., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11168.

<sup>119a,b</sup> a) Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890; b) Kitamura, C.; Takenaka, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6653.



Esquema 79

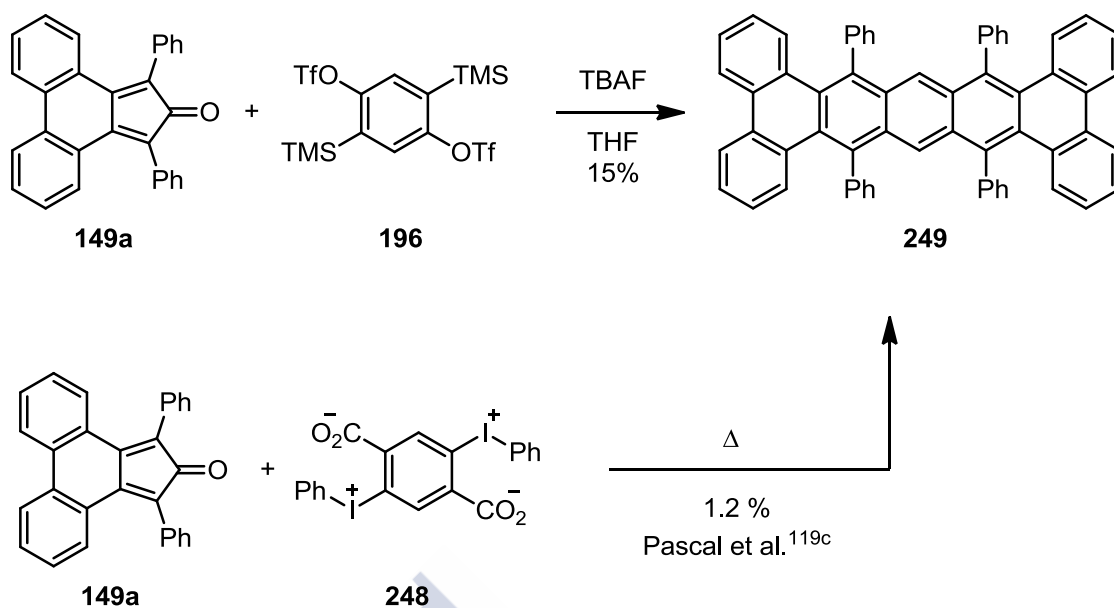
La posibilidad de detener la reacción en los intermedios tipo **245** apoya la hipótesis de que la formación de los arinos, a partir del bistriflato **196**, tiene lugar de forma secuencial. De hecho, mediante el control de los equivalentes de fluoruro se pudieron preparar algunos precursores de arinos policíclicos mostrados anteriormente (mirar apartado 3.1).

A continuación se detallan las reacciones llevadas a cabo en *one pot* a partir de precursores de bisarinos, con dos moléculas de la misma dienona.

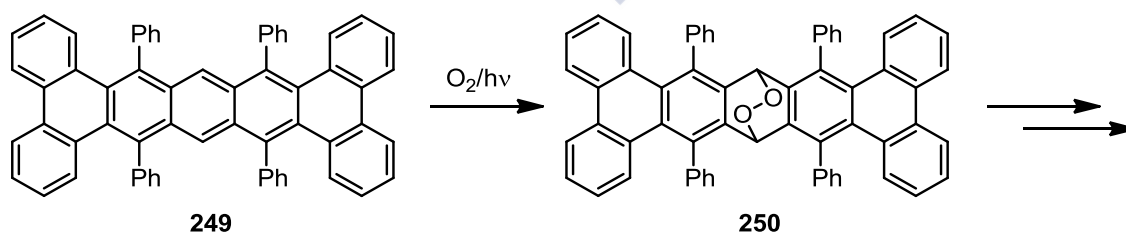
### 3.3.1. Cicloadiciones (4+2) de bisbencino

El precursor de bisbencino **196** reaccionó con la ciclopentadienona **149a**, en presencia de dos equivalentes de TBAF, dando lugar al tetrabenzo[*a,c,l,n*]pentaceno sustituido **249** con un 15% de rendimiento (esquema 80). Este aceno había sido previamente preparado por el grupo de Pascal con un 1.2% de rendimiento mediante una ruta similar, pero empleando el dicarboxilato **248** como precursor de bisbencino.<sup>119c</sup>

<sup>119c</sup> Schuster, I. I.; Craciun, L.; Ho, D. M.; Pascal Jr., R. A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8875.



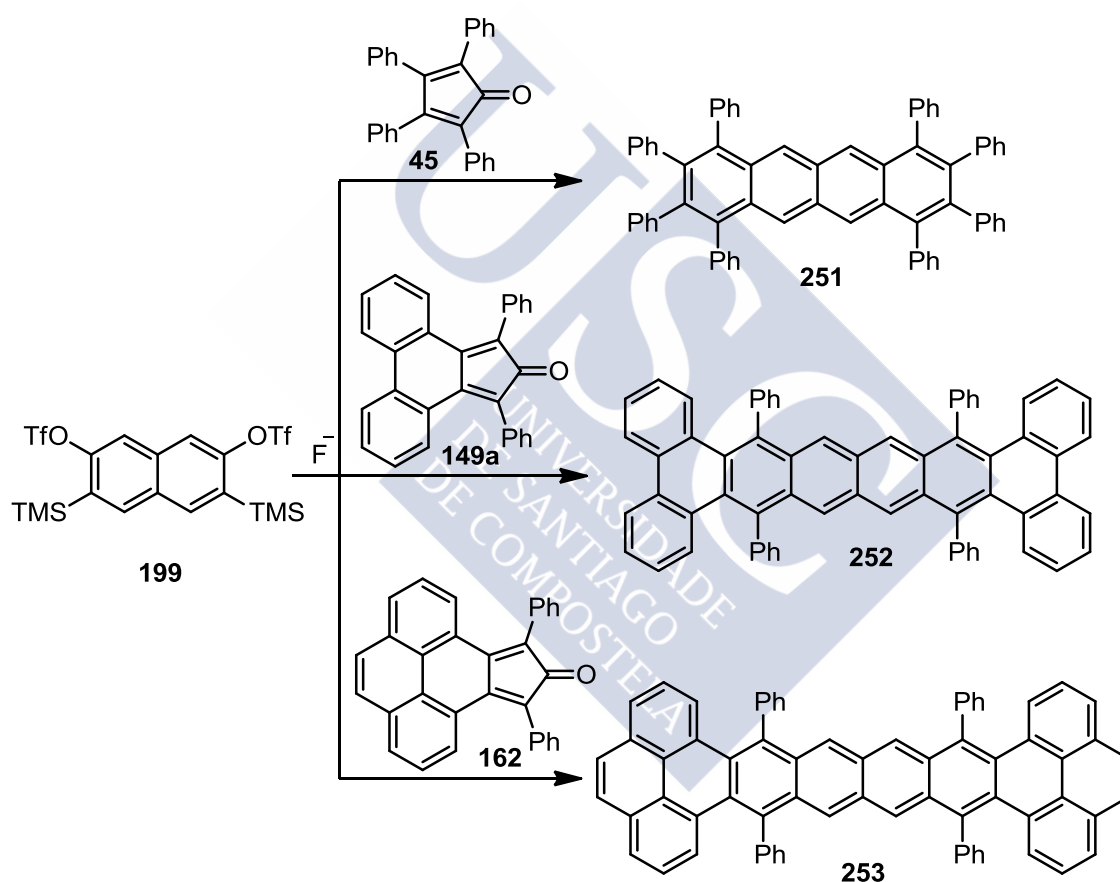
El tetrabenzo[*a,c,l,n*]pentaceno **249** resultó ser soluble en disolventes orgánicos comunes. Sin embargo, su rápida degradación en disolución en condiciones ambientales dificultó en gran medida su aislamiento e identificación, siendo necesario llevar a cabo la purificación cromatográfica bajo atmósfera de argón y con baja intensidad lumínica. Como se ha comentado anteriormente, probablemente el tetrabenzo[*a,c,l,n*]pentaceno **249** reacciona con el oxígeno en estado singlete ( $^1\text{O}_2$ ) mediante una cicloadición (4+2) para dar lugar al endoperóxido **250**, que evolucionaría para dar lugar a una mezcla compleja de reacción (esquema 81). Pascal y colaboradores resolvieron la estructura del endoperóxido **250** mediante difracción de rayos X, demostrando que la reacción de cicloadición (4+2) entre el oxígeno y el pentaceno sustituido **249** tiene lugar, efectivamente, en el anillo bencénico central.<sup>119c</sup>



### 3.3.2. Cicloadiciones (4+2) de bisnaftalino

De forma similar, mediante la reacción del bistriflato **199** con diferentes ciclopentadienonas se pudo acceder a una serie de acenos **251-253** estructuralmente relacionados (esquema 82).

Concretamente, el tratamiento del bistriflato **199** con TBAF en presencia de la ciclopentadienona **45** dio lugar a la formación del octafeniltetraceno **251** con un 23% de rendimiento. Este aceno mostró una buena solubilidad en disolventes orgánicos comunes sin degradarse en condiciones ambientales. En el espectro de  $^1\text{H}$  RMN, entre otras señales, se observó un único singulete a 8.29 ppm que integró por cuatro hidrógenos.



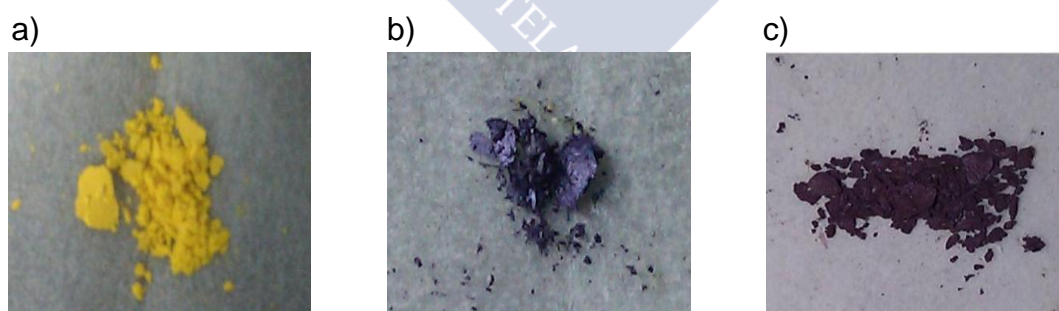
Esquema 82

Por otro lado, la reacción del bistriflato **199** con la ciclopentadienona **149a** dio lugar a la formación del tetrabenzo[*a,c,n,p*]hexaceno sustituido **252** con un 15% de rendimiento. Como cabría esperar, este derivado de hexaceno mostró tendencia a la degradación en disolución bajo condiciones ambientales, por lo que fue necesario llevar a cabo su purificación bajo atmósfera de argón y con baja intensidad lumínica. Debido a su baja solubilidad en los disolventes orgánicos deuterados más comunes, su caracterización mediante RMN se

realizó empleando  $C_6D_6$ . El espectro de  $^1H$  RMN presentó un singulete a 8.95 ppm correspondiente a los hidrógenos situados en el anillo central del hexaceno, dos dobletes y dos triplete a 8.00, 7.60, 7.09 y 6.85 ppm respectivamente, que corresponden con los protones aromáticos restantes de la unidad de tetrabenzo[*a,c,n,p*]hexaceno.

Por último, se completó la serie mediante la reacción del bistriflato **199** con la ciclopentadienona derivada del pireno **162**, obteniéndose el correspondiente tetrabenzooctaceno sustituido **253** con un 18% de rendimiento (esquema 82). Cabe destacar la relativa estabilidad en disolución de este aceno en comparación con el tetrabenzo[*a,c,n,p*]hexaceno **252**, lo que permitió su aislamiento y purificación en unas condiciones menos estrictas. Debido a su baja solubilidad en la mayoría de disolventes orgánicos, su caracterización mediante  $^1H$  y  $^{13}C$  de RMN se realizó empleando  $C_2D_2Cl_4$  a 80 °C. El espectro de  $^1H$  presentó dos singuletes característicos a 8.52 y 7.74 ppm que corresponden con los hidrógenos de la unidad de pireno y el anillo central del octaceno, respectivamente. Cabe destacar que existen pocos precedentes de caracterización de acenos superiores al heptaceno mediante RMN en disolución.<sup>145</sup>

Por otro lado, como cabría esperar, el aumento en el número de anillos bencénicos fusionados en esta serie de acenos produce cambios drásticos en sus propiedades opto-electrónicas. Prueba de ello son las marcadas diferencias en el color observado en la serie de acenos en estado sólido: amarillo en el caso del tetraceno **251**, violeta el hexaceno **252**, morado el octaceno **253** (figura 33).



**Figura 33.** Imágenes de acenos en estado sólido: a) tetraceno **251**, b) hexaceno **252** y c) octaceno **253**.

<sup>145</sup> a) Purushothaman, B.; Bruzek, M.; Parkin, S. R.; Miller, A. F.; Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1; b) Xiao, J.; Duong, H. M.; Liu, Y.; Shi, W.; Ji, L.; Li, G.; Li, S.; Liu, X. W.; Ma, J.; Wudl, F.; Zhang, Q. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 6094.

## 4. Cicloadiciones (2+2+2) de arinos catalizadas por paladio

Nuestro grupo de investigación ha sido pionero en el desarrollo de estrategias para la obtención de HPAs mediante cicloadiciones (2+2+2) de arinos catalizadas por paladio,<sup>98</sup> especialmente las reacciones de ciclotrimerización de arinos y las reacciones de cociclotrimerización de arinos y alquinos. En el marco de esta tesis doctoral estas reacciones han permitido obtener afeños y estarfenos de tamaño nanométrico.

### 4.1. Reacciones de ciclotrimerización

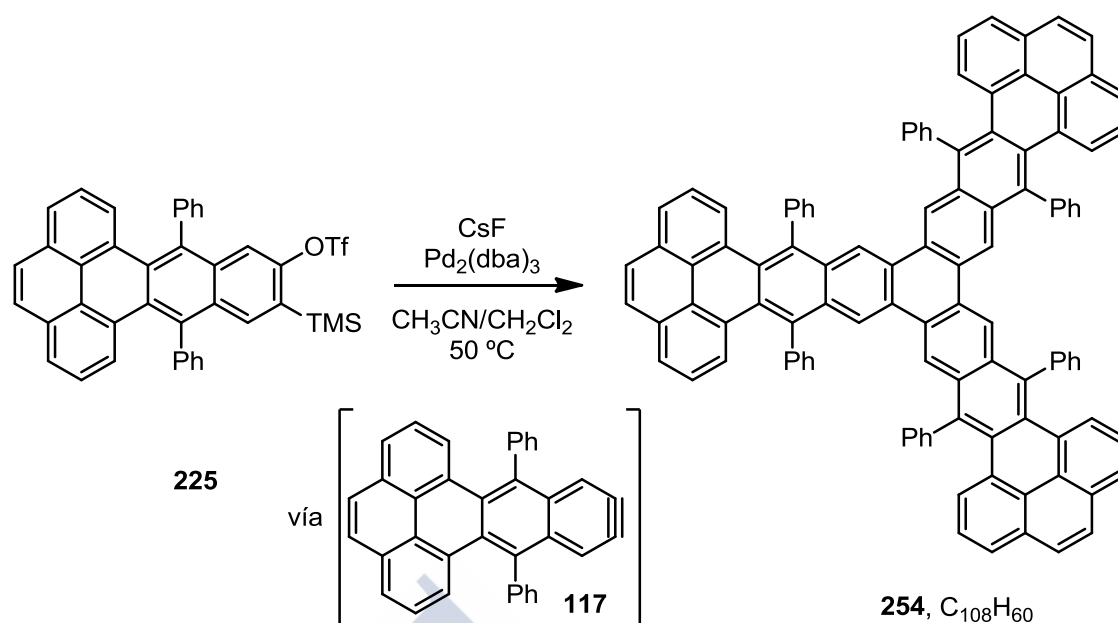
Las reacciones de trimerización de arinos implican la formación de tres nuevos enlaces carbono-carbono en una sola etapa, y son una importante herramienta para el acceso a HPAs de gran tamaño. Recientemente nuestro grupo de investigación ha descrito la preparación de un HPA formado por 16 anillos bencénicos *cata*-condensados utilizando esta metodología, (introducción, esquema 38). Este compuesto constituye el HPA *cata*-condensado más grande descrito hasta el momento.<sup>127</sup>

Teniendo en cuenta este precedente, decidimos ensayar la reacción de cicloadición (2+2+2) catalizada por paladio del dibenzo[*de,qr*]tetracino **117** (esquema 83), generado a partir del triflato **225** por reacción con CsF, obteniéndose el trímero **254** con un 16% de rendimiento. Este hexafenilhexabenzot[13]estarfeno de fórmula molecular C<sub>108</sub>H<sub>60</sub> está formado por con 19 anillos bencénicos fusionados.

---

<sup>98</sup> a) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1555; b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944; c) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1863; d) Iglesias, B.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Vollhardt, K. P. C. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3557; e) Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2466; f) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996.

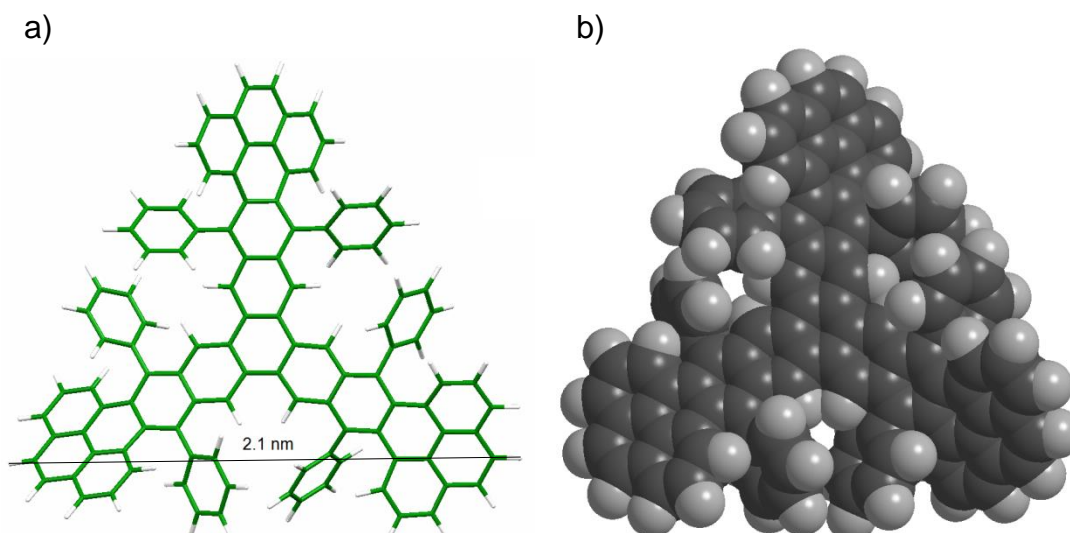
<sup>127</sup> Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.



Esquema 83

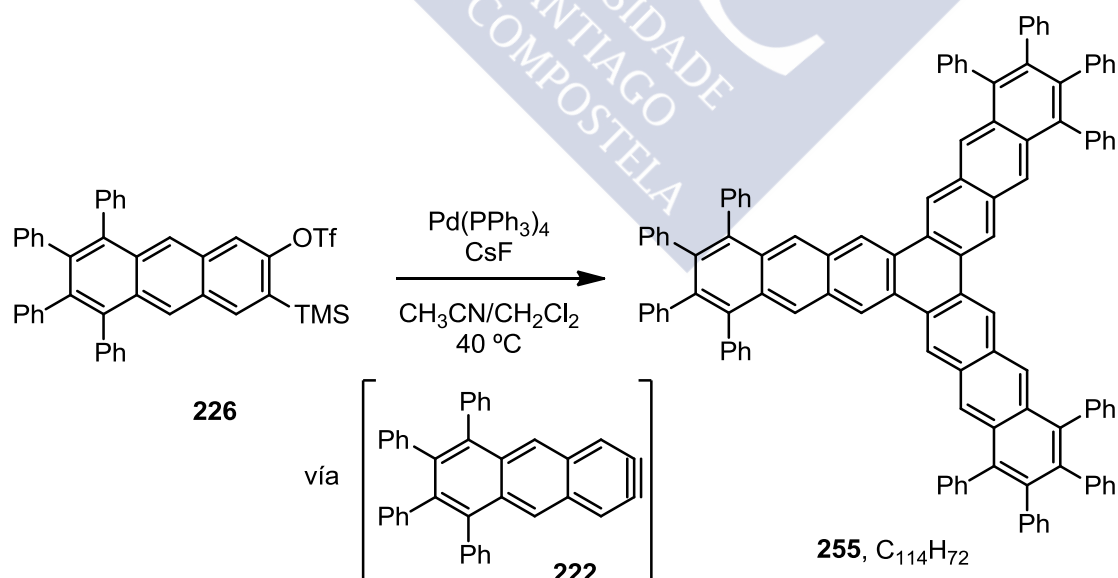
Hay dos aspectos destacables en esta molécula grafénica. Por un lado su estabilidad relativa en comparación con el análogo *cata*-condensado **155** (esquema 38), probablemente debido a la presencia de las unidades de pireno en sus extremos, que aportan estabilidad a este tipo de estructuras aromáticas. Y por otro lado, una solubilidad en disolventes orgánicos comunes relativamente alta para un HPA de este tamaño, que permitió su aislamiento mediante cromatografía en columna. La distorsión de la planaridad inducida por los grupos fenilo unidos al núcleo aromático (figura 34b), probablemente tenga un papel relevante en la solubilidad mostrada. El espectro de masas MALDI-TOF mostró el ión molecular correspondiente a la masa de **254** (C<sub>108</sub>H<sub>60</sub>,  $m/z = 1356.63$ ). El espectro de <sup>1</sup>H RMN mostró dos singuletes característicos del trímero **254** a 8.71 y 7.87 ppm que integraron por seis hidrógenos cada uno. El tamaño de este nanografeno, considerando la distancia entre los protones de dos unidades de pireno, resultó ser de 2.1 nm (figura 34a).<sup>146</sup>

<sup>146</sup> Medida estimada a partir del modelo de Chem 3D con geometría optimizada.



**Figura 34.** Modelos moleculares del trómero **254** (Chem 3D, geometría optimizada MM2).

Por otra parte, el tratamiento del triflato **226** con CsF en presencia de una cantidad catalítica de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , condujo a la formación del estarfeno **255**, trómero del arino **222**, como un sólido amarillo con un 24% de rendimiento (esquema 84). El dodecilfenil[10]estarfeno **255** está compuesto por 10 anillos bencénicos *cata*-fusionados, sustituido con 12 grupos fenilo. Las propiedades electrónicas de este tipo de estructuras aromáticas, han sido estudiadas en superficie,<sup>147</sup> y también se han propuesto para la construcción de puertas lógicas moleculares.<sup>148</sup>

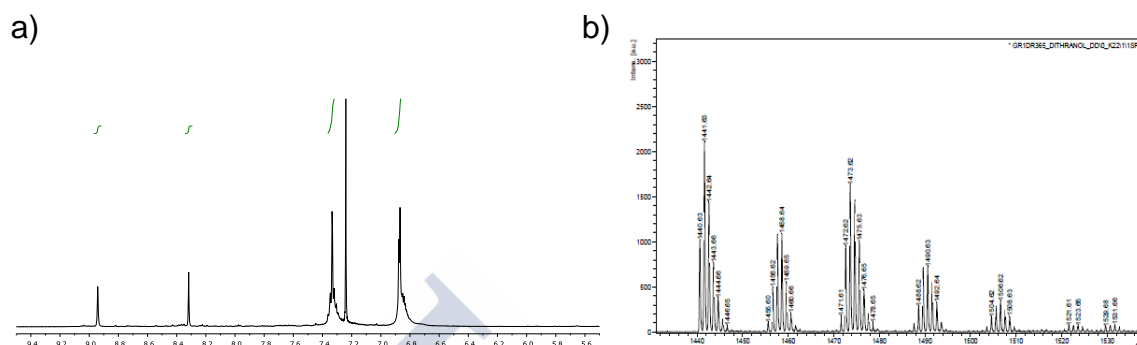


<sup>147</sup> Guillermet, O.; Gauthier, S.; Joachim, C.; de Mendoza, P.; Lauterbach, T.; Echavarren, A. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 482.

<sup>148</sup> Soe, W.; Manzano, C.; Renaud, N.; de Mendoza, P.; De Sarkar, A.; Ample, F.; Hliwa, M.; Echavarren, A. M.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. *ACS Nano* **2011**, *5*, 1436.

### Esquema 84

El espectro de  $^1\text{H}$  RMN del trómero **255** mostró dos singuletes a 8.94 y 8.32 ppm cada uno de los cuales integró por seis hidrógenos, y dos multipletes a 7.33 y 6.87 ppm, correspondientes a los grupos fenilo, que integraron por un total de 60 hidrógenos (figura 35a).



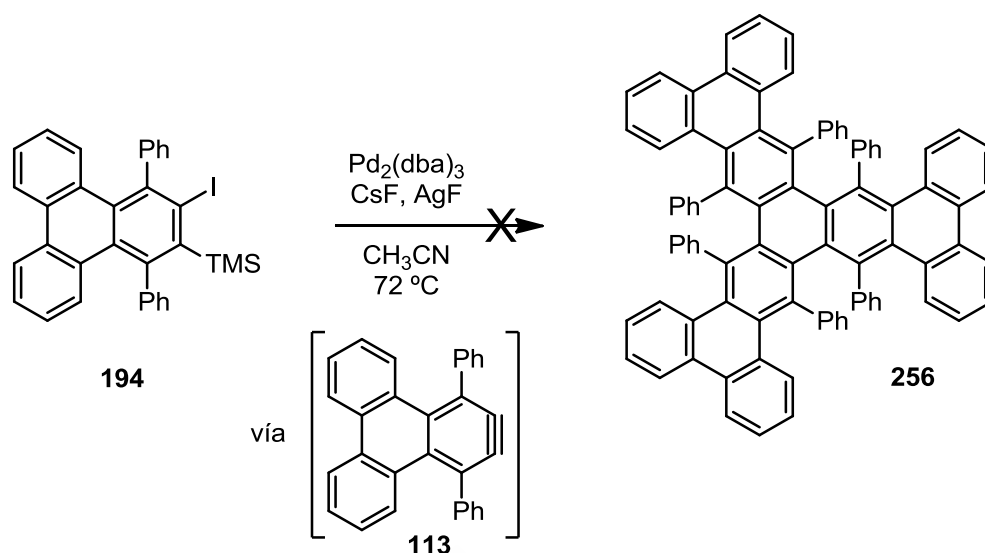
**Figura 35.** a) Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del trómero **255**. b) Espectro de masas de **255** y derivados fotooxidados.

La manipulación de este estarfeno en disolución se llevó a cabo evitando la exposición a la luz y al aire para prevenir su fotooxidación, que se hace evidente por la rápida pérdida del color amarillo de la disolución. El espectro de masas MALDI-TOF mostró el ion molecular correspondiente a la masa de **255** ( $\text{C}_{114}\text{H}_{72}$ ,  $m/z = 1441.63$ ), así como las masas correspondientes a la formación de endoperóxidos (figura 35b). En el espectro de masas se aprecian señales correspondientes a la adición de 1-6 átomos de oxígeno. Por lo tanto, es posible que se formen tres endoperóxidos, uno en cada rama que conforma el estarfeno.

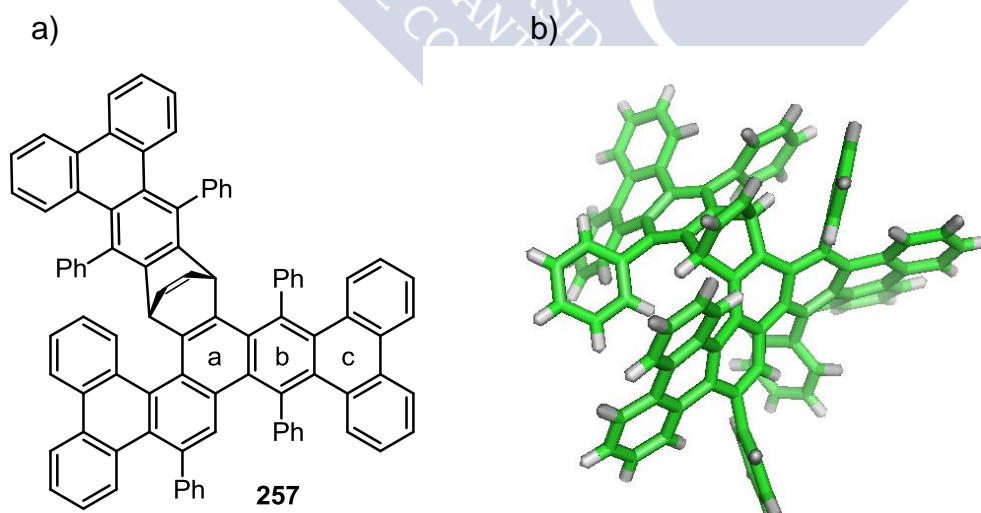
#### 4.1.1. Reacción del trifenilino **113** catalizada por $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$

El yoduro de *o*-(trimetilsilil)arilo **194** ya había mostrado su utilidad como precursor del arino **113** en reacciones de cicloadición (4+2) (esquema 75), aunque en unas condiciones más energéticas que las requeridas para la generación de arinos a partir de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo.

En un intento por explorar la capacidad del precursor de trifenilino **194** para la obtención del hexafenilhexabenzotrieno estéricamente congestionado **256** (esquema 85), se intentó la trimerización del arino **113** mediante la cicloadición (2+2+2) catalizada por paladio. La reacción se llevó a cabo mediante el tratamiento del yoduro **194** con  $\text{AgF}$  y  $\text{CsF}$ , en presencia de una cantidad catalítica de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , en acetonitrilo a  $72^\circ\text{C}$ .



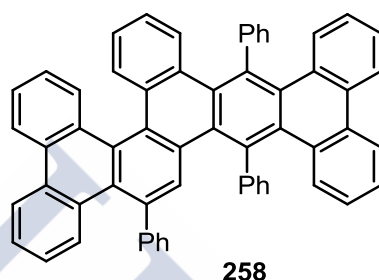
Mediante cromatografía en columna se aisló un compuesto sólido con un 28% de rendimiento, cuyo espectro de masas MALDI-TOF coincidió con el previsto para el trímero **256** ( $C_{90}H_{54}$ ,  $m/z = 1134.3$ ). Sin embargo, las señales de  $^1H$  y  $^{13}C$  RMN resultaron más complejas de lo que cabría esperar para una estructura de simetría trigonal como **256**. Afortunadamente, se obtuvieron cristales susceptibles de estudio mediante difracción de rayos X, lo que permitió asignar la estructura **257** al compuesto aislado (figura 36b).



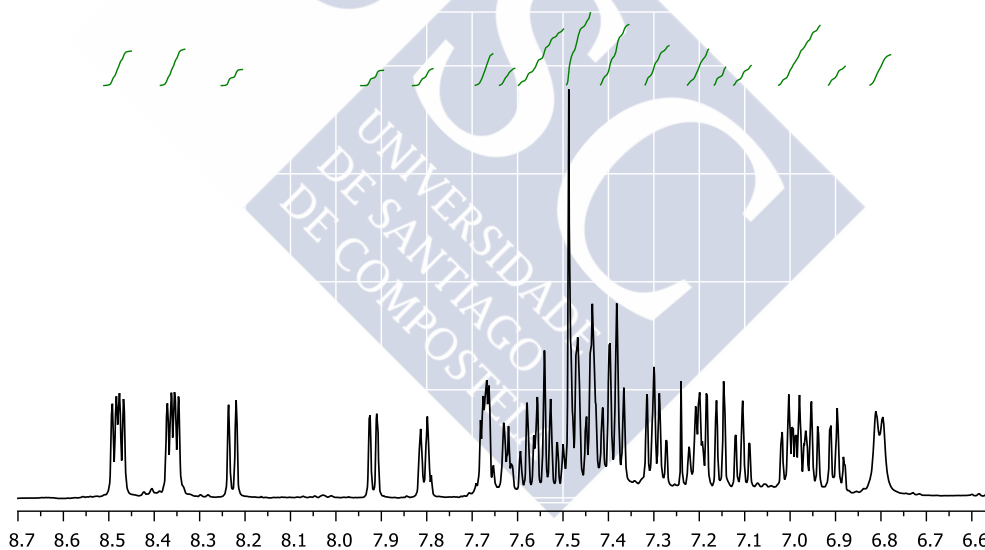
Este compuesto posee una estructura estéricamente congestionada formada por dos fragmentos policíclicos aromáticos de considerable tamaño, unidos por una estructura tipo barrileno. También resulta destacable que la unidad de

antraceno (a-b-c) muestra una torsión de  $61.4^\circ$  de extremo a extremo (figura 36).

Adicionalmente, en esta reacción se aisló un dímero del arino **113**, el pentaheliceno **258** con un 31% de rendimiento (figura 37). Las reacciones de dimerización de arinos mediante procesos (2+2) son relativamente frecuentes, pero en este caso la estructura del dímero no procede de este tipo de reacción. El espectro de  $^1\text{H}$  RMN mostró entre 8.6 y 6.7 ppm un conjunto de señales aromáticas que integraron por los 36 hidrógenos del compuesto **258** (figura 38).



**Figura 37.** Pentaheliceno **258**.



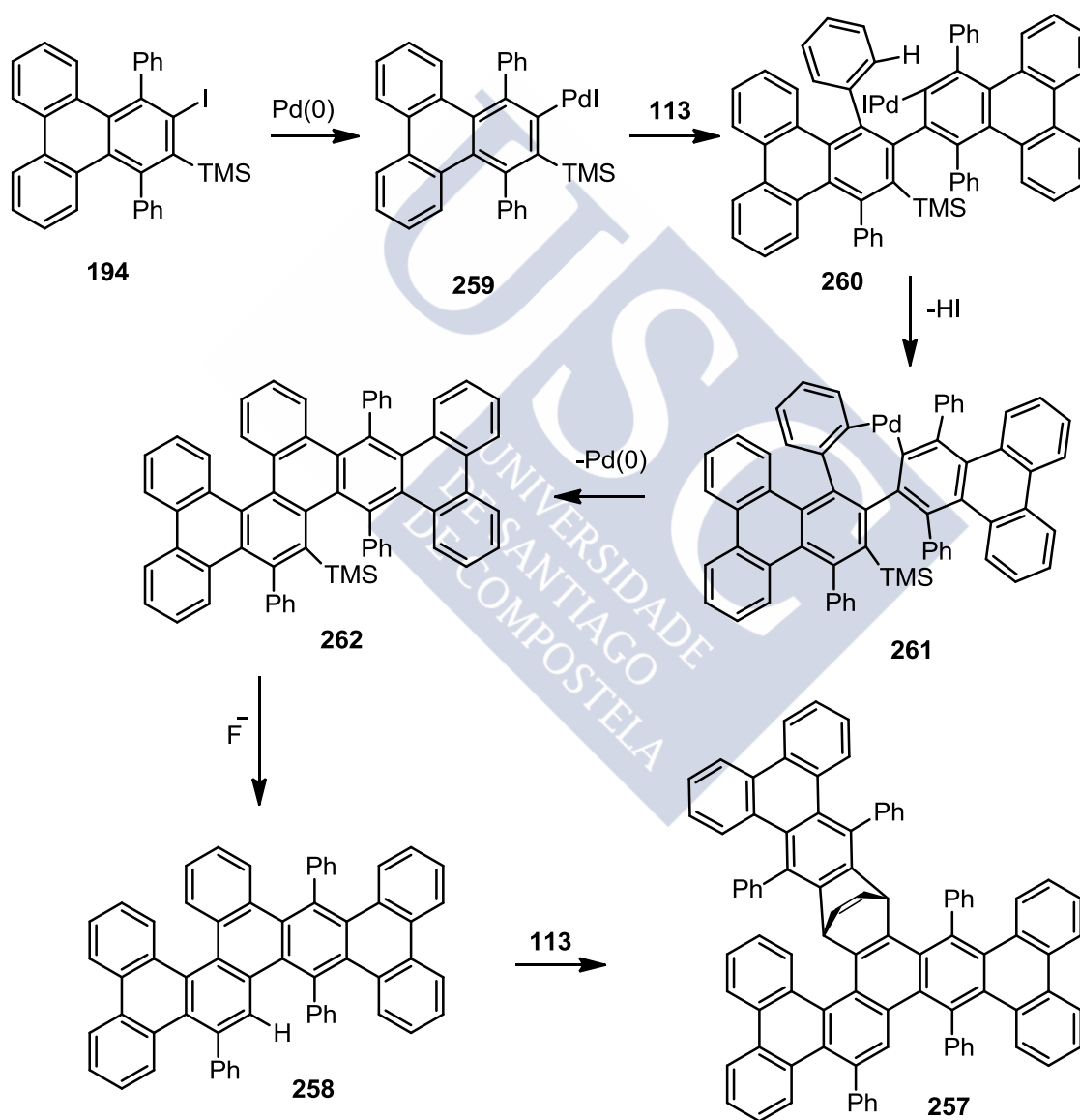
**Figura 38.** Espectro de  $^1\text{H}$  RMN del compuesto **258**.

Teniendo en cuenta las condiciones empleadas en esta reacción catalizada por paladio, la formación de los compuestos **257** y **258** podría transcurrir a través de un mecanismo que se iniciaría mediante la adición oxidante del enlace C-I del yodoareno **194** al complejo de paladio (esquema 86). Este mecanismo está relacionado con el propuesto por Larock y colaboradores para la anulación de arinos y yodobiarilos catalizada por paladio.<sup>128, 149</sup> A continuación, un arino **113**

<sup>128</sup> Liu, Z.; Zhang, X.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15716.

<sup>149</sup> Liu, Z; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 223.

se insertaría en el enlace metal carbono del complejo **259** dando lugar a la formación del intermedio **260**, que mediante una activación C-H intramolecular, seguida de una eliminación de HI, generaría el paladaciclo **261**. Una posterior eliminación reductora daría lugar a la formación del poliareno **262**, regenerándose a su vez el catalizador de Pd(0). Una protodesilación del poliareno **262** inducida por fluoruro daría lugar a la formación del dímero **258**. Finalmente, el trímero **257** se obtendría mediante una reacción de Diels-Alder entre un extremo de la unidad de [5]heliceno, contenida en **258**, y una nueva unidad de trifenilino **113**.

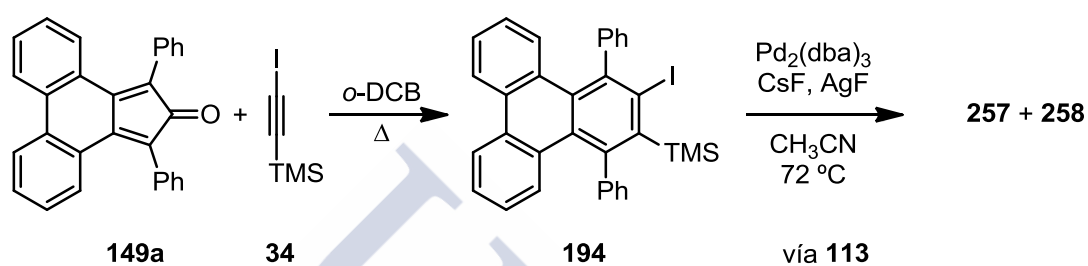


Esquema 86

Con el fin de probar el mecanismo propuesto, se estudió la reacción del dímero **258** con el yodoareno **194** en presencia de CsF y AgF en acetonitrilo a 72 °C,

que condujo a la obtención del compuesto **257**. Cabe mencionar que la formación de estos poliarenos no fue observada en ausencia de catalizador de paladio y/o fuente de fluoruro.

Los poliarenos **257** y **258** también pueden ser obtenidos directamente a partir del alquino **34** y la dienona **149a** (esquema 87), lo que implica una cascada de reacciones secuenciales en un proceso *one pot*, con rendimientos del 7% y 8%, respectivamente. Particularmente la preparación de **257** de esta forma implica la formación de diez nuevos enlaces C-C en un único procedimiento.



**Esquema 87**

## 4.2. Reacciones de cocicloación (2+2+2) de arinos con otras especies

En este apartado discutiremos la síntesis de compuestos aromáticos mediante la reacción de cicloadición (2+2+2) de arinos con alquinos deficientes en electrones. Para visualizar de una forma más clara los resultados obtenidos, hemos organizado en esta memoria el trabajo realizado en función del arino empleado.

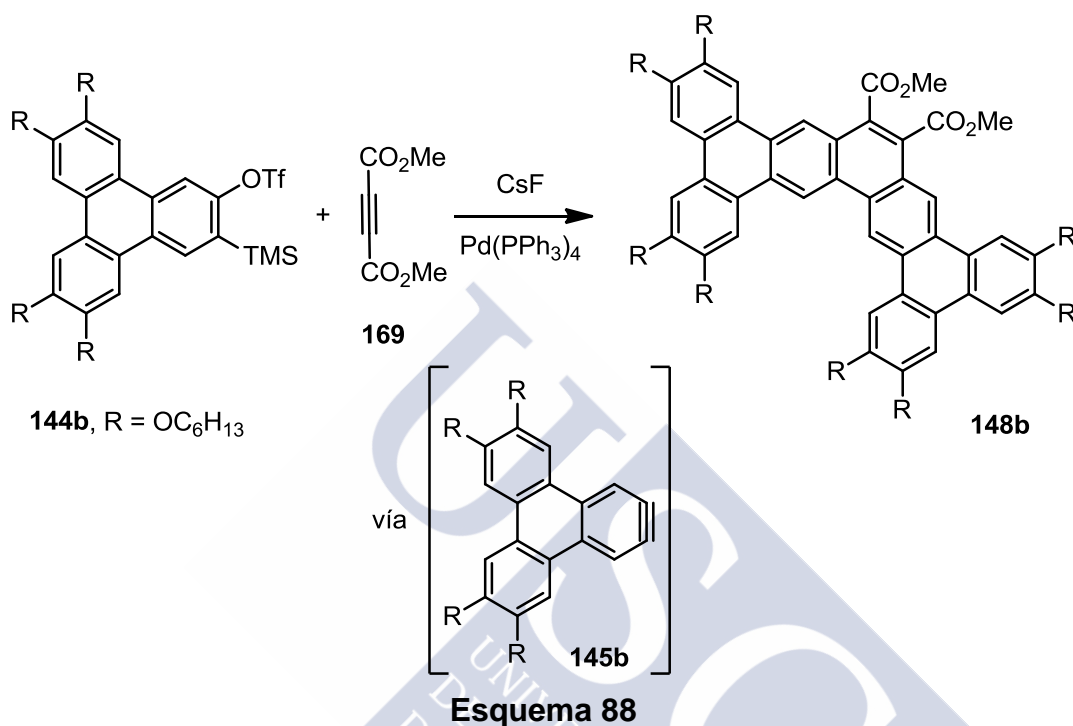
### 4.2.1. Cocicloaciones (2+2+2) con trifenilino

Los derivados de trifenileno han sido ampliamente estudiados por sus propiedades como cristales líquidos discóticos y como semiconductores orgánicos.<sup>150</sup> Este tipo de materiales han mostrado conductividades similares a las del silicio amorfo,<sup>151</sup> con una procesabilidad superior a la de los materiales cristalinos. En este contexto, en nuestro grupo de investigación se han desarrollado metodologías sintéticas orientadas a la obtención de derivados de trifenileno de conjugación extendida haciendo uso de la química de arinos.

<sup>150</sup> a) Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 4832; b) Yatabe, T.; Harbison, M. a.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samorí, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 1519.

<sup>151</sup> Oukachmih, M.; Destruel, P.; Seguy, I.; Ablart, G.; Jolinat, P.; Archambeau, S.; Mabiála, M.; Fouet, S.; Bock, H. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2005**, *85*, 535.

Concretamente, la preparación del triflato funcionalizado **144b** permitió el acceso a una serie de afenos funcionalizados derivados del trifenilino **145b**.<sup>58</sup> Así, el tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno **148b** se obtuvo mediante una reacción de cicloadición (2+2+2) catalizada por Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> entre dos moléculas de trifenilino **145b** y el alquino **169** (esquema 88).

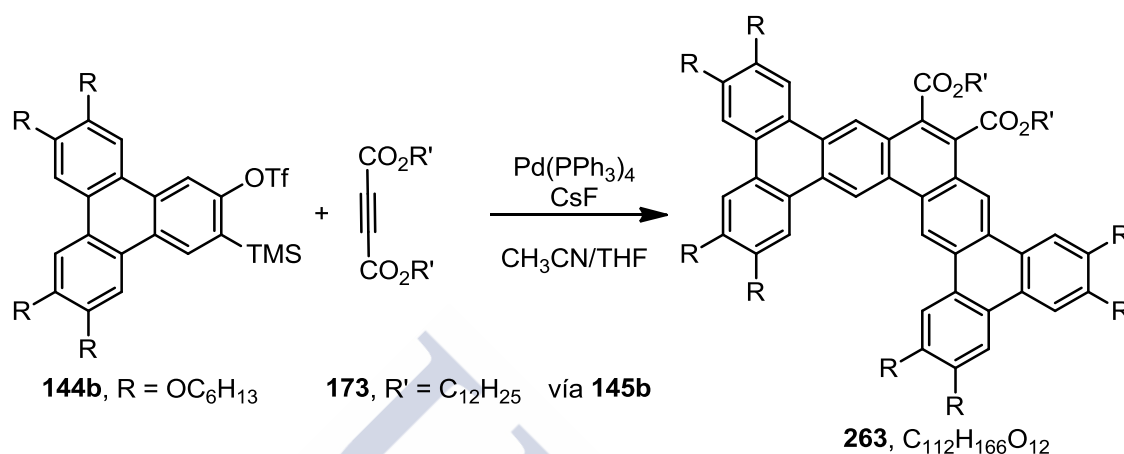


Estos tetrabenzopentafenos muestran una gran tendencia al apilamiento mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ , así como un comportamiento de cristal líquido en un amplio rango de temperaturas, formando mesofases discóticas columnares.<sup>126</sup> La incorporación de cadenas alquílicas al núcleo aromático resulta fundamental para inducir un comportamiento como cristal líquido. La longitud y disposición de las cadenas alquílicas determina en buena medida las propiedades de agregación de estas moléculas, por lo que modificando en estas cadenas podríamos modular las propiedades de los compuestos finales. En este contexto, se ensayó la reacción de cicloadición (2+2+2) catalizada por Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> entre el arino **145b**, generado a partir del triflato **144b**, y el acetilendicarboxilato de bisdodecilo (**173**), obteniéndose el tetrabenzopentafeno **263** con un 44% de rendimiento (esquema 89). El espectro de masas MALDI-TOF coincidió plenamente con el previsto para el fenaceno **263** (C<sub>90</sub>H<sub>54</sub>,  $m/z$  =

<sup>58</sup> Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5677.

<sup>126</sup> 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.

1704.04). El espectro de  $^1\text{H}$  RMN mostró, como señales más representativas de la estructura policíclica, seis singuletes en la zona aromática que integraron por dos hidrógenos cada uno. El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN mostró la señal de los grupos carbonilo a 168.6 ppm.



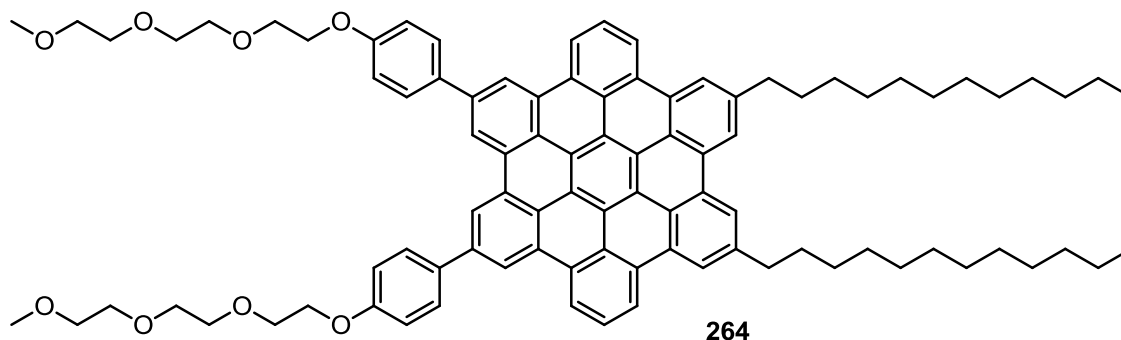
### Esquema 88

Por otro lado, las moléculas anfifílicas, las cuales contienen una parte hidrofílica y otra hidrofóbica, han sido ampliamente usadas para la obtención de agregados supramoleculares mediante autoensamblaje.<sup>152</sup> Cuando este tipo de compuestos se hayan dispersos en agua, las partes hidrofílicas preferiblemente interaccionan con la fase acuosa, mientras que las partes hidrofóbicas tienen a permanecer en contacto con el aire o en un disolvente no polar. De esta forma, los agregados anfifílicos dan lugar a diferentes ensamblados moleculares basados en fuerzas de repulsión y coordinación entre las partes hidrofílicas e hidrofóbicas de las moléculas con el medio que las rodea. A partir de este tipo de molécula es posible obtener ensamblajes con diferente morfología, dimensionalidad e incluso quiralidad, en función de los fragmentos hidrofóbicos e hidrofílicos que constituyen las moléculas anfifílicas.<sup>153</sup> Sin embargo, existen pocos ejemplos de moléculas anfifílicas de naturaleza policíclica aromática. Los trabajos de Aida y colaboradores basados en núcleos de hexabenzocoroneno (HBC) como **264** (figura 39), que incorporan cadenas de trietilenglicol hidrofílicas y cadenas alquílicas de carácter hidrofóbico,<sup>154</sup> constituyen ejemplos destacados en este campo.

<sup>152</sup> Wang, C.; Wang, Z.; Zhang, X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 608.

<sup>153</sup> Shimizu, T.; Masuda, M.; Minamikawa, H. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1401.

<sup>154</sup> a) Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science* **2004**, *304*, 1481; b) Jin, W.; Fukushima, T.; Niki, M.; Kosaka, A.; Ishii, N.; Aida, T. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 10801; c) Motoyanagi, J.; Fukushima, T.; Ishii, N.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4220.



**Figura 39.** Poliarena anfílico derivado del HBC.

Teniendo en cuenta estos precedentes, decidimos preparar una serie de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafenos con cadenas anfílicas. La incorporación de este tipo de cadenas en la periferia del núcleo aromático otorgaría carácter anfílico a los derivados de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno y, en consecuencia, afectaría a las interacciones intermoleculares, y en el mejor de los casos llevaría a la formación de agregados supramoleculares.

Para ello se llevaron a cabo las reacciones de cicloadición (2+2+2) catalizadas por Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> entre el arino **145b**, generado a partir triflato **38** en presencia de CsF, y los alquinos **171a-c** (esquema 90). Los rendimientos de los correspondientes tetrabenzopentafenos **265a-c** fueron inversamente proporcionales a la longitud de las cadenas de etilenglicol empleadas (50, 45 y 28%, respectivamente). Los tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafenos **265a-c** poseen un núcleo aromático de nueve anillos *cata*-fusionados, con tendencia a formar agregados mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$ , y se encuentran funcionalizados por ocho grupos hexiloxi de carácter hidrofóbico, y dos cadenas de oligoetilenglicol monometilado de diferente longitud con cierto carácter hidrofílico. La formación de agregados supramoleculares de los compuestos **265a-c** será discutido en el apartado 5 de la presente tesis doctoral.

Los espectros de masas (MALDI-TOF) de los afenos **265a-c**, mostraron iones moleculares a  $m/z$  1483.90, 1570.90 y 1660.01, respectivamente. Los espectros de <sup>1</sup>H RMN de estos compuestos **265a-c**, mostraron seis singuletes aromáticos entre 9.93 y 7.85 ppm, sin apenas variaciones en el desplazamiento químico de los singuletes entre las diferentes moléculas.



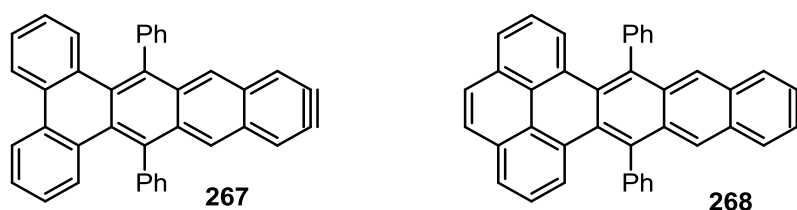
Las reacciones se llevaron a cabo mediante el tratamiento de una mezcla de los triflatos **144b** y **138** con CsF en una mezcla de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeCN (1:5) a 40 °C, en presencia de una cantidad catalítica de Pd(0). Con el fin de optimizar el rendimiento de la cotrimerización se realizaron los primeros ensayos (entrada 1 y 2, tabla 2) modificando el ligando del complejo de paladio, observándose la formación de **266** al emplear Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> como catalizador. La disminución de los equivalentes de precursor de fenantrino **138** y la adición de éter 18-corona-6 al medio de reacción permitió aislar el dibenzo[*f,j*]trifenileno[2,3-*s*]piceno sustituido **266** con un 30% de rendimiento. El éter corona modifica la solubilidad de la sal fluorada de forma que la generación de los arinos tiene lugar de forma simultánea, un factor crucial para obtener la quimioselectividad deseada. El espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) de **266** mostró el ión molecular a *m/z* 979 (pico base). El espectro de <sup>1</sup>H RMN mostró tres singuletes a 9.99, 8.15 y 7.87 ppm que integraron por dos hidrógenos respectivamente y que se corresponden a los hidrógenos de la unidad de trifenileno. Este poliareno de once anillos *cata*-fusionados posee en su estructura una unidad de [5]heliceno. Cabe destacar que esta aproximación nos permitió acceder a un núcleo aromático no descrito previamente, en una única etapa.

Entrada	Pd(0)	18-corona-6 (equiv.)	Triflato <b>138</b> (equiv.)	<b>266</b> (%) <sup>[a]</sup>
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	4	-
2	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	-	4	17
3	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	0.5	2.5	30

**Tabla 2.** Optimización de la reacción de cocicloación (2+2+2) de **145b** y **139** catalizada por Pd. [a] En todas las reacciones se detectó la formación de los trimeros del fenantrino **139** y del trifenilino **145b**.

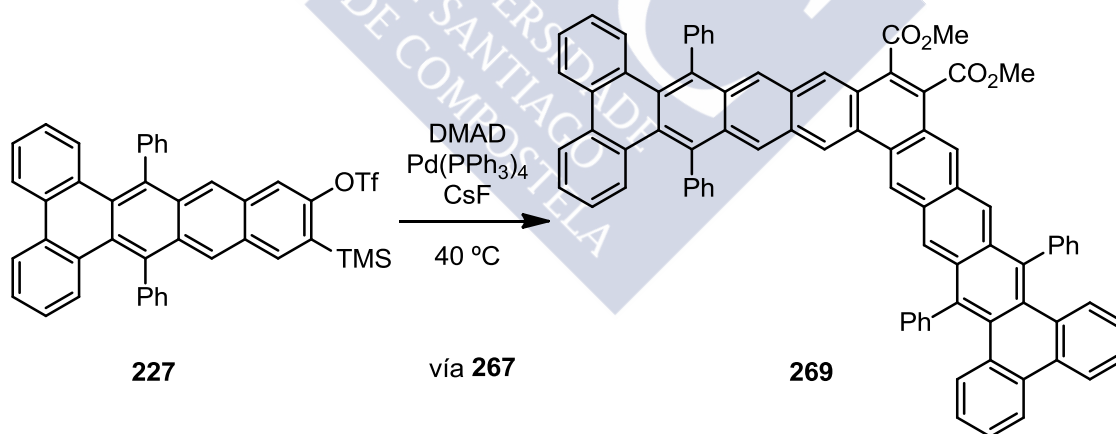
#### 4.2.2. Cocicloaciones (2+2+2) de dibenzo[*a,c*]tetracino y dibenzo[*de,uv*]pentacino

En este apartado se describirá el uso de arinos derivados del dibenzo[*a,c*]tetracino **267** y del dibenzo[*de,uv*]pentacino **268** (figura 40) en reacciones de cicloación (2+2+2) catalizadas por complejos de Pd(0) con un alquino deficiente en electrones como el (DMAD), para la obtención de fenacenos funcionalizados de tamaño nanométrico.



**Figura 40.** Tetrabenzo[*a,c*]tetracino **267** y del dibenzo[*de,uv*]pentacino **268**.

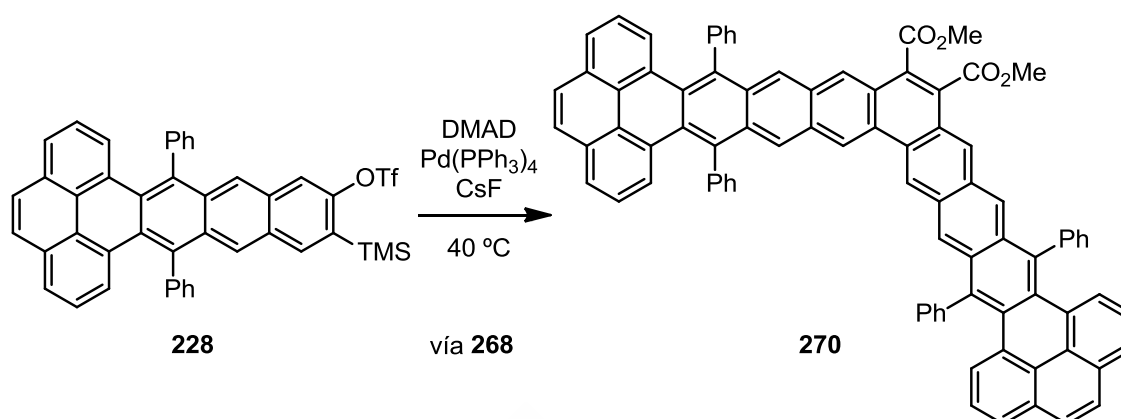
En una mezcla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  (1:5) se hizo reaccionar el dibenzo[*a,c*]tetracino sustituido **267**, generado a partir del triflato **227** en presencia de CsF, con DMAD y un 10% molar de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , obteniéndose el tetrabenzo[*a,c,u,w*]nonafeno sustituido **269** con un 33% de rendimiento (esquema 92). Este afeno se mostró soluble en disolventes orgánicos comunes, y estable en disolución, lo que permitió su aislamiento mediante cromatografía en columna. El espectro de masas MALDI-TOF mostró el ión molecular correspondiente a la masa de **269** ( $\text{C}_{82}\text{H}_{50}\text{O}_4$ ,  $m/z = 1098.36$ ). El espectro de  $^1\text{H}$  RMN mostró, como señales más representativas de la estructura policíclica, cuatro singuletes en la zona aromática que integraron por dos hidrógenos cada uno, y un singulete a 4.06 ppm que integró por seis hidrógenos correspondiente a los metilos de los grupos éster. El espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN mostró la señal del grupo carbonilo a 168.3 ppm y la señal de los metilos de los grupos éster a 53.1 ppm.



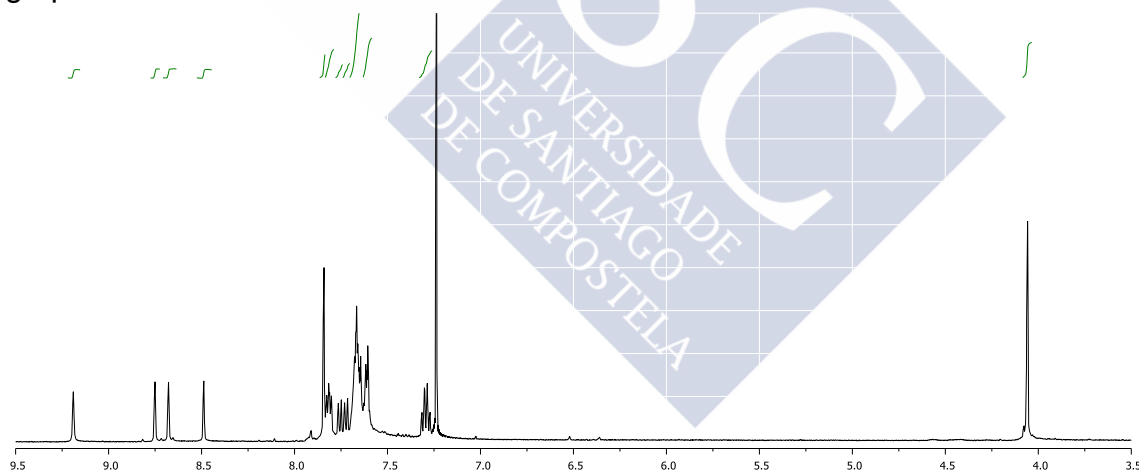
**Esquema 92**

De forma similar, la cotrimerización del dibenzo[*de,uv*]pentacino sustituido **268**, derivado del triflato **228**, en unas condiciones semejantes a las descritas en el esquema 91, condujo a la formación del tetrabenzoundecafeno sustituido **270** con un 13% de rendimiento (esquema 93). A pesar de su tamaño, este poliareno se mostró soluble en disolventes orgánicos convencionales y relativamente estable en disolución, permitiendo su purificación mediante

cromatografía en columna. El espectro de masas MALDI-TOF mostró el ión molecular correspondiente a la masa de **270** ( $C_{86}H_{50}O_4$ ,  $m/z = 1146.36$ ).



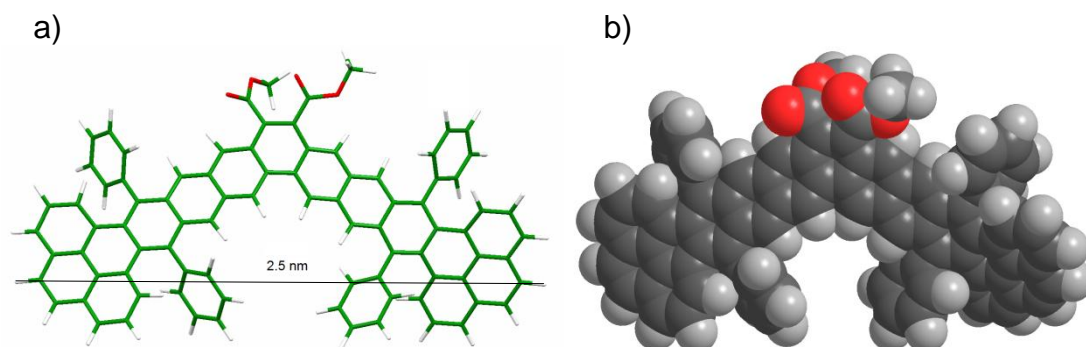
El espectro de  $^1H$  RMN de **270** (figura 41) mostró, como señales más representativas de la estructura policíclica, cuatro singuletes en la zona aromática que integraron por dos hidrógenos cada uno, y un singulete a 4.06 ppm que integró por seis hidrógenos correspondientes a los metilos de los grupos éster.



**Figura 41.** Espectro de  $^1H$  RMN del undecafeno **270**.

Resulta destacable el tamaño del fenaceno **270**, pues la distancia de extremo a extremo resultó ser de 2.5 nm (figura 42a).<sup>155</sup>

<sup>155</sup> Medida estimada a partir del modelo de Chem 3D con geometría optimizada.



**Figura 42.** Modelos moleculares del undecafeno sustituido **270** (Chem 3D, geometría optimizada MM2).

Cabe indicar que las estructuras policíclicas aromáticas **269** y **270** son inéditas en la bibliografía, y no se conocen precedentes de los núcleos aromáticos basados en nona y undecafenos.



## 5. Estudio de las propiedades y de los agregados supramoleculares de los derivados de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafenos

Tal y como se mencionó en el apartado 4.2.1, en 2009 nuestro grupo de investigación describió una nueva familia de compuestos mesomórficos caracterizados por un núcleo policíclico aromático extenso de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno, decorado en su periferia con grupos alcoxilo de cadena larga y, en otra zona de la molécula, con dos grupos éster.<sup>126</sup> Estos compuestos habían presentado propiedades como cristales líquidos discóticos, formando mesofases en amplios rangos de temperatura, evidencias de agregación en disolución (<sup>1</sup>H RMN) y un singular empaquetamiento cristalino (difracción de RX). En relación con estos resultados previos nos planteamos en la presente tesis doctoral la síntesis y el estudio de las propiedades de agregación de otros derivados de este sistema policíclico. En concreto, en este apartado se discutirá sobre las propiedades de agregación de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafenos sustituidos mediante microscopía electrónica de barrido. En un segundo apartado, se discutirá sobre la formación de monocapas en superficie de derivados de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno y su estudio mediante microscopio de efecto túnel.

### 5.1. Estudio de agregados de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafenos anfífilos mediante microscopía electrónica de barrido

En la presente tesis doctoral se sintetizó una nueva serie de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafenos sustituidos **265a-c** (figura 43b). Las moléculas con carácter anfílico poseen una gran tendencia a la formación de agregados supramoleculares mediante interacciones hidrofílicas e hidrofóbicas.<sup>152</sup> En este contexto, decidimos estudiar mediante microscopía electrónica de barrido la formación de agregados supramoleculares de los compuestos **265a-c**.

El microscopio electrónico de barrido o *SEM* (*Scanning Electron Microscope*) es un tipo de microscopio electrónico que permite la obtención de imágenes mediante el barrido superficial de una muestra conductora con un haz de electrones. Como consecuencia de la interacción del haz de electrones con la muestra se produce la emisión de señales eléctricas de diversa naturaleza.

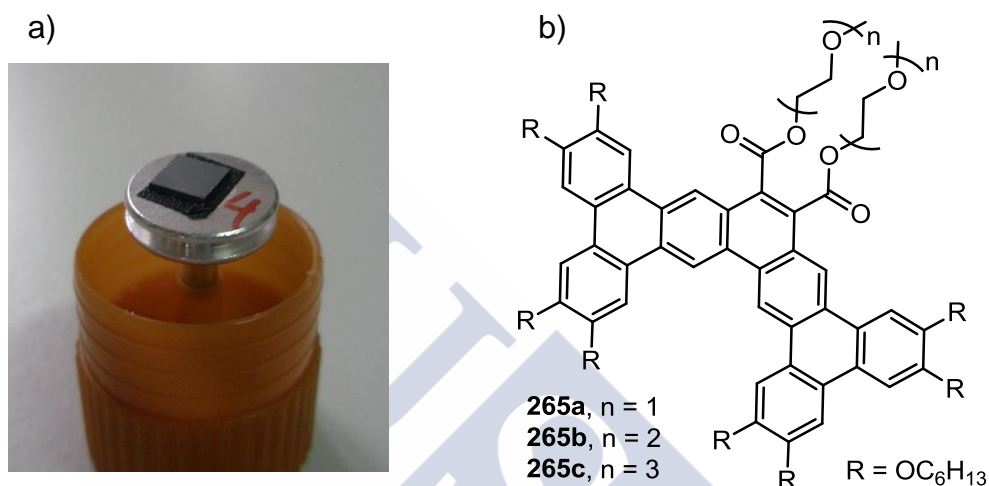
---

<sup>126</sup> 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.

<sup>152</sup> Wang, C.; Wang, Z.; Zhang, X. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 608.

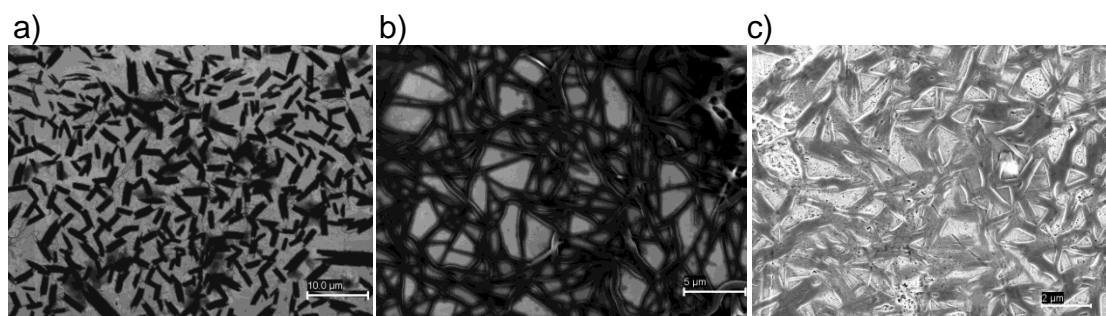
Estas señales son captadas por detectores que las procesan, amplifican y transforman en señales electrónicas como pixeles a un monitor.

Un factor determinante para la obtención de imágenes con buena resolución en el SEM, es la naturaleza del soporte donde se deposita la muestra. Esta superficie debe ser lisa, homogénea y estar libre de impurezas. Las placas de silicio monocristalino son ampliamente usadas como superficie en SEM debido a que presentan una gran uniformidad superficial (figura 43a).



**Figura 43.** a) Placa de silicio monocristalino sobre soporte para SEM. b) Tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafluorenos anfifílicos **265a-c**.

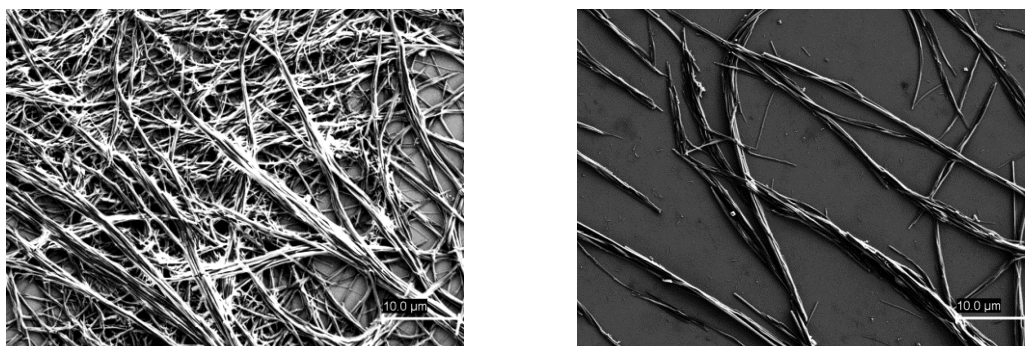
Para la preparación de las muestras optamos por la deposición de la muestra mediante evaporación lenta del disolvente, *drop casting*. La muestra se disolvió en una mezcla de dos disolventes con diferente polaridad. Con la evaporación del disolvente más volátil, las moléculas se ordenarían en función de las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas predominantes. Concretamente, se prepararon disoluciones de la serie **265a-c** usando como disolventes THF, donde son solubles los pentafluorenos, y H<sub>2</sub>O. Con el objetivo de encontrar las condiciones más favorables para la formación de agregados supramoleculares, se probaron diferentes combinaciones de los dos disolventes, desde un 100% de H<sub>2</sub>O a un 100% de THF, con una concentración de 0.5 mg/mL. Las imágenes de microscopía de estructuras supramoleculares más definidas fueron obtenidas para la relación inicial THF/H<sub>2</sub>O 7:3 (figura 44).



**Figura 44.** Imágenes de SEM de agregados supramoleculares de: a) **265a**, b) **265b** y c) **265c**, obtenidas a partir de disoluciones THF/H<sub>2</sub>O 7:3.

Las imágenes de SEM constataron la importancia de la longitud de la cadena de oligoetilenglicol para la obtención de agregados supramoleculares. En la serie de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafenos sustituidos **265a-c** los agregados de mayor longitud e interconectividad se dieron en las moléculas que contienen cadenas de dos y tres unidades de etilenglicol (**265b,c**, figura 44b,c). En el caso de la molécula sustituida con dos unidades de monoetilenglicol **265a**, se observó la formación de microcristales cuyo tamaño oscilaba de cientos de nanómetros a varias micras. En base a estos resultados, centramos nuestras investigaciones en las moléculas **265b,c**.

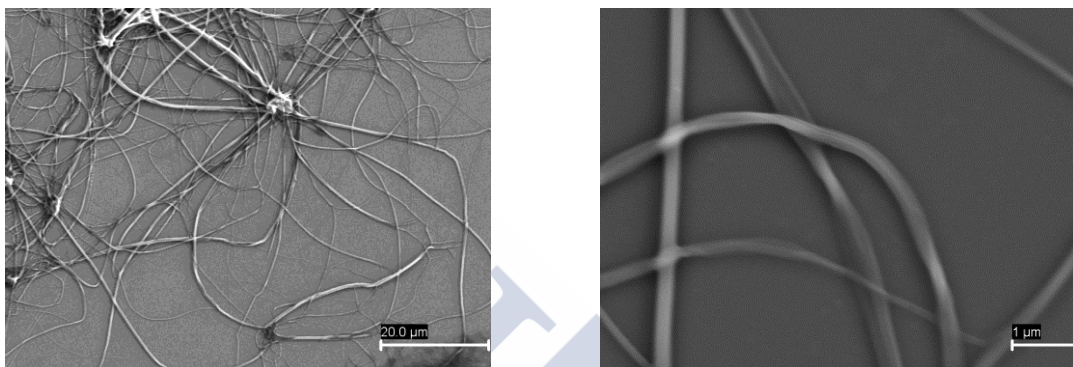
Con el objeto de comprobar la influencia del disolvente en la obtención de los agregados supramoleculares, decidimos probar otras mezclas de disolventes con diferente polaridad. Concretamente, preparamos una disolución de **265b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1 mg/mL), sobre la que se añadió THF en proporción 5:1. La disolución se depositó en la superficie de silicio monocristalino,<sup>156</sup> que tras su secado se analizó mediante SEM, observándose la formación de cables de diámetro nanométrico y de longitud micrométrica (figura 45). Los agregados se muestran más uniformes que en el caso anterior, con un alto grado de interconexión.



**Figura 45.** Imágenes de SEM de agregados supramoleculares de **265b** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/THF 5:1.

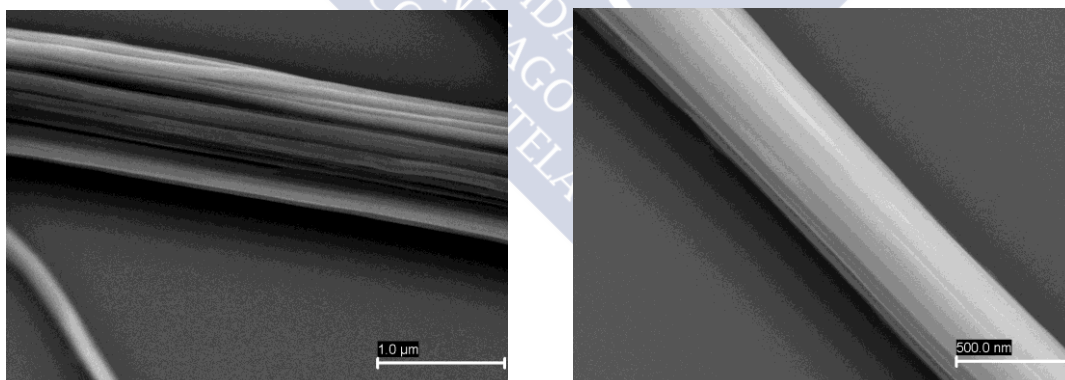
<sup>156</sup> Se emplearon placas de 1 x 1 cm a partir de obleas de silicio monocristalino Silicon Wafer®.

Por otro lado, se preparó una disolución de **265c** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1 mg/mL) sobre la que se añadió MeOH en proporción 1:1. En este caso, al cabo de 2h la disolución se enturbió y comenzó la aparición de una suspensión que se depositó en la superficie de silicio monocristalino. Tras su secado, se analizó mediante SEM, observándose la formación de cables de diámetro nanométrico y de longitud micrométrica (figura 46). En este caso los agregados se muestran uniformes y con un bajo grado de entrecruzamiento.



**Figura 46.** Imágenes de SEM de agregados supramoleculares de **265c** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1:1.

El estudio de los cables con más detalle, reveló que estaban compuestos por nanocables de menor tamaño, con diámetros comprendidos entre 90-120 nm (figura 47).



**Figura 47.** Imágenes de SEM de los nanocables observados a partir de **265c** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$  1:1.

Los derivados de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno estudiados con anterioridad en nuestro el grupo de investigación no mostraban, en ningún caso, la formación de este tipo de agregados tipo fibra o cable, lo cual demuestra que la funcionalización de estas estructuras aromáticas con cadenas alcoxílicas de carácter lipofílicas y cadenas de oligoetilenglicol de carácter anfifílico, resultan

cruciales para la obtención de agregados supramoleculares.<sup>157</sup> Se ha comprobado que la morfología de las estructuras supramoleculares observadas depende de la longitud de las cadenas hidrofílicas presentes en la molécula, así como de la mezcla de disolventes empleados para la obtención de los agregados.

## 5.2. Estudio en superficie de tetrabenzo[a,c,m,o]pentafenos sustituidos mediante STM

Este trabajo fue llevado a cabo durante una estancia realizada en la Radboud University Nijmegen en Holanda, bajo la dirección del profesor Hans Elemans.<sup>158</sup>

En 1986, Binnig y Rohrer recibieron el Premio Nobel en Física por la invención del microscopio de efecto túnel (STM),<sup>159</sup> equipo que forma parte de un grupo denominado microscopios de sonda de barrido (SPM, *Scanning Probe Microscopy*). La característica común de estos microscopios es una punta o sonda que rastrea una superficie con gran resolución espacial, llegando incluso a alcanzar la escala atómica. El STM en particular, es una herramienta tremendamente útil para poder investigar la organización molecular a nivel local, así como la dinámica molecular superficial implicada en procesos de autoensamblaje y las propiedades electrónicas resultantes de las superficies moleculares.<sup>160</sup>

Para su correcto funcionamiento, la punta metálica se aproxima a una distancia de 0.4 a 1.0 nm de la superficie. Entonces se aplica una corriente de polarización entre la punta y la superficie, que puede permitir a los electrones circular entre ambas mediante el efecto túnel. Las variaciones en la intensidad de esa corriente de tunelización al paso de la punta metálica por átomos y moléculas son registradas y, mediante un software específico, se pueden construir imágenes basándonos en esa señal eléctrica.

La contribución de las técnicas de SPM al desarrollo de la ciencia de materiales ha sido muy importante en las últimas décadas. Concretamente han permitido el descubrimiento del grafeno por parte de Novoselov y Geim en 2004,<sup>28a</sup> descubrimiento por el cual ambos investigadores fueron galardonados con el

---

<sup>157</sup> Rao, K. V.; George, S. J. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2656.

<sup>158</sup> Trabajo realizado mediante una estancia breve del autor de esta tesis (desde el 31/10/12 hasta el 31/12/12) en el grupo del Prof. Hans Elemans bajo la supervisión del Dr. Dennis Lensen.

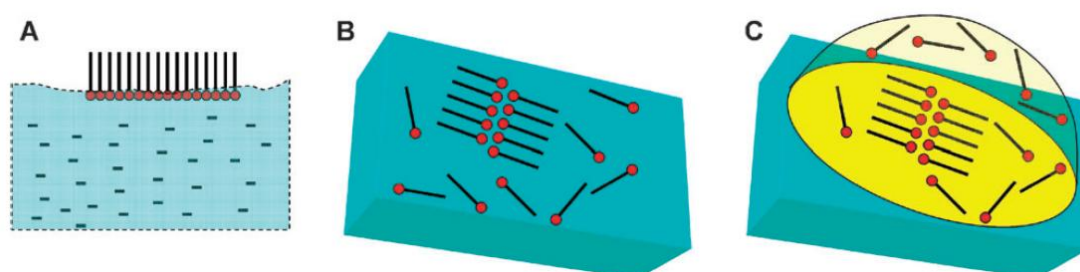
<sup>159</sup> Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Physical Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.

<sup>160</sup> Elemans, J. A. A. W.; Lei, S.; De Feyter, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7298.

<sup>28a</sup> 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.

Premio Nobel en Física en 2010. El uso de este tipo de microscopios se ha convertido en una herramienta fundamental para la caracterización y exploración de las prometedoras propiedades que presentan materiales de tipo grafeno.

En su concepción, la microscopía STM fue diseñada para su uso en ultra alto vacío (UHV) y temperaturas extremadamente bajas para evitar la movilidad atómica. Sin embargo, más recientemente se ha demostrado que su uso es posible en otros entornos como en interfases sólido-líquido en condiciones ambientales.<sup>161</sup> Por ejemplo, se ha demostrado que el STM puede ser muy útil para el estudio de monocapas moleculares en diferentes interfases.<sup>162</sup> Las interfases más habituales para el estudio de la formación de monocapas son la aire-agua (A), la UHV-sólido (B) y la líquido-sólido (C) (figura 48).



**Figura 48.** Organización de monocapas moleculares en tres tipos de interfase: a) Interfase aire-agua, b) Interfase UHV-sólido y c) Interfase líquido-sólido.<sup>162</sup>

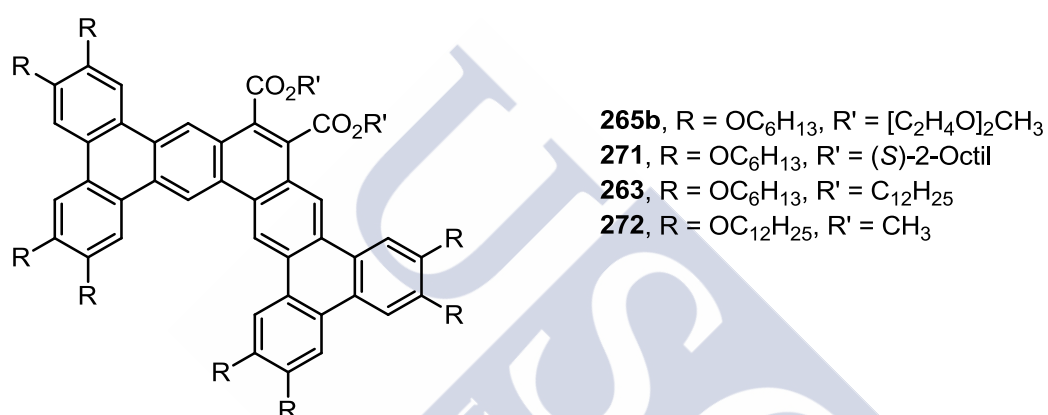
En el caso de las monocapas en la interfase líquido-sólido (figura 46c), para su estudio por STM la muestra se deposita en disolución sobre un soporte sólido conductor como el oro o el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*). La obtención de las monocapas, dependen de varios parámetros como la naturaleza de las moléculas en disolución, del disolvente y del sustrato sobre el que se deposita la muestra. En función de la naturaleza de las interacciones entre el sustrato y las moléculas en disolución, podemos hablar de adsorción química (interacciones fuertes) o de adsorción física (interacciones más débiles). Una de las diferencias fundamentales con el UHV-STM, es que en el STM en la interfase líquido-sólido, el disolvente juega un papel fundamental mediando en el equilibrio entre moléculas adsorbidas en superficie y moléculas en disolución. Por lo tanto, el disolvente es crucial para la consecución de ese equilibrio termodinámico que habitualmente no es instantáneo. Sin embargo, una de las principales limitaciones del STM en la

<sup>161</sup> Gomar-Nadal, E.; Puigmartí-Luis, J.; Amabilino, D. B. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 490.

<sup>162</sup> Elemans, J. A. A. W.; De Cat, I.; Xu, H.; De Feyter, S. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 722.

interfase líquido-sólido es el rango de temperatura útil, que viene determinado por el punto de fusión y de ebullición del disolvente, dado que la sequedad o evaporación rápida del disolvente en la muestra provocaría la formación de multicapas. Por otro lado, la posibilidad de estudiar sistemas en disolución es de gran importancia dado que es un medio que mimetiza sistemas químicos y biológicos.

En este contexto, basándonos en la gran tendencia a la agregación por interacciones  $\pi$ - $\pi$  de moléculas basadas en el núcleo de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno,<sup>126</sup> decidimos estudiar el comportamiento de autoensamblaje de algunos derivados en la interfase líquido-sólido.



**Figura 49.** Derivados de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno estudiados mediante STM en la interfase líquido-sólido.

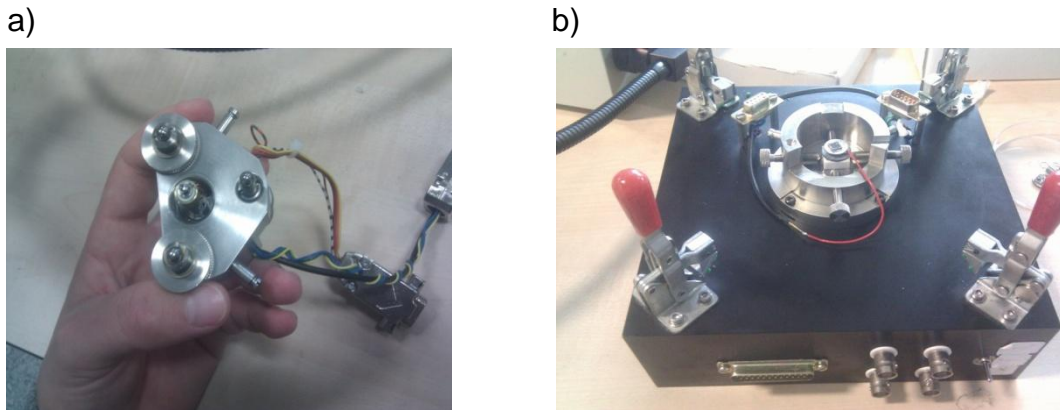
La planaridad de este núcleo aromático y la posibilidad de incorporar cadenas alquílicas de diversa longitud en su periferia, hizo de esta familia de compuestos buenos candidatos para su estudio en superficie. Las interacciones no covalentes de las cadenas alquílicas con la superficie y el disolvente, resultan fundamentales para obtener una estabilidad suficiente que permita el estudio de las monocapas moleculares.<sup>163</sup>

El STM en la interfase líquido-sólido consta de dos partes fundamentales: 1) el cabezal del STM (figura 50a), donde se encuentra el piezoeléctrico y la sonda unida a este; y 2) la caja negra (figura 50b), donde se encuentran el soporte para la muestra y las conexiones entre el cabezal y los componentes informáticos que controlan y amplifican las señales eléctricas.<sup>164</sup>

<sup>126</sup> 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.

<sup>163</sup> Puigmartí-Luis, J.; Minoia, A.; Uji-I, H.; Rovira, C.; Cornil, J.; De Feyter, S.; Lazzaroni, R.; Amabilino, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12602.

<sup>164</sup> a) Oura, K.; Lifshits, A. A.; Saranin, A.; Zoton, A. V.; Katayama, M. *Surface Science: an Introduction*, Springer-Verlag, Berlin, 2003; b) Hentschke, R.; Schürmann, B. L.; Rabe, J. P. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6213.

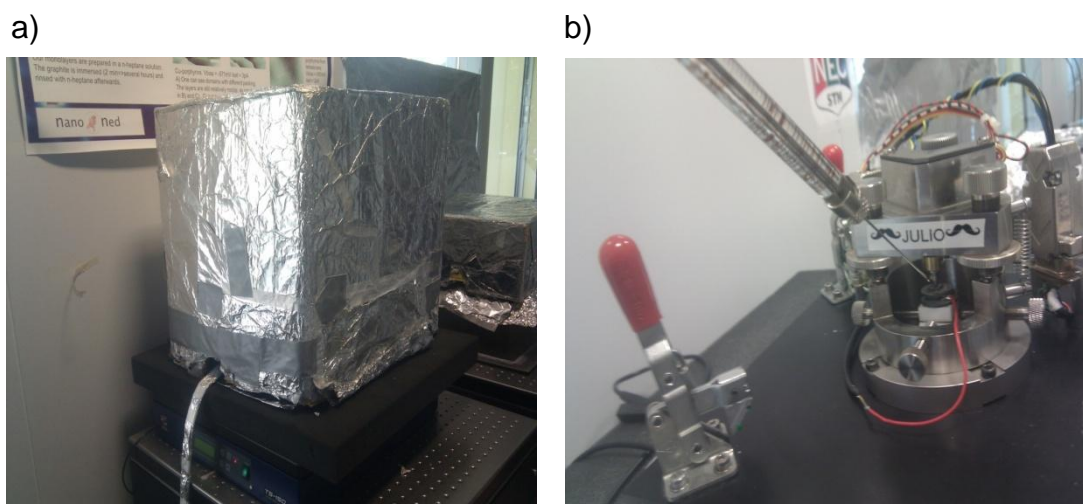


**Figura 50.** a) Cabezal del STM. b) Caja negra del STM.

El octilbenceno es un disolvente frecuentemente usado en la preparación de muestras para el STM en la interfase líquido-sólido. Está especialmente indicado por su elevado punto de ebullición y por su capacidad para disolver moléculas aromáticas. El grafito pirolítico (HOPG) se emplea como superficie para el depósito de la muestra debido a su fácil exfoliación, bajo coste, uniformidad y posibilidad de interactuar con las moléculas aromáticas por apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Por otro lado, la punta metálica del STM está compuesta por una mezcla de platino/iridio (9:1). De la calidad y limpieza de esta punta depende en gran medida la obtención de imágenes con buena resolución.

Otro factor crucial para llevar a cabo este tipo de microscopía es la estabilidad de la superficie. El STM es un instrumento extremadamente sensible a las vibraciones, por lo que debe estar situado en una mesa antivibración (figura 51a), en un laboratorio dotado con un suelo especial antivibraciones.

El procedimiento habitual para el estudio de las muestras mediante STM en la interfase líquido-sólido, comienza con la preparación de disoluciones de concentración en el rango de  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  M (figura 51b). Este parámetro juega un papel relevante en la formación de monocapas moleculares. Antes de la deposición de la muestra se requiere la estabilización del STM y verificación de la uniformidad de la superficie de grafito. A continuación, se deposita la muestra vía jeringa, y se procede a su estudio mediante la aplicación de un voltaje entre la punta y la superficie a una intensidad determinada.



**Figura 51.** a) STM sobre una mesa antivibración. b) Deposición de la muestra en el STM vía jeringa.

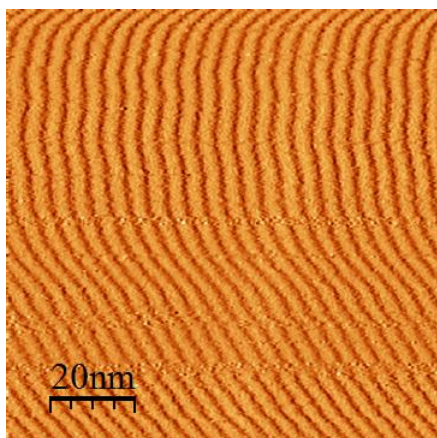
Concretamente, se prepararon tres disoluciones del tetrabenzopentafeno anfifílico **265b** (figura 49) con concentraciones del orden de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  M en octilbenceno. En todos los casos los resultados fueron insatisfactorios y no se pudo observar ningún tipo de patrón bidimensional sobre la superficie de grafito a 20 °C y presión atmosférica. Como hemos mencionado anteriormente, el equilibrio adsorción-desorción de las moléculas puede requerir un tiempo para su estabilización. Sin embargo, experimentos realizados con diferentes tiempos de estabilización, desde varias horas a días, condujeron a resultados similares.

El siguiente compuesto ensayado fue el tetrabenzopentafeno sustituido **271** (figura 49) que incorpora un centro quiral en cada una de las cadenas alquílicas en las posiciones de los ésteres. Este compuesto había sido preparado anteriormente en nuestro grupo de investigación por la Dra. Carmen Romero. La presencia de centros quirales en las moléculas podría inducir la formación de estructuras supramoleculares quirales en superficie.<sup>165</sup> Se siguió el protocolo habitual preparando tres disoluciones de **271** en octilbenceno con concentraciones del orden de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  M. Para la disolución más concentrada ( $7.7 \times 10^{-4}$  M) se observó la formación de unas estructuras longitudinales sobre la superficie de grafito con cierto orden aunque con poca resolución, y que mostraban una importante deriva.<sup>166</sup> Cabe indicar que la

<sup>165</sup> Barlow, S. M.; Raval, R. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *50*, 201.

<sup>166</sup> Deriva o *drift*, se denomina al fenómeno observado en STM cuando las moléculas interaccionan de forma débil con la superficie. En estos casos, cuando la punta del STM escanea la superficie de la muestra las moléculas no permanecen fijas, obteniendo imágenes con baja resolución.

selección de un voltaje negativo ( $V_{\text{bias}}$ , figura 52) implica que el flujo de la corriente se dirige desde el grafito hacia la punta.

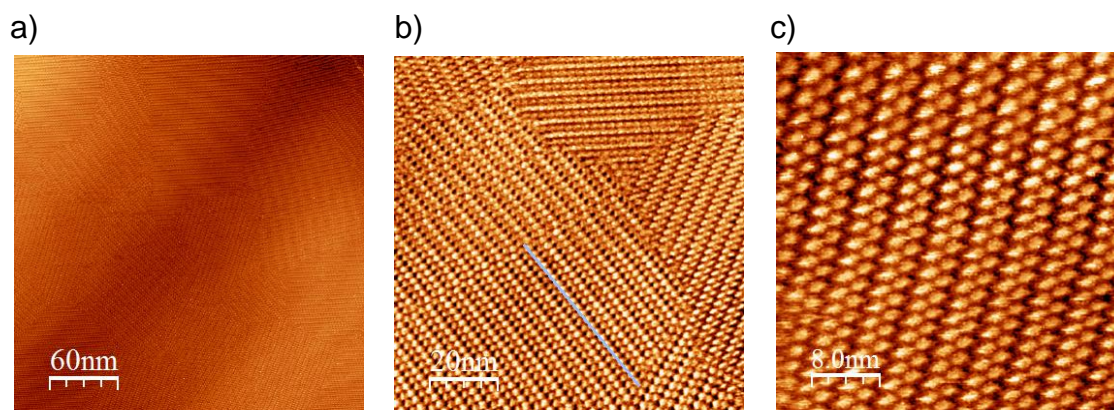


**Figura 52.** Imagen de agregados moleculares formados en la interfase HPOG octilbenceno a partir de una disolución de **271** en octilbenceno  $7.7 \times 10^{-4}$  M a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm;  $V_{\text{bias}} = -50$  mV;  $I = 100$  pA; Gain = 85%.<sup>167,168</sup>

Otro compuesto objeto de estudio fue el tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno **263**, que incorpora cadenas alquílicas de doce eslabones en las posiciones de los ésteres y ocho alcoxílicas de seis eslabones unidas al núcleo aromático. Se prepararon tres disoluciones con concentraciones del orden de  $10^{-4}$ ,  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  M del compuesto **263** (figura 49) en octilbenceno. El estudio mediante STM de estas disoluciones mostró la formación de agregados en superficie (figura 53), obteniéndose las imágenes con mayor resolución a una concentración de  $8.8 \times 10^{-4}$  M. Por lo tanto, la incorporación de las cadenas de doce eslabones en los grupos ésteres resultó crucial para la obtención de resultados positivos, probablemente debido a las interacciones de Van der Waals entre las cadenas y la superficie de grafito. Otro aspecto destacable, es la rapidez con la que se alcanza el equilibrio termodinámico de estas organizaciones bidimensionales, ya que transcurridos cinco minutos a partir de la deposición de la muestra se comienza a observar la formación de agregados en superficie con un patrón determinado.

<sup>167</sup> Las imágenes de STM fueron analizadas y procesadas usando el software libre WSXM.

<sup>168</sup> Horcas, I.; Fernández, R.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.



**Figura 53.** Imágenes de agregados moleculares formados en la interfase HPOG octilbenceno a partir de una disolución de **263** en octilbenceno  $8.8 \times 10^{-4}$  M a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm,  $V_{\text{bias}} = -300$  mV;  $I = 4.0$  pA; Gain = 85%.

En la figura 53a ( $300 \times 300$  nm), se observa la formación de una monocapa de moléculas organizadas siguiendo los dominios del grafito.<sup>169</sup> En la figura 53b ( $100 \times 100$  nm), se observa con más detalle la disposición de las moléculas siguiendo los diferentes dominios del grafito.<sup>170</sup> Cada punto brillante de las imágenes se asocia a una única molécula de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno, mostrando un tamaño aproximado de 1.6 nm, que se ajusta con el tamaño del núcleo aromático de esta estructura.<sup>171</sup> En la figura 53c se puede comprobar cómo las moléculas se agrupan formando parejas. La presencia de cadenas alquílicas de doce eslabones en las posiciones de los ésteres podría favorecer la formación de esta asociación entre hileras por interacciones no covalentes de las cadenas entre sí. Por otro lado, es probable que la interacción de las cadenas alquílicas con la superficie de grafito sea parcial, de forma que parte de las cadenas se encuentre perpendicular a la superficie, formando parte de la disolución.

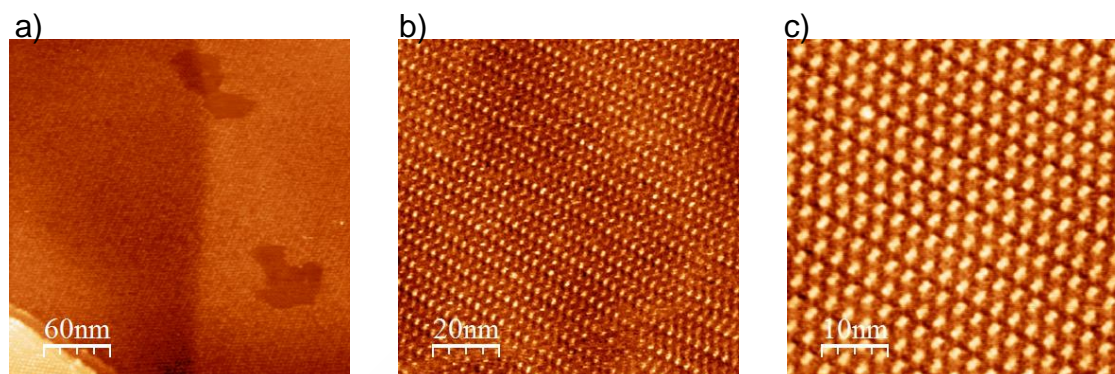
Por último, se llevó a cabo un estudio del tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno **272**, que contiene dos ésteres metílicos, incorporando cadenas alcoxílicas de doce eslabones en lugar de seis como en todos los ejemplos anteriores. Esta molécula había sido preparada anteriormente en nuestro grupo de investigación por la Dra. Carmen Romero. Se prepararon tres disoluciones de **272** en octilbenceno a diferentes concentraciones para su estudio en la superficie de grafito, obteniéndose los mejores resultados a partir de la disolución de concentración  $3.8 \times 10^{-6}$  M. Se observó la formación de

<sup>169</sup> Se denominan dominios del grafito a los diferentes vectores originados en la cristalización del HOPG.

<sup>170</sup> Heinz, R.; Stabel, A.; De Schryver, F. C.; Rabe, J. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 505.

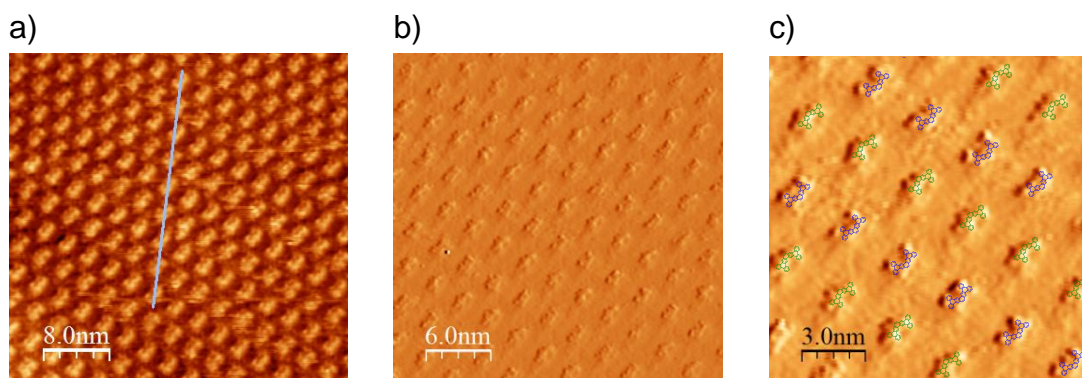
<sup>171</sup> El tamaño de la unidad de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno fue calculado usando el programa Mercury 3.0.

monocapas moleculares en pocos minutos después de su deposición en la superficie de grafito (figura 54). La rápida formación de estructuras bidimensionales organizadas, indica unas fuertes interacciones no covalentes de la molécula con el soporte sólido.



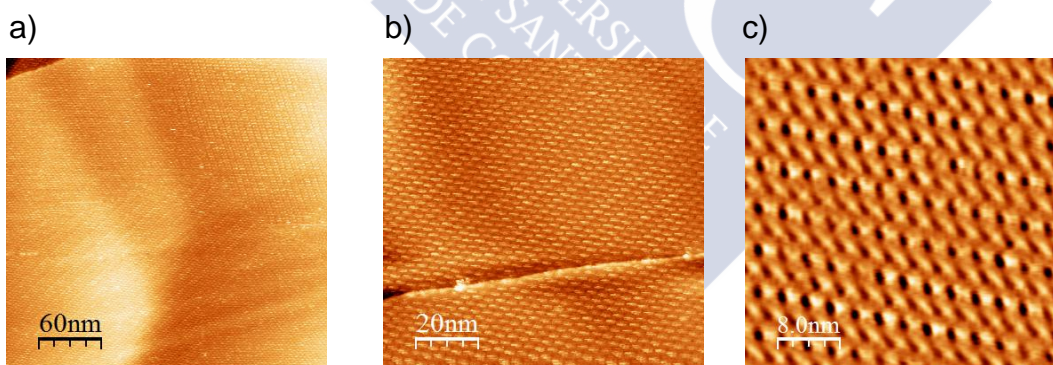
**Figura 54.** Imágenes de agregados moleculares formados en la interfase HPOG octilbenceno a partir de una disolución de **272** en octilbenceno  $3.8 \times 10^{-6}$  M a  $20^\circ\text{C}$  y 1 atm,  $V_{\text{bias}} = -1.0$  V;  $I = 7.0$  pA; Gain = 85%.

En las imágenes (figura 54) se observa una distribución uniforme de las moléculas por toda la superficie de grafito. En este caso no se constató la asociación de moléculas formando dímeros, por lo que la longitud de las cadenas en las posiciones de los ésteres podría ser la clave para la formación de ese patrón. Después de la estabilización de la disolución de **272** sobre la superficie de grafito, durante más de 10 horas, se obtuvieron imágenes con una mayor resolución (figura 55). Se observó que los núcleos aromáticos de las diferentes moléculas que componen una hilera apuntan en un mismo sentido, mientras que en las hileras adyacentes apuntan en sentido opuesto. Cabe destacar tanto el orden observado para la monocapa molecular como la resolución atómica obtenida en condiciones ambientales en la interfase líquido-sólido. En la figura 55c se han superpuesto las estructuras del núcleo aromático del tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno sobre las moléculas de la imagen real, representándolas en verde o en azul dependiendo de su orientación. Esta imagen permite visualizar la disposición alternada de hileras de moléculas en las que las unidades de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno están giradas  $180^\circ$  con respecto a las de las hileras adyacentes.



**Figura 55.** Imágenes de agregados moleculares formados en la interfase HPOG octilbenceno a partir de una disolución de **272** en octilbenceno  $3.8 \times 10^{-6}$  M a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 atm,  $V_{\text{bias}} = -1.0$  V;  $I = 7.0$  pA; Gain = 85%.

Este tetrabenzopentafeno también mostró una alta organización en la interfase sólido-líquido cuando el disolvente empleado fue el 1,2,4-triclorobenceno (TCB) (figura 56). La disolución del compuesto **272** en TCB a una concentración de  $4.9 \times 10^{-4}$  M mostró la formación de una monocapa con un patrón diferente al exhibido en octilbenceno. En las imágenes obtenidas mediante STM, se pudo observar la formación uniforme de monocapas moleculares en toda la superficie de grafito, siguiendo los dominios del mismo. Este hecho pone en evidencia la influencia del disolvente en la formación de las organizaciones bidimensionales.



**Figura 56.** Imágenes de agregados moleculares formados en la interfase HPOG 1,2,4-triclorobenceno a partir de una disolución de **272** en 1,2,4-triclorobenceno  $3.8 \times 10^{-6}$  M a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y 1 atm,  $V_{\text{bias}} = -350$  mV;  $I = 28.0$  pA; Gain = 85%.

Por tanto, hemos comprobado mediante STM cómo el tipo de sustitución en el núcleo de tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno y el disolvente usado para su análisis determina el autoensamblaje supramolecular y la morfología de las estructuras bidimensionales obtenidas en la interfase sólido-líquido.

## 6. Propiedades opto-electrónicas de derivados de acenos, afenos y estarfenos

Los acenos, y en particular los pentacenos, son objeto de un gran número de estudios debido a sus propiedades electrónicas y su posible uso como semiconductores orgánicos en dispositivos fotoelectrónicos.<sup>16</sup> En este trabajo se han obtenido numerosos HPAs *cata* y *peri*-condensados que poseen unidades de aceno de diferentes longitudes en su estructura. Dadas las prometedoras propiedades de los acenos y sus derivados, creímos conveniente el estudio de sus propiedades electrónicas.

Además, las reacciones de cicloadición (2+2+2) de algunos de los arinos policíclicos generados en esta tesis permitieron obtener otras familias de HPAs con geometría angular o trigonal, que podemos considerar de forma general derivados de afenos y estarfenos, respectivamente, cuyas propiedades electrónicas han sido también objeto de estudio.

Los principales parámetros empleados para la evaluación de acenos como moléculas semiconductoras son las energías de los orbitales frontera ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ), la diferencia energética entre dichos orbitales (*gap* o  $E_{\text{gap}}$ ), la movilidad de carga, la estabilidad cinética en condiciones ambientales ( $\text{O}_2$  y luz), y su empaquetamiento en estado sólido. El pentaceno es un ejemplo de semiconductor orgánico, con propiedades electrónicas muy interesantes, como  $E_{\text{gap}}$  de 2.08 eV y movilidades de carga superiores a  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Sin embargo, su utilidad práctica se ve limitada por ser inestable en condiciones ambientales ( $t_{1/2} = 7.5 \text{ min}$ ).<sup>23</sup>

El estudio de los espectros de absorción y de emisión, y de los voltamogramas cíclicos de las moléculas policíclicas aromáticas es relevante para estimar los valores energéticos los *gaps* y de los orbitales HOMO y LUMO, y por tanto para estudiar su potencial como nuevos materiales moleculares en dispositivos fotoeléctricos. En este contexto, se han llevado a cabo experimentos de UV-Vis, fluorescencia y voltametría cíclica para poder determinar experimentalmente estos parámetros, que a continuación se detallan.

Dada la diversidad estructural de las moléculas sintetizadas hemos decidido agruparlas en función del aceno presente en la estructura aromática de los poliarenos, para de este modo visualizar de forma más sencilla la relación entre estructura y propiedades. Así, en la tabla 3 se indican los datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de absorción (figura 57) y

<sup>16</sup> Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.

<sup>23</sup> 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.

emisión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,<sup>172</sup> para una serie de compuestos que presentan una unidad de tetraceno en su estructura policíclica.

En general, las bandas de absorción de menor energía de los tetracenos estudiados, muestran unas longitudes de onda menores a la exhibida por tetraceno,<sup>173</sup> a excepción de aceno **251**. El espectro de emisión del tetraceno muestra un máximo a 476 nm,<sup>174</sup> mientras que los máximos de emisión registrados para los tetracenos estudiados oscilan entre los 465 y 511 nm. También se observaron desplazamientos de Stokes significativos en todos los acenos de la serie, a excepción de **251**.

El inicio de la banda de menor energía del tetraceno octafenilado **251** (entrada 1), que no contiene ningún anillo fusionado, es con diferencia la que exhibe un mayor desplazamiento batocrómico. Al comparar los datos espectroscópicos de los dibenzotetracenos **232** y el **234** (entradas 2 y 3, tabla 3), se observa como la presencia de los grupos fenilo en el extremo del aceno **234** provoca un desplazamiento batocrómico de 31 nm en el inicio de la banda de absorción de menor energía ( $\lambda_{\text{onset}}$ ). Dado que la banda UV-Vis de menor energía corresponde con la excitación monoeléctronica HOMO-LUMO, es decir el *gap* ( $E_{\text{gap}}$ ), se puede afirmar que el aceno tetrafenilado **234** posee un *gap* menor que el análogo estructural **232**. La extensión de la conjugación del sistema policíclico mediante la fusión de anillos bencénicos en los extremos de la molécula **239** en forma de fenantreno, no conduce a desplazamientos batocrómicos significativos con respecto a **232**.

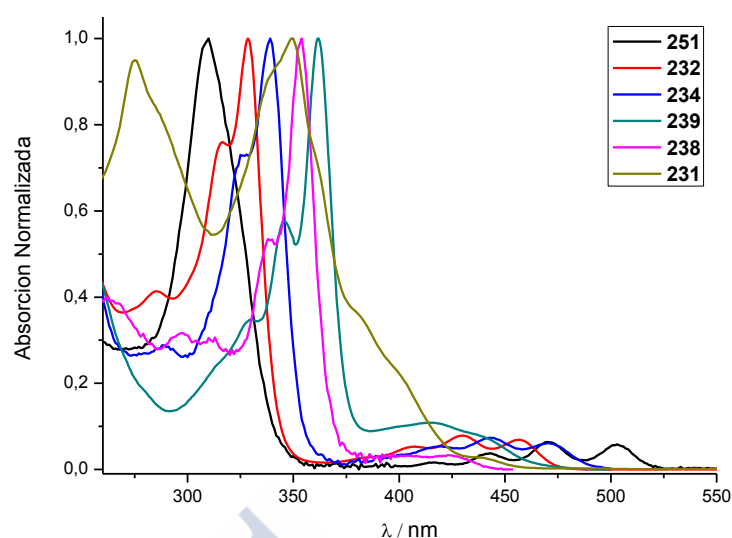
Por otro lado, es destacable que el dibenzotetraceno **231** (entrada 6) presenta una estructura de bandas totalmente distinta y un  $\lambda_{\text{onset}}$  relativamente bajo en comparación con el resto de la serie, lo que sugiere que la presencia de la unidad de pireno en la estructura aromática tiene una influencia relevante.

---

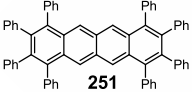
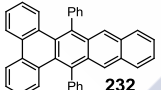
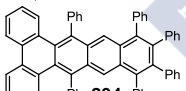
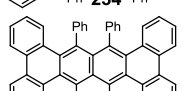
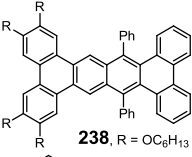
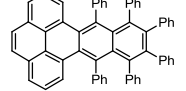
<sup>172</sup> Ver anexo I para los espectros de emisión.

<sup>173</sup> Okamoto, T.; Suzuki, T.; Tanaka, H.; Hashizume, D.; Matsuo, Y. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 105.

<sup>174</sup> Odom, S. a; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245.



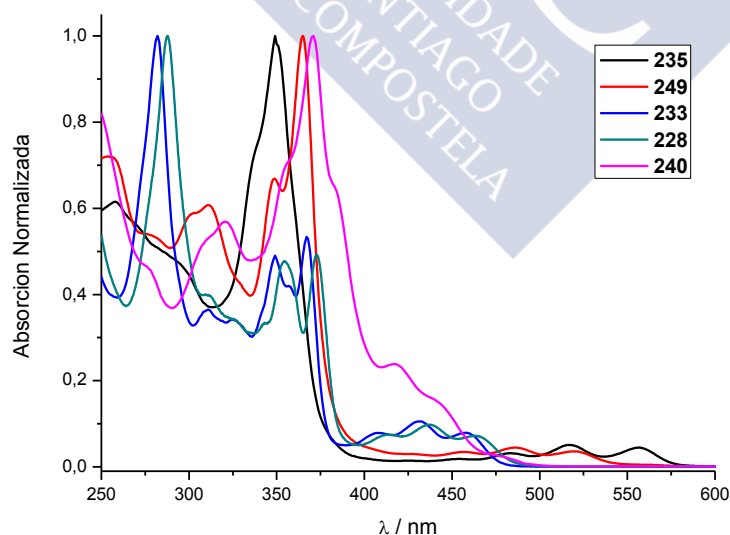
**Figura 57.** Espectros de absorción de **251** (línea negra), **232** (línea roja), **234** (línea azul), **239** (línea ciano), **238** (línea fucsia), **231** (línea verde).

Entrada	HPA	$\lambda_{\max}$ abs <sup>a</sup> (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ abs <sup>b</sup> (nm)	$\lambda_{\max}$ em <sup>c</sup> (nm)
1	 <b>251</b>	310	518	511
2	 <b>232</b>	328	460	473
3	 <b>234</b>	339	491	488
4	 <b>239</b>	361	465	508
5	 <b>238</b> , R = OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	354	475	501
6	 <b>231</b>	350	424	465

**Tabla 3.** Datos espectroscópicos de derivados de tetraceno. [a] Máximo de absorción. [b]  $\lambda_{\text{onset}}$  de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión irradiando en el máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ).

Los datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de absorción (figura 58) y emisión en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de los derivados pentaceno se muestran en la tabla 4. Sólo los derivados *cata*-fusionados (**235** y **249**) mostraron las bandas de absorción de menor energía entre 500 y 600 nm, características del

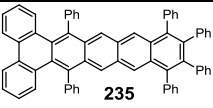
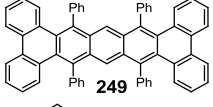
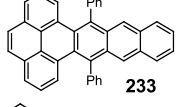
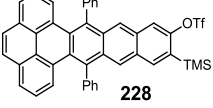
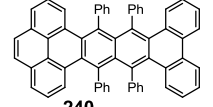
pentaceno.<sup>175</sup> Los compuestos *peri*-fusionados, que incorporan una unidad de pireno en un extremo del núcleo aromático, mostraron las bandas de absorción características de los acenos a longitudes de onda menores (entradas 3-5). El máximo de emisión registrado para el pentaceno es de 585 nm,<sup>176</sup> mientras que los datos obtenidos para los derivados de pentaceno estudiados fueron todos a menores longitudes de onda, entre los 447-572 nm. En esta serie de derivados del pentaceno no se observan desplazamientos de Skotes significativos, salvo para el derivado **240**, donde sí es relevante. Al comparar los datos espectroscópicos de los acenos **235** y **249** (entradas 1 y 2), se observa que la extensión de la conjugación mediante fusión de anillos bencénicos en los extremos, terminación tipo fenatreno, **249** muestra un efecto de desplazamiento hacia el azul de 38 nm en el  $\lambda_{onset}$  con respecto a la molécula **235** (terminación tipo aceno). Comparando el espectro de absorción de los derivados **233** y **228** (figura 58), no se observan cambios significativos por la influencia del grupo triflato y el grupo TMS en la molécula **228**. Sin embargo, sí se observa un efecto hipsocrómico de 31 nm en el máximo de emisión del dibenzopentaceno sustituido **228** (entrada 4) con respecto al **233**. Cabe destacar que los pentacenos que contienen la unidad de pireno (entradas 3-5) en su estructura aromática, muestran un  $\lambda_{onset}$  sensiblemente inferior a los mostrados por los derivados **249** y **235**.



**Figura 58.** Espectros de absorción de **235** (línea negra), **249** (línea roja), **233** (línea azul), **228** (línea ciano), **240** (línea fucsia).

<sup>175</sup> Chen, K. Y.; Hsieh, H. H.; Wu, C. C.; Hwang, J. J.; Chow, T. J. *Chem. Commun.* **2007**, 1065.

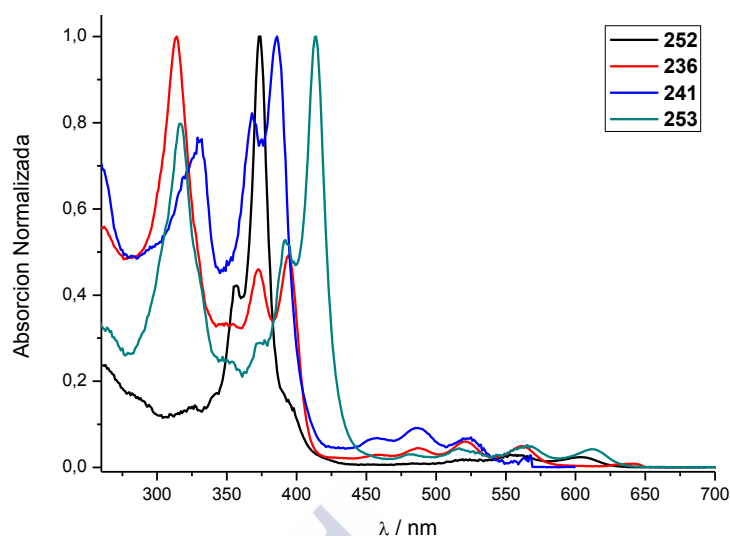
<sup>176</sup> Perkampus, H. H.; Sandeman, I.; Timmons, C. J. *DMS UVAtlas of Organic Compounds*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971.

Entrada	HPA	$\lambda_{\max}$ abs <sup>a</sup> (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ abs <sup>b</sup> (nm)	$\lambda_{\max}$ em <sup>c</sup> (nm)
1	 235	350	580	572
2	 249	365	542	538
3	 233	285	480	478
4	 228	288	484	447
5	 240	372	470	508

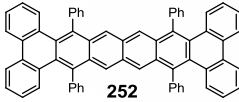
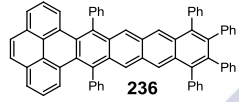
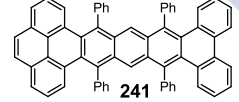
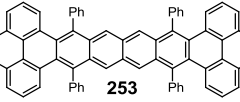
**Tabla 4.** Datos espectroscópicos de los derivados del pentaceno. [a] Máximo de absorción. [b]  $\lambda_{\text{onset}}$  de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión irradiando en el máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ).

En la tabla 5 se recogen los datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de absorción (figura 59) y emisión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de los derivados de hexaceno y octaceno. De nuevo, los acenos que incorporan la unidad de pireno en su estructura aromática (entradas 2-4), presentan una banda de absorción entorno a los 320 nm asociada a este cromóforo.

Las bandas de absorción características de los acenos en los derivados **252** y **253** se muestran semejantes (entradas 1 y 4). Concretamente, se observa un desplazamiento batocrómico en el tetrabenzooctaceno **253** de únicamente 5 nm en la banda de absorción de menor energía, y de 4 nm en el máximo de emisión. Sin embargo, el máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ) del tetrabenzooctaceno **253** se registra a 414 nm frente a los 374 nm para el tetrabenzohexaceno **252**. Los datos espectroscópicos de las moléculas **236** y **241** (entradas 2 y 3), muestran que la extensión de la conjugación mediante fusión de anillos bencénicos en los extremos de **241** (terminación tipo fenantreno), induce un efecto de desplazamiento hacia el azul de 34 nm en  $\lambda_{\text{onset}}$ , y de 34 nm en el máximo de emisión con respecto a **236** (terminación tipo aceno).



**Figura 59.** Espectros de absorción de **252** (línea negra), **236** (línea roja), **241** (línea azul), **253** (línea ciano).

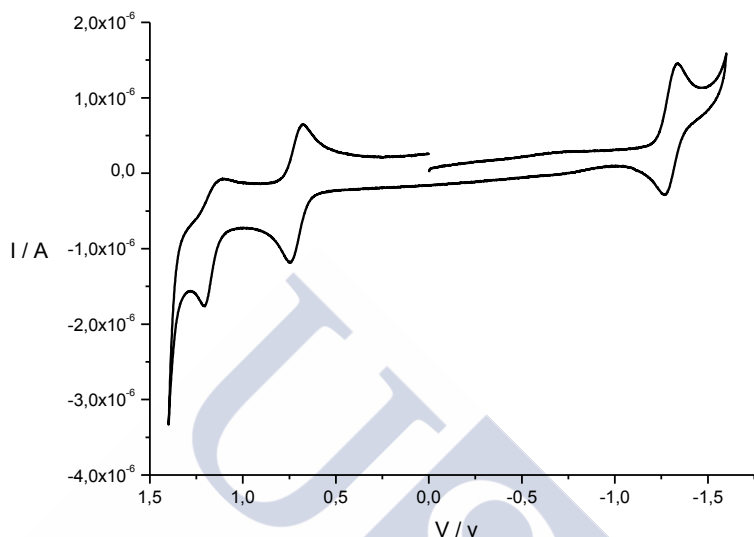
Entrada	HPA	$\lambda_{\max}$ abs <sup>a</sup> (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ abs <sup>b</sup> (nm)	$\lambda_{\max}$ em <sup>c</sup> (nm)
1	 <b>252</b>	374	627	618
2	 <b>236</b>	314	580	572
3	 <b>241</b>	386	546	538
4	 <b>253</b>	414	632	622

**Tabla 5.** Datos espectroscópicos de derivados de hexacenos y del derivado de octaceno **253**. [a] Máximo absorción. [b]  $\lambda_{\text{onset}}$  de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión irradiando en el máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ).

El aumento del número de anillos bencénicos linealmente fusionados en un aceno, debería influir en las propiedades electrónicas de los compuestos. Esta influencia se manifiesta mediante la observación efectos batocrómicos en los espectros de absorción y emisión a medida que aumenta el número de anillos bencénicos linealmente fusionados.<sup>16</sup> Sin embargo, la presencia de las unidades de pireno en los extremos de los acenos parece contrarrestar los efectos batocrómicos esperados.

<sup>16</sup> Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.

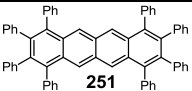
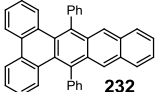
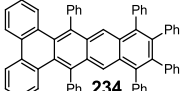
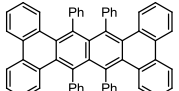
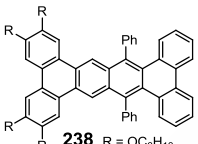
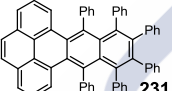
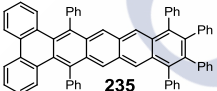
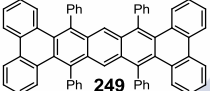
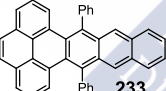
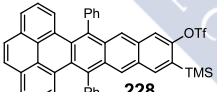
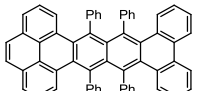
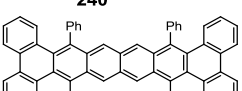
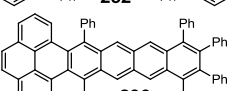
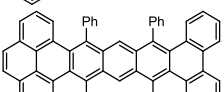
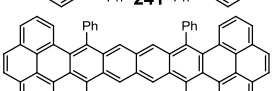
Se estudiaron también las propiedades electroquímicas de los diferentes acenos mediante voltametría cíclica en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [electrolito  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M)]. En la figura 60 se muestra el voltamograma del compuesto **253** a modo de ejemplo.<sup>177</sup> En la tabla 6 se recogen los potenciales de oxidación y reducción de los acenos estudiados mediante voltamperometría.



**Figura 60.** Voltamograma cíclico (vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) de **253** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.

Todos los acenos estudiados muestran oxidaciones reversibles, y solo los superiores al pentaceno mostraron además reducciones reversibles. Se observa en general una primera oxidación reversible a un potencial cercano a 1 V, que se va reduciendo al aumentar la extensión del sistema conjugado lineal. En algunos acenos se registraron segundas oxidaciones, que en ciertos casos resultaron irreversibles. Los procesos de reducción reversibles se observan a potenciales entre -1.3 y -1.5 V (por ejemplo **253**, figura 60).

<sup>177</sup> Ver anexo I para los demás voltamogramas.

Entrada	HPA	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)
1	 251	912, 1465 <sup>a</sup>	
2	 232	1014	
3	 234	966	
4	 239	1090	
5	 238, R = OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	886, 1266	
6	 231	1148	
7	 235	783, 1259	-1426
8	 249	843, 1390 <sup>a</sup>	-1575
9	 233	1055	
10	 228		-1482
11	 240	1070, 1391 <sup>a</sup>	
12	 252	705	-1330
13	 236	774, 1319 <sup>a</sup>	-1406
14	 241	866, 1328	-1520
15	 253	710, 1186	-1301

**Tabla 6.** Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los acenos en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, AgCl/Ag como electrodo de referencia, alambre de Pt como electrodo contador. [a] Proceso no reversible.

El tetraceno muestra un proceso de oxidación reversible según la bibliografía.<sup>173</sup> Los derivados de tetraceno estudiados también mostraron únicamente procesos de oxidación reversibles (entradas 1-6). Los datos electroquímicos del pentaceno y acenos superiores, no se encuentran disponibles en la bibliografía, probablemente debido a su insolubilidad y su alta inestabilidad.

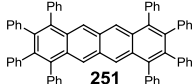
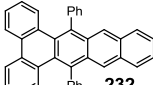
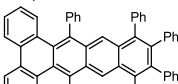
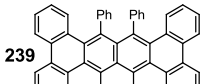
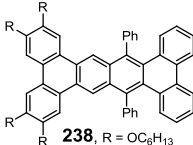
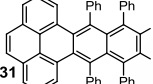
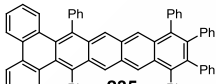
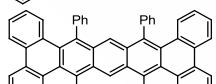
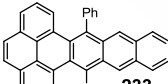
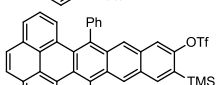
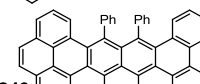
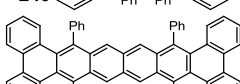
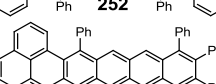
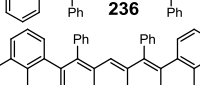
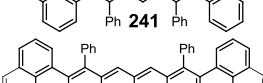
Es destacable que el dibenzotetraceno **232** y el dibenzopentaceno **233** (entradas 2 y 9) muestran unos potenciales de oxidación similares. De igual modo, los potenciales de oxidación y reducción del dibenzopentaceno **235** y del dibenzohexaceno **236** (entradas 7 y 13), se muestran prácticamente iguales. Se observa la misma tendencia al comparar los resultados obtenidos para el tetrabenzohexaceno sustituido **252** con el tetrabenzooctaceno sustituido **253** (entradas 12 y 15). Estos resultados ponen de manifiesto un efecto que se había observado en la espectroscopia de absorción y emisión. La unidad de pireno en los extremos de los acenos, comparado con las unidades de fenatreno en los extremos de los mismos, no influye en las propiedades electrónicas de las moléculas, es decir, el aumento de un anillo bencénico *peri*-fusionado de forma lineal en el extremo de la molécula terminada en fenantreno, no produce cambios significativos en las propiedades opto-electrónicas de las moléculas.

Sin embargo, al comparar los resultados obtenidos para el dibenzotetraceno sustituido **234** y el dibenzopentaceno sustituido **235** (entradas 3 y 7), se observa una disminución considerable en el potencial de oxidación, relacionado con el aumento de un anillo bencénico *cata*-condensado de forma lineal. Se observa la misma tendencia, al compararse los datos obtenidos para el tetrabenzopentaceno sustituido **249** y el tetrabenzohexaceno sustituido **252** (entradas 8 y 12), donde disminuye de forma considerable tanto el potencial de oxidación como el de reducción, de nuevo, relacionado con el aumento de un anillo bencénico *cata*-condensado de forma lineal.

A partir de los datos espectroscópicos y electroquímicos de los acenos estudiados, fue posible calcular los niveles de energía de HOMO y LUMO, así como la diferencia energética entre dichos orbitales, como se muestra en la Tabla 7.

---

<sup>173</sup> Odom, S. a; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245.

Entrada	HPA	$E_{\text{Gap opt.}}^a$ (eV)	$E_{\text{Gap elect.}}^b$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^c$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^d$ (eV)
1	 251	2.39		-5.27	-2.88 <sup>[e]</sup>
2	 232	2.70		-5.41	-2.71 <sup>[e]</sup>
3	 234	2.53		-5.34	-2.81 <sup>[e]</sup>
4	 239	2.67		-5.44	-2.77 <sup>[e]</sup>
5	 238, R = OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2.61		-5.29	-2.68 <sup>[e]</sup>
6	 231	2.93		-5.50	-2.57 <sup>[e]</sup>
7	 235	2.14	2.21	-5.14	-2.93
8	 249	2.29	2.41	-5.19	-2.78
9	 233	2.58		-5.39	-2.81 <sup>[e]</sup>
10	 228	2.56		-5.43 <sup>[f]</sup>	-2.87
11	 240	2.64		-5.41	-2.77 <sup>[e]</sup>
12	 252	1.98	2.03	-5.05	-3.02
13	 236	2.14	2.18	-5.14	-2.96
14	 241	2.27	2.38	-5.22	-2.84
15	 253	1.96	2.01	-5.08	-3.07

**Tabla 7.** [a] Calculado a partir del  $\lambda_{\text{onset}}$  abs. [b] Calculado en base a los datos electroquímicos cuando la molécula exhibe procesos de oxidación y reducción. [c] Los orbitales HOMO fueron calculados a partir de  $E_{\text{ox}}$  (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) de acuerdo con la ecuación  $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}})$  eV. [d] Los orbitales LUMO fueron calculados a partir de  $E_{\text{red}}$  (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) de acuerdo con la ecuación  $E_{\text{LUMO}} = -(4.8 + E_{\text{red}})$  eV. [e] Orbital LUMO calculado mediante la diferencia entre  $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{Gap opt.}}$  [f] Orbital HOMO calculado mediante la diferencia entre  $E_{\text{LUMO}}$  y  $E_{\text{Gap opt.}}$

El gap óptico se calculó a partir de la banda UV-Vis de menor energía, mediante la ecuación que relaciona la energía con la frecuencia a través de la constante de Planck. El gap electrónico se calculó para los acenos que mostraron procesos tanto de oxidación como de reducción en los experimentos de voltamperometría cíclica.<sup>178</sup> Los *gaps* calculados para los diferentes acenos muestran valores entre 1.96 y 2.93 eV que los sitúan dentro del rango de los semiconductores orgánicos. Es destacable la correlación observada entre los valores de gap óptico y electrónico.

El gap óptico calculado experimentalmente para el tetraceno es de 2.6 eV.<sup>119d</sup> Los derivados de tetraceno estudiados presentan valores que oscilan entre los 2.39 eV del tetraceno octafenilado **251**, a los 2.93 eV del derivado **231**. El pentaceno, considerado un semiconductor orgánico de referencia, presenta un gap óptico de 2.08 eV.<sup>23</sup> De los derivados de pentaceno estudiados, solo el dibenzopentaceno **235** mostró un gap óptico similar (2.14 eV, entrada 7), oscilando para el resto de derivados entre 2.29-2.64 eV (entradas 8-11).

Comparando los valores de las energías de orbitales HOMO y LUMO para los arenos derivados del pentaceno **235** y **249** (entradas 7 y 8), y para los derivados del hexaceno **236** y **241** (entradas 13 y 14), observamos como la presencia de grupos fenilo en los extremos, en lugar de anillos bencénicos *cata*-fusionados (terminación en fenatreno), provocan una desestabilización del HOMO y una estabilización del LUMO, observándose una reducción del *gap* considerable. Sin embargo, el aumento de anillos bencénicos *peri*-fusionados en los extremos de los arenos estructuralmente relacionados **239** y **240** (entradas 4 y 11), en **235** y **236** (entradas 7 y 13), en **249** y **241** (entradas 8 y 14) o en **252** y **253** (entradas 12 y 15), no produce cambios significativos en las energías del HOMO y del LUMO, y consecuentemente en los valores del *gap*.

Por lo tanto, hemos comprobado experimentalmente cómo la disposición de los anillos bencénicos en la estructura aromática determina en buena medida las propiedades opto-electrónicas de los acenos. Esta observación pone de

<sup>178</sup> La energía de los niveles HOMO y LUMO se calculó a partir de los primeros potenciales de oxidación o reducción, asumiendo que el nivel de energía del ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc<sup>+</sup>) a vacío es -4.8 eV (ver: García-Frutos, E. M.; Gutierrez-Puebla, E.; Monge, M. A.; Ramírez, R.; de Andrés, P.; de Andrés, A.; Ramírez, R.; Gómez-Lor, B. *Organic Electronics* **2009**, *10*, 643). Este valor energético se obtiene a partir del valor calculado -4.6 eV para el potencial de electrodo estándar ( $E^0$ ) usando un electrodo normal de hidrógeno (NHE) en el nivel de vacío cero (ver: Gritzner, G.; Kuta, J. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 461), y un valor de 0.2 V para el potencial de ferroceno frente al NHE (ver: Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980, pág. 634).

<sup>119d</sup> Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433.

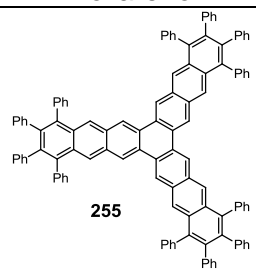
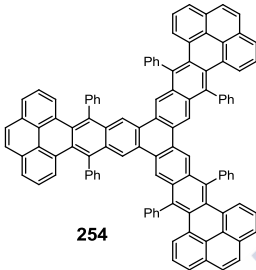
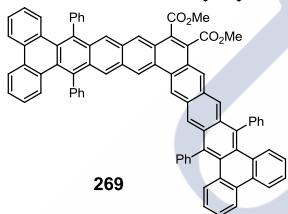
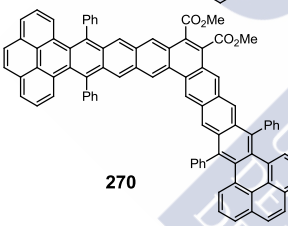
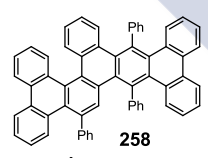
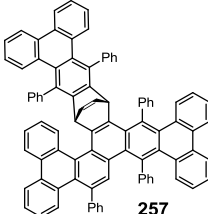
<sup>23</sup> Kaur, I.; Jia, W.; Kopreski, R. P.; Selvarasah, S.; Dokmeci, M. R.; Pramanik, C.; McGruer, N. E.; Miller, G. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274.

manifiesto la relación directa que existe entre estructura de un compuesto policíclico aromático y sus propiedades.

Por otra parte, también se estudiaron las propiedades opto-electrónicas de los HPAs obtenidos mediante reacciones de cicloadición catalizadas por paladio. En la tabla 8 se indican los datos espectroscópicos obtenidos a partir de los espectros de absorción (figura 61) y emisión en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Los afenos **269** y **270** (entradas 3 y 4) presentan valores de las bandas de absorción de menor energía y máximos de emisión relativamente elevados. También resultan destacables los desplazamientos de Stokes observados en estos afenos.

Al comparar los datos espectroscópicos para los estarfenos **254** y **255** (entradas 1 y 2), se observa como la presencia de los grupos fenilos en el extremo del docafenil[7]estarfeno **255** produce un efecto batocrómico de 11 nm en la banda de absorción de menor energía. Sin embargo, en el máximo de emisión, es el hexafenilhexabenzofenofeno **254** el que presenta un desplazamiento batocrómico del máximo de emisión de 23 nm. Al comparar los datos espectroscópicos del nonafeno sustituido **269** y del derivado de undecafeno **270**, vemos como apenas existen diferencias ni la banda de absorción de menor energía, ni en los máximos de emisión (entradas 3 y 4).

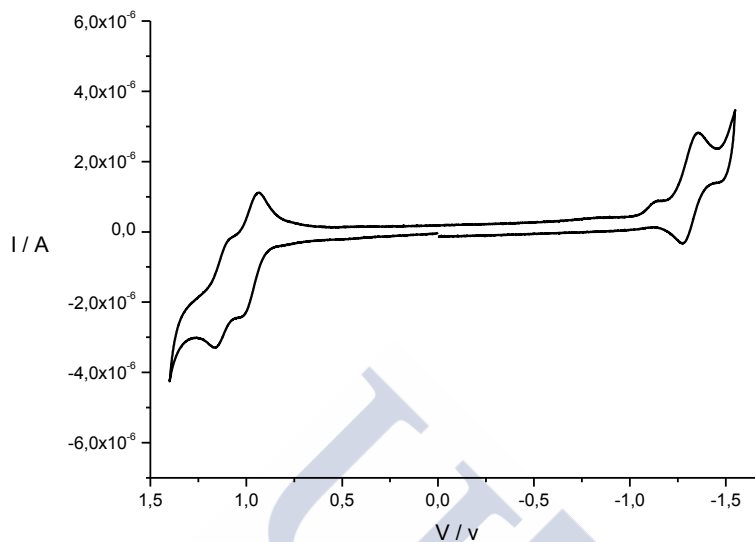


Entrada	Poliareno	$\lambda_{\max}$ abs <sup>a</sup> (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ abs <sup>b</sup> (nm)	$\lambda_{\max}$ em <sup>c</sup> (nm)
1	 255	296	494	437
2	 254	345	483	460
3	 269	340	562	624
4	 270	317	566	625
5	 258	346	412	451
6	 257	365	430	490

**Tabla 8.** Datos espectroscópicos de los poliarenos. [a] Máximo de absorción. [b]  $\lambda_{\text{onset}}$  de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión irradiando en el máximo de absorción ( $\lambda_{\max}$ ).

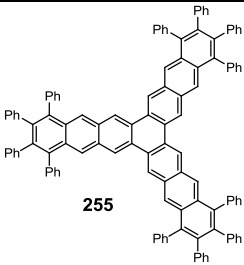
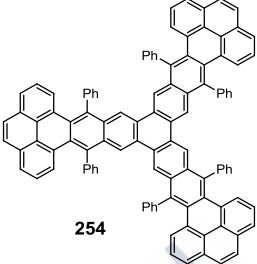
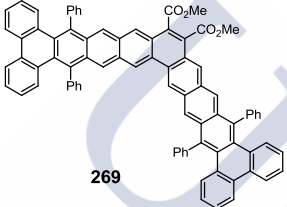
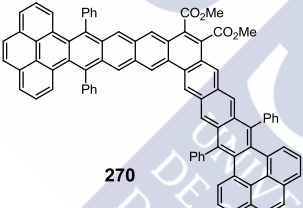
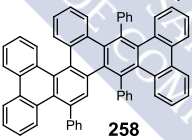
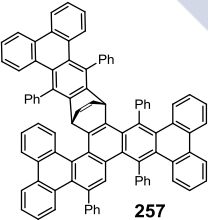
Se estudiaron también las propiedades electroquímicas de estos poliarenos mediante voltametría cíclica en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  [electrolito  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M)]. En la tabla 9 se recogen los potenciales de oxidación y reducción de los HPAs estudiados mediante voltamperometría. Todos los poliarenos mostraron procesos de oxidación reversibles entorno a 1.0 V excepto el trímero **254**. También se

observó un segundo proceso de oxidación reversible en los fenacenos **269**, **270** y en el trímero **255**. Solo los poliarenos **269** y **270** (figura 61) que contienen grupos éster, mostraron además procesos de reducción reversibles a -1.3 V.



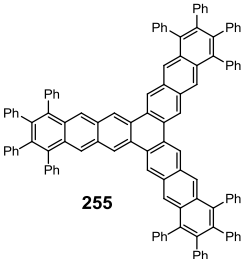
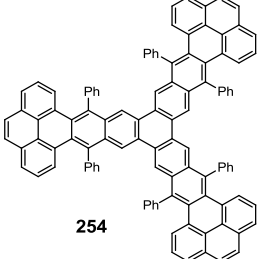
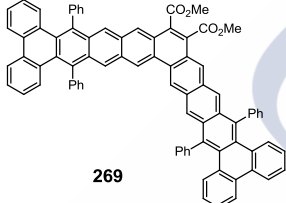
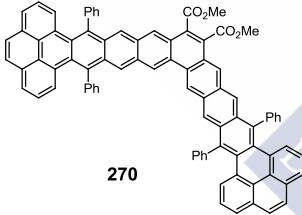
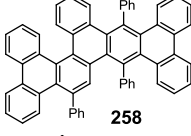
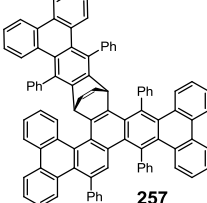
**Figura 61.** Voltamograma cíclico (vs Ag/Ag<sup>+</sup>) de **269** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) como electrolito.

Comparando los valores de los potenciales de oxidación y reducción obtenidos para los poliarenos **269** y **270** (entradas 3 y 4), observamos que el aumento del tamaño del afeno mediante la fusión de anillos bencénicos *peri*-fusionados en ambos extremos de **270**, no induce cambios significativos en comparación con los valores de **269**. Esta tendencia también se observó, como vimos anteriormente, para los acenos terminados en la unidad de fenantreno y de pireno.

Entrada	Poliareno	$E_{ox}$ (mV)	$E_{red}$ (mV)
1	 255	1028, 1226	
2	 254	1336	
3	 269	981, 1248	-1306
4	 270	944, 1090	-1301
5	 258	1007	
6	 257	1062	

**Tabla 9.** Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los poliarenos en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo,  $\text{AgCl}/\text{Ag}$  como electrodo de referencia, alambre de Pt como electrodo contador. [a] Proceso no reversible.

A partir de los datos espectroscópicos y electroquímicos fue posible calcular los niveles de energía de HOMO y LUMO, así como la diferencia energética entre dichos orbitales, como se muestra en la Tabla 10. El gap óptico se calculó a partir de la banda UV-Vis de menor energía. Solo en los afenos (**269** y **270**), que mostraron procesos de oxidación y reducción reversibles en la voltametría cíclica, fue posible calcular el gap electrónico.

Entrada	Poliareno	$E_{\text{Gap opt.}}^a$ (eV)	$E_{\text{Gap elect.}}^b$ (eV)	$E_{\text{HOMO}}^c$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}^d$ (eV)
1	 255	2.51		-5.38	-2.87 <sup>[e]</sup>
2	 254	2.57		-5.69	-3.12 <sup>[e]</sup>
3	 269	2.21	2.29	-5.34	-3.05
4	 270	2.19	2.24	-5.29	-3.05
5	 258	3.01		-5.36	-2.35 <sup>[e]</sup>
6	 257	2.89		-5.41	-2.52 <sup>[e]</sup>

**Tabla 10.** [a] Calculado a partir del  $\lambda_{\text{onset}}$  abs. [b] Calculado en base a los datos electroquímicos cuando la molécula exhibe procesos de oxidación y reducción. [c] Los orbitales HOMO fueron calculados a partir de  $E_{\text{ox}}$  (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) de acuerdo con la ecuación  $E_{\text{HOMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}})$  eV. [d] Los orbitales LUMO fueron calculados a partir de  $E_{\text{red}}$  (vs Fc/Fc<sup>+</sup>) de acuerdo con la ecuación  $E_{\text{LUMO}} = -(4.8 + E_{\text{red}})$  eV. [e] Orbital LUMO calculado mediante la diferencia entre  $E_{\text{HOMO}}$  y  $E_{\text{Gap opt.}}$

Los gaps calculados para los afenos resultaron relativamente reducidos, existiendo buena correlación entre los valores de gap óptico y electrónico.

Los valores de energía del HOMO del estarfeno **254** y de los afenos **269** y **270**, (entradas 1, 3 y 4) se muestran relativamente similares. Sin embargo, la estabilidad frente a procesos de fotooxidación del estarfeno **255** se mostró baja en comparación con la exhibida por los afenos sustituidos **269** y **270**.







# PARTE EXPERIMENTAL



# PARTE EXPERIMENTAL

---

## 1. Procedimientos generales

El material de vidrio utilizado 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 según los procedimientos descritos por Armarego y Chai,<sup>179</sup> y se secaron inmediatamente antes de su uso por destilación desde un agente desecante adecuado, bajo atmósfera de argón. Los agentes desecantes utilizados fueron Na/benzofenona (THF, Et<sub>2</sub>O), Na (benceno y tolueno), CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF, CH<sub>3</sub>CN, *i*-Pr<sub>2</sub>NH, TMSCl, TMEDA). También se empleó un sistema de purificado de disolventes SPS 800 manual de MBRAUN para THF, Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>CN. El Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> se preparó siguiendo un procedimiento experimental descrito.<sup>180</sup> Los reactivos comerciales se adquirieron de ABCR GmbH, Sigma-Aldrich o Fluka y se emplearon sin purificación adicional, excepto el CsF, que se deshidrató mediante un horno de bolas. El Tf<sub>2</sub>O que se destiló y se conservó bajo atmósfera de argón. Se emplearon *n*-BuLi y NBu<sub>4</sub>F (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 usó un baño de Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> líquido. Para reacciones a -78 °C se empleó un baño de acetona/CO<sub>2</sub>.

Para cromatografía en capa fina analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F<sub>254</sub> Merck. Las manchas se visualizaron con luz UV (254 y 365 nm). En aquellos casos en que fue necesario se empleó el revelador de Hannessian (disolución acuosa de molibdato amónico, sulfato de cerio y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Para cromatografía en columna a presión se empleó gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM) Merck.

Para cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) se empleó un aparato Hitachi con detector de UV, utilizando una columna Chiralpack IA.

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

---

<sup>179</sup> Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. en *Purification of Laboratory Chemicals*, 5a Ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier): Oxford, 2003.

<sup>180</sup> 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  $^1\text{H}$  RMN y  $^{13}\text{C}$  RMN se registraron a 250 y 63 MHz (espectrómetro Bruker DPX-250 MHz), 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300), 400 y 101 MHz (Varian Inova-400) o 500 y 126 MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando disolventes deuterados.

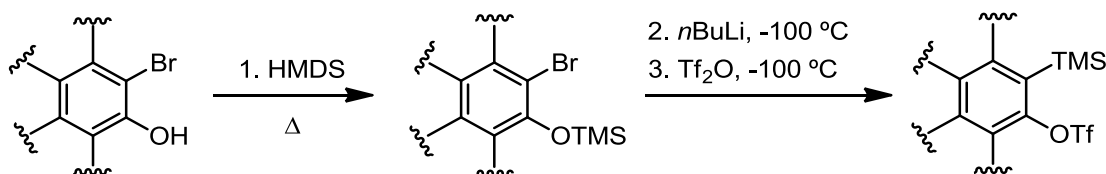
Los espectros de masas de impacto electrónico de baja resolución EM ( $\text{IE}^+$ ) se realizaron a 70 eV en un instrumento HP-5988A. Los espectros de impacto electrónico de masas de alta resolución [EM alta resolución ( $\text{IE}^+$ )] y FAB (FAB positivo en alcohol 3-nitrobenzílico) se obtuvieron en un espectrómetro Micromass Autospec. Los espectros MALDI-TOF se determinaron en un instrumento Bruker Autoflex en modo reflector y 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.

Las medidas electroquímicas se realizaron en el aparato C3 Cell Stand electrochemical station, equipado con el software BAS Epsilon (Bioanalytical Systems, Inc., Lafayette, IN). En todas las muestras se utilizó como disolvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con una disolución del electrolito hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (0.1 M). Los electrodos utilizados fueron: disco de platino (diámetro = 0.2  $\mu\text{m}$ , electrodo de trabajo), alambre de platino (electrodo contador), disolución de Ag/AgCl (electrodo de referencia).

## 2. Procedimiento general para la preparación de precursores de arinos



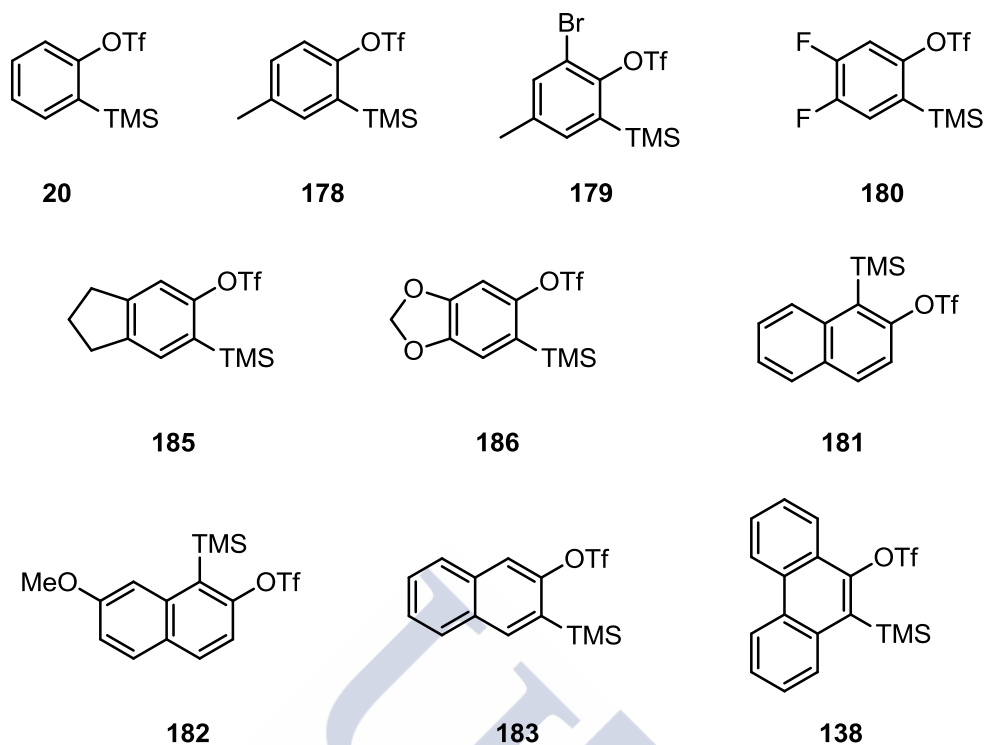
Una mezcla del *o*-bromohidroxiareno correspondiente y HMDS (1.1 equiv) en THF (0.3 M) se calienta a reflujo en un matraz de fondo redondo provisto con un refrigerante, durante 90 min bajo atmósfera de argón. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se somete a vacío durante al menos 4 h para la eliminación efectiva del NH<sub>3</sub> generado en la reacción, así como del exceso de HMDS. La formación cuantitativa del sililéter correspondiente se verifica mediante RMN de protón. El residuo obtenido se disuelve en THF (0.15 M) y sobre la disolución resultante, enfriada a -100 °C (temperatura externa del baño éter/N<sub>2</sub>), y se añade *n*-BuLi (1.1 equiv) gota a gota vía jeringa. Finalizada la adición, se permite subir la temperatura hasta -80 °C. Se vuelve a enfriar la disolución a -100 °C y se adiciona Tf<sub>2</sub>O (1.2 equiv) lentamente. La temperatura se deja subir hasta -80 °C y se elabora con una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Se separan las fases y la fase acuosa se extrae con Et<sub>2</sub>O. Las fases orgánicas reunidas se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtran y se concentran a presión reducida. El residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna, obteniéndose el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente.

Mediante este procedimiento se prepararon los precursores de arino, **20**, **138**, **178-181** y **183**,<sup>57</sup> **185** y **186**,<sup>99b</sup> **182**,<sup>98e</sup> previamente descritos en la bibliografía por nuestro grupo de investigación.

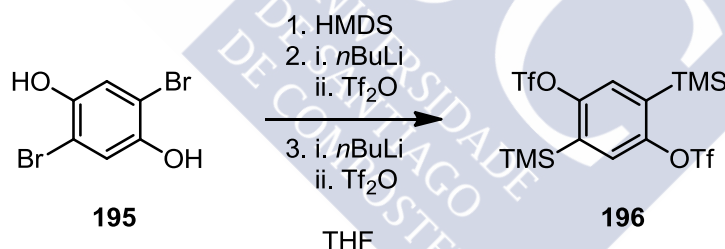
<sup>57</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

<sup>99b</sup> Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *15*, 3347.

<sup>98e</sup> Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2466.



### 3. Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (**196**)

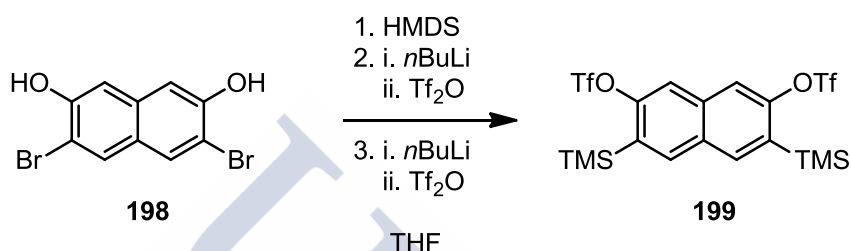


Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 2, se hizo reaccionar el 2,5-dibromobenceno-1,4-diol (**195**, 3.00 g, 11.24 mmol) con HMDS (5.17 mL, 2.2 equiv) en THF a 90 °C. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se disolvió en THF (70 mL). Esta disolución se enfrió a -100 °C y se adicionó *n*-BuLi (4.95 mL, 1.1 equiv) gota a gota vía jeringa. Finalizada la adición, se permitió subir la temperatura hasta -80 °C, se volvió a enfriar la disolución a -100 °C y se adicionó Tf<sub>2</sub>O (2.51 mL, 1.2 equiv) lentamente. Después de la adición, se permitió subir la temperatura a -80 °C. La disolución resultante, se enfrió a -100 °C y se repitió la secuencia de adición de *n*-BuLi y Tf<sub>2</sub>O en las mismas condiciones. La elaboración se llevó a cabo con una disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub> a -80 °C. Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se

filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, 1:10), obteniéndose el precursor de bisbencino **196** (3.08 g, 53%) como un sólido blanco (p.f.: 122-124 °C).<sup>119d</sup>

$^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.45 (s, 2H), 0.38 (s, 18H).

#### 4. Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,6-bis(trimetilsilil)naftalen-1,5-diilo (**199**)

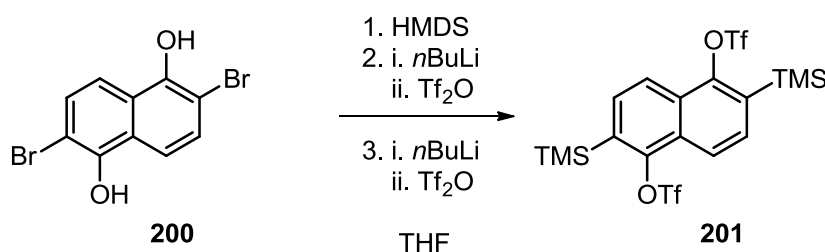


Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 3, se hizo reaccionar el 3,6-dibromonaftaleno-2,7-diol (**198**, 1.00 g, 3.14 mmol) con HMDS (1.44 mL, 2.2 equiv), seguido de *n*-BuLi (2.76 mL, 2.2 equiv) y  $\text{Tf}_2\text{O}$  (1.26 mL, 2.4 equiv). El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, 1:10), obteniéndose el precursor de 2,6-bisnaftalino **199** (570 mg, 32%) como un sólido castaño (p.f.: 68-70 °C).<sup>119a</sup>

$^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.04 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 0.46 (s, 18H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 153.95 (2C), 137.95 (2CH), 135.28 (C), 133.02 (2C), 130.26 (C), 116.50 (2CH), -0.59 (3 $\text{CH}_3$ ).

#### 5. Preparación del bis(trifluorometanosulfonato) de 2,6-bis(trimetilsilil)naftaleno-1,5-diilo (**201**)



<sup>119d</sup> Duong, H. M.; Bendikov, M.; Steiger, D.; Zhang, Q.; Sonmez, G.; Yamada, J.; Wudl, F. *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4433

<sup>119a</sup> Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 890.

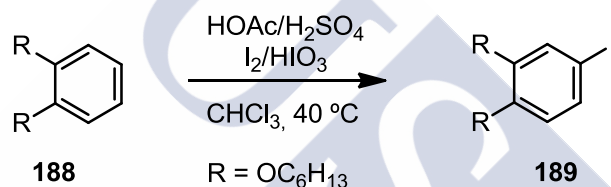
Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 3, se hizo reaccionar el 2,6-dibromonaftaleno-1,5-diol<sup>181</sup> (**200**, 317 mg, 1.00 mmol) con HMDS (0.46 mL, 2.2 equiv), seguido de *n*-BuLi (0.88 mL, 2.2 equiv) y Tf<sub>2</sub>O (0.402 mL, 2.4 equiv). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, 1:10), obteniéndose el precursor de 1,5-bisnaftalino **201** (221 mg, 60%) como un sólido blanco (p.f.: 115-117 °C).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 0.45 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 148.1 (2C), 134.1 (2C), 132.8 (2CH), 129.2 (2C), 121.8 (2CH), 118.9 (d, *J* = 320 Hz, 2CF<sub>3</sub>), 0.1 (6 CH<sub>3</sub>) ppm.

EM AR (IE) para C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>F<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>, calculado: 568.0301, encontrado: 568.0303.

## 6. Preparación del 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno (**189**)<sup>182</sup>



Una mezcla de 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**188**, 10.0 g, 35.97 mmol), I<sub>2</sub> (3.38 g, 13.31 mmol), HOAc glacial (43.16 mL), H<sub>2</sub>O (14 mL) y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (0.61 mL) en CHCl<sub>3</sub> (10.8 mL), se sometió a calentamiento a 40 °C. Se añadió HIO<sub>3</sub> (1.39 g) en tres porciones, la primera de ellas una vez alcanzados los 40 °C y las dos restantes en intervalos de 1 h. Después de añadir a tercera porción de HIO<sub>3</sub> se dejó reaccionar durante toda la noche a 40 °C. La mezcla se elaboró con una disolución acuosa de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (10%) e CHCl<sub>3</sub> (1:1). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con CHCl<sub>3</sub>. Las fases orgánicas se lavaron con H<sub>2</sub>O, se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:3), aislándose el 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno (**189**, 13.51 g, 93%) como un aceite rojizo.

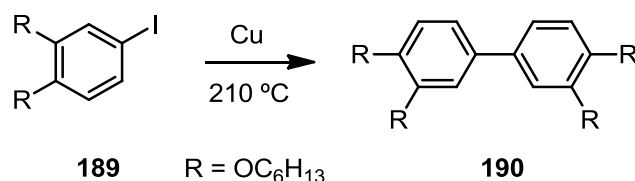
<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.17 (dd, *J* = 8.4, 2.1 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.95 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.87–1.71 (m, 4H), 1.54–1.23 (m, 12H), 0.90 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H) ppm.

EM (IE), *m/z* (%): 404 (M<sup>+</sup>, 20), 320 (10), 236 (100).

<sup>181</sup> Park, J.; Park, S.; Kim, Y.; Shin, D.; You, H.; Kwon, S. *Polymer* **2009**, *50*, 102.

<sup>182</sup> Foster, E. J.; Babuin, J.; Nguyen, N.; Williams, V. E. *Chem. Commun.* **2004**, *18*, 2052.

## 7. Preparación del 3,3',4,4'-bis(hexiloxi)bifenilo (**190**)



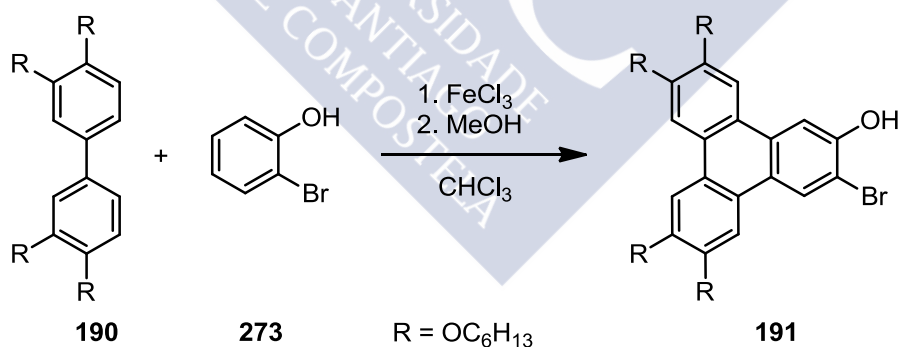
Una mezcla del 4-yodo-1,2-bis(hexiloxi)benceno (**189**, 1.55 g, 3.87 mmol) y Cu en polvo (2.44g, 38.4 mmol) se sometió a calentamiento en un baño de arena a 210 °C durante 16 h. El sólido resultante se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se filtro sobre SiO<sub>2</sub> y el filtrado se concentró a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano de 1:3 a 1:1), aislándose el 3,3',4,4'-tetrakis(hexiloxi)bifenilo (**190**, 1.31 g, 79%) como un sólido blanco (p.f.: 75-76 °C).<sup>183</sup>

<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.07 (s, 2H), 7.05 (dd, *J* = 6.5, 1.9 Hz, 2H), 6.92 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 4.04 (m, 8 H), 1.89–1.78 (m, 8H), 1.52–1.32 (m, 24H), 0.90 (t, *J* = 6.7 Hz, 12H) ppm.

**EM (IE)**, *m/z* (%): 554 (M<sup>+</sup>, 100), 470 (15), 386 (17), 301 (41), 218 (85).

**EM AR (IE)** para C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> calculado: 554.4335, encontrado: 554.4322.

## 8. Síntesis del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol (**191**)



Sobre una suspensión de FeCl<sub>3</sub> anhidro (1.656 g, 10.29 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (9 mL) se añadió 2-bromofenol (**273**, 0.75 mL, 6.49 mmol) vía jeringa, transcurridos 5 minutos, se añadió una disolución del bifenilo **190** (300 mg, 0.542 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (4mL) vía cánula. La suspensión resultante se agitó a temperatura ambiente durante 30 min, entonces se añadió MeOH (45 mL) y se dejó con agitación durante 12 h, observándose la aparición de un sólido en suspensión. El sólido se aisló por decantación, se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:1) obteniéndose el 3-bromo-

<sup>183</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.* **1998**, 340, 536.

6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol (**191**, 345 mg, 88%) como un sólido blanco.

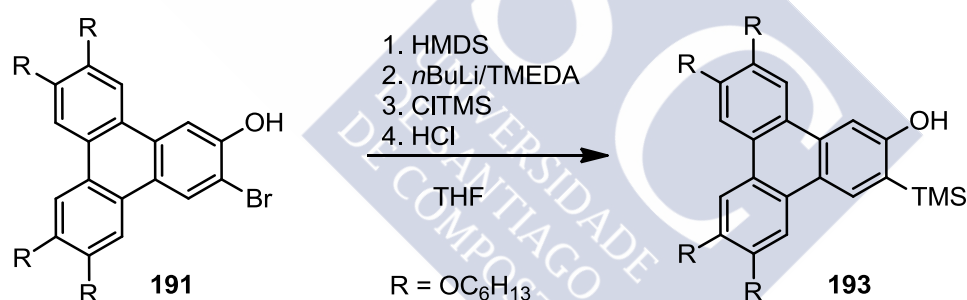
**<sup>1</sup>H RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.49 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.76 (s, 2H), 7.74(s, 1H), 5.71 (s, 1H), 4.25–4.15 (m, 8H), 2.00–1.87 (m, 8H), 1.58–1.56 (m, 8H), 1.40–1.29 (m, 16H), 0.96–0.86 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 150.1 (C), 149.8 (C), 149.2 (C), 149.1 (C), 149.0 (C), 130.3 (C), 126.5 (CH), 124.42 (C), 124.39 (C), 123.3 (C), 122.5 (2C), 110.1 (C), 108.5 (CH), 107.1 (CH), 106.8 (CH), 106.6 (CH), 106.2 (CH), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 69.6 (CH<sub>2</sub>), 69.3 (CH<sub>2</sub>), 69.2 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (4CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.32 (2CH<sub>2</sub>), 29.26 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (4CH<sub>2</sub>), 22.6 (4CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM (IE)**, *m/z* (%): 724 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 16], 722 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 5], 471 (33), 469 (23), 388 (65), 386 (78), 359 (100), 357 (97).

**EM AR (IE)** para C<sub>42</sub>H<sub>59</sub><sup>79</sup>BrO<sub>5</sub>, calculado: 722.3546, encontrado: 722.3516; para C<sub>42</sub>H<sub>59</sub><sup>81</sup>BrO<sub>5</sub>, calculado: 724.3525, encontrado: 724.3519.

## 9. Preparación del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)-2-trifenilenol (**193**)



Una disolución de **191** (622 mg, 0.78 mmol) y HMDS (0.20 mL, 0.95 mmol) en THF seco (6.6 mL) se calentó a reflujo durante 60 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a vacío para eliminar el NH<sub>3</sub> generado y el exceso de HMDS. El silileter obtenido se disolvió en THF (8.3 mL) y se añadió TMEDA (65 μL, 0.43 mmol). A continuación se añadió *n*-BuLi (0.69 mL, 2.49 M en hexano, 1.72 mmol) gota a gota a -100 °C. La mezcla se agitó durante 70 min hasta alcanzar -30 °C. Se añadió CITMS (0.35 mL, 2.75 mmol) y la agitación se mantuvo a ta durante 30 min. A continuación se añadió una disolución acuosa de HCl (5%, 4 mL) y se mantuvo con agitación a ta durante 2 h. Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo obtenido se purifico por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>O/hexano 1:3), aislándose el 6,7,10,11-

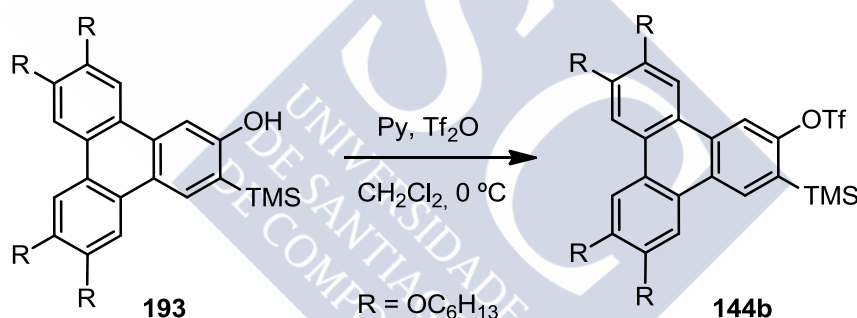
tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)-2-trifenilenol (**193**, 334 mg, 75%) como un sólido amarillo (p.f. 68-70 °C).

$^1\text{H RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.50 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 4.29–4.18 (m, 6H), 3.88 (t,  $J = 6.1$  Hz, 2H), 1.99–1.87 (m, 6H), 1.58–1.52 (m, 8H), 1.44–1.32 (m, 12H), 1.27–1.10 (m, 6H), 0.96–0.86 (m, 9H), 0.81 (t,  $J = 6.5$  Hz, 3H), 0.48 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 159.4 (C), 149.3 (C), 149.0 (C), 148.6 (C), 148.5 (C), 131.4 (C), 130.5 (CH), 125.7 (C), 124.6 (C), 124.3 (C), 123.1 (C), 122.8 (C), 122.2 (C), 107.3 (CH), 106.8 (CH), 106.6 (2CH), 106.4 (CH), 69.8 ( $\text{CH}_2$ ), 69.6 ( $\text{CH}_2$ ), 69.4 ( $\text{CH}_2$ ), 69.1 ( $\text{CH}_2$ ), 31.64 (2 $\text{CH}_2$ ), 31.59 ( $\text{CH}_2$ ), 31.51 ( $\text{CH}_2$ ), 29.3 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 25.83 (3 $\text{CH}_2$ ), 25.77 ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 (3 $\text{CH}_2$ ), 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 (4 $\text{CH}_3$ ), -0.8 (3 $\text{CH}_3$ , TMS) ppm.

**EM AR (FAB<sup>+</sup>)** para  $\text{C}_{45}\text{H}_{68}\text{O}_5\text{Si}$ , calculado: 716.4836, encontrado: 716.4820.

## 10. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**144b**)



Sobre una disolución del compuesto **193** (310 mg, 0.433 mmol) y piridina (63  $\mu\text{L}$ , 0.78 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (4.4 mL) a 0 °C, se añadió  $\text{Tf}_2\text{O}$  (89  $\mu\text{L}$ , 0.533 mmol) y la mezcla resultante se agitó a ta durante 30 min. Al cabo de este tiempo, se añadió lentamente una disolución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  (5%, 10 mL) y se mantuvo la agitación durante 15 min. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 15 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa de HCl (5%, 10 mL), se separaron las fases y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 1:3), aislándose el 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**144b**, 367 mg, 99%) como un sólido amarillento (p.f.: 80-84 °C).

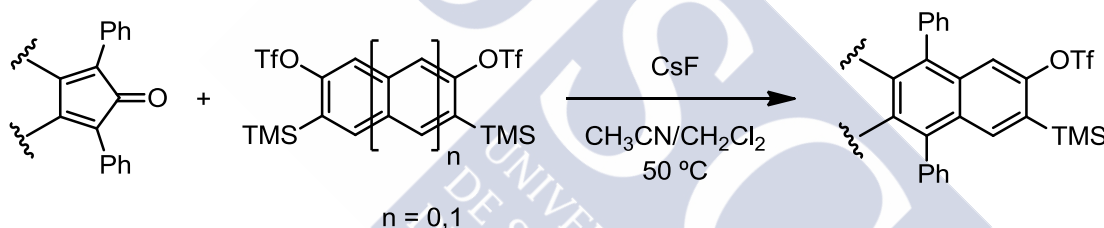
**<sup>1</sup>H RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.59 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.81 (s, 3H), 4.28–4.21 (m, 8H), 2.02–1.91 (m, 8H), 1.62–1.54 (m, 8H), 1.48–1.39 (m, 16H), 0.94 (t, *J* = 6.8 Hz, 12H), 0.50 (s, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 153.4 (C), 150.3 (C), 150.0 (C), 149.1 (2C), 131.3 (CH), 131.1 (C), 129.1 (C), 127.3 (C), 124.8 (C), 124.4 (C), 122.4 (C), 122.3 (C), 118.7 (c, *J* = 320 Hz, CF<sub>3</sub>), 112.8 (CH), 106.9 (CH), 106.6 (CH), 106.5 (2CH), 69.4 (3CH<sub>2</sub>), 69.1 (CH<sub>2</sub>), 31.7 (4CH<sub>2</sub>), 29.3 (3CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (4CH<sub>2</sub>), 22.6 (4CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>), -0.7 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

**EM (FAB<sup>+</sup>)**, *m/z* (%): 848 (M<sup>+</sup>, 100), 716 (20).

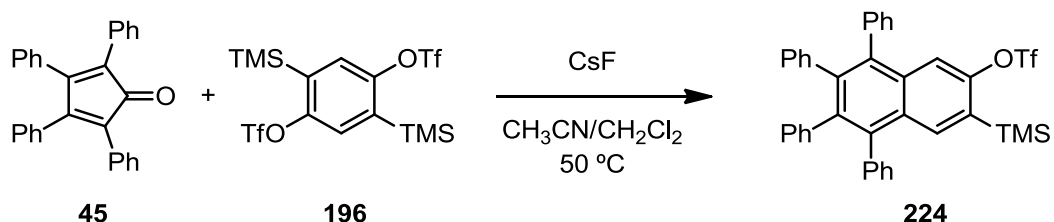
**EM AR (FAB<sup>+</sup>)** para C<sub>46</sub>H<sub>67</sub>F<sub>3</sub>O<sub>7</sub>SSi, calculado: 848.4329, encontrado: 848.4293.

## 11. Procedimiento general para la preparación de precursores de arinos policíclicos por reacción de ciclopentadienonas con precursores de bisarinos



Sobre una disolución de la ciclopentadienona (1.1 equiv) y el precursor de bisarino (1 equiv), en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 0.03 M) se añade CsF (1.1 equiv). La mezcla de reacción se calienta a 50 °C bajo atmósfera de argón y con agitación durante al menos 12 h. El disolvente se evapora bajo presión reducida y el residuo resultante se purifica por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 a 1:2), aislándose el correspondiente triflato de o-(trimetilsilil)arilo. El resto de las fracciones extraídas de la columna se concentran a presión reducida y se disuelven en tetracloroetano. La mezcla se calienta a reflujo durante 12 h para provocar la extrusión quelotrópica de CO. Posteriormente se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purifica por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 a 2:1), aislándose una segunda porción del correspondiente triflato de o-(trimetilsilil)arilo.

## 12. Preparación del trifluorometanosulfonato de 5,6,7,8-tetrafenil-3-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**224**)



Seguendo el procedimiento general descrito en el apartado 11, se hicieron reaccionar la 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 329 mg, 0.858 mmol), el bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (**196**, 404 mg, 0.780 mmol) y CsF (142 mg, 0.936 mmol) en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 11 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4:1 a 2:1), obteniéndose el triflato **224** (305 mg, 60%) como un sólido blanco (p.f.: 249-251 °C).

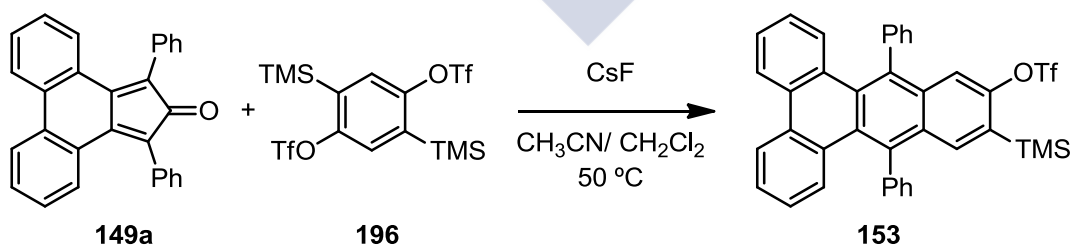
**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.89 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.32–7.20 (m, 10H), 6.92–6.87 (m, 10H), 0.30 (s, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 152.83 (C), 140.73 (C), 139.92 (4C), 138.66 (2C), 138.49 (C), 138.26 (C), 136.89 (CH), 133.36 (C), 131.14 (3CH), 131.06 (4CH), 130.95 (2CH), 130.46 (C), 127.72 (2CH), 127.58 (2CH), 126.92 (CH), 126.72 (4CH), 125.67 (CH), 125.61 (CH), 116.31 (CH), -0.93 (3CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM (IE)**, *m/z* (%): 652.3 (70, M<sup>+</sup>), 504.3 (14), 293.3 (41), 147.1 (43).

**EM AR (IE)** para C<sub>38</sub>H<sub>31</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>SiS, calculado: 652.1715, encontrado: 652.1713.

## 13. Preparación del trifluorometanosulfonato de 9,14-difenil-12-(trimetilsilil)benzo[*f*]tetrafen-11-ilo (**153**)



Seguendo el procedimiento general descrito en el apartado 11, se hicieron reaccionar el 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*f*]fenantreno-2-ona (**149a**, 243 mg, 0.637 mmol), el bis(trifluorometanesulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (**196**, 300 mg, 0.579 mmol) y CsF (105 mg, 0.695 mmol) en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 9 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,

4:1 a 2:1), obteniéndose el triflato **153** (218 mg, 58%) como un sólido verdoso (p.f.: 219-221 °C).<sup>127</sup>

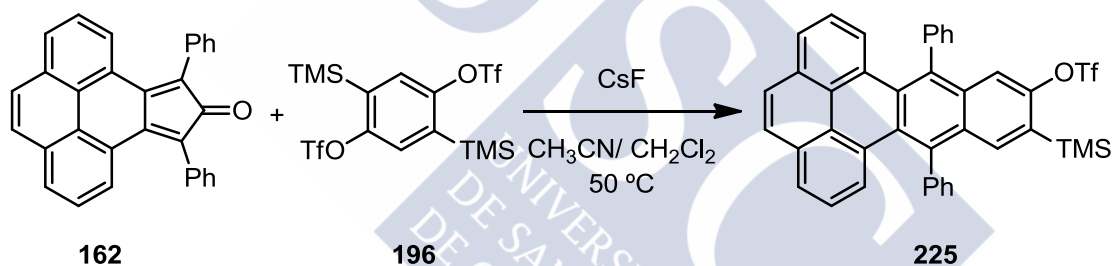
<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.29 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 8.13 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.59 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.54 (m, 5H), 7.54 (m, 5H), 7.41–7.36 (m, 2H), 7.04–6.98 (m, 2H), 0.33 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 152.6 (C), 140.9 (C), 140.5 (C), 136.8 (CH), 135.4 (C), 135.2 (C), 132.7 (C), 132.3 (2CH), 132.2 (C), 132.1 (2CH), 132.1 (C), 131.9 (C), 130.8 (C), 130.6 (C), 130.55 (C), 130.50 (CH), 130.4 (CH), 129.8 (C), 129.3 (C), 129.1 (2CH), 129.0 (2CH), 128.0 (CH), 127.9 (CH), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 125.9 (2CH), 123.3 (2CH), 115.7 (CH), -0.8 (3CH<sub>3</sub>) ppm.

EM (IE), *m/z* (%): 650 (30).

EM AR (IE) para C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>O<sub>3</sub>F<sub>3</sub>SiS, calculado: 650.1559, encontrado: 650.1563.

#### 14. Preparación del trifluorometanosulfonato de 9,14-difenil-12-(trimetilsilil)dibenzo[de,qr]tetracen-11-ilo (**225**)



Seguendo el procedimiento general descrito en el apartado 11, se hicieron reaccionar la 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[de]piren-10-ona (**162**, 100 mg, 0.246 mmol), el bis(trifluorometanesulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (**196**, 116 mg, 0.224 mmol) y CsF (41 mg, 0.269 mmol) en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 9 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 a 1:1), obteniéndose el triflato **225** (66 mg, 40%) como un sólido amarillo (p.f.: 279-281 °C).

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.11 (s, 1H), 7.90–7.85 (m, 6H), 7.82 (s, 1H), 7.56–7.48 (m, 10H), 7.35 (td, *J* = 7.9, 2.2 Hz, 2H), 0.32 (s, 9H) ppm.

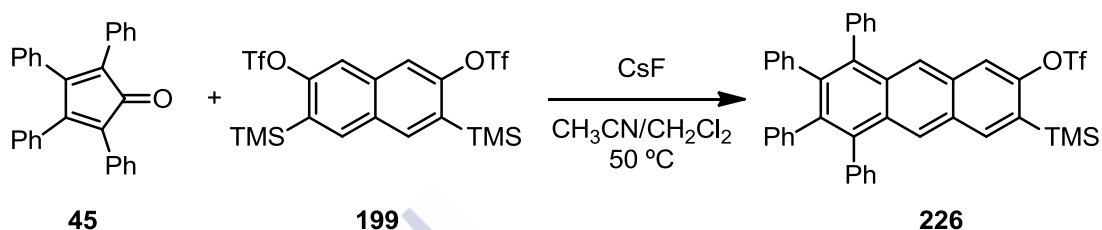
<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 152.98 (C), 141.71 (C), 141.36 (C), 137.31 (CH), 136.86 (C), 136.61 (C), 133.22 (C), 132.36 (2CH), 132.20 (2CH), 131.02 (C), 131.01 (C), 130.99 (C), 130.97 (C), 130.32 (C), 130.18 (C), 130.09 (C), 129.91 (C), 129.52 (2CH), 129.36 (2CH), 129.14 (CH), 129.01 (CH), 128.20 (CH), 128.12 (CH), 127.12 (CH), 127.10 (CH), 126.62 (CH), 126.44 (CH),

<sup>127</sup> Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

126.19 (C), 126.10 (C), 125.06 (CH), 125.03 (CH), 116.10 (CH), -0.62 (3CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM (IE)**, *m/z* (%): 674 (100, M<sup>+</sup>), 541 (53), 448 (16).

### 15. Preparación del trifluorometanosulfonato de 5,6,7,8-tetrafenil-3-(trimetilsilil)antracen-2-ilo (**226**)



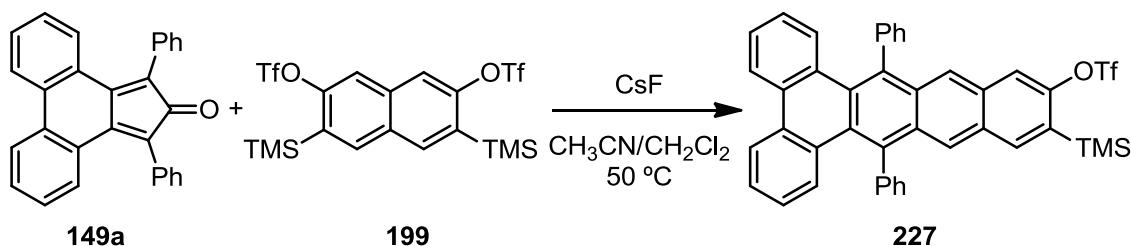
Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 11, se hicieron reaccionar la 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 126 mg, 0.329 mmol), el bis(trifluorometanosulfonato) de 3,6-bis(trimetilsilil)naftalen-2,7-diilo (**199**, 115 mg, 0.299 mmol) y CsF (55 mg, 0.359 mmol) en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 9 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 a 1:1), obteniéndose el triflato **226** (84 mg, 40%) como un sólido blanco (p.f.: 223-225 °C).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.27 (s, 1H), 8.22 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.82 (s, 1H), 7.39–7.21 (m, 10H), 7.01–6.78 (m, 10H), 0.43 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 152.40 (C), 140.49 (2C), 139.91 (C), 139.59 (C), 139.52 (C), 139.44 (C), 139.03 (CH), 138.59 (C), 138.27 (C), 132.14 (C), 131.73 (C), 131.62 (CH), 131.57 (CH), 131.36 (CH), 129.65 (C), 128.06 (CH), 128.01 (CH), 127.03 (CH), 126.95 (CH), 126.88 (CH), 126.82 (CH), 126.42 (CH), 125.74 (CH), 116.24 (CH), -0.45 (3CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>42</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SSi, calculado: 702.187, encontrado: 702.231.

### 16. Preparación del trifluorometanosulfonato de 9,16-difenil-13-(trimetilsilil)dibenzo[*a,c*]tetracen-12-ilo (**227**)



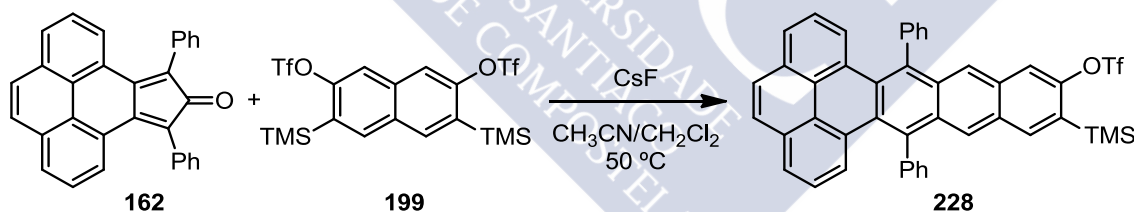
Siguiendo el procedimiento general descrito en apartado 11, se hicieron reaccionar la 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (**149a**, 148 mg, 0.388 mmol), el bis(trifluorometanosulfonato) de 3,6-bis(trimetilsilil)naftalen-2,7-diilo (**199**, 200 mg, 0.353 mmol) y CsF (65 mg, 0.424 mmol) en en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 9 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 a 1:1), obteniéndose el triflato **227** (50 mg, 21%) como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.51 (s, 1H), 8.46 (s, 1H), 8.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.05 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.66–7.54 (m, 10H), 7.42 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.32 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.95 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 0.43 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 152.40 (C), 141.59 (2C), 141.49 (2C), 139.03 (CH), 135.42 (C), 135.05 (C), 133.04 (2CH), 132.98 (2CH), 132.63 (C), 132.60 (C), 131.81 (C), 131.53 (C), 131.51 (C), 131.43 (C), 131.22 (C), 131.00 (CH), 130.94 (CH), 130.03 (C), 129.57 (2CH), 129.52 (2CH), 128.29 (CH), 128.22 (CH), 128.06 (C), 127.62 (CH), 127.56 (CH), 126.49 (CH), 126.29 (CH), 125.98 (CH), 123.71 (CH), 116.28 (CH), -0.45 (CH<sub>3</sub>) ppm.

EM MALDI-TOF para C<sub>42</sub>H<sub>31</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SSi, calculado: 700.171, encontrado: 700.042.

## 17. Preparación del trifluorometanosulfonato de 9,16-difenil-13-(trimetilsilil)dibenzo[*de,uv*]pentacen-12-ilo (**228**)



Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 11, se hicieron reaccionar la 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**162**, 118 mg, 0.290 mmol), el bis(trifluorometanosulfonato) de 3,6-bis(trimetilsilil)naftalen-2,7-diilo (**199**, 150 mg, 0.264 mmol) y CsF (48 mg, 0.317 mmol) en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2:1, 9 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1 a 1:1), obteniéndose el triflato **228** (46 mg, 24%) como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.52 (s, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.06 (s, 1H), 7.85 (m, 3H), 7.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.73 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.65–7.57 (m, 10H), 7.29 (td, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H), 0.44 (s, 9H) ppm.

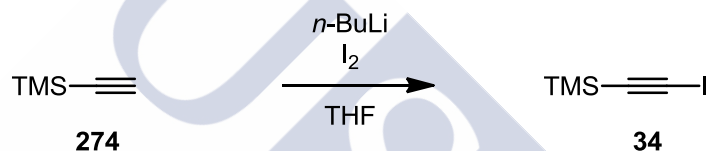
$^{13}\text{C}$  RMN (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 152.43 (C), 142.08 (C), 141.97 (C), 139.09 (CH), 136.57 (C), 136.19 (C), 132.83 (2CH), 132.76 (2CH), 131.98 (C), 131.61 (C), 131.59 (C), 131.27 (C), 130.96 (C), 130.95 (C), 130.44 (C), 130.43 (C), 130.10 (C), 129.67 (CH), 129.62 (CH), 129.43 (CH), 129.35 (CH), 128.21 (CH), 128.14 (CH), 127.04 (CH), 127.02 (CH), 126.65 (CH), 126.63 (CH), 126.55 (CH), 126.38 (C), 126.35 (C), 126.14 (CH), 125.14 (CH), 125.13 (C), 116.29 (CH), 116.28 (CH), -0.43 (3 $\text{CH}_3$ ) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 463 (4400), 437 (6000), 414 (4700), 373 (30200), 355 (29300), 288 (61800,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 447 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{44}\text{H}_{31}\text{F}_3\text{O}_3\text{SSi}$ , calculado: 724.171, encontrado: 724.156.

## 18. Preparación del (yodoetil)trimetilsilano (**34**)<sup>184</sup>



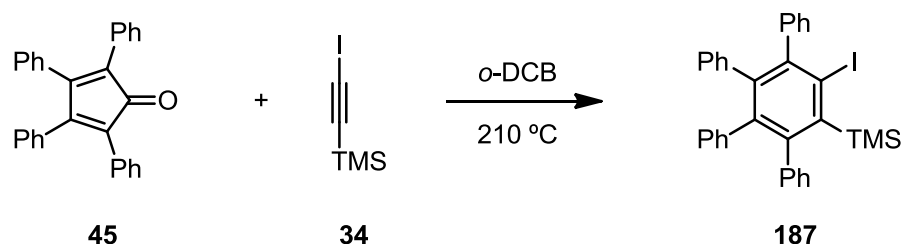
En un matraz de fondo redondo de dos bocas, se disolvió trimetilsilil acetileno (**274**, 2.76 mL, 20.0 mmol) en THF anhidro (25 mL). Esta disolución se enfrió a  $-78$  °C y se añadió *n*-BuLi (1.6 M, 12.5 mL) lentamente vía jeringa. Transcurridos 10 min, se retiró el matraz del baño y se dejó 15 min a ta para a continuación introducirlo en un baño a  $0$  °C durante 10 minutos. Por último, el matraz de reacción se volvió a enfriar a  $-78$  °C y se añadió  $\text{I}_2$  (5.08 g, 20.0 mmol) y se dejó en el baño con agitación durante 15 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó mediante una destilación ( $120$  °C, 60 mbar) para obtener el yodoetiltrimetilsilano (**34**, 2.20 g, 50%) como un aceite incoloro.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.16 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C}$  RMN (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 104.35 (C), 20.84 (C), 0.12 (3 $\text{CH}_3$ ) ppm.

<sup>184</sup> Jahnke, E.; Weiss, J.; Neuhaus, S.; Hoheisel, T. N.; Frauenrath, H. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 388.

### 19. Preparación del (4'-yodo-5',6'-difenil-[1,1':2',1''-terfenil]-3'-il)trimetilsilano (**187**)



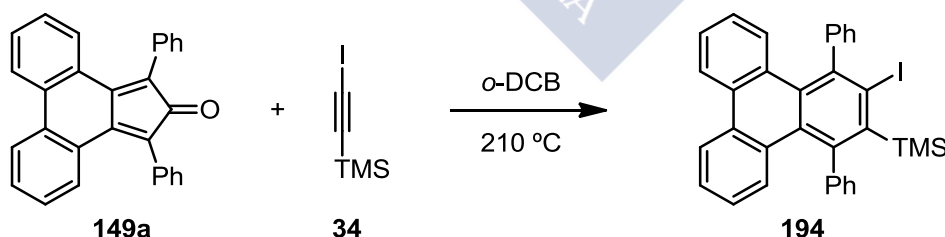
La 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 1.217 g, 3.170 mmol) y el (yodoetnil)trimetilsilano (**34**, 0.710 g, 3.170 mmol) se disolvieron en 1,2-diclorobenceno (0.1 M, 32 mL). La mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 1:1 hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) aislándose el yodo benceno **187** (1.902 g, 63%) como un sólido blanco (p.f.: 215-217 °C).

<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.05–6.80 (m, 10H), 6.60–6.35 (m, 10H), -0.24 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 149.60 (C), 146.45 (C), 146.37 (C), 144.80 (C), 142.69 (C), 141.81 (C), 140.92 (C), 140.60 (C), 139.85 (C), 131.62 (2CH), 131.15 (2CH), 130.84 (2CH), 130.71 (2CH), 127.54 (2CH), 127.20 (2CH), 126.83 (2CH), 126.69 (4CH), 125.63 (CH), 125.38 (CH), 111.96 (C), 3.47 (3CH<sub>3</sub>) ppm.

EM AR (IE) para C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>ISi, calculado: 580.1083, encontrado: 580.1085.

### 20. Preparación del (3-yodo-1,4-difeniltrifenilen-2-il)trimetilsilano (**194**)



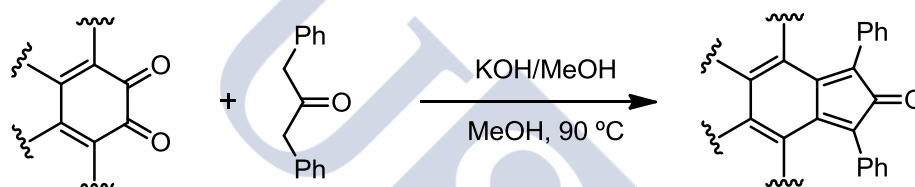
El 1,3-difenil-2H-ciclopenta[1,1'-f]fenantren-2-ona (**149a**, 600 mg, 1.58 mmol) y el (yodoetnil)trimetilsilano (**34**, 352 mg, 1.58 mmol) se disolvieron en 1,2-diclorobenceno (16 mL). La mezcla se mantuvo a reflujo durante 24 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 4:1 hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) aislándose el compuesto yodado **194** (666 mg, 73%) como un sólido blanco (p.f.: 167-168 °C).

$^1\text{H RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.35 (dd,  $J = 7.7, 3.2$  Hz, 2H), 7.50 (dd,  $J = 8.5, 0.7$  Hz, 1H), 7.46–7.29 (m, 12H), 7.24 (m, 1H), 7.05 (ddd,  $J = 8.4, 7.1, 1.2$  Hz, 1H), 6.94 (ddd,  $J = 8.4, 7.1, 1.3$  Hz, 1H), 0.16 (s, 9H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 147.46 (C), 147.23 (C), 145.40 (C), 144.45 (C), 142.54 (C), 132.75 (CH), 132.63 (2CH), 131.90 (C), 131.65 (C), 130.69 (C), 130.34 (C), 130.17 (CH), 129.94 (C), 129.82 (CH), 129.06 (CH), 128.88 (CH), 128.38 (CH), 128.03 (CH), 127.12 (CH), 126.53 (CH), 125.86 (CH), 125.36 (CH), 123.44 (CH), 123.23 (CH), 112.04 (C), 3.46 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

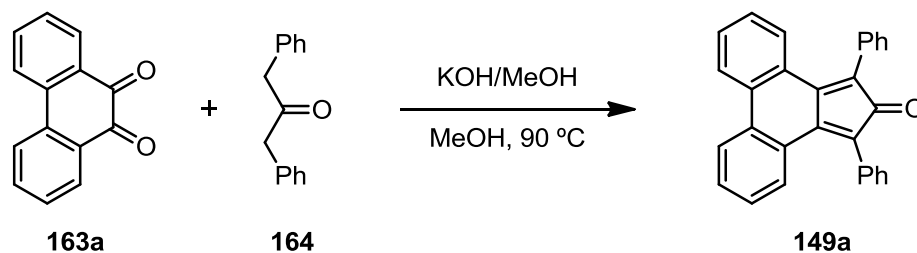
**EM AR (IE)** para  $\text{C}_{33}\text{H}_{27}\text{Si}$ , calculado: 578.0927, encontrado: 578.0929.

## 21. Procedimiento general para la obtención de ciclopentadienonas mediante la condensación de Knoevenagel



En un matraz de dos bocas, se disuelve la diona correspondiente (1 equiv) y 1,3-difenilacetona (1.05 equiv) en MeOH (0.08 M). La mezcla se calienta a reflujo con agitación magnética y se añade lentamente una disolución de KOH (1.5 equiv) en MeOH (1.5 M) mediante un embudo de adición de presión compensada. La mezcla se mantiene a reflujo durante 30 min y a continuación se enfría en un baño de agua/hielo para facilitar la precipitación del producto de reacción. El sólido obtenido se filtra a vacío y se lava con MeOH para su purificación.

## 22. Preparación de la 1,3-difenil-2H-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (149a)<sup>112</sup>

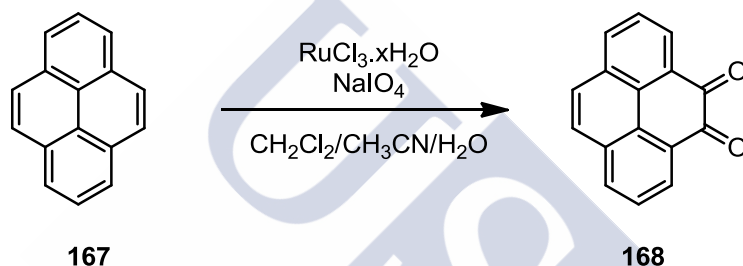


<sup>112</sup> Wooi, G. Y.; White, J. M. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 972.

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 21, se hizo reaccionar la fenatreno-9,10-diona (**163a**, 750 mg, 3.6 mmol) y la 1,3-difenilacetona (**164**, 800 mg, 3.8 mmol) en MeOH (43 mL), con una disolución de KOH (200 mg) en MeOH (5 mL). El sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose la ciclopentadienona **149a** (1.19 g, 86%) como un sólido negro (p.f.: 227-229 °C).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.79 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 2H), 7.53 (dd, *J* = 8.0, 1.3 Hz, 2H), 7.45–7.31 (m, 10H), 7.26 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.3 Hz, 2H), 6.93 (ddd, *J* = 8.2, 7.3, 1.1 Hz, 2H).

### 23. Preparación de la pireno-4,5-diona (**168**)<sup>133</sup>

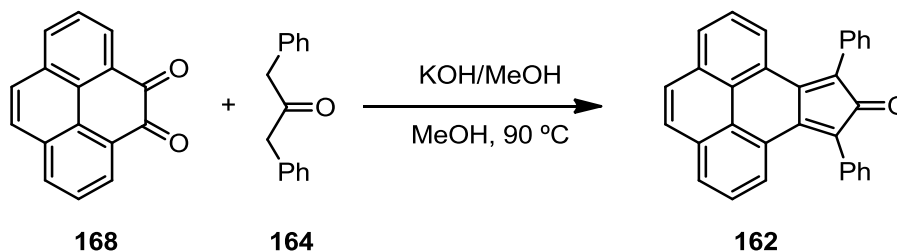


Sobre una disolución de pireno (**167**, 2.02 g, 10 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 mL) y CH<sub>3</sub>CN (40 mL) se añadió NaIO<sub>4</sub> (10.0 g, 46.8 mmol), H<sub>2</sub>O (50 mL) y RuCl<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (0.20 g, 0.96 mmol). La suspensión color castaño oscuro, se agitó a ta durante 16 h. La mezcla de reacción se vertió sobre H<sub>2</sub>O (500 mL). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>O (3 x 200 mL) dando lugar a una disolución naranja que se concentró a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) aislándose la diona **168** (1.15 g, 50%) como cristales naranjas (p.f.: 297-299 °C).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.47 (dd, *J* = 7.5, 1.3 Hz, 2H), 8.16 (dd, *J* = 8.0, 1.2 Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.73 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H) ppm.

<sup>133</sup> Hu, J.; Zhang, D.; Harris, F. W. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 707.

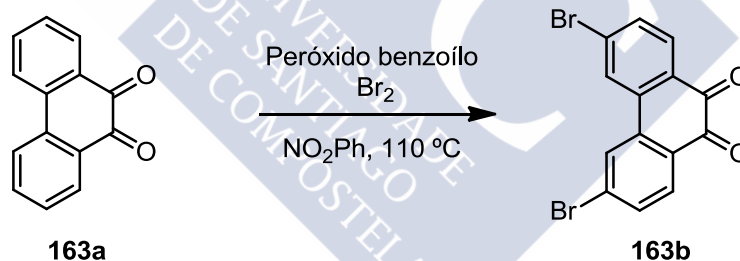
## 24. Preparación de la 9,11-difenil-10H-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (162)<sup>134</sup>



Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 21, se hizo reaccionar la pireno-4,5-diona (**168**, 800 mg, 3.42 mmol) y 1,3-difenilacetona (**164**, 790 mg, 3.76 mmol) en MeOH (40 mL), con una disolución de KOH (200 mg) en MeOH (5 mL). El sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose así la ciclopentadienona **162** (890 mg, 64%) como un sólido castaño oscuro (p.f.: 235-238 °C).

<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.90 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.76 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.68 (s, 2H), 7.62–7.39 (m, 10H), 7.29 (t, *J* = 3.8 Hz, 2H) ppm.

## 25. Preparación de la 3,6-dibromofenantren-9,10-diona (163b)<sup>131</sup>



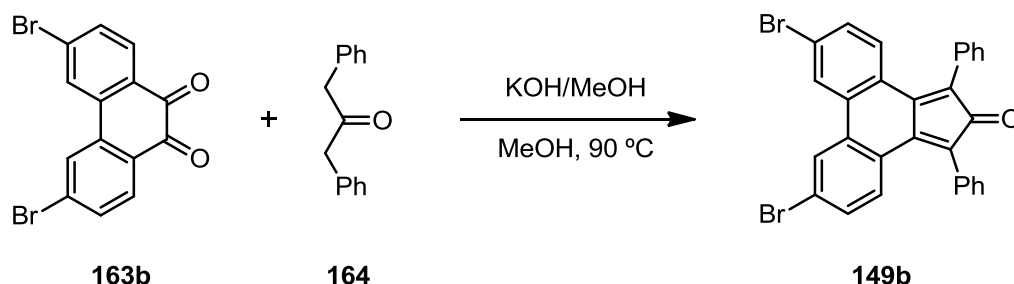
Sobre una mezcla de la fenantroquinona **163a** (10.2 g, 49 mmol) y peróxido de benzoílo (0.97 g, 4 mmol) en nitrobenzene (75 mL), se añadió lentamente Br<sub>2</sub> (5.1 mL, 100 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 110 °C durante 16 h. A continuación se filtró y el residuo se purificó mediante lavados con hexano, obteniéndose el compuesto dibromado **163b** (11.7 g, 66%) como un sólido amarillo (p.f.: 265-268 °C).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.10 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.65 (dd, *J* = 8.3, 1.5 Hz, 2H) ppm.

<sup>134</sup> Pascal Jr., R. A.; McMillan, W. D.; Van Engen, D.; Eason, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4660.

<sup>131</sup> Callahan, R.; Marshall, K.; Rothchild, R.; Rosmarion, K. *The Chemical Educator* **2001**, *6*, 227.

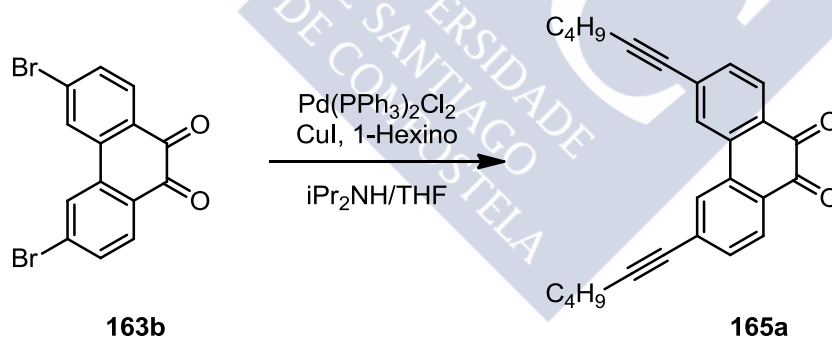
## 26. Preparación de la 6,9-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (**149b**)<sup>185</sup>



Seguendo el procedimiento general descrito en el apartado 21, se hizo reaccionar 6,9-dibromo-1,3-difenil-2H-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (**163b**, 1.000 g, 2.747 mmol) y 1,3-difenilacetona (**164**, 625 mg, 2.912 mmol) en MeOH (40 mL) con una disolución de KOH (160 mg) en MeOH (4 mL). El sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose así la ciclopentadienona **149b** (1.131 mg, 76%) como un sólido castaño.

<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.85 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 7.36 (m, 12H), 7.08 (dd, *J* = 8.6, 1.9 Hz, 2H) ppm.

## 27. Preparación de la 3,6-di(hex-1-in-1-il)fenantreno-9,10-diona (**165a**)



En un matraz Schlenk bajo atmósfera de argón (3 ciclos vacío/argón) se disolvió la dibromofenatroquinona (**163b**, 1.00 g, 2.73 mmol) en *i*Pr<sub>2</sub>NH (15 mL) y THF seco (15 mL). A continuación se añadió CuI (26 mg, 0.136 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (96 mg, 0.136 mmol) y se repitieron 3 ciclos vacío/argón. Posteriormente se añadió 1-hexino (1.89 mL, 16.38 mmol). La mezcla se calentó a 80 °C durante 16 h. La mezcla de reacción se filtro sobre celita y se lavó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL). Las aguas madres se concentraron a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>;

<sup>185</sup> Schwab, M. G.; Qin, T.; Pisula, W.; Mavrinskiy, A.; Feng, X.; Baumgarten, M.; Kim, H.; Laquai, F.; Schuh, S.; Trattinig, R.; List, E. J. W.; Müllen, K. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 3001.

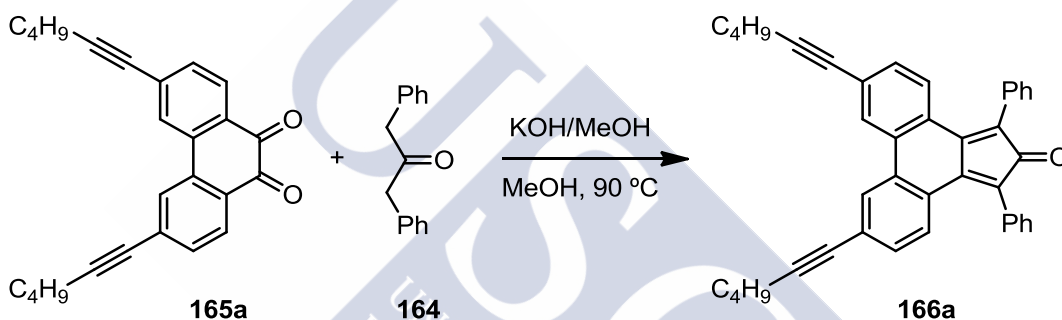
hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1:2 a 1:4) aislándose el compuesto **165a** (340 mg, 34%) como un sólido acastañado.

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.62 (s, 2H), 7.17 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 2.31 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 1.57–1.44 (m, 4H), 1.36 (m, *J* = 14.3, 7.2 Hz, 4H), 0.85 (t, *J* = 7.3 Hz, 6H).

<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 179.09 (2C), 135.00 (2C), 132.40 (2CH), 132.21 (2C), 130.22 (2CH), 129.57 (2C), 126.85 (2CH), 97.44 (2C), 80.24 (2C), 30.58 (2CH<sub>2</sub>), 22.20 (2CH<sub>2</sub>), 19.45 (2CH<sub>2</sub>), 13.72 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

EM AR (IE) para C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, calculado: 368.1776, encontrado: 368.1786.

## 28. Preparación de la 6,9-di(hex-1-in-1-il)-1,3-difenil-2H-ciclopenta[*f*]fenantren-2-ona (**166a**)

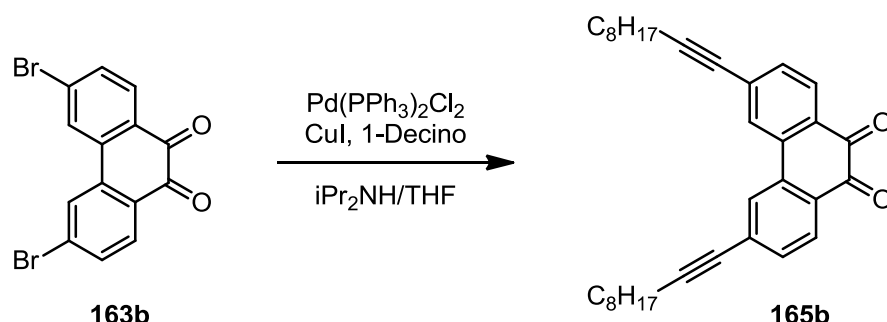


Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 21, se hizo reaccionar 3,6-di(hex-1-in-1-il)fenantreno-9,10-diona (**165a**, 368 mg, 0.924 mmol) y 1,3-difenilacetona (**164**, 204 mg, 0.971 mmol) en MeOH (10 mL), con una disolución de KOH (100 mg) en MeOH (2 mL). El sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose la ciclopentadienona **166a** (380 mg, 78%) como un sólido negro de consistencia pastosa.

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, 353K, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ: 8.76 (s, 2H), 7.64 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 7.48 (dt, *J* = 13.8, 7.6 Hz, 6H), 7.28 (t, *J* = 7.0 Hz, 4H), 2.47 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 1.64 (dd, *J* = 13.9, 6.8 Hz, 4H), 1.51 (dd, *J* = 14.2, 7.1 Hz, 4H), 0.96 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, 353 K, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ: 197.76 (C), 138.00 (2C), 135.60 (2C), 133.96 (2CH), 130.92 (2CH), 130.21 (4CH), 130.12 (2C), 128.71 (4CH), 127.90 (2C), 127.20 (2CH), 126.43 (2CH), 124.53 (2C), 93.59 (2C), 80.97 (2C), 31.08 (2CH<sub>2</sub>), 22.33 (2CH<sub>2</sub>), 19.57 (2CH<sub>2</sub>), 13.83 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

## 29. Preparación de la 3,6-di(dec-1-in-1-il)fenantreno-9,10-diona (165b)

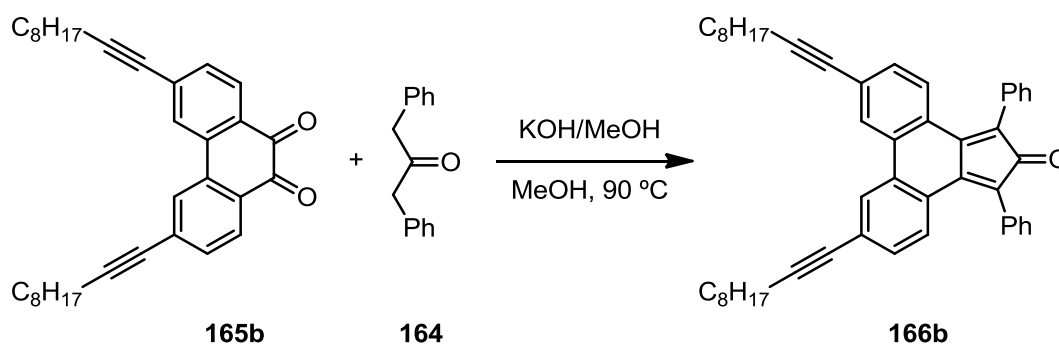


En un matraz Schlenk bajo atmósfera de argón (3 ciclos vacío/argón) se disolvió la dibromofenatroquinona (**163b**, 1.00 g, 2.73 mmol) en  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (15 mL) y THF seco (15 mL). A continuación se añadió CuI (26 mg, 0.136 mmol) y  $\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (96 mg, 0.136 mmol) y se repitieron los 3 ciclos vacío/argón. Posteriormente se añadió 1-decino (2.26 mL, 16.38 mmol). La mezcla se calentó a 80 °C durante 16 h. La mezcla de reacción se filtró sobre celita y se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL). Las aguas madres se concentraron a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:2 a 1:10) aislándose el compuesto **165b** (610 mg, 47%) como un aceite negro.

**$^1\text{H RMN}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.97 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.26 (dd,  $J = 11.9, 4.3$  Hz, 2H), 2.39 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 1.70–1.51 (m, 4H), 1.51–1.09 (m, 20H), 0.84 (t,  $J = 6.4$  Hz, 6H) ppm.

**$^{13}\text{C RMN}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 179.18 (2C), 135.10 (2C), 132.46 (2CH), 132.29 (2C), 130.30 (2CH), 129.64 (2C), 126.93 (2CH), 97.53 (2C), 80.29 (2C), 31.96 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.30 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.23 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.15 (2 $\text{CH}_2$ ), 28.59 (2 $\text{CH}_2$ ), 22.78 (2 $\text{CH}_2$ ), 19.81 (2 $\text{CH}_2$ ), 14.22 (2 $\text{CH}_3$ ) ppm.

## 30. Preparación de la 6,9-di(dec-1-in-1-il)-1,3-difenil-2H-ciclopenta[ $\beta$ ]fenantren-2-ona (166b)

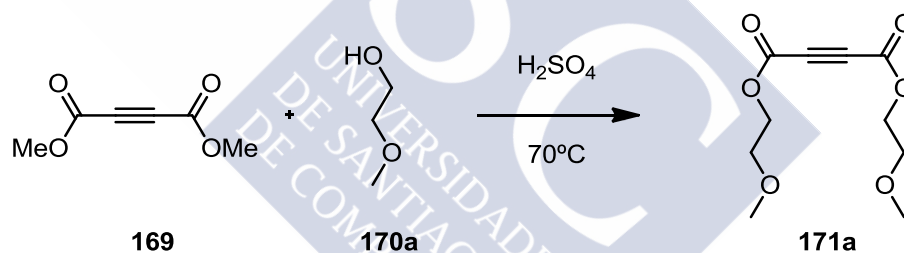


Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el apartado 21, se hizo reaccionar 3,6-di(dec-1-in-1-il)fenantreno-9,10-diona (**165b**, 610 mg, 1.27 mmol) y 1,3-difenilacetona (**164**, 210 mg, 1.34 mmol) en MeOH (25 mL), con una disolución de KOH (100 mg) en MeOH (2 mL). El sólido resultante se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose la ciclopentadienona **166b** (510 mg, 62%) como un sólido negro de consistencia pastosa.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.79 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.42–7.28 (m, 10H), 6.92 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 2H), 2.40 (t, *J* = 7.1 Hz, 4H), 1.66–1.49 (m, 4H), 1.43 (m, 4H), 1.29 (m, 4H), 0.87 (t, *J* = 6.7 Hz, 6H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 200.08 (C), 147.58 (2C), 133.06 (2C), 132.30 (2C), 131.48 (2CH), 130.18 (4CH), 128.96 (2CH), 128.83 (4CH), 128.42 (2CH), 127.73 (2CH), 127.42 (2C), 123.56 (2C), 117.15 (2C), 94.21 (2C), 80.68 (2C), 32.07 (2CH<sub>2</sub>), 29.41 (2CH<sub>2</sub>), 29.34 (2CH<sub>2</sub>), 29.20 (2CH<sub>2</sub>), 28.85 (2CH<sub>2</sub>), 22.89 (2CH<sub>2</sub>), 19.82 (2CH<sub>2</sub>), 14.34 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

### 31. Preparación del acetilendicarboxilato de bis(2-metoxietilo) (**171a**)



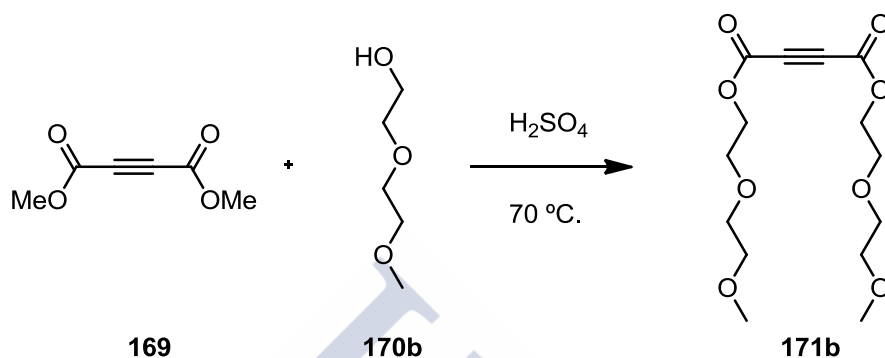
Sobre una disolución de DMAD (**169**, 0.400 g, 2.81 mmol) en etilenglicol metil éter (**170a**, 10 mL), se añadió H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (0.5 mL). La mezcla resultante se mantuvo con agitación a 70 °C durante 16 h. Sobre la mezcla de reacción se añadió Et<sub>2</sub>O (20 mL) y H<sub>2</sub>O (20 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con AcOEt (2 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo aceitoso resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; AcOEt/hexano, de 1:1 a 3:1), obteniéndose el alquino transesterificado **171a** (0.300 g, 47%) como un aceite incoloro.<sup>136</sup>

**<sup>1</sup>H RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 4.35 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.65 (t, *J* = 4.7 Hz, 4H), 3.38 (s, 6H) ppm.

<sup>136</sup> Hashmi, A. S. K.; Grundl, M. A.; Nass, A. R.; Naumann, F.; Bats, J. W.; Bolte, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4705.

$^{13}\text{C}$  RMN (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 152.00 (2C), 75.19 (2C), 69.99 (2 $\text{CH}_2$ ), 66.04 (2 $\text{CH}_2$ ), 59.34 (2 $\text{CH}_3$ ) ppm.

## 32. Preparación del acetilendicarboxilato de bis[2-(2-metoxietoxi)etilo] (**171b**)<sup>135</sup>



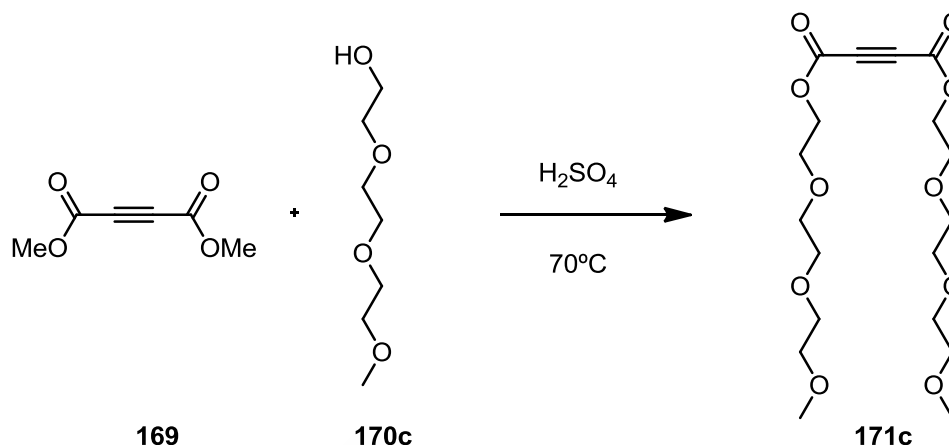
Sobre una disolución de DMAD (**169**, 0.400 g, 2.81 mmol) en dietilenglicol metil éter (99%) (**170b**, 10 mL) se añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% (0.5 mL). La mezcla resultante se mantuvo con agitación a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16 h. Sobre la mezcla de reacción se añadió  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) y  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{AcOEt}$  (2 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo aceitoso resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{AcOEt}$ /hexano, de 1:1 a 7:3), obteniéndose el alquino transesterificado **171b** (0.365 g, 40%) como un aceite incoloro.

$^1\text{H}$  RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 4.51 (t, 4H), 3.85 (t, 4H), 3.72 (t, 4H), 3.62 (t, 4H), 3.43 (s, 6H) ppm.

$^{13}\text{C}$  RMN (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 151.97 (2 C), 75.16 (2 C), 72.12 (2  $\text{CH}_2$ ), 70.92 (2  $\text{CH}_2$ ), 68.73 (2  $\text{CH}_2$ ), 66.16 (2  $\text{CH}_2$ ), 59.37 (2  $\text{CH}_3$ ) ppm.

<sup>135</sup> Reineri, F.; Viale, A.; Giovenzana, G.; Santelia, D.; Dastrù, W.; Gobetto, R.; Aime, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15047.

### 33. Preparación del acetilendicarboxilato de bis{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etil} (171c)

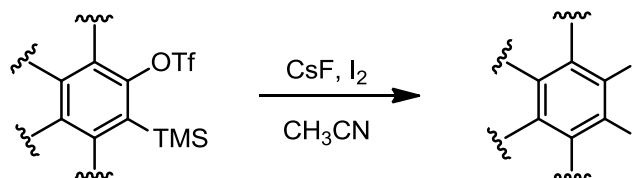


Sobre una disolución de DMAD (**169**, 0.620 g, 4.36 mmol) en trietilenglicol metil éter (95%) (**170c**, 10 mL) se añadió  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% (0.5 mL). La mezcla resultante se mantuvo con agitación a 70 °C durante 16 h. Sobre la mezcla de reacción se añadió  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 mL) y  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{AcOEt}$  (2 x 20 mL). Las fases orgánicas reunidas se secaron con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo aceitoso resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{AcOEt}$ /hexano, de 1:1 a 7:3), obteniéndose el alquino transesterificado **171c** (0.708 g, 40%) como un aceite incoloro.

$^1\text{H RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 4.28 (t, 4H), 3.64 (t, 4H), 3.56 (m, 12 H), 3.46 (t, 4H), 3.28 (s, 6 H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 151.61 (2C), 74.79 (2C), 71.82 (2 $\text{CH}_2$ ), 70.62 (2 $\text{CH}_2$ ), 70.49 (4 $\text{CH}_2$ ), 68.34 (2 $\text{CH}_2$ ), 65.81 (2 $\text{CH}_2$ ), 58.94 (2 $\text{CH}_3$ ) ppm.

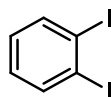
### 34. Procedimiento general para la diyodación de arinos



Sobre una disolución del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo (1 equiv) y  $\text{I}_2$  (2.5 equiv) en acetonitrilo (0.1 M), se añade  $\text{CsF}$  anhidrido (5 equiv). La reacción se mantiene a temperatura ambiente durante 16 h, con agitación magnética y bajo atmósfera de argón. A continuación, se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo resultante se preconcentra en sílica gel y se purifica

mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  5:1), obteniéndose el correspondiente *o*-diyodoareno.

### 35. Preparación del 1,2-diyodobenceno (203)



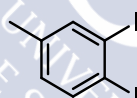
203

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**20**, 298 mg, 1.0 mmol) con  $\text{I}_2$  (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5:1), obteniéndose **203** (268 mg, 81 %) como un aceite incoloro.<sup>141a</sup>

$^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.85 (m, 2H), 7.01 (m, 2H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 139.7 (2CH), 129.4 (2CH), 108.1 (2C) ppm.

### 36. Preparación del 1,2-diyodo-4-metilbenceno (205)



205

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 4-metil-2-(trimetilsilil)fenilo (**178**, 312 mg, 1.0 mmol) con  $\text{I}_2$  (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5:1), obteniéndose **205** (260 mg, 76 %) como un aceite incoloro.<sup>141b</sup>

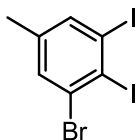
$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.69 (m, 2H), 6.82 (dd, 7.7, 1.2 Hz, 1H), 2.22 (s, 3H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 140.2 (CH), 139.6 (C), 139.1 (CH), 130.5 (CH), 107.9 (C), 103.8 (C), 20.7 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

<sup>141a</sup> Friedman, L.; Logullo, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 239.

<sup>141b</sup> Perry, R. J.; Turner, S. R. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6573.

### 37. Preparación del 1-bromo-2,3-diyodo-5-metilbenceno (206)



179

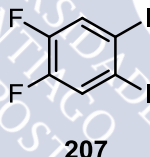
Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 2-bromo-4-metil-6-(trimetilsilil)fenilo (**179**, 390 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **206** (230 mg, 55 %) como un sólido blanco (p.f.: 82.5-84.0 °C)

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.62 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.38 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 2.18 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 141.4 (C), 139.0 (CH), 132.8 (CH), 129.1 (C), 111.1 (C), 109.1 (C), 20.4 (CH<sub>3</sub>) ppm.

EM AR (IE) para C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>79</sup>BrI<sub>2</sub>, calculado: 421.7664, encontrado: 421.7648; y C<sub>7</sub>H<sub>5</sub><sup>81</sup>BrI<sub>2</sub>, calculado: 423.7644, encontrado: 423.7633.

### 38. Preparación del 1,2-difluoro-4,5-diyodobenceno (207)



207

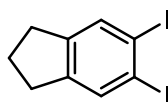
Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 4,5-difluoro-2-(trimetilsilil)fenilo (**180**, 342 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **207** (290 mg, 80 %) como un sólido blanco.<sup>186</sup>

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.66 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 150.0 (dd, *J* = 256, 14 Hz, 2C), 127.8 (m, 2C), 100.76 (t, *J* = 5.1 Hz, 2C) ppm.

<sup>186</sup> Iyoda, M.; Vorasingha, A.; Kuwatani, Y.; Yoshida, M. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4701.

### 39. Preparación del 5,6-diyodo-2,3-dihidro-1H-indeno(208)



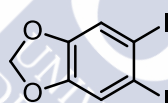
208

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 6-(trimetilsilil)-2,3-dihidro-1H-inden-5-ilo (**185**, 339 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **208** (270 mg, 73 %) como un aceite incoloro.<sup>187</sup>

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.71 (s, 2H), 2.81 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 2.03 (ddd, *J* = 19.1, 9.5, 5.3 Hz, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 146.8 (2C), 135.3 (2CH), 104.4 (2C), 32.4 (2CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>2</sub>) ppm.

### 40. Preparación del 5,6-diyodobenzo[*d*][1,3]dioxol (209)



209

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 6-(trimetilsilil)benzo[*d*][1,3]dioxol-5-ilo (**186**, 342 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **209** (290 mg, 78 %) como un sólido blanco.<sup>140a</sup>

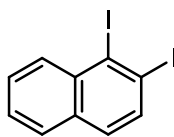
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.26 (s, 2H), 5.95 (s, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 148.9 (2C), 118.8 (2CH), 102.3 (CH<sub>2</sub>), 96.6 (2C) ppm.

<sup>187</sup> Grissom, J. W.; Gunawardena, G. U. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 4951.

<sup>140a</sup> Dallacker, F.; Adolphsen, G. *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 691, 134

#### 41. Preparación de 1,2-diyodonaftaleno (210)



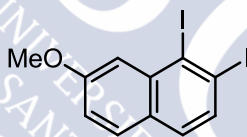
210

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 1-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**181**, 348 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **210** (310 mg, 82 %) como un sólido blanco.<sup>188</sup>

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.19 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.64 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 7.50–7.41 (m, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 136.8 (C), 135.8 (CH), 135.3 (CH), 132.1 (C), 130.0 (CH), 129.0 (CH), 128.5 (CH), 126.9 (CH), 113.8 (C), 109.6 (C) ppm.

#### 42. Preparación del 1,2-diyodo-7-metoxinaftaleno (212)



212

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 7-metoxi-1-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**182**, 378 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **212** (265 mg, 70 %) como un sólido blanco (p.f.: 73.9-75.7 °C).

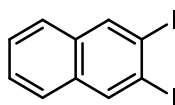
<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.73 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 7.50 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 7.39 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.07 (dd, *J* = 8.9, 2.5 Hz, 1H), 3.93 (s, 3H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 160.2 (C), 138.2 (C), 133.6 (CH), 130.3 (CH), 129.7 (CH), 127.5 (C), 119.6 (CH), 114.4 (CH), 112.2 (C), 110.0 (C), 55.6 (CH<sub>3</sub>) ppm.

EM AR (IE) para C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub>O, calculado: 409.8665, encontrado: 409.8664.

<sup>188</sup> Zhang, X.; Sarkar, S.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 236.

#### 43. Preparación del 2,3-diyodonaftaleno (211)



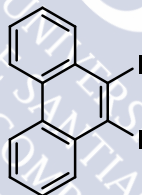
183

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**183**, 348 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **211** (261 mg, 69 %) como un sólido blanco.<sup>189</sup>

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.35 (s, 2H), 7.62 (m, 2H), 7.46 (m, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 138.5 (2CH), 133.9 (2C), 127.3 (2CH), 126.8 (2CH), 104.3 (2C) ppm.

#### 44. Preparación del 9,10-diyodofenantreno (213)



213

Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el trifluorometanosulfonato de 10-(trimetilsilil)fenantren-9-ilo (**138**, 378 mg, 1.0 mmol) con I<sub>2</sub> (635 mg, 2.5 mmol) y CsF (760 mg, 5 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 5:1), obteniéndose **213** (270 mg, 68 %) como un sólido blanco (p.f.: 173-174.5 °C).

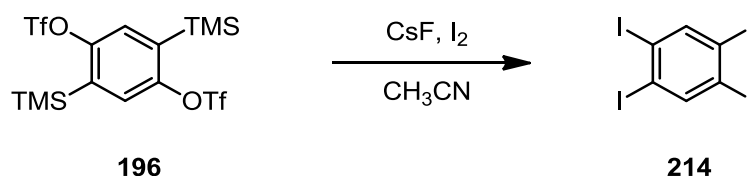
<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.54 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.44 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.65 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.53 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 138.1 (2CH), 134.6 (2C), 130.8 (2C), 129.0 (2CH), 128.2 (2CH), 123.1 (2CH), 118.5 (2C) ppm.

EM AR (IE) para C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>I<sub>2</sub>, calculado: 429.8715, encontrado: 429.8717.

<sup>189</sup> Hellberg, J.; Allared, F.; Pelcman, M. *Synthetic Communications* **2003**, 33, 2751.

#### 45. Preparación del 1,2,4,5-tetrayodobenceno (**214**)

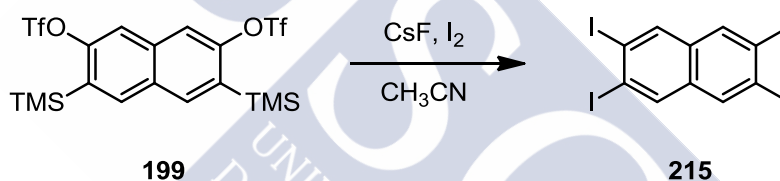


Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el bis(trifluorometanosulfonato) de 2,5-bis(trimetilsilil)-1,4-fenilenilo (**196**, 518 mg, 1.0 mmol) con  $\text{I}_2$  (1.270 g, 5 mmol) y CsF (1,520 g, 10 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5:1), obteniéndose **214** (257 mg, 49 %) como un sólido blanco.<sup>190</sup>

$^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 8.32 (s, 2H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (75 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 146.98 (2CH), 109.99 (4C) ppm.

#### 46. Preparación del 2,3,6,7-tetrayodonaftaleno (**215**)



Siguiendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el bis(trifluorometanosulfonato) de 3,6-bis(trimetilsilil)naftalen-2,7-diilo (**199**, 558 mg, 1.0 mmol) con  $\text{I}_2$  (1.270 g, 5 mmol) y CsF (1,520 g, 10 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5:1), obteniéndose **215** (253 mg, 40 %) como un sólido amarillento.

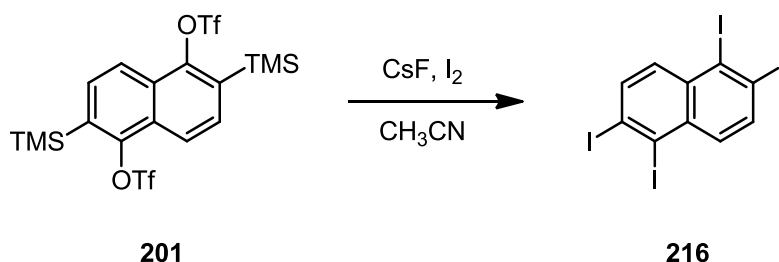
$^1\text{H RMN}$  (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 8.51 (s, 4H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (126 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 136.4 (4CH), 133.2 (2C), 106.1 (4C) ppm.

EM AR (IQ)  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{I}_4$ , calculado: 632.6570, encontrado: 632.6569.

<sup>190</sup> Mattern, D. L. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051.

#### 47. Preparación del 1,2,5,6-tetrayodonaftaleno (216)



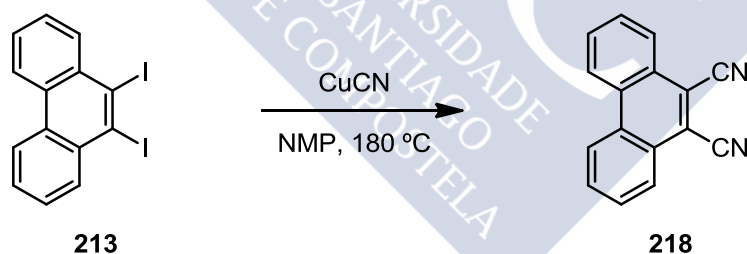
Seguendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 34, se hizo reaccionar el bis(trifluorometanosulfonato) de 2,6-bis(trimetilsilil)naftalen-1,5-diilo (**201**, 568 mg, 1.0 mmol) con  $I_2$  (1.270 g, 5 mmol) y CsF (1,520 g, 10 mmol) en acetonitrilo (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $SiO_2$ ; hexano/ $CH_2Cl_2$ , 5:1), obteniéndose **216** (225 mg, 36 %) como un sólido amarillento.

$^1H$  RMN (500 MHz,  $\sigma$ - $C_6D_4Cl_2$ ),  $\delta$ : 7.89 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H), 7.73 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H) ppm.

$^{13}C$  RMN (101 MHz,  $\sigma$ - $C_6D_4Cl_2$ ),  $\delta$ : 138.2 (2CH), 137.4 (2CH), 135.1 (2C), 113.6 (2C), 110.9 (2C) ppm.

EM AR (IQ)  $C_{10}H_4I_4$ , calculado: 631.6492, encontrado: 631.6508.

#### 48. Preparación del 9,10-dicarbonitrilo-fenantreno (218)



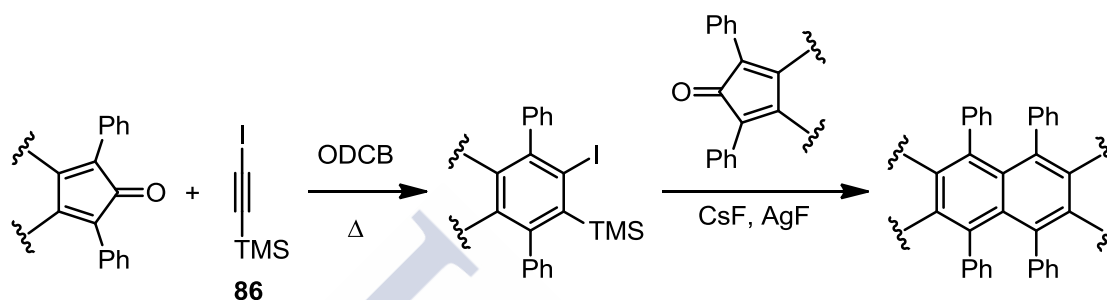
Una disolución de 9,10-diyodofenantreno (**213**, 100 mg, 0.230 mmol) y CuCN (82 mg, 0.92 mmol) en NMP (5 mL), se calentó a 180 °C bajo atmósfera de argón durante 24 h. A continuación, se añadió una disolución de  $NH_3$  al 25% en agua, y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con AcOEt (3 x 25 mL), las fases orgánicas reunidas se secaron con  $Na_2SO_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $SiO_2$ ; hexano/ $CH_2Cl_2$ , 1:1.5) obteniéndose el fenantreno sustituido **218** (34 mg, 65%) como un sólido blanco (p.f.: 292-294 °C).

$^1H$  RMN (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 8.74 (d,  $J = 8.3$  Hz, 2H), 8.38 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 7.91 (t,  $J = 7.7$  Hz, 2H), 7.84 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H) ppm.

$^{13}\text{C}$  RMN (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 131.64 (2C), 131.33 (2CH), 129.45 (2CH), 128.14 (2C), 127.64 (2CH), 123.59 (2CH), 117.18 (2C), 115.14 (2C) ppm.

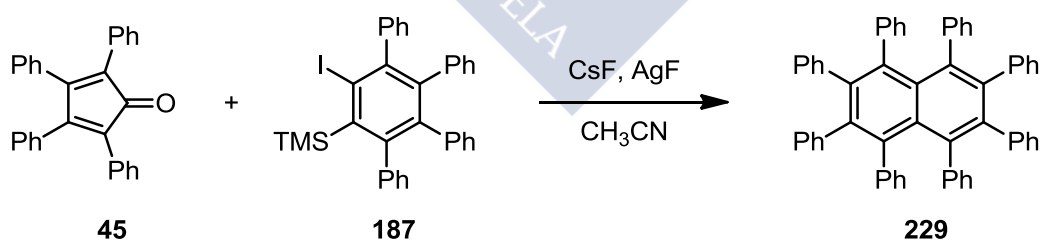
EM AR (IE) para  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2$ , calculado: 228.0687, encontrado: 228.0681.

#### 49. Procedimiento general para la obtención “one pot” de acenos estéricamente congestionados



Una disolución del (yodoetil)trimetilsilano (**86**, 1.3 equiv) y la ciclopentadienona correspondiente (1 equiv) en *o*-DCB (0.05 M), se calienta a 210 °C durante 24 h. El disolvente se elimina a presión reducida. El residuo resultante se disuelve en  $\text{CH}_3\text{CN}$  seco (0.05 M) bajo atmósfera de argón. Sobre la disolución se añade la ciclopentadienona correspondiente (1 equiv), CsF (5 equiv) y AgF (3 equiv). La mezcla se mantiene a reflujo durante 16 h. El disolvente se elimina a presión reducida, y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; 3:1 hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

#### 50. Preparación de 1,2,3,4,5,6,7,8-octafenilnaftaleno (**229**)

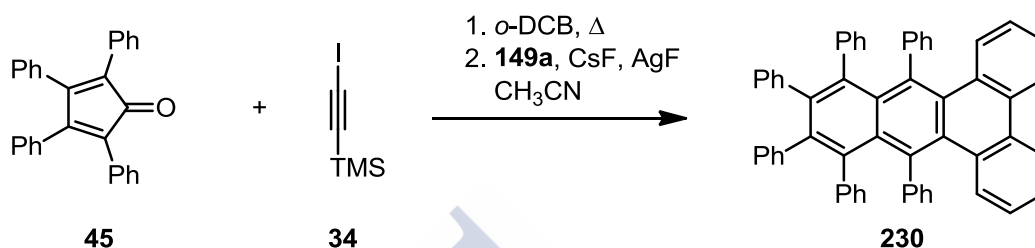


Sobre un mezcla de 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 77 mg, 0.206 mmol) y (4'-yodo-5',6'-difenil-[1,1':2',1''-terfenil]-3'-il)trimetilsilano (**187**, 60 mg, 0.103 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL), se añadió CsF (78 mg, 0.515 mmol) y AgF (39 mg, 0.309 mmol). La mezcla se calentó a 100 °C en un tubo sellado durante 16 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; 3:1 hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), aislándose el

octafenilnaftaleno (**229**, 45 mg, 60%) como un sólido blanco (p.f.: 359-361 °C).<sup>113b</sup>

<sup>1</sup>H RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.78–6.66 (m, 10H), 6.66–6.44 (m, 30H) ppm.

### 51. Preparación del 9,10,11,12,13,14-hexafenilbenzo[*f*]tetrafeno (**230**)



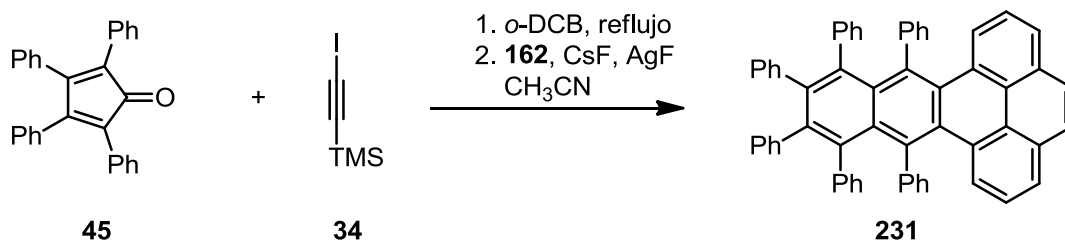
Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 49, se hizo reaccionar 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 343 mg, 0.893 mmol) y (yodoetnil)trimetilsilano (**34**, 260 mg, 1.161 mmol) en 1,2-diclorobenceno (17 mL) a 210 °C durante 24 h. Se eliminó el disolvente, y el residuo resultante se disolvió en CH<sub>3</sub>CN (17 mL) y se añadió 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*f*]fenantren-2-ona (**149a**, 340 mg, 0.893 mol), AgF (338 mg, 2.679 mmol) y CsF (679 mg, 4.465 mmol). La mezcla se mantuvo a 100 °C durante 16 h. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 3:1 hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) obteniéndose el tetrafeno sustituido **230** (65 mg, 10 %) como un sólido blanco (p.f.: 364-366 °C).<sup>113d</sup>

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, 223 K, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.29 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.20 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.98 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.84 (m, 6H), 6.77 (m, 8H), 6.69 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.65 (m, 2H), 6.61 (m, 4H), 6.46 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.36 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.18 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H).

<sup>113b</sup> Qiao, X.; Padula, M. A.; Ho, D. M.; Vogelaar, N. J.; Schutt, C. E.; Pascal Jr., R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 741.

<sup>113d</sup> Smyth, N.; Van Engen, D.; Pascal Jr., R. A. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1937.

## 52. Preparación del 9,10,11,12,13,14-hexafenildibenzo[de,qr]tetraceno (**231**)



Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 49, se hizo reaccionar 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 343 mg, 0.893 mmol) y (yodoetnil)trimetilsilano (**34**, 260 mg, 1.161 mmol) en 1,2-diclorobenceno (17 mL) a 210 °C durante 24 h. Se eliminó el disolvente, y el residuo resultante se disolvió en CH<sub>3</sub>CN (17 mL) y se añadió 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**22**, 363 mg, 0.893 mol), AgF (338 mg, 2.679 mmol) y CsF (679 mg, 4.465 mmol). La mezcla se mantuvo a 100 °C durante 16 h. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 3:1 hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) obteniéndose el dibenzotetraceno sustituido **231** (36 mg, 5 %) como un sólido amarillo.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, 223 K, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.83 (s, 2H), 7.77 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.61 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.26 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 7.16 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H), 7.09 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.00 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.84 (m, 4H), 6.77 (m, 6H), 6.64 (m, 6H), 6.47 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 6.44 (d,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.37 (t,  $J = 7.6$  Hz, 2H), 6.16 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H).

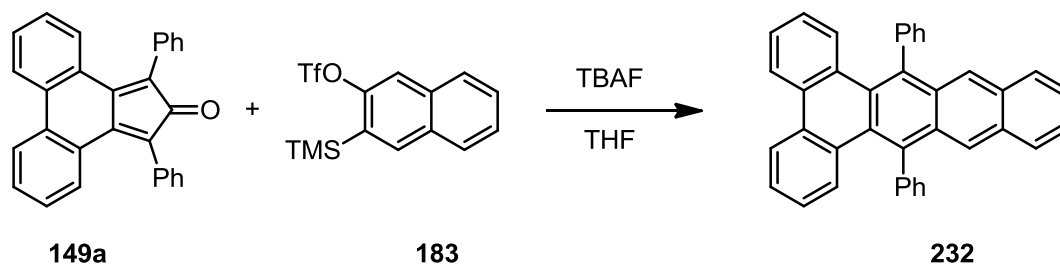
**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, 223 K, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 142.46 (2C), 141.74 (2C), 140.30 (2C), 139.32 (2C), 137.44 (2C), 135.98 (2C), 134.16 (2C), 133.78 (2CH), 132.77 (2CH), 132.66 (2CH), 131.90 (2CH), 131.80 (2CH), 130.81 (2CH), 130.58 (2C), 130.52 (2C), 128.70 (2CH), 128.35 (2C), 128.07 (2CH), 127.77 (2CH), 126.87 (2CH), 126.57 (2CH), 126.45 (2CH), 126.40 (2CH), 126.34 (2CH), 126.03 (2CH), 125.84 (2C), 125.52 (2CH), 125.11 (2CH), 124.60 (2CH), 124.47 (2CH).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 350 (31000), 275 (29600, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 465 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>60</sub>H<sub>38</sub>, calculado: 758.297, encontrado: 758.187.

### 53. Preparación del 9,16-difenildibenzo[*a,c*]tetraceno (232)



Sobre una disolución de 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1]fenantren-2-ona (**149a**, 241 mg, 0.632 mmol) y precursor de naftalino **183** (200 mg, 0.575 mmol) en THF seco (6.3 mL) se añadió lentamente, vía jeringa, TBAF (1M en THF, 0.69 mL) a 0 °C. Después de 12 h a *ta*, se comprobó la formación abundante de un precipitado amarillo. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 1.5:1 a 1:2), obteniéndose el dibenzotetraceno sustituido **232** (180 mg, 65%) como un sólido amarillo (p.f.: 306-309 °C).

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.50 (s, 2H), 8.19 (dd, *J* = 7.8, 0.7 Hz, 2H), 7.90 (dd, *J* = 6.4, 3.3 Hz, 2H), 7.66 (dt, *J* = 3.7, 2.1 Hz, 4H), 7.61–7.55 (m, 6H), 7.48 (dd, *J* = 8.3, 0.7 Hz, 2H), 7.41 (dd, *J* = 6.5, 3.1 Hz, 2H), 7.31 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 6.96 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H) ppm.

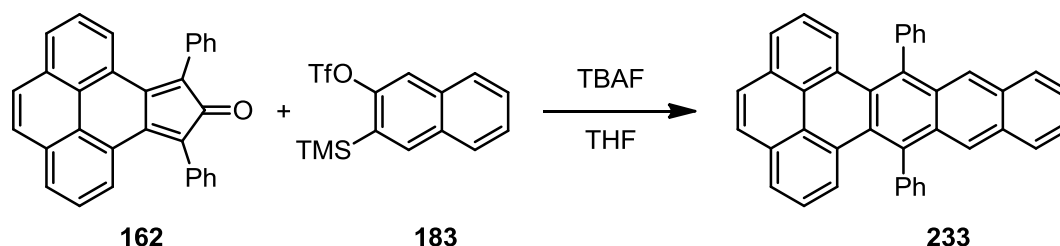
**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 142.11 (2C), 135.40 (2C), 133.13 (4CH), 132.62 (2C), 131.96 (2C), 131.75 (2C), 131.10 (2C), 131.05 (2CH), 129.34 (4CH), 128.98 (2C), 128.64 (2CH), 128.00 (2CH), 127.27 (2CH), 126.19 (2CH), 125.87 (2CH), 125.71 (2CH), 123.64 (2CH) ppm.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 457 (8200), 430 (9400), 407 (6200), 328 (121700), 317 (sh, 92800, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 473, 502 nm.

**EM AR (IE)** para C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>, calculado: 480.1878, encontrado: 480.1876.

### 54. Preparación del 9,16-difenildibenzo[*de,uv*]pentaceno (233)



Sobre una disolución de 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**149a**, 100 mg, 0.246 mmol) y precursor de naftalino **183** (86 mg, 0.246 mmol) en THF seco (5 mL) se añadió lentamente, vía jeringa, TBAF (1M en THF, 0.275 mL) a

0 °C. Después de 12 h a ta, se comprobó la formación abundante de un precipitado amarillo. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4:1 a 1:2), obteniendo el dibenzopentaceno sustituido **233** (22 mg, 18%) como un sólido amarillo (p.f.: 312-314 °C).

**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.48 (s, 2H), 7.88 (dd,  $J = 6.4, 3.3$  Hz, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.80 (dd,  $J = 7.8, 1.4$  Hz, 2H), 7.73 (dd,  $J = 8.3, 0.9$  Hz, 2H), 7.63 (m, 4H), 7.57 (m, 6H), 7.41 (dd,  $J = 6.6, 3.1$  Hz, 2H), 7.28 (t,  $J = 7.8$  Hz, 2H) ppm.

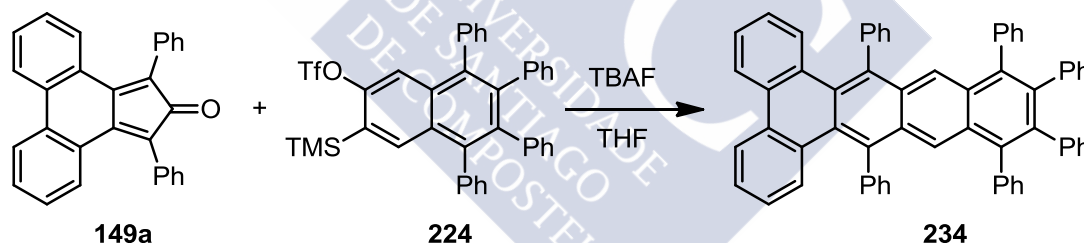
**$^{13}\text{C}$  RMN** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 142.43 (2C), 136.44 (2C), 132.86 (4CH), 131.70 (2C), 131.13 (2C), 130.93 (2C), 130.78 (2C), 129.44 (4CH), 129.29 (2CH), 128.91 (2C), 128.64 (2CH), 127.93 (2CH), 126.99 (2CH), 126.33 (2C), 126.25 (2CH), 125.97 (2CH), 125.74 (2CH), 125.07 (2CH) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 459 (3900), 432 (5200), 408 (3900), 368 (26000), 350 (23700), 283 (48600,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 478, 505 nm.

**EM AR (IE)** para  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}$ , calculado: 504.1878, encontrado: 504.1876.

## 55. Preparación del 9,11,12,13,14,16-hexafenildibenzo[a,c]tetraceno (**234**)



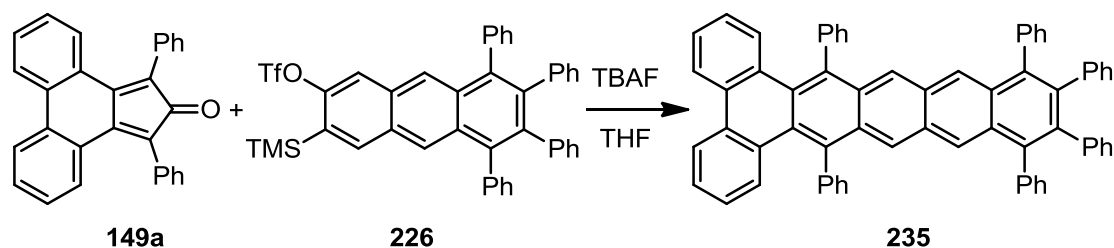
Sobre una disolución del triflato **224** (100 mg, 0.153 mmol) y la ciclopentadienona **149a** (65 mg, 0.169 mmol) en THF seco (3 mL), se añadió lentamente TBAF (1 M, 0.169 mL). La mezcla se mantuvo a ta durante 18 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3:1 a 1:10), obteniéndose el dibenzotetraceno sustituido **234** (24 mg, 20%) como un sólido amarillo poco soluble en disolventes orgánicos.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 471 (6300), 443 (7700), 419 (5600), 339 (106600), 328 (sh, 78000,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 488, 517 (sh) nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{62}\text{H}_{40}$ , calculado: 784.313, encontrado: 783.962.

## 56. Preparación del 9,12,13,14,15,18-hexafenildibenzo[a,c]pentaceno (235)



Sobre una disolución del triflato **226** (16 mg, 0.023 mmol) y la ciclopentadienona **149a** (10 mg, 0.026 mmol) en THF seco (2 mL), se añadió lentamente TBAF (1 M, 0.040 mL). La mezcla se mantuvo a ta durante 18 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en THF y se le añadió MeOH (10 mL) y el sólido resultante se filtró a vacío. El precipitado se lavó con MeOH (3 x 15 mL). El producto resultante se secó a vacío, obteniéndose el dibenzopentaceno sustituido **235** (8 mg, 42 %) como un sólido rojizo.

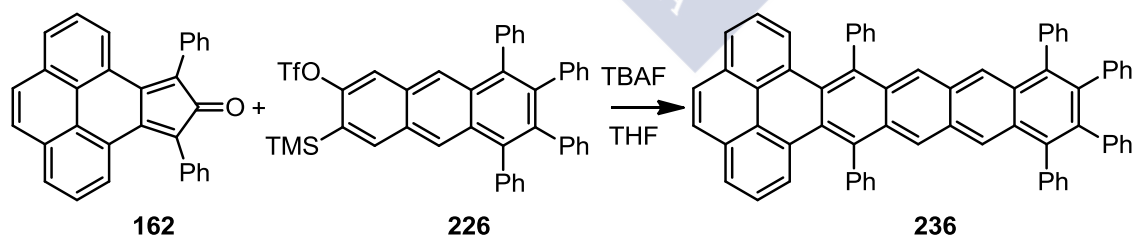
**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.54 (s, 2H), 8.32 (s, 3H), 8.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.56 (m, 10H), 7.28 (m, 12), 6.85 (m, 12H).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 558 (4000), 518 (4500), 485 (2700), 455 (1500), 350 (90300, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 572 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>66</sub>H<sub>42</sub>, calculado: 834.329, encontrado: 834.192.

## 57. Preparación del 9,12,13,14,15,18-hexafenildibenzo[de,yz]hexaceno (236)



Sobre una disolución del triflato **226** (50 mg, 0.071 mmol) y la ciclopentadienona **162** (32 mg, 0.078 mmol) en THF seco (3 mL), se añadió lentamente TBAF (1 M, 0.106 mL). La mezcla se mantuvo a ta durante 18 h. Se observó la aparición abundante de un sólido color fucsia. A la mezcla de reacción se le añadió MeOH (10 mL) y se filtró a vacío. El sólido resultante se lavó con MeOH (3 x 15 mL). El producto resultante se secó a vacío,

obteniéndose el dibenzohexaceno sustituido **236** (23 mg, 40 %) como un sólido rosa.

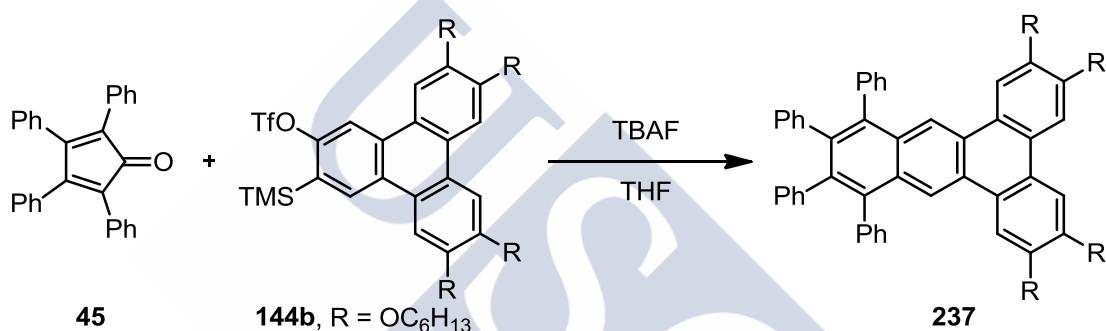
$^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.56 (s, 2H), 8.33 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.74 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.54 (m, 12H), 7.26 (m, 12H), 6.84 (m, 10H) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 561 (1000), 520 (1300), 487 (900), 394 (10400), 372 (9700), 314 (21100,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 572, 620 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{68}\text{H}_{42}$ , calculado: 858.328, encontrado: 858.211.

### 58. Preparación del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-10,11,12,13-tetrafenilbenzo[*f*]tetrafeno (**237**)



Sobre una disolución del precursor de trifenilino **144b** (100 mg, 0,118 mmol) y 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 50 mg, 0.130 mmol) en THF (2.4 mL) se añadió lentamente TBAF (153  $\mu\text{L}$ , 1M en THF, 0.153 mmol) a 0 °C. Se mantuvo la agitación a ta durante 2 h, a continuación se añadió  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 2 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano y  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano, de 1:10 a 1:3), obteniéndose el benzotetraeno **237** (83 mg, 72%) como un sólido castaño (p.f.: 190-195 °C).

$^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.66 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 7.65 (s, 2H), 7.43–7.31 (m, 10H), 7.27 (m, ), 6.92 (dt,  $J = 7.7, 6.6$  Hz), 4.21 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 3.99 (t,  $J = 6.8$  Hz, 4H), 2.01–1.78 (m, 8H), 1.51 (m, 8H), 1.46–1.30 (m, 16H), 0.95 (m, 12H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.64 (2C), 149.10 (2C), 140.88 (2C), 140.06 (2C), 138.44 (2C), 138.34 (2C), 131.88 (4CH), 131.66 (4CH), 130.88 (2C), 127.84 (2C), 127.70 (4CH), 126.85 (4CH), 126.62 (2CH), 125.59 (2CH), 124.38 (2C), 123.97 (2C), 120.81 (2CH), 107.88 (2CH), 107.32 (2CH), 70.07 (2CH<sub>2</sub>),

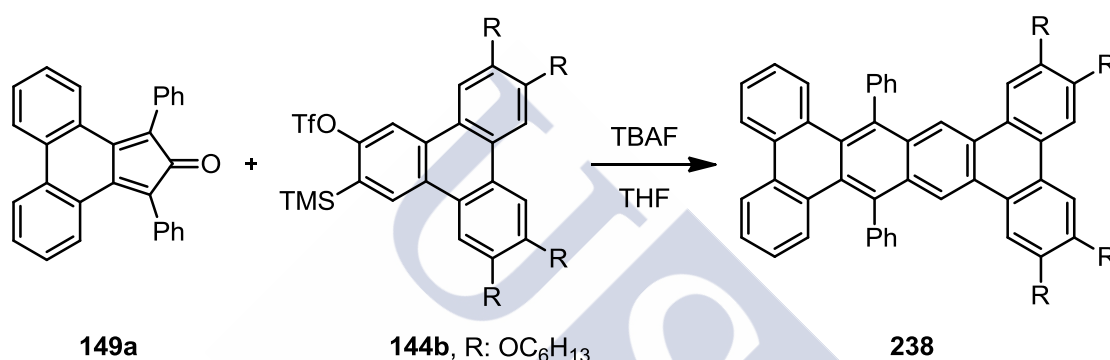
68.93 (2CH<sub>2</sub>), 31.87 (2CH<sub>2</sub>), 31.80 (2CH<sub>2</sub>), 29.55 (2CH<sub>2</sub>), 29.29 (2CH<sub>2</sub>), 26.00 (2CH<sub>2</sub>), 25.90 (2CH<sub>2</sub>), 22.90 (4CH<sub>2</sub>), 14.30 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 380 (sh, 11257), 328 (84785), 314 (sh 77036), 302 (85318), 293 (sh 77092), 269 (sh, 75139, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 460 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>70</sub>H<sub>78</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 982.59, encontrado: 982.61.

## 59. Preparación del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-10,19-difeniltetrabenzo[*a,c,j,l*]tetraceno (**238**)



Sobre una disolución de precursor de trifenilino **144b** (100 mg, 0,118 mmol) y 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (**149a**, 64 mg, 0.13 mmol) en THF (2.4 mL) se añadió lentamente TBAF (153 μL, 1M en THF, 0.153 mmol) a 0 °C. Se mantuvo la agitación a ta durante 2 h, a continuación se añadió H<sub>2</sub>O (2 mL) y Et<sub>2</sub>O (3 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 2 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano y Et<sub>2</sub>O/hexano, de 1:10 a 1:3), obteniéndose el tetrabenzotetraceno sustituido **238** (63 mg, 55%) como un sólido amarillo (p.f.: 138 °C).

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.94 (s, 2H), 8.26 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.77–7.63 (m, 12H), 7.60 (dd, *J* = 16.6, 9.0 Hz, 4H), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.00 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 4.21 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 4.05 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H), 2.00–1.85 (m, 8H), 1.63–1.47 (m, 8H), 1.46–1.29 (m, 16H), 1.03–0.81 (12 H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 149.75 (2C), 149.22 (2C), 142.37 (2C), 135.34 (2C), 133.12 (4CH), 132.29 (2C), 131.79 (2C), 130.94 (2CH), 130.65 (2C), 129.13 (4CH), 128.68 (2C), 127.85 (2C), 127.77 (2CH), 127.07 (2CH), 126.11 (2CH), 124.52 (2C), 124.07 (2C), 123.62 (2CH), 120.48 (2CH), 107.93 (2CH), 107.47 (2CH), 70.07 (2CH<sub>2</sub>), 69.06 (2CH<sub>2</sub>), 31.88 (2CH<sub>2</sub>), 31.84 (2CH<sub>2</sub>), 29.86

(2CH<sub>2</sub>), 29.58 (2CH<sub>2</sub>), 26.02 (2CH<sub>2</sub>), 25.98 (2CH<sub>2</sub>), 22.94 (2CH<sub>2</sub>), 22.88 (2CH<sub>2</sub>), 14.32 (2CH<sub>3</sub>), 14.27 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

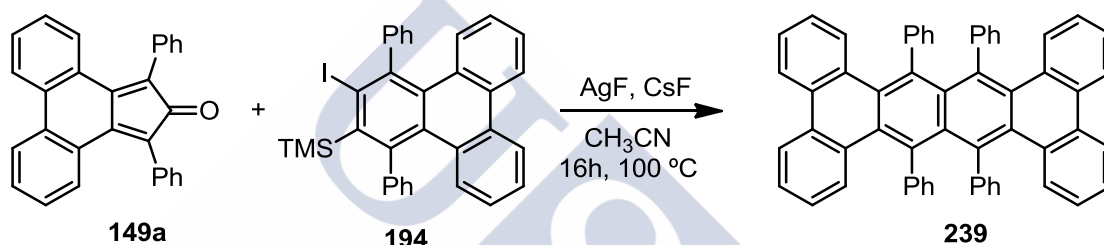
**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 423 (sh 34640), 354 (103900), 338 (sh 56900), 297 (32898), 262 (41579, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 501 nm.

**EM (FAB<sup>+</sup>)**, *m/z* (%): 981 (100).

**EM AR (FAB<sup>+</sup>)** para C<sub>70</sub>H<sub>76</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup>, calculado: 981.5744, encontrado: 981.5822.

## 60. Preparación del 9,10,19,20-tetrafeniltetrabenzo[*a,c,j,l*]tetraceno (**239**)



Sobre una disolución del trifenileno yodado **194** (100 mg, 0.173 mmol) y la 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1,1']fenantren-2-ona (**149a**, 100 mg, 0.262 mmol) en acetonitrilo seco (6 mL), se añadió CsF (131 mg 0.861 mmol) y AgF (65 mg, 0.516 mmol). La mezcla se mantuvo a reflujo durante 16 h bajo atmósfera de argón. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 4:1 hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) asilándose el tetrabenzotetraceno sustituido **239** (22 mg, 18%) como un sólido amarillento.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.17 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.26 (ddd, *J* = 8.3, 6.5, 1.9 Hz, 4H), 7.01 (d, *J* = 4.6 Hz, 8H), 6.99–6.92 (m, 4H), 6.82–6.70 (m, 16H) ppm.

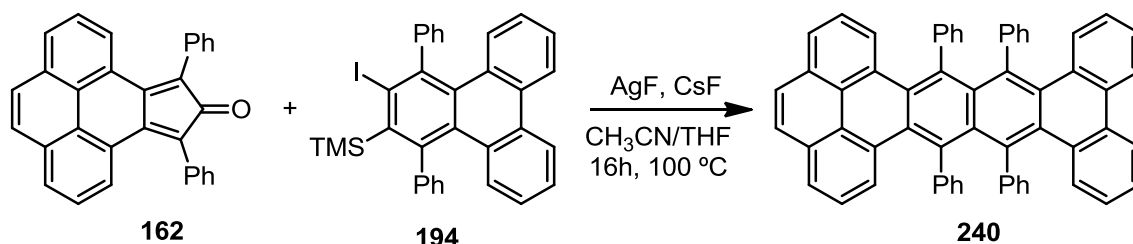
**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 141.83 (4C), 134.57 (2C), 134.50 (4C), 133.82 (4CH), 133.70 (4CH), 132.47 (4C), 131.99 (4CH), 130.17 (4CH), 129.02 (4C), 128.57 (4CH), 128.15 (4CH), 126.83 (8CH), 125.58 (4CH), 123.61 (4CH) ppm.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 425 (7600), 361 (70600), 345 (40500), 329 (24500), 254 (33500, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 508 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>58</sub>H<sub>36</sub>, calculado: 732.28, encontrado: 732.29.

**61. Preparación del 9,10,19,20-tetrafeniltetrabenzo[*a,c,jk,op*]pentaceno (240)**



Sobre una disolución del trifenileno yodado **194** (55 mg, 0.095 mmol) y la ciclopentadienona **162** (58 mg, 0.142 mmol) en acetonitrilo (6 mL) y THF (3 mL), se añadió CsF (73 mg 0.475 mmol) y AgF (36 mg, 0.285 mmol). La mezcla se mantuvo a reflujo bajo argón durante 16 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 3:1 hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) asilándose el tetrabenzopentaceno sustituido **240** (7 mg, 10%) como un sólido amarillento.

<sup>1</sup>H RMN (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.17 (dd, *J* = 8.1, 1.3 Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.76 (dd, *J* = 7.6, 1.1 Hz, 2H), 7.28 (ddd, *J* = 8.2, 6.6, 1.7 Hz, 2H), 7.14 (m, 2H), 7.08 (m, 2H), 7.06 (m, 6H), 6.97 (m, 6H), 6.83–6.73 (m, 8H), 6.71–6.61 (m, 4H) ppm.

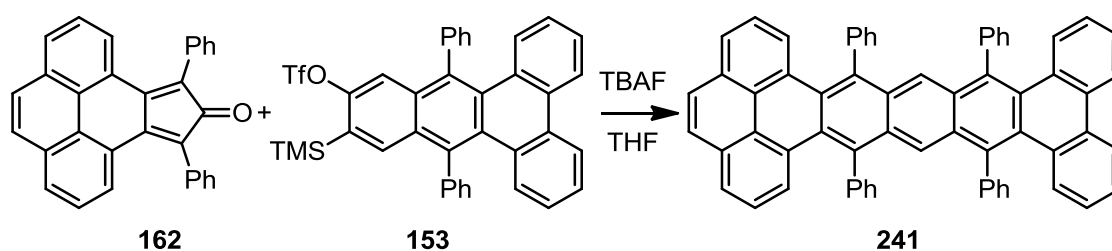
<sup>13</sup>C RMN (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 142.03 (2C), 141.80 (2C), 135.49 (2C), 134.51 (2C), 134.34 (2C), 133.78 (2CH), 133.68 (2CH), 133.46 (2CH), 133.33 (2CH), 132.39 (2C), 131.91 (2C), 130.86 (2C), 130.63 (2C), 130.02 (2CH), 129.00 (2C), 128.88 (2C), 128.61 (2CH), 128.51 (2CH), 128.23 (2CH), 128.17 (2CH), 128.07 (2CH), 126.95 (2CH), 126.85 (2CH), 126.76 (2CH), 126.72 (2CH), 126.06 (2C), 125.61 (2CH), 125.60 (2CH), 124.51 (2CH), 123.64 (2CH) ppm.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 419 (14600), 372 (60900), 321 (35000, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

FLUORESCENCIA (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 508 nm.

EM AR (IE) para C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, calculado: 756.2817, encontrado: 756.2817.

**62. Preparación del 9,11,20,22-tetrafeniltetrabenzo[*a,c,lm,qr*]hexaceno (241)**



Sobre una disolución del triflato **153** (50 mg, 0.077 mmol) y la ciclopentadienona **162** (32 mg, 0.087 mmol) en THF seco (1.8 mL), se añadió lentamente TBAF (1 M, 0.087 mL). La mezcla se mantuvo a ta durante 18 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se disolvió en THF y se añadió MeOH para facilitar su precipitación. El precipitado obtenido se filtró a vacío y se lavó con MeOH (3 x 10 mL), obteniéndose el tetrabenzohexaceno sustituido **241** (19 mg, 31%) como un sólido rojo.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.47 (s, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.78 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.53 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.42 (m, 8H), 7.34 (m, 12H), 7.27 (m, 4H), 6.91 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H).

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 142.40 (2C), 141.84 (2C), 137.02 (2C), 135.83 (2C), 132.57 (4CH), 132.30 (4CH), 132.03 (2C), 131.22 (2CH), 131.06 (2C), 130.95 (2C), 130.92 (2C), 129.44 (2CH), 129.17 (4CH), 129.06 (4CH), 129.01 (2C), 129.00 (2C), 127.52 (2C), 127.50 (2CH), 127.47 (2C), 127.43 (2CH), 127.26 (2CH), 127.00 (2CH), 126.48 (2C), 126.29 (2CH), 126.16 (2CH), 125.82 (2CH), 125.07 (2CH), 123.58 (2CH).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 522 (4300), 487 (5900), 457 (4500), 386 (63000), 368 (51300), 331 (47900, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

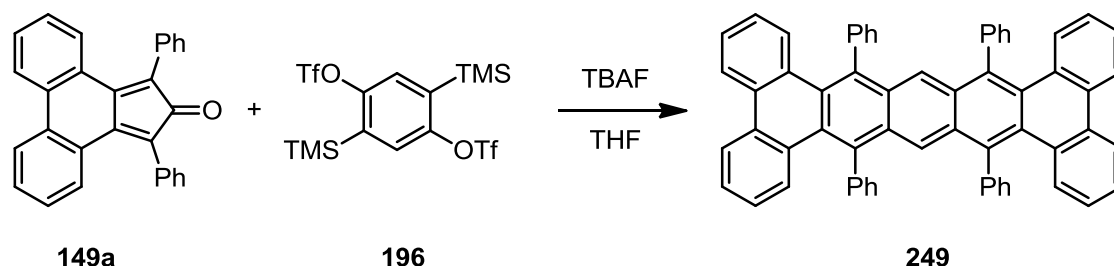
**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 538, 576 nm.

**EM (IE)**, *m/z* (%): 806 (100, M<sup>+</sup>), 693 (97).

### **63. Procedimiento general para la preparación de acenos mediante una secuencia de dos cicloadiciones (4+2) entre ciclopentadienonas y bisarinos**

Sobre una disolución de bisarino (1 equiv) y ciclopentadienona (2.2 equiv) correspondientes en THF (0.05 M), se añade lentamente, vía jeringa, TBAF (2.2 equiv). La mezcla se mantiene con agitación a 50 °C bajo atmósfera de argón durante 16 h. El matraz de reacción se protege con papel de aluminio para evitar la posible fotooxidación de los productos de reacción. El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo resultante se purifica por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>).

### 64. Preparación del 9,11,20,22-tetrafeniltetrabenzo[*a,c,l,n*]pentaceno (**249**)



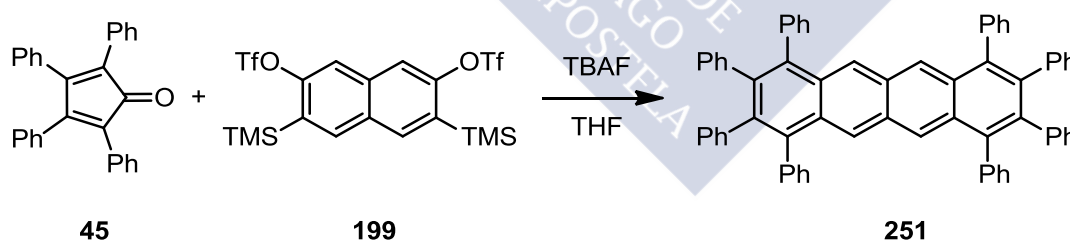
Seguendo el procedimiento general descrito en el apartado 63, se hizo reaccionar el triflato **196** (300 mg, 0.580 mmol) y la 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1]fenantren-2-ona (**149a**, 487 mg, 1.28 mmol) en THF (10 mL) con TBAF (1.2 mL, 1M en THF). El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno, SiO<sub>2</sub>; hexano/tolueno 5:1 a 1.5:1) aislándose el tetrabenzopentaceno sustituido **249** (22 mg, 15%) como un sólido anaranjado.<sup>119c</sup>

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 8.49 (s, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.51 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 7.43 (m, 8H), 7.37–7.25 (m, 16H), 6.92 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H) ppm.

UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 519 (1000), 486 (1300), 457 (1000), 365 (30800), 349 (20600), 311 (18700, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

FLUORESCENCIA (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 538, 577 nm.

### 65. Preparación del 1,2,3,4,7,8,9,10-octafeniltetraceno (**251**)



Seguendo el procedimiento general descrito en el apartado 63, se hizo reaccionar el triflato **199** (160 mg, 0.281 mmol) y la 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**45**, 237 mg, 0.612 mmol) en THF (5.6 mL) con TBAF (0.62 mL, 1M en THF). El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 5:2) aislándose el tetraceno octafenilado **251** (54 mg, 23%) como un sólido amarillo.

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.29 (s, 4H), 7.31–7.23 (m, 16H), 7.21 (d, *J* = 6.6 Hz, 4H), 6.87–6.80 (m, 20H) ppm.

<sup>119c</sup> Schuster, I. I.; Craciun, L.; Ho, D. M.; Pascal Jr., R. A. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 8875.

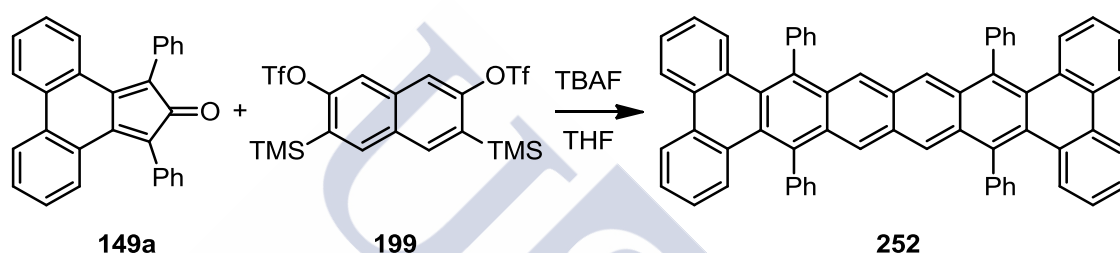
$^{13}\text{C}$  RMN (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 140.91 (4C), 139.92 (4C), 138.85 (4C), 138.30 (4C), 131.73 (8CH), 131.52 (8CH), 131.39 (4C), 130.21 (2C), 127.93 (8CH), 126.86 (4CH), 126.79 (4CH), 126.76 (8CH), 125.52 (4CH) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 503 (5200), 470 (5800), 443 (3800), 310 (86400), 241 (35700,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 511, 548, 595 (sh) nm.

**EM NALDI-TOF** para  $\text{C}_{66}\text{H}_{44}$ , calculado 836.344, encontrado: 836.413.

## 66. Preparación del 9,12,21,24-tetrafeniltetrabenzo[*a,c,n,p*]hexaceno (252)



Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 63, se hizo reaccionar el triflato **199** (100 mg, 0.176 mmol) y 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1,2-*b*]fenantren-2-ona (**149a**, 147 mg, 0.387 mmol) en THF (3.6 mL) con TBAF (0.39 mL, 1M en THF). El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno,  $\text{SiO}_2$ ; hexano/tolueno 5:1 a 1.5:1) aislándose el tetrabenzohehexaceno sustituido **252** (22 mg, 15%) como un sólido violáceo poco soluble en disolventes orgánicos.

$^1\text{H}$  RMN (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ : 8.95 (s, 4H), 8.00 (d,  $J = 7.7$  Hz, 4H), 7.60 (d,  $J = 8.2$  Hz, 4H), 7.51 (m, 8H), 7.24 (m, 12 H) 7.09 (t,  $J = 7.1$  Hz, 4H), 6.85 (t,  $J = 8.1$  Hz, 4H) ppm.

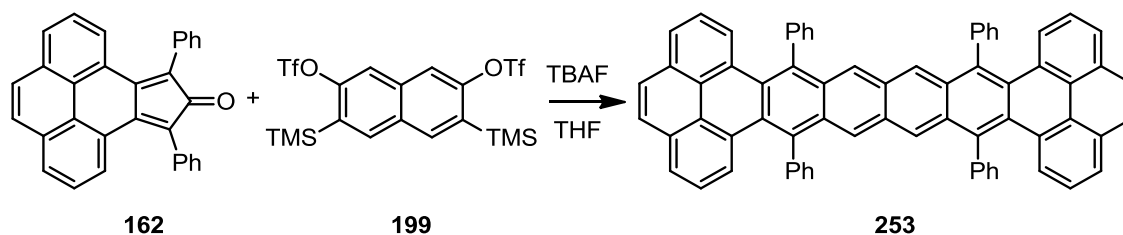
$^{13}\text{C}$  RMN (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ),  $\delta$ : 142.48 (4C), 136.17 (4C), 133.66 (8CH), 132.97 (4C), 132.45 (4C), 132.00 (4CH), 131.11 (2C), 130.26 (4C), 129.72 (8CH), 128.37 (4CH), 127.93 (4CH), 127.18 (4CH), 126.76 (4CH), 124.27 (4CH) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 603 (4300), 557 (5500), 524 (3500), 374 (187500), 357 (76300), 251 (45800,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 618, 670 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{66}\text{H}_{40}$ , calculado: 832.313, encontrado: 832.275.

## 67. Preparación del 9,12,21,24-tetrafeniltetrabenzo[*de,pq,uv,g'h'*] octaceno (**253**)



Siguiendo el procedimiento general descrito en el apartado 63, se hizo reaccionar el triflato **199** (145 mg, 0.255 mmol) y 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**162**, 228 mg, 0.561 mmol) en THF (6.5 mL) con TBAF (0.56 mL, 1M en THF). El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno, SiO<sub>2</sub>; hexano/tolueno 5:1 a 1.5:1) aislándose el tetrabenzo octaceno sustituido **253** (40 mg, 18%) como un sólido morado.

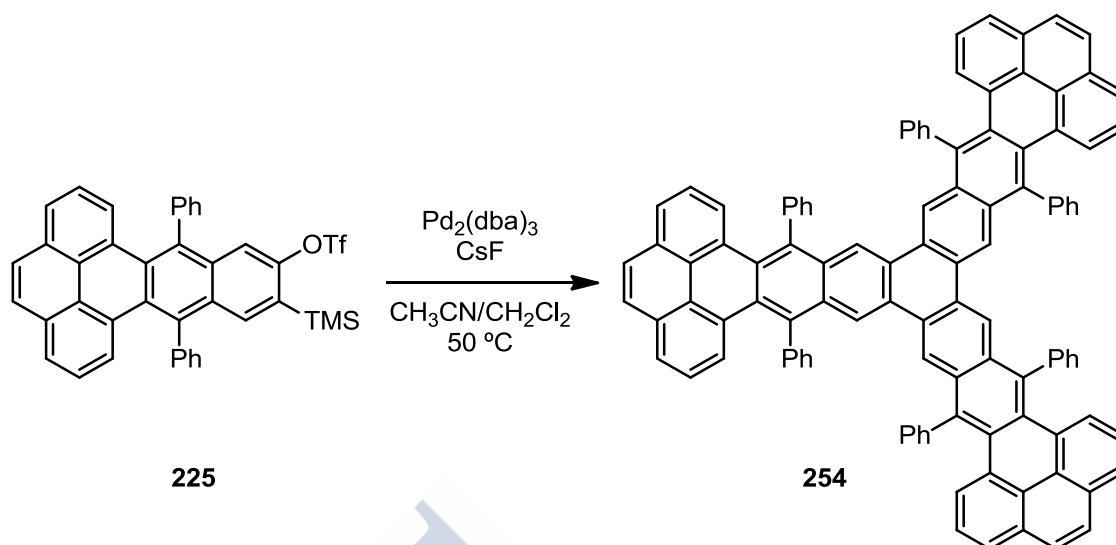
**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ: 8.52 (s, 4H), 7.74 (s, 4H), 7.69 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.62–7.37 (m, 24H), 7.17 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ: 142.15 (4C), 136.46 (4C), 132.91 (8CH), 131.56 (4C), 131.01 (4C), 130.90 (4C), 130.18 (2C), 129.53 (8CH), 129.48 (4CH), 129.22 (4C), 128.09 (4CH), 126.96 (4CH), 126.60 (4C), 126.49 (4CH), 126.40 (4CH), 125.26 (4CH) ppm.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 611 (2900), 565 (3100), 517 (3000), 483 (2100), 414 (69300), 391 (36100), 316 (55100, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 622, 679 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>70</sub>H<sub>40</sub>, calculado: 880.313, encontrado: 880.228.

68. Preparación del hexafenilhexabenzotrieno **254**

Sobre una disolución de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (7 mg, 8.6  $\mu\text{mol}$ ) y CsF (66 mg, 0.436 mmol) en acetonitrilo (9.7 mL) se añadió lentamente una disolución del triflato **225** (70 mg, 0.109 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.6 mL). Tras la adición, la reacción se mantuvo a 50  $^\circ\text{C}$  durante 17 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno,  $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 4:1 a 1:1) obteniéndose el trímero **254** (8 mg, 16%) como un sólido verdoso.

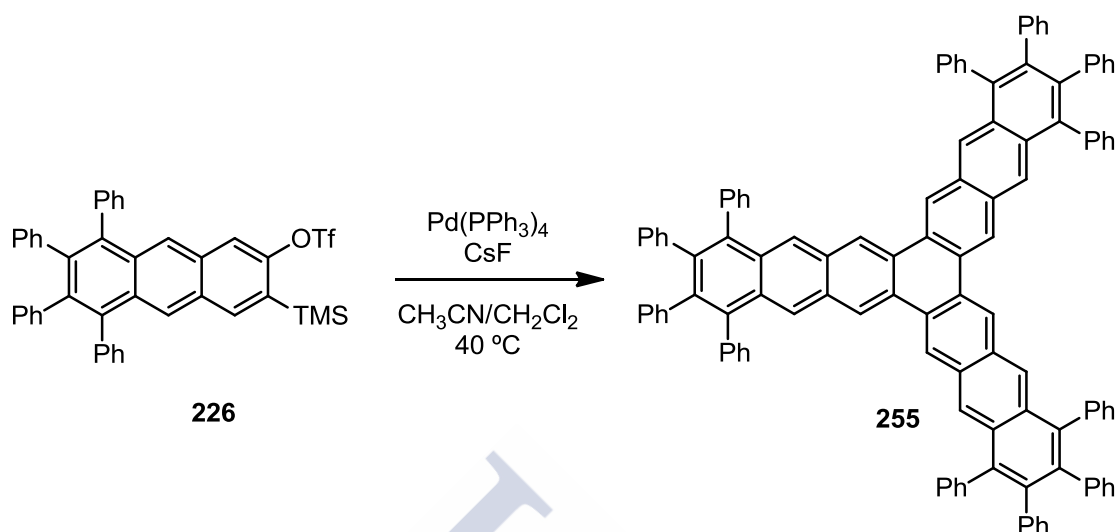
**$^1\text{H}$  RMN** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.71 (s, 6H), 7.87 (s, 6H), 7.84 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 7.68 (d,  $J = 8.0$  Hz, 6H), 7.44 (m, 12H), 7.37 (m, 12H), 7.30 (m, 12H) ppm.

**$^{13}\text{C}$  RMN** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 141.42 (6C), 136.56 (6C), 132.49 (12CH), 131.78 (6C), 130.91 (6C), 130.61 (6C), 129.91 (6C), 129.33 (6C), 129.16 (12CH), 128.99 (6CH), 128.42 (6CH), 127.04 (6CH), 126.11 (6C), 126.06 (6CH), 125.00 (6CH), 122.40 (6CH) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 467 (sh, 3200), 424 (sh, 19800), 394 (sh, 48100), 373 (63500), 345 (71400), 268 (71900,  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 534 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{108}\text{H}_{60}$ , calculado: 1356.469, encontrado: 1356.634.

**69. Preparación del 1,2,3,4,9,10,11,12,17,18,19,20-dodecafenilantra[2,3-*j*]heptafeno (255)**

Sobre una disolución de  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (8.0 mg, 7.1  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{CsF}$  (54 mg, 0.355 mmol) en acetonitrilo (7.6 mL) se añadió lentamente una disolución del triflato **226** (50 mg, 0.086 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.1 mL). Tras la adición, la reacción se mantuvo a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  durante 18 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (en ausencia de luz y con atmósfera de nitrógeno,  $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3:1 a 1:1) obteniéndose el trímero **255** (8 mg, 24%) como un sólido amarillo.

$^1\text{H RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.94 (s, 6H), 8.32 (s, 6H), 7.45–7.27 (m, 30H), 6.96–6.80 (m, 30H) ppm.

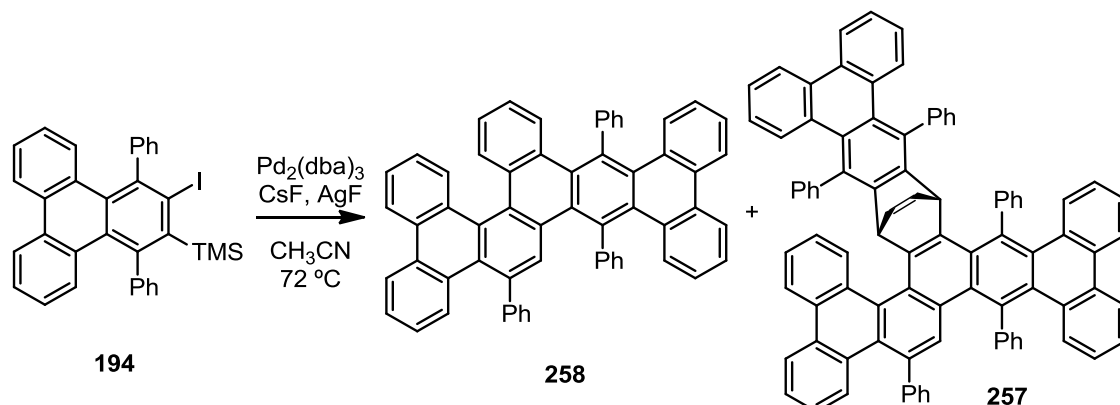
$^{13}\text{C RMN}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 140.75 (6C), 139.89 (6C), 138.98 (6C), 138.41 (6C), 131.78 (6C), 131.65 (12CH), 131.47 (12CH), 131.21 (6C), 129.40 (6C), 128.01 (12CH), 126.95 (6CH), 126.81 (12CH), 126.44 (6CH), 125.60 (6CH), 123.42 (6CH) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 381 (45600), 365 (58300), 349 (42700), 295 (92400,  $\text{mol}^{-1}\text{ dm}^3\text{ cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 437 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{114}\text{H}_{72}$ , calculado: 1441.57, encontrado: 1441.63.

## 70. Reacción del (3-yodo-1,4-difeniltrifenileno-2-yl)trimetilsilano (**194**) catalizada por Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>



Sobre una disolución del trifenileno yodado **194** (100 mg, 0.173 mmol) y Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (9 mg, 5% molar) en acetonitrilo (6 mL), se añadió CsF (131 mg 0.861 mmol) y AgF (65 mg, 0.516 mmol). La mezcla se mantuvo a 72 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; 4:1 hexano/ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), aislándose en primer lugar el 13,22,24-trifenildibenzo[*f,j*]fenantro[9,10-*b*]piceno (**258**, 20 mg, 31%) como un sólido verde, y a continuación el aducto **257** (18 mg, 28%) como un sólido amarillento.

Datos espectroscópicos del piceno **258**

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.48 (dd, *J* = 7.8, 4.7 Hz, 2H), 8.36 (dd, *J* = 7.9, 4.2 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.81 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.70–7.65 (m, 2H), 7.62 (d, *J* = 5.2 Hz, 1H), 7.55 (m, 3H), 7.51–7.42 (m, 6H), 7.39 (m, 4H), 7.33–7.26 (m, 2H), 7.23–7.17 (m, 2H), 7.15 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.10 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.03–6.92 (m, 4H), 6.90 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.80 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 144.22 (C), 143.71 (C), 143.22 (C), 136.32 (C), 134.34 (C), 133.90 (CH), 133.86 (CH), 133.74 (CH), 133.67 (CH), 133.51 (C), 132.67 (C), 132.09 (C), 132.08 (C), 131.76 (C), 131.61 (C), 131.49 (C), 131.44 (C), 131.33 (C) (C), 131.30 (CH), 131.19 (CH), 130.95 (C), 130.94 (C), 130.68 (C), 130.61 (CH), 130.36 (CH), 130.32 (C), 130.28 (C) (CH), 130.25 (C), 130.22 (CH), 130.19 (C), 130.17 (C), 130.06 (CH), 129.98 (CH), 129.86 (CH), 129.78 (CH), 129.39 (CH), 128.12 (CH), 127.99 (CH), 127.78, 127.00 (CH), 126.93 (CH), 126.79 (2CH), 126.63 (CH), 125.70 (CH), 125.57 (2CH), 125.40 (CH), 125.35 (CH), 125.05 (CH), 123.79 (CH), 123.61 (CH), 123.49 (CH), 123.30 (CH) ppm.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 346 (99800 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 451 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, calculado: 756.28, encontrado: 756.22.

Datos espectroscópicos del aducto **257**

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.60 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 8.50 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.26 (dd, *J* = 7.9, 3.2 Hz, 2H), 8.19 (m, 2H), 7.97 (m, 1H), 7.75 (s, 1H), 7.70 (m, 2H), 7.67–7.60 (m, 4H), 7.60–7.53 (m, 4H), 7.50 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.40 (m, 2H), 7.37–7.24 (m, 7H), 7.23–7.12 (m, 6H), 7.07 (m, 4H), 6.94 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.92–6.82 (m, 6H), 6.77 (m, 2H), 6.70 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 6.63 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 5.35 (dd, *J* = 5.5, 1.4 Hz, 1H), 4.96 (dd, *J* = 5.9, 1.4 Hz, 1H) ppm.

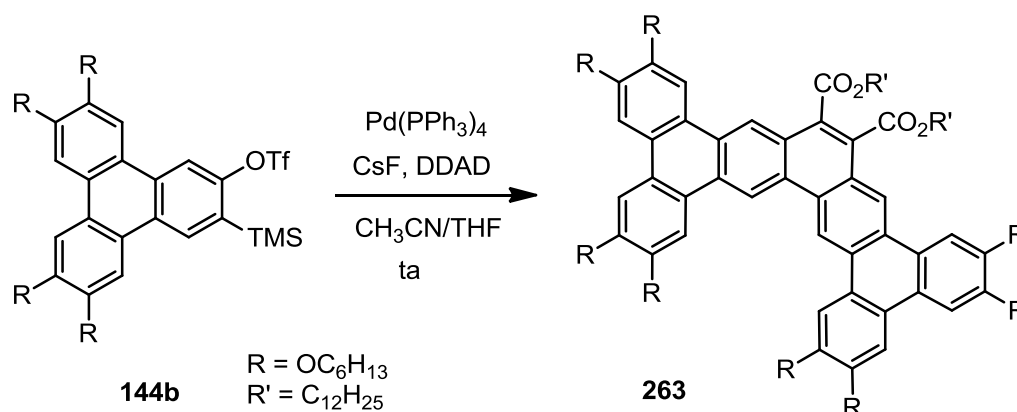
**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 146.13 (C), 145.30 (C), 144.87 (C), 143.78 (C), 143.06 (C), 142.60 (C), 141.82 (C), 141.70 (C), 141.10 (C), 140.60 (CH), 139.08 (CH), 134.60 (C), 133.95 (CH), 133.93 (C), 133.87 (CH), 133.26 (CH), 133.04 (CH), 132.94 (C), 132.77 (C), 132.12 (C), 132.09 (C), 131.98 (C), 131.62 (C), 131.49 (C), 131.28 (CH), 131.23 (C), 131.20 (C), 131.02 (C), 130.89 (CH), 130.75 (C), 130.72 (C), 130.70 (C), 130.56 (CH), 130.25 (CH), 130.23 (CH), 130.18 (C), 130.16 (CH), 130.08 (CH), 129.93 (C), 129.88 (CH), 129.41 (C), 129.37 (CH), 129.31 (C), 128.99 (CH), 128.49 (C), 127.93 (CH), 127.86 (C), 127.59 (C), 127.48 (CH), 126.87 (CH), 126.78 (CH), 126.75 (CH), 126.47 (CH), 126.31 (CH), 126.18 (CH), 125.72 (CH), 125.68 (CH), 125.61 (CH), 125.22 (CH), 125.10 (CH), 125.00 (CH), 124.61 (C), 123.65 (CH), 123.52 (CH), 123.43 (CH), 123.38 (CH), 123.00 (CH), 48.76 (CH), 48.31 (CH) ppm.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 365 (75200 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

**FLUORESCENCIA** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 490 nm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>90</sub>H<sub>54</sub>, calculado: 1134.42, encontrado: 1134.33.

## 71. Preparación del 2,3,10,11,14,15,20,21-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-6,7-dicarboxilato de dodecilo (263)



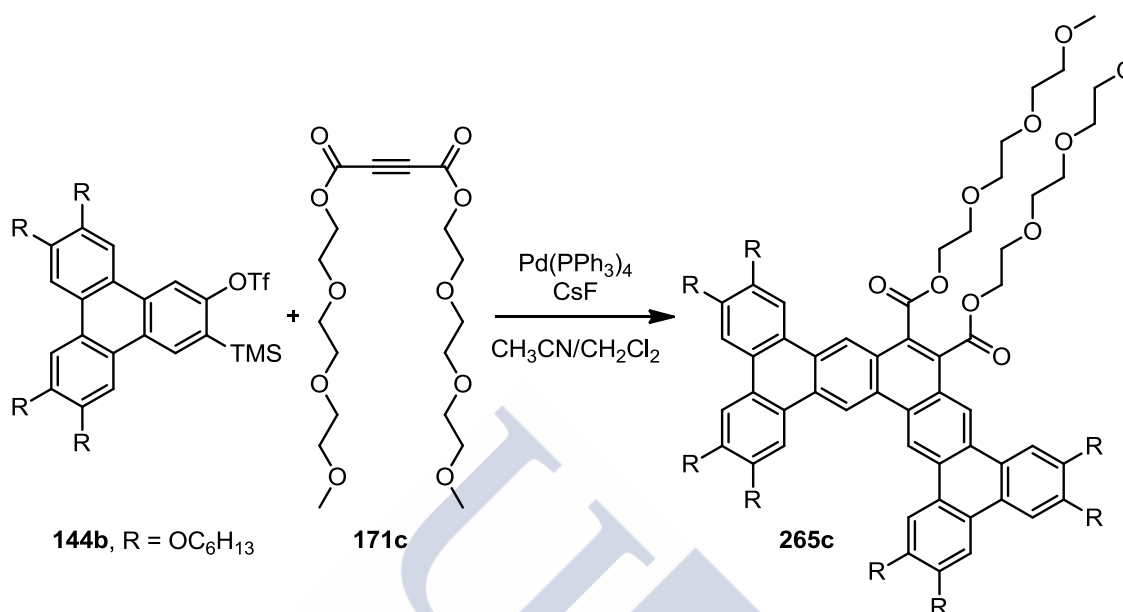
Sobre una disolución del precursor de trifenilino **144b** (92 mg, 0.108 mmol), acetilendicarboxilato de *n*-dodecilo (DDAD, 68 mg, 0.152 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (12 mg, 11 μmol) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/THF (5:1, 5.6 mL), se añadió CsF (49 mg, 0.32 mmol). La suspensión resultante se mantuvo a ta durante 16 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo negro obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:1 a CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O/hexano, de 2:1:17 a 6:1:13), obteniéndose el tetrabenzopentafeno sustituido **263** (40 mg, 44%) como un sólido castaño.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 9.74 (s, 2H), 9.05 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.74 (s, 2H), 4.50 (m, 8H), 4.34–4.12 (m, 12H), 2.08–1.92 (m, 14H), 1.92–1.85 (m, *J* = 7.3 Hz, 4H), 1.74–1.53 (m, 16H), 1.53–1.32 (m, 38H), 1.31–1.13 (m, 32H), 1.02–0.90 (m, 22H), 0.90–0.80 (m, 8H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 168.59 (2C), 150.57 (2C), 150.01 (2C), 149.33 (2C), 149.27 (2C), 130.17 (2C), 129.13 (2C), 128.75 (2C), 128.44 (2C), 125.42 (2C), 125.26 (2C), 124.51 (2C), 123.60 (2C), 123.52 (2C), 121.32 (2CH), 116.52 (2CH), 108.46 (2CH), 107.42 (2CH), 107.32 (2CH), 107.25 (2CH), 69.82 (2CH<sub>2</sub>), 69.75 (2CH<sub>2</sub>), 69.68 (2CH<sub>2</sub>), 69.36 (2CH<sub>2</sub>), 66.36 (2CH<sub>2</sub>), 32.13 (2CH<sub>2</sub>), 32.12 (2CH<sub>2</sub>), 32.01 (2CH<sub>2</sub>), 31.98 (2CH<sub>2</sub>), 31.97 (2CH<sub>2</sub>), 30.08 (2CH<sub>2</sub>), 29.89 (2CH<sub>2</sub>), 29.85 (6CH<sub>2</sub>), 29.72 (4CH<sub>2</sub>), 29.68 (4CH<sub>2</sub>), 29.56 (2CH<sub>2</sub>), 29.05 (2CH<sub>2</sub>), 26.44 (4CH<sub>2</sub>), 26.19 (2CH<sub>2</sub>), 26.17 (2CH<sub>2</sub>), 26.10 (2CH<sub>2</sub>), 22.96 (4CH<sub>2</sub>), 22.92 (4CH<sub>2</sub>), 22.88 (2CH<sub>2</sub>), 14.32 (2CH<sub>3</sub>), 14.30 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>112</sub>H<sub>166</sub>O<sub>12</sub>, calculado: 1704.241, encontrado: 1704.036.

## 72. Preparación del 2,3,10,11,14,15,20,21-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-6,7-dicarboxilato de bis{2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi]etilo} (265c)



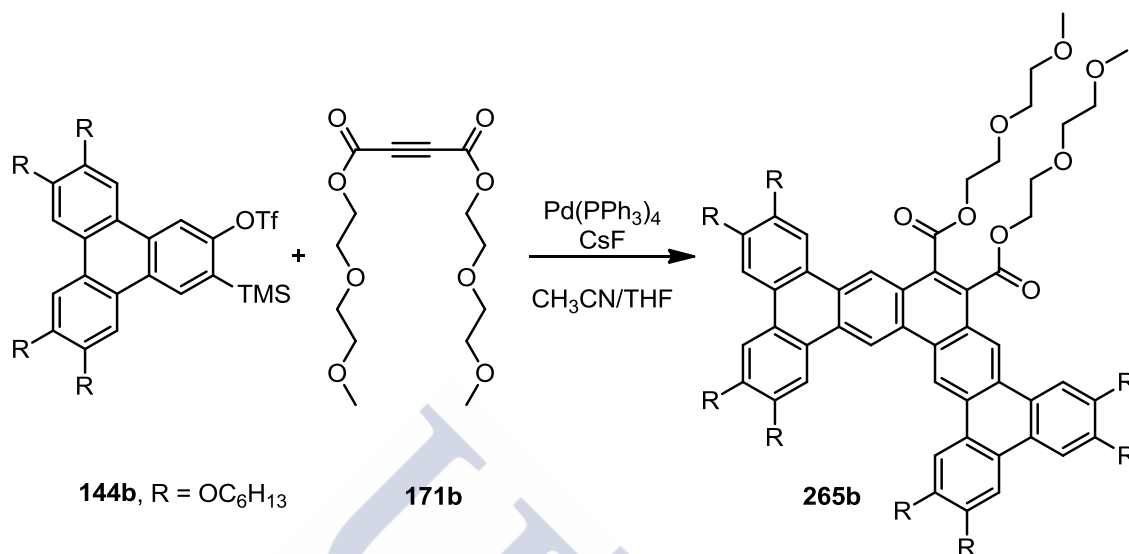
Sobre una disolución del precursor de trifenilino **144b** (60 mg, 0.070 mmol), el alquino derivado de DMAD **171c** (72 mg, 0.18 mmol) y  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (8 mg, 7  $\mu\text{mol}$ ) en una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN/CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1, 2 mL), se añadió CsF (86 mg, 0.56 mmol) y éter 18-corona-6 (9.0 mg, 0.035 mmol). La suspensión resultante se mantuvo a 30 °C durante 16 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{EtO}_2$ /hexano, de 2:1 a 4:1), obteniéndose el tetrabenzopentafeno sustituido **265c** (16 mg, 28%) como un sólido amarillo de consistencia pastosa.

$^1\text{H RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.93 (s, 2H), 9.31 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.17 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 4.75 (m, 4H), 4.42–4.31 (m, 16H), 3.96 (m, 4H), 3.71 (m, 4H), 3.58 (m, 4H), 3.47 (m, 4H), 3.35 (m, 4H), 3.23 (s, 6H), 2.05–1.94 (m, 16H), 1.68–1.57 (m, 16H), 1.46–1.38 (m, 32H), 1.02–0.90 (m, 24H) ppm.

$^{13}\text{C RMN}$  (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 168.42 (2C), 150.77 (2C), 150.34 (2C), 149.65 (2C), 149.35 (2C), 130.25 (2C), 129.44 (2C), 129.00 (2C), 128.88 (2C), 125.66 (2C), 125.38 (2C), 124.73 (2C), 123.79 (2C), 123.46 (2C), 121.78 (2CH), 116.67 (2CH), 108.48 (2CH), 108.16 (2CH), 107.59 (2CH), 107.49 (2CH), 71.97 (2CH<sub>2</sub>), 70.99 (2CH<sub>2</sub>), 70.79 (2CH<sub>2</sub>), 70.64 (2CH<sub>2</sub>), 69.98 (2CH<sub>2</sub>), 69.94 (2CH<sub>2</sub>), 69.80 (2CH<sub>2</sub>), 69.70 (2CH<sub>2</sub>), 69.06 (2CH<sub>2</sub>), 65.65 (2CH<sub>2</sub>), 59.08 (2CH<sub>3</sub>), 32.03 (2CH<sub>2</sub>), 31.93 (6CH<sub>2</sub>), 29.96 (2CH<sub>2</sub>), 29.92 (2CH<sub>2</sub>), 29.65 (4CH<sub>2</sub>), 26.34 (2CH<sub>2</sub>), 26.13 (2CH<sub>2</sub>), 26.09 (4CH<sub>2</sub>), 22.91 (8CH<sub>2</sub>), 14.29 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{102}\text{H}_{146}\text{O}_{18}$ , calculado: 1660.05, encontrado: 1660.01.

### 73. Preparación del 2,3,10,11,14,15,20,21-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-6,7-dicarboxilato de bis[2-(2-metoxietoxi)etilo] (265b)



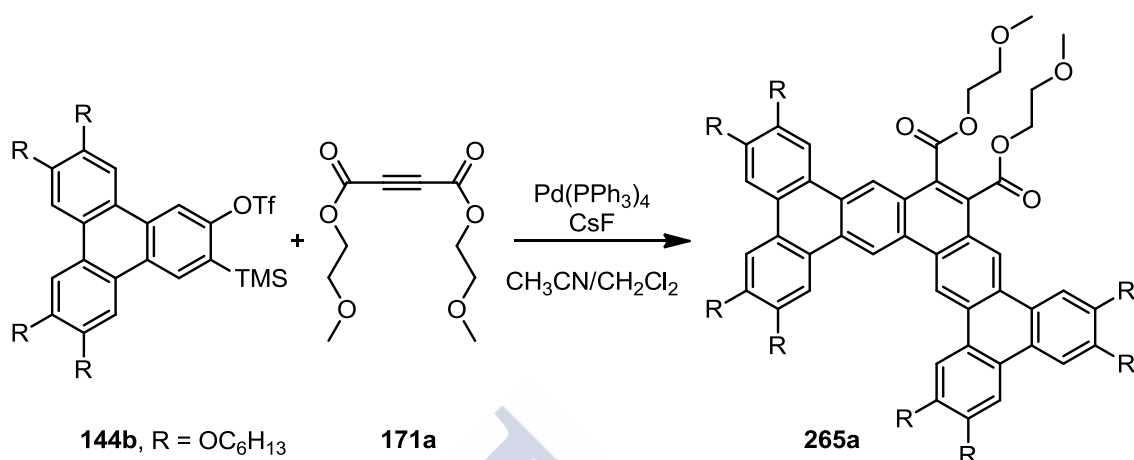
Sobre una disolución del precursor de trifenilino **144b** (70 mg, 0.083 mmol), el alquino derivado de DMAD **171b**, (66 mg, 0.21 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mg, 8.3 μmol) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/THF 5:1 (2.4 mL), se añadió CsF (50 mg, 0.33 mmol). La suspensión resultante se mantuvo a 30 °C durante 16 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; EtO<sub>2</sub>/hexano, de 2:1 a 4:1), obteniéndose el tetrabenzopentafeno sustituido **265b** (29 mg, 45%) como un sólido amarillo de consistencia pastosa.

**<sup>1</sup>H RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.91 (s, 2H), 9.30 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 8.14 (s, 2H), 7.87 (s, 2H), 7.84 (s, 2H), 4.77–4.68 (m, 4H), 4.40 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 4.34–4.22 (m, 8H), 4.03 (m, 2H), 3.97–3.92 (m, 4H), 3.84 (m, 2H), 3.67 (m, 4H), 3.47 (m, 4H), 3.24 (s, 6H), 2.04–1.90 (m, 16H), 1.73–1.54 (m, 16H), 1.49–1.32 (m, 32H), 0.98–0.90 (m, 24H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 168.40 (2C), 150.76 (2C), 150.31 (2C), 149.64 (2C), 149.34 (2C), 130.21 (2C), 129.43 (2C), 129.00 (2C), 128.87 (2C), 125.65 (2C), 125.36 (2C), 124.70 (2C), 123.80 (2C), 123.45 (2C), 121.73 (2CH), 116.67 (2CH), 108.48 (2CH), 108.12 (2CH), 107.62 (2CH), 107.49 (2CH), 72.17 (2CH<sub>2</sub>), 70.94 (2CH<sub>2</sub>), 70.00 (2CH<sub>2</sub>), 69.94 (2CH<sub>2</sub>), 69.80 (2CH<sub>2</sub>), 69.70 (2CH<sub>2</sub>), 69.11 (2CH<sub>2</sub>), 65.69 (2CH<sub>2</sub>), 59.12 (2CH<sub>3</sub>), 31.93 (8CH<sub>2</sub>), 29.64 (8CH<sub>2</sub>), 26.08 (8CH<sub>2</sub>), 22.92 (8CH<sub>2</sub>), 14.29 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>98</sub>H<sub>138</sub>O<sub>16</sub>, calculado: 1570.99, encontrado: 1570.90.

## 74. Preparación del 2,3,10,11,14,15,20,21-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-6,7-dicarboxilato de bis(2-metoxietilo) (265a)



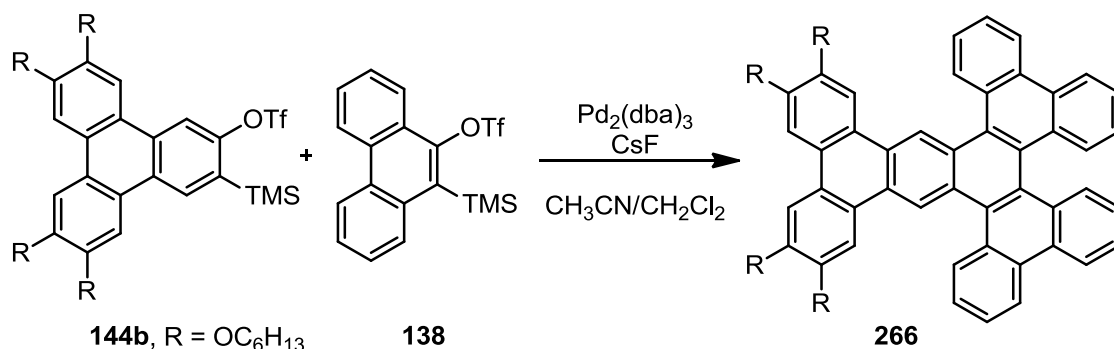
Sobre una disolución del precursor de trifenilino **144b** (70 mg, 0.083 mmol), el alquino derivado de DMAD **171a**, (47 mg, 0.20 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8 mg, 7 μmol) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1, 2.4 mL), se añadió CsF (50 mg, 0.33 mmol). La suspensión resultante se mantuvo a 30 °C durante 20 h. La mezcla de reacción se concentró a presión reducida, y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; EtO<sub>2</sub>/hexano, de 1:1 a 4:1), obteniéndose el tetrabenzo[acmo]pentafeno sustituido **265a** (29 mg, 48%) como un sólido amarillo.

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.93 (s, 2H), 9.30 (s, 2H), 8.39 (s, 2H), 8.20 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 4.74 (m, 4H), 4.40 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 4.29 (m, 12H), 3.84 (m, 4H), 3.40 (s, 6H), 2.05–1.90 (m, 16H), 1.70–1.57 (m, 16H), 1.46–1.33 (m, 32H), 0.96–0.89 (m, 24H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 168.62 (2C), 150.70 (2C), 150.33 (2C), 149.61 (2C), 149.32 (2C), 130.35 (2C), 129.43 (2C), 129.00 (2C), 128.95 (2C), 125.63 (2C), 125.41 (2C), 124.76 (2C), 123.84 (2C), 123.48 (2C), 121.84 (2CH), 116.68 (2CH), 108.35 (4CH), 107.47 (4CH), 70.37 (2CH<sub>2</sub>), 69.94 (2CH<sub>2</sub>), 69.88 (2CH<sub>2</sub>), 69.79 (4CH<sub>2</sub>), 65.44 (2CH<sub>2</sub>), 59.27 (2CH<sub>3</sub>), 31.97 (8CH<sub>2</sub>), 29.66 (8CH<sub>2</sub>), 26.12 (8CH<sub>2</sub>), 22.92 (8CH<sub>2</sub>), 14.30 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM MALDI-TOF** para C<sub>94</sub>H<sub>130</sub>O<sub>14</sub>, calculado: 1483.94, encontrado: 1483.90.

## 75. Preparación del 19,20,23,24-tetrakis(hexiloxi)dibenzo[*f*,*j*]trifenileno[2,3-*s*]piceno (266)



Sobre una disolución de precursor de trifenilino **144b** (41 mg, 0.048 mmol) y el precursor de fenantrino **138**, (48 mg, 0.121 mmol) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5:1, 3.4 mL), se añadió secuencialmente Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5 mg, 5 μmol), éter 18-corona-6 (20 mg, 0.085 mmol) y CsF (103 mg, 0.676 mmol). La mezcla de reacción se mantuvo a ta durante 15 h. La mezcla resultante se concentró a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano y EtO<sub>2</sub>/hexano, de 1:10 a 1:3), obteniéndose el poliareno **266** (13 mg, 28 %) como un sólido castaño (p.f.: 121 °C).

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.99 (s, 2H), 9.19 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 2H), 8.85 (dd, *J* = 7.8, 1.5 Hz, 2H), 8.66 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H), 8.15 (s, 2 H), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.87 (s, 2 H), 7.81 (m, 4 H), 7.58 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 4.35–4.28 (m, 8H), 2.05–1.94 (m, 8H), 1.68–1.58 (m, 8H), 1.50–1.36 (m, 16H), 1.03–0.94 (12 H) ppm.

<sup>13</sup>C RMN (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 149.96 (2C), 149.46 (2C), 132.07 (2C), 130.87 (2C), 130.74 (2CH), 129.94 (2C), 129.60 (2C), 129.44 (2C), 129.13 (2CH), 128.94 (2C), 127.67 (2C), 127.14 (2CH), 126.80 (2CH), 126.36 (2CH), 126.25 (2C), 125.62 (2CH), 124.79 (2C), 124.07 (2C), 123.76 (CH), 123.35 (2CH), 122.87 (CH), 107.71 (2CH), 107.54 (2CH), 70.03 (2CH<sub>2</sub>), 69.49 (2CH<sub>2</sub>), 31.91 (2CH<sub>2</sub>), 31.87 (2CH<sub>2</sub>), 29.92 (2CH<sub>2</sub>), 29.61 (2CH<sub>2</sub>), 29.48 (2CH<sub>2</sub>), 26.04 (2CH<sub>2</sub>), 22.95 (2CH<sub>2</sub>), 22.90 (2CH<sub>2</sub>), 14.32 (2CH<sub>3</sub>), 14.29 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

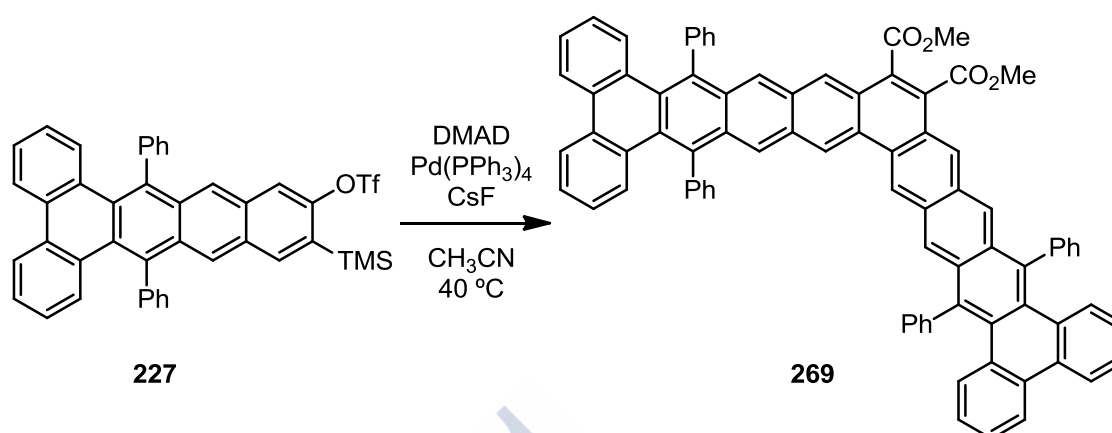
UV/Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 415 (sh 3619), 362 (32400), 350 (sh 29652), 280 (sh 29279), 261 (sh, 39400, mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

FLUORESCENCIA (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 474, 501(sh) nm.

EM (FAB<sup>+</sup>), *m/z* (%): 979 (100).

EM AR (FAB<sup>+</sup>) para C<sub>70</sub>H<sub>74</sub>O<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup> calculado: 979.5587, encontrado: 979.5673.

## 76. Preparación del 5,12,21,26-tetrafeniltetrabenzo[*a,c,u,w*]nonafeno-8,9-dicarboxilato de dimetilo (269)



Sobre una suspensión de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (8.4 mg, 7.2  $\mu\text{mol}$ ), DMAD (9.0  $\mu\text{L}$ , 0.072 mmol) y  $\text{CsF}$  (44 mg, 0.288 mmol) en acetonitrilo (6.4 mL), se adicionó lentamente una disolución del triflato **227** (50 mg, 0.072 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.1 mL). Tras la adición, la reacción mantuvo a 40 °C durante 16 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1 y luego hexano/ $\text{AcOEt}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 7:2:1) obteniéndose el nonafeno sustituido **269** (13 mg, 33%) como un sólido rojo.

$^1\text{H RMN}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.19 (s, 2H), 8.76 (s, 2H), 8.69 (s, 2H), 8.50 (s, 2H), 8.18 (d,  $J = 8.1$  Hz, 4H), 7.73–7.57 (m, 20H), 7.44 (dd,  $J = 12.0, 8.3$  Hz, 4H), 7.32 (td,  $J = 7.6, 3.2$  Hz, 4H), 6.96 (td,  $J = 7.7, 4.4$  Hz, 4H), 4.06 (s, 6H) ppm.

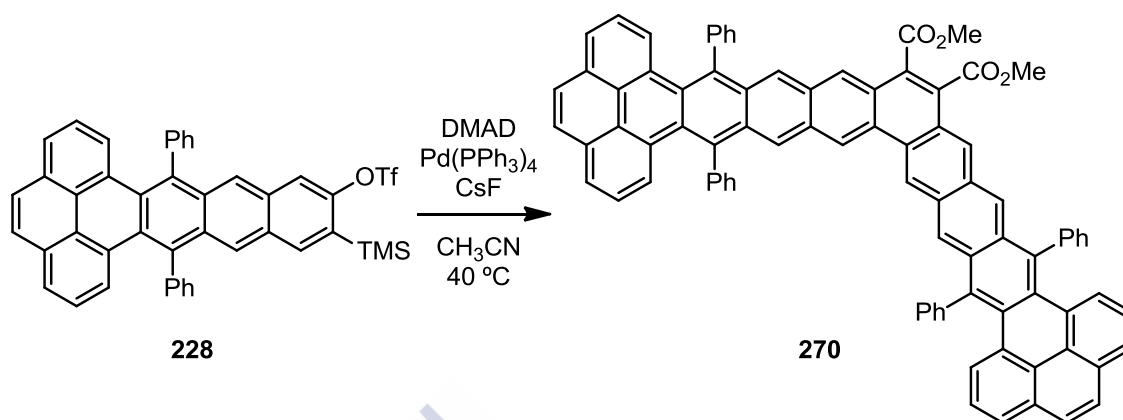
$^{13}\text{C RMN}$  (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 168.33 (2C), 141.83 (2C), 141.68 (2C), 135.48 (2C), 135.26 (2C), 133.11 (8CH), 132.71 (2C), 132.62 (2C), 131.96 (2C), 131.75 (2C), 131.71 (2C), 131.48 (2C), 131.16 (2C), 131.06 (4CH), 130.74 (2C), 130.37 (2C), 129.71 (2C), 129.57 (10CH), 129.49 (2C), 128.64 (2C), 128.27 (2CH), 128.22 (2CH), 127.96 (2CH), 127.55 (2CH), 127.49 (2CH), 126.98 (2CH), 126.30 (4CH), 125.69 (2C), 123.69 (4CH), 123.26 (2CH), 53.14 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 490 (12700), 454 (27100), 428 (sh, 17800), 356 (51300), 340 (52900,  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 624 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{82}\text{H}_{50}\text{O}_4$ , calculado: 1098.370, encontrado: 1098.361.

**77. Preparación del 4,11,20,25-tetrafeniltetrabenzo[de,wx,b'c',s't]undecafeno-7,8-dicarboxilato de dimetilo (270)**



Sobre una suspensión de  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (13 mg, 10.8  $\mu\text{mol}$ ), DMAD (15  $\mu\text{L}$ , 0.108 mmol) y CsF (66 mg, 0.432 mmol) en acetonitrilo (9.6 mL), se adicionó lentamente una disolución del triflato **228** (78 mg, 0.108 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1.5 mL). Tras la adición, la reacción mantuvo a 40  $^\circ\text{C}$  durante 16 h. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 1:1 y luego hexano/AcOEt/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 7:2:1) obteniéndose el undecafeno sustituido **270** (5 mg, 13%) como un sólido rojo.

$^1\text{H RMN}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.19 (s, 2H), 8.75 (s, 2H), 8.68 (s, 2H), 8.49 (s, 2H), 7.84 (s, 4H) 7.82 (m, 4H), 7.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.72 (d,  $J = 8.0$  Hz, 2H), 7.66 (m, 14H), 7.63–7.58 (m, 6H), 7.29 (dd,  $J = 14.9, 7.2$  Hz, 4H), 4.06 (d,  $J = 2.1$  Hz, 6H) ppm.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 494 (2400), 457 (5000), 431 (3500), 377 (sh, 6300), 317 (18500,  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

**FLUORESCENCIA** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): 625 nm.

**EM MALDI-TOF** para  $\text{C}_{86}\text{H}_{50}\text{O}_4$ , calculado: 1146.371, encontrado: 1146.362.





## CONCLUSIONES



# CONCLUSIONES

---

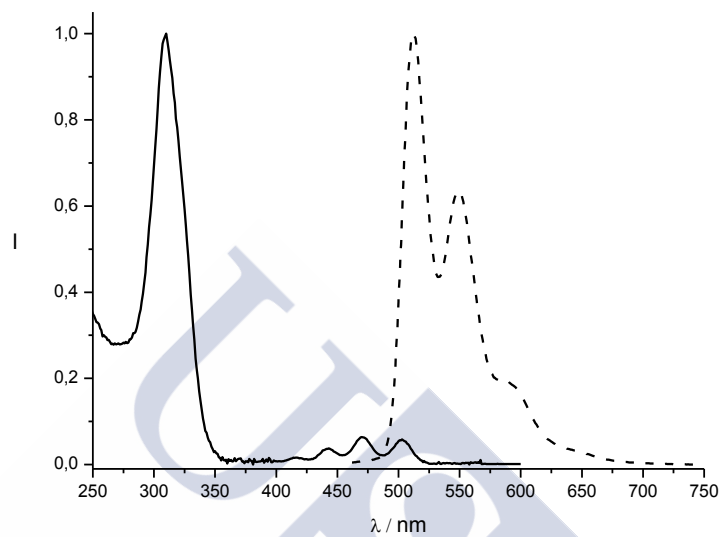
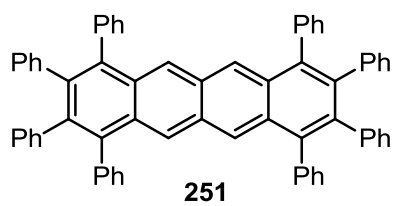
En esta tesis doctoral se aprovechó la reactividad de los arinos para la construcción de compuestos aromáticos con propiedades interesantes en ciencia de materiales.

- Se estudió la reacción de inserción formal de arinos en el enlace sigma I-I. El protocolo desarrollado permitió acceder a *orto*-diyodoarenos, intermedios valiosos desde el punto de vista sintético.
- Se desarrollaron métodos de preparación de precursores de arinos policíclicos de estructura compleja. Para ello se estudió la generación controlada de arinos a partir de precursores formales de bisarinos y su cicloadición (4+2) con dienos.
- Se exploró un nuevo método de preparación de precursores de arinos estéricamente congestionados en *one-pot* basado en reacciones de cicloadición (4+2) de (trimetilsilil)yodoacetileno con diferentes ciclopentadienonas.
- Se sintetizaron **acenos** con diferente extensión, terminación y funcionalidad mediante reacciones de cicloadición (4+2) de arinos o bisarinos. Concretamente, se prepararon benzoderivados del tetra-, penta-, hexa- y octaceno, sustituidos con grupos fenilo y/o alcoilo.
- Se sintetizaron **afenos** nanométricos sustituidos mediante reacciones de cíclicoadición (2+2+2) catalizadas por complejos de paladio de arinos policíclicos con alquinos deficientes en electrones. Se aislaron derivados del tetrabenzoderivados de pentafeno, nonafeno y undecafeno.
- Se sintetizaron **estارفenos** nanométricos mediante reacciones de ciclotrimerización de arinos catalizadas por paladio. Concretamente, se obtuvieron derivados del deca- y tetrabenzotridecaestarfeno.
- Se obtuvieron HPAs torsionados y quirales que fueron caracterizados por difracción de rayos X.
- Se estudiaron las propiedades fotoelectrónicas de los compuestos aromáticos más significativos, en el marco de su posible utilización en electrónica molecular como semiconductores orgánicos.
- Se estudió mediante SEM y STM el autoensamblaje de los tetrabenzopentafenos en diferentes disolventes y en la interfase sólido-líquido.

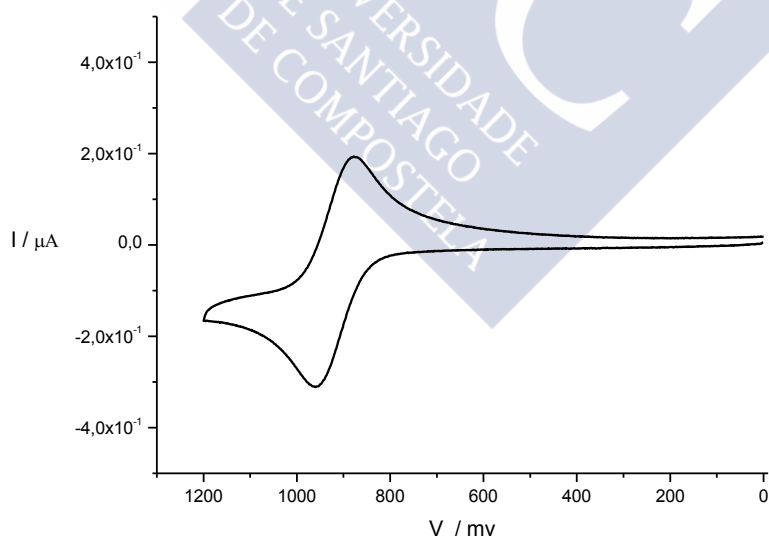


**ANEXO I**

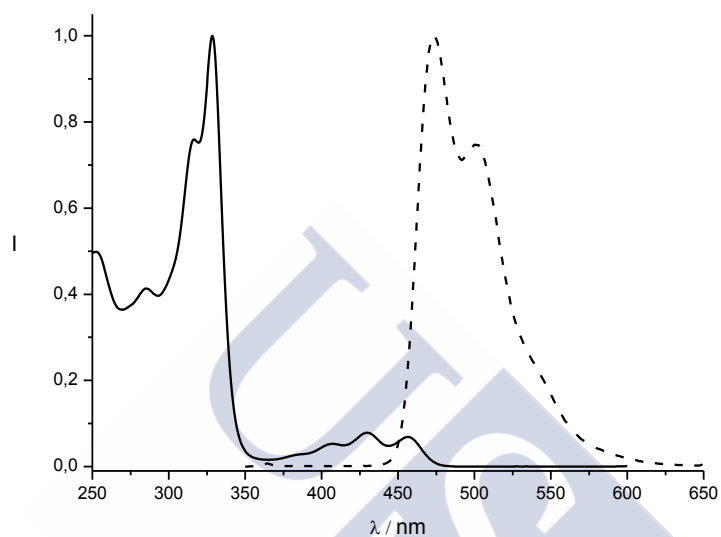
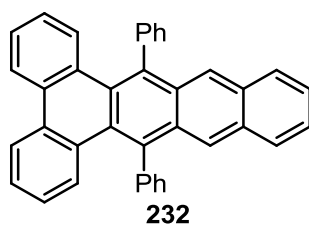




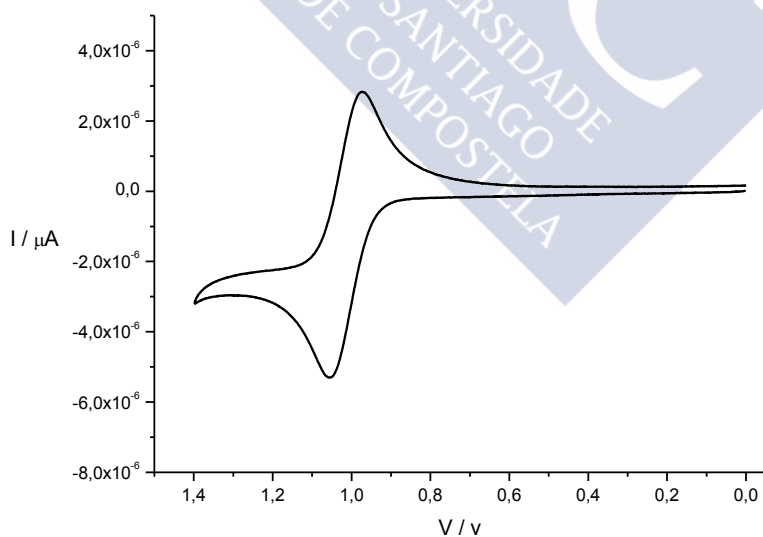
**Figura 1.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **251** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



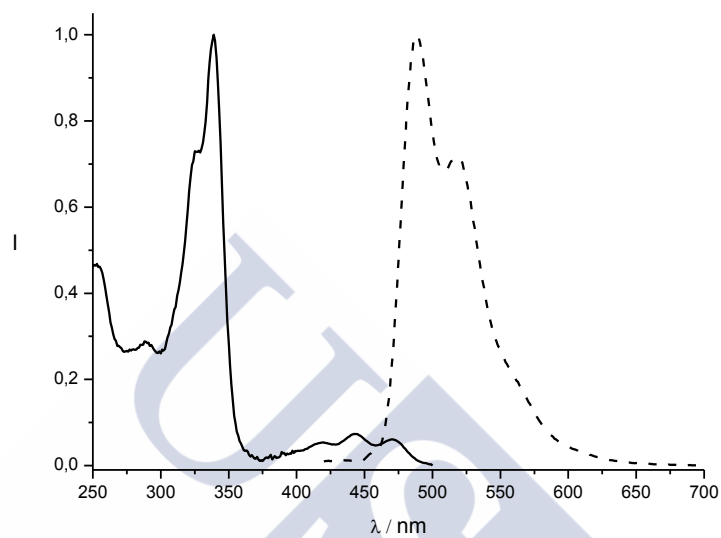
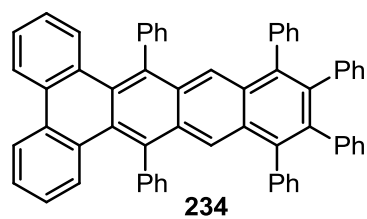
**Figura 2.** Voltamograma cíclico de **251** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



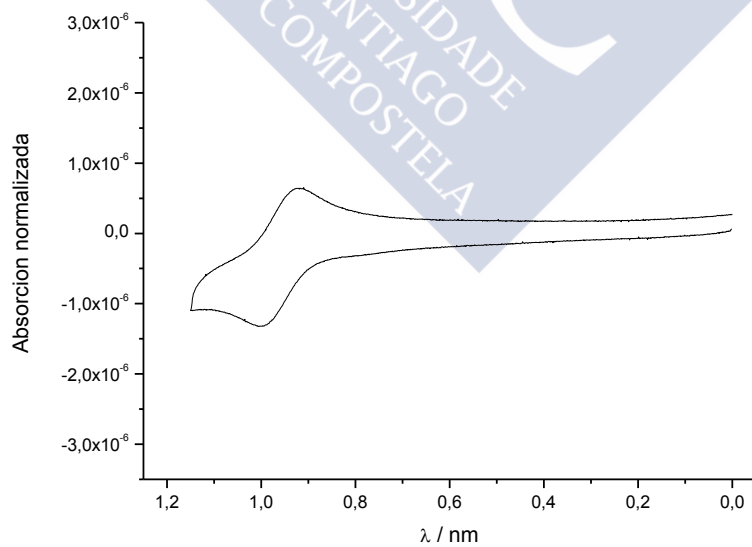
**Figura 3.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **232** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 4.** Voltamograma cíclico de **232** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



**Figura 5.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **234** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 6.** Voltamograma cíclico de **234** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.

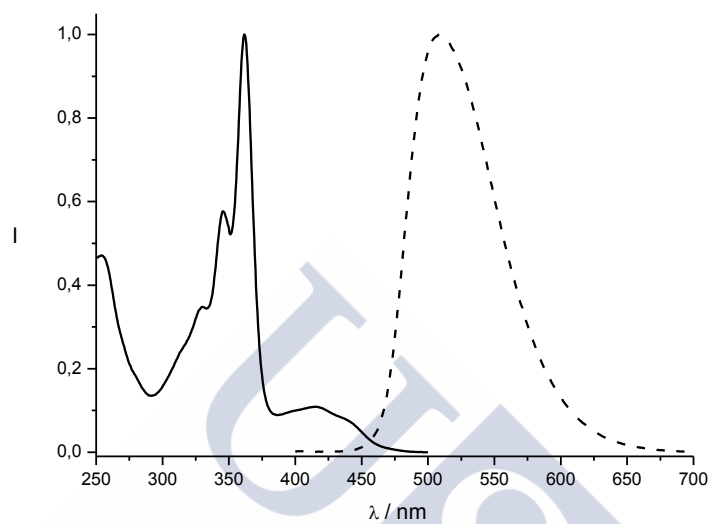
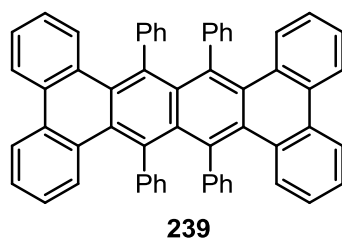


Figura 7. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **239** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

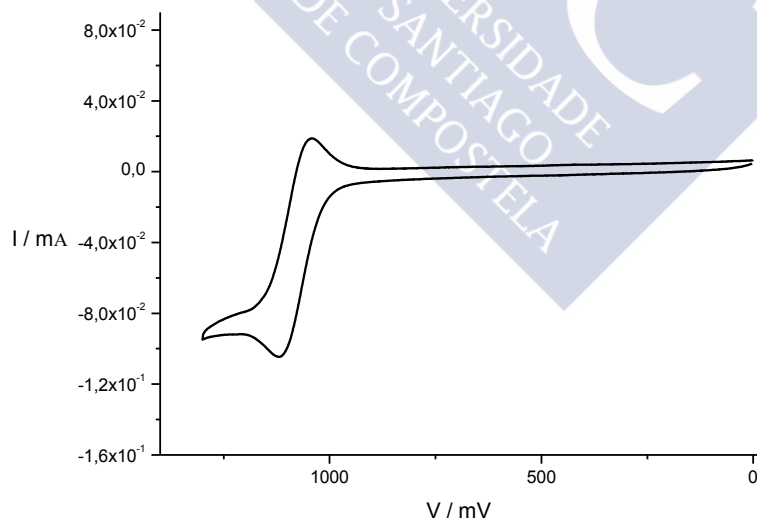
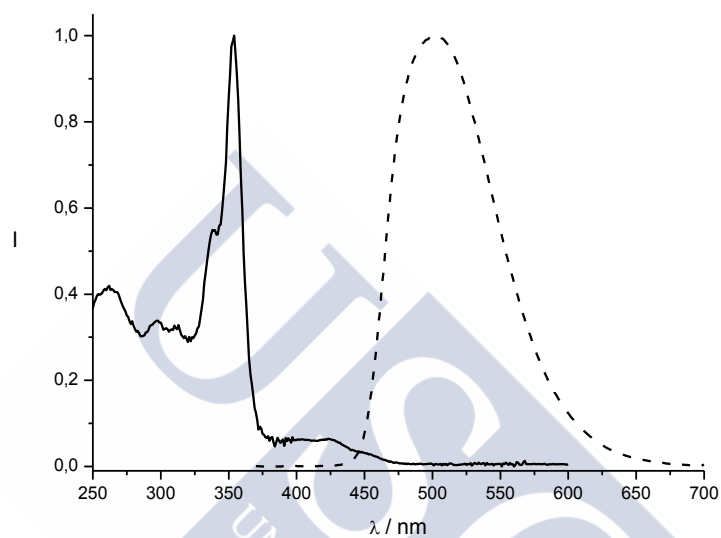
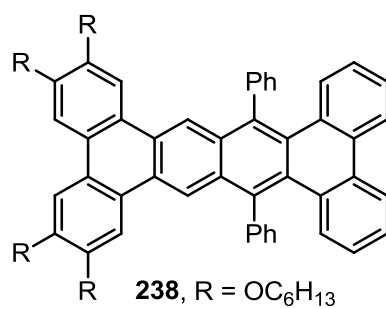
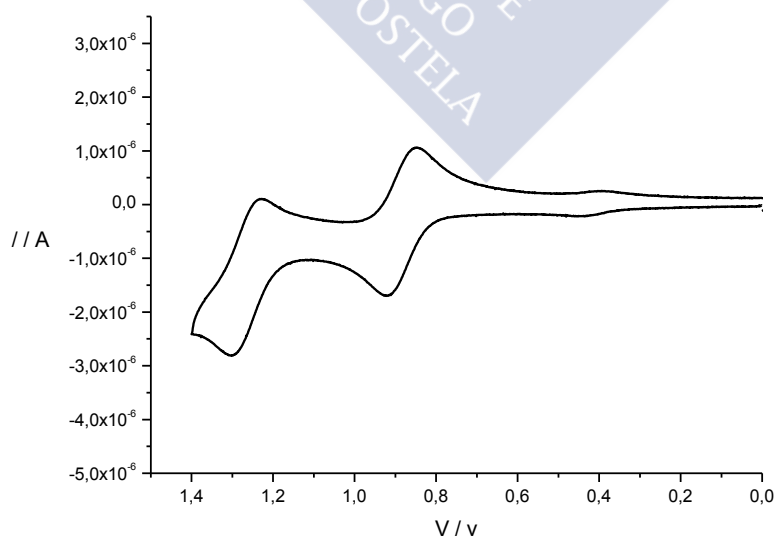


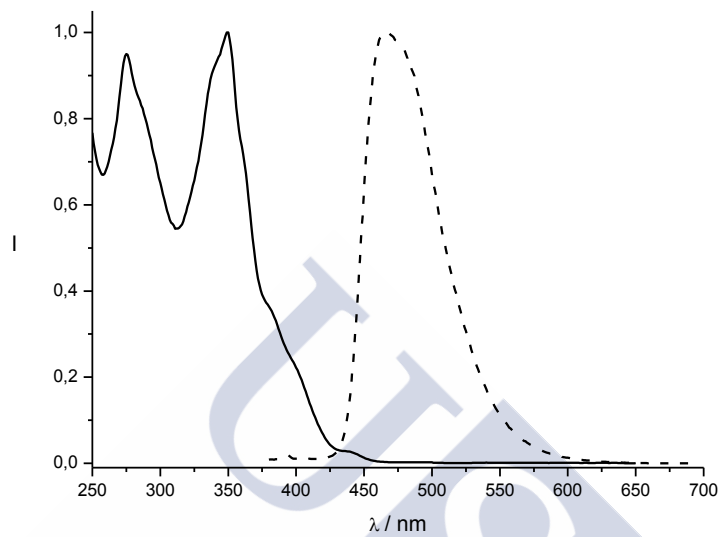
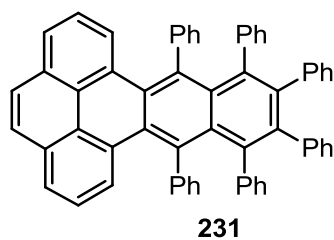
Figura 8. Voltamograma cíclico de **239** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



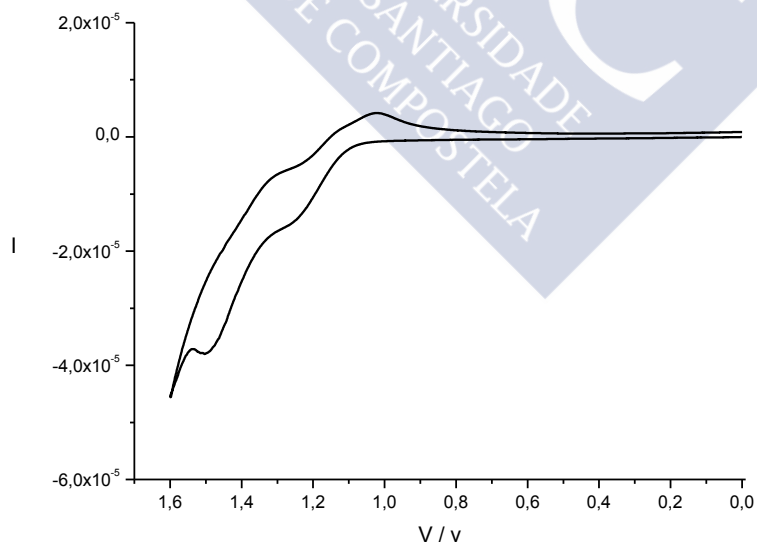
**Figura 9.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **238** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



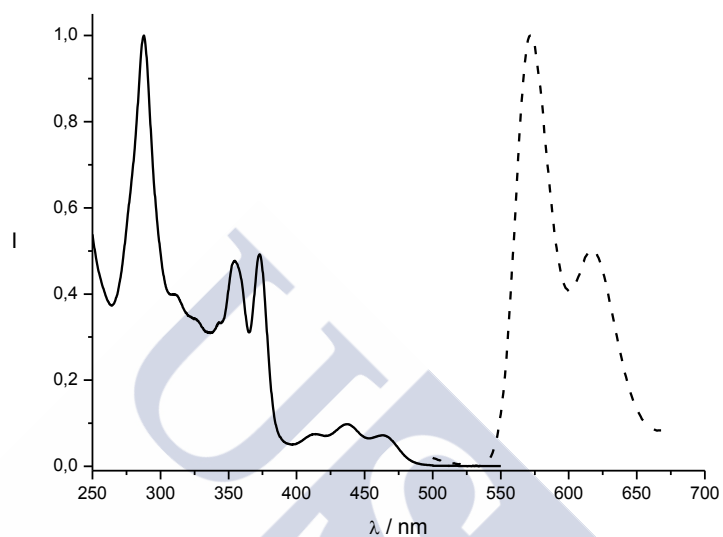
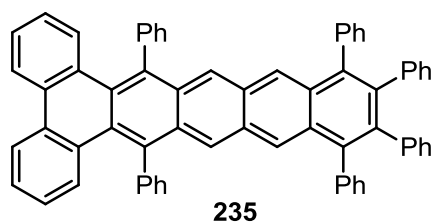
**Figura 10.** Voltamograma cíclico de **238** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) como electrolito.



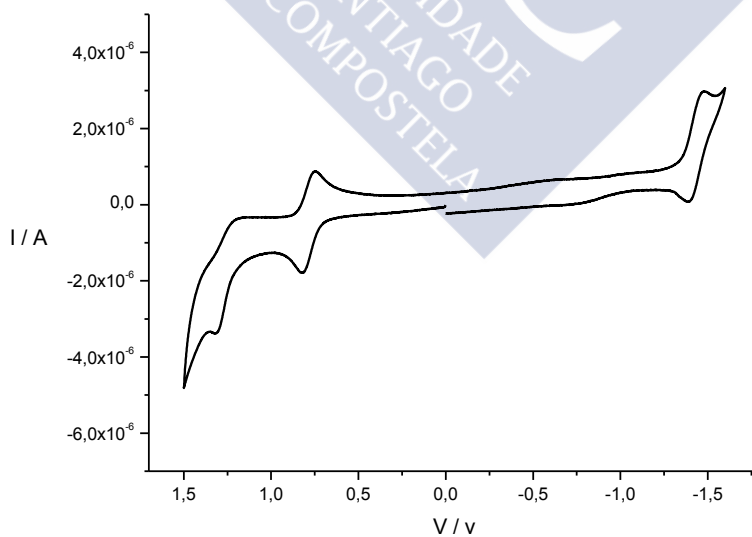
**Figura 11.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **231** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



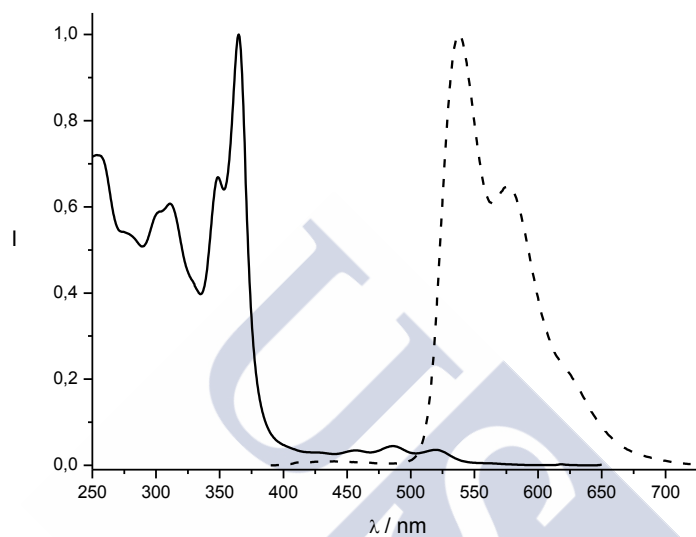
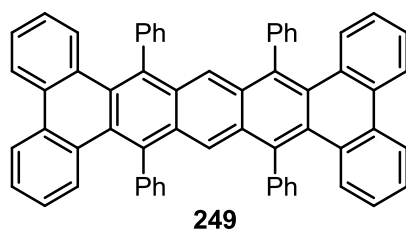
**Figura 12.** Voltamograma cíclico de **231** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



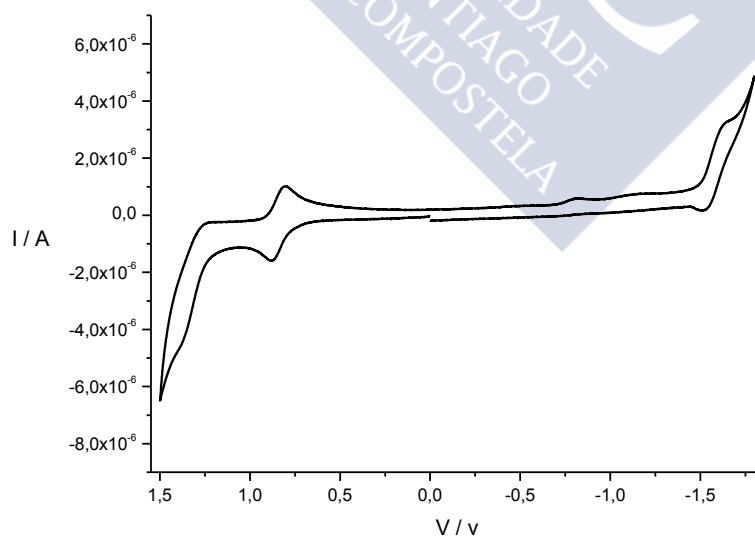
**Figura 13.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **235** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



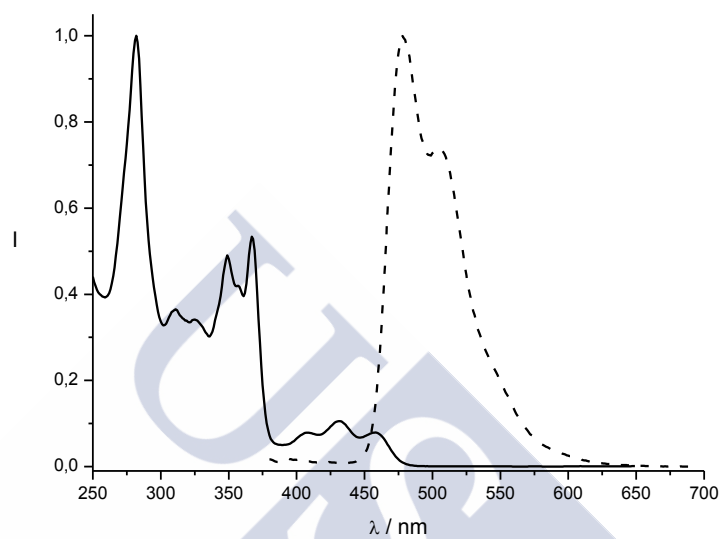
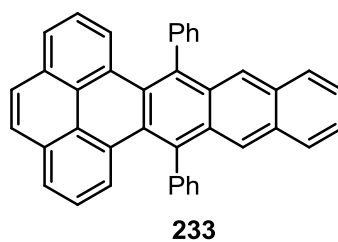
**Figura 14.** Voltamograma cíclico de **235** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



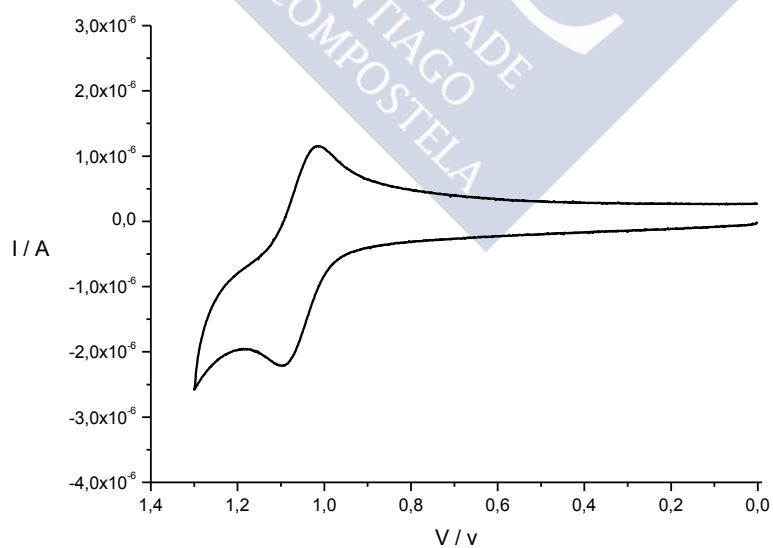
**Figura 15.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **249** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



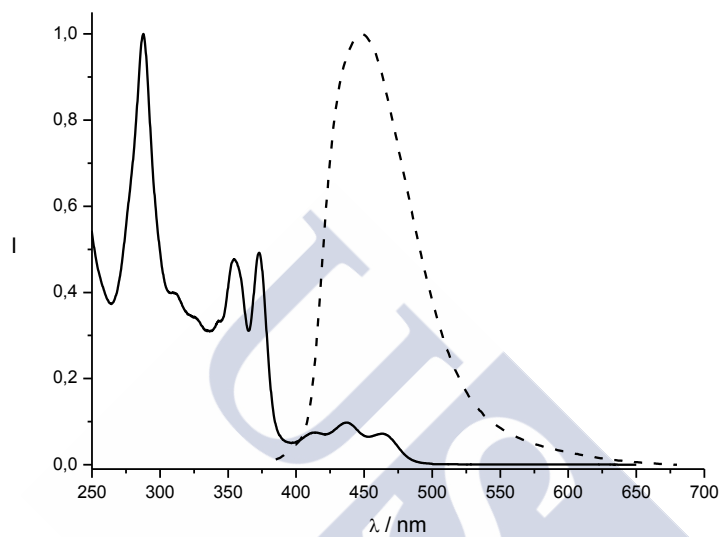
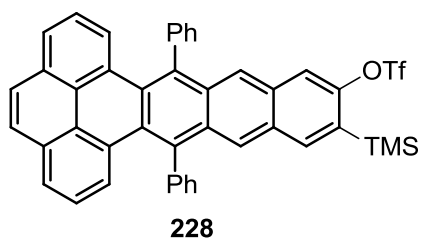
**Figura 16.** Voltamograma cíclico (vs  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) de **249** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



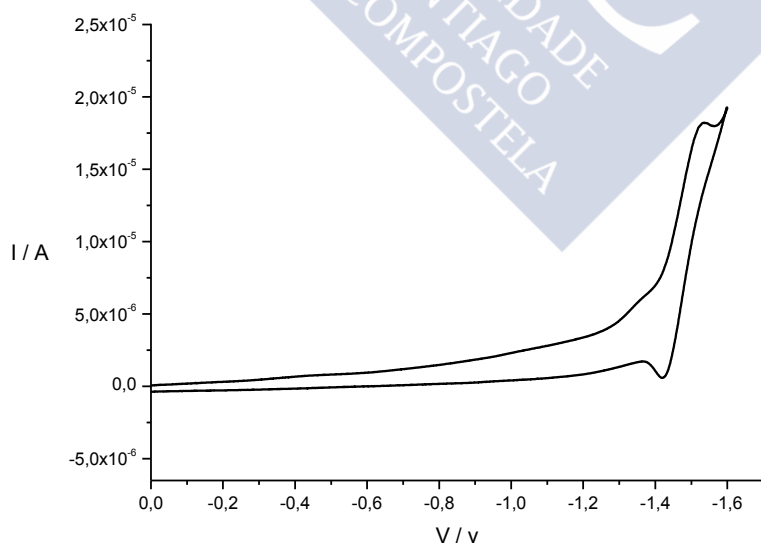
**Figura 17.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **233** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



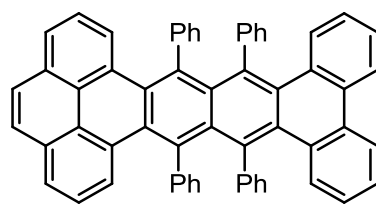
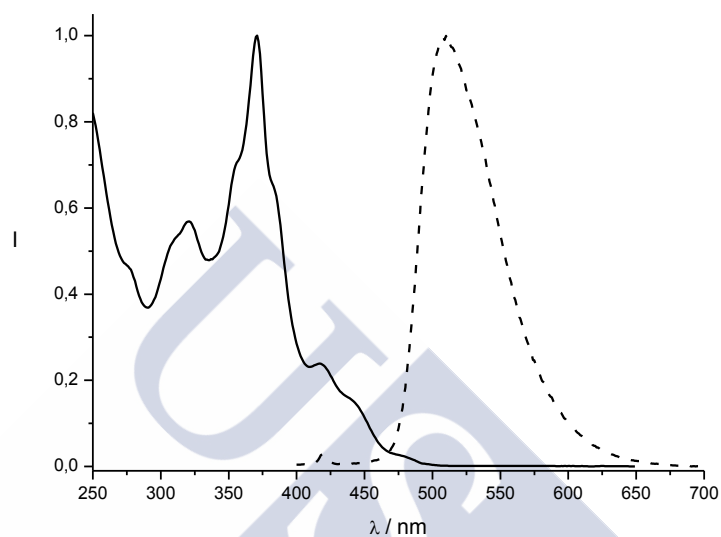
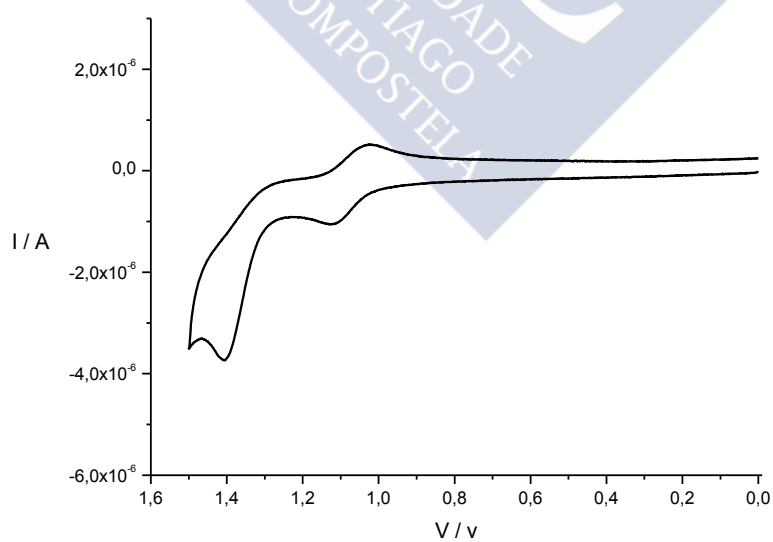
**Figura 18.** Voltamograma cíclico de **233** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.

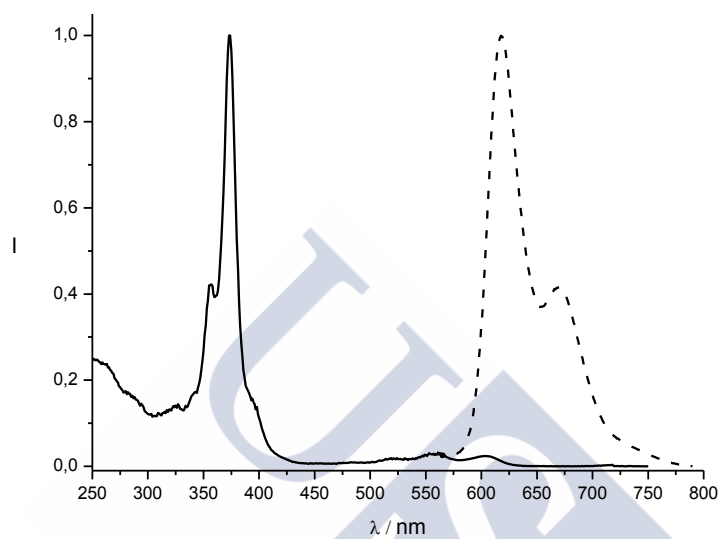
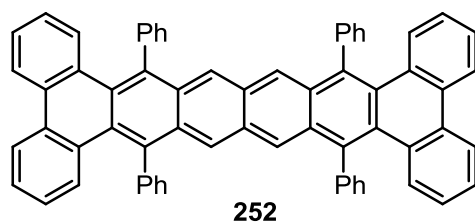


**Figura 19.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **228** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

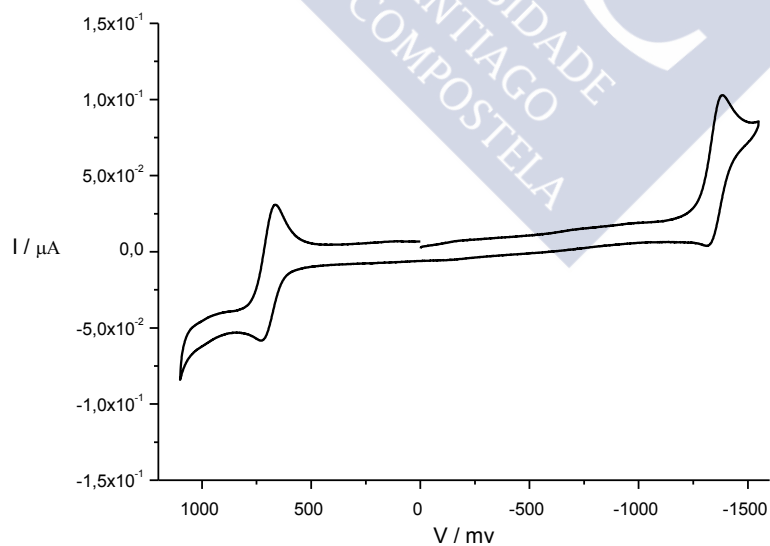


**Figura 20.** Voltamograma cíclico de **228** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.

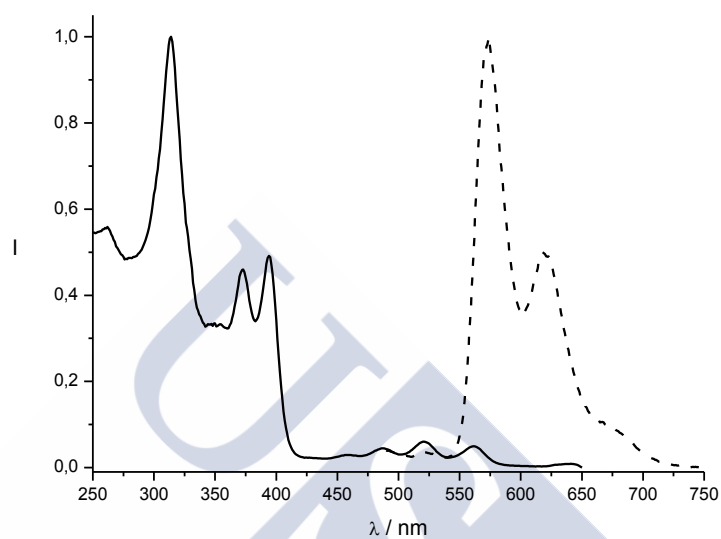
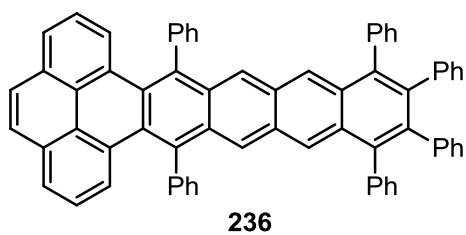
**240****Figura 21.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **240** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .**Figura 22.** Voltamograma cíclico de **240** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



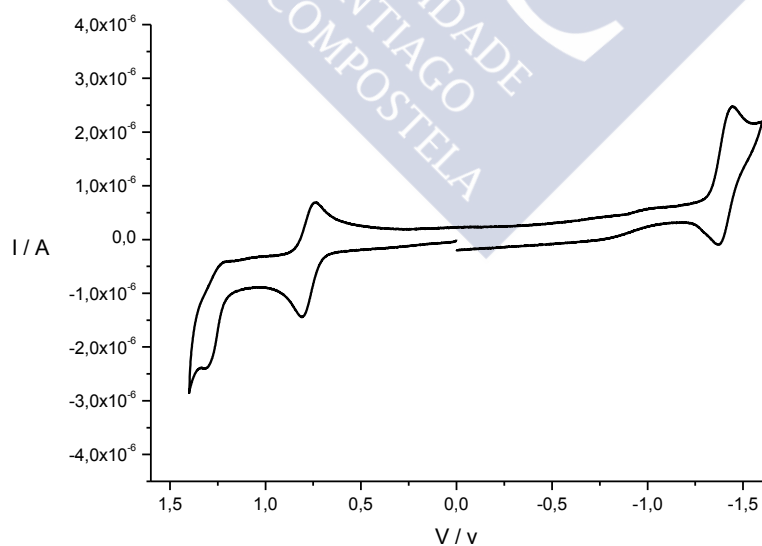
**Figura 23.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **252** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



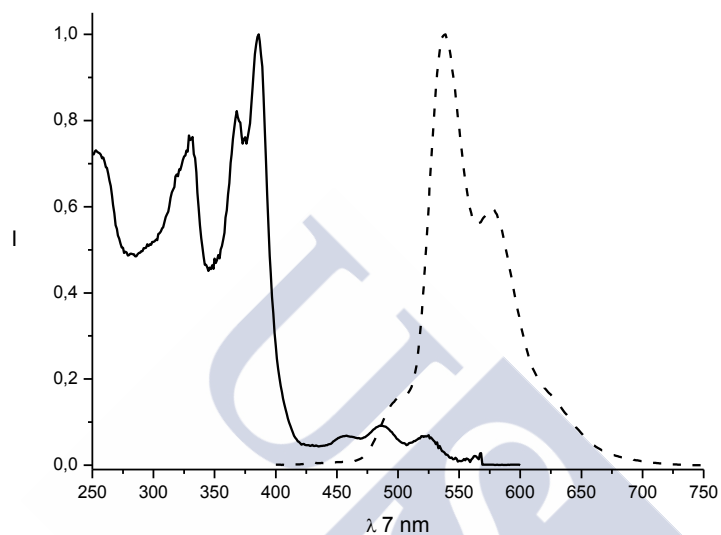
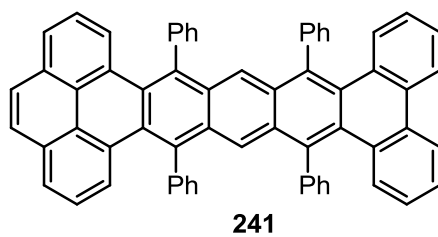
**Figura 24.** Voltamograma cíclico de **252** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



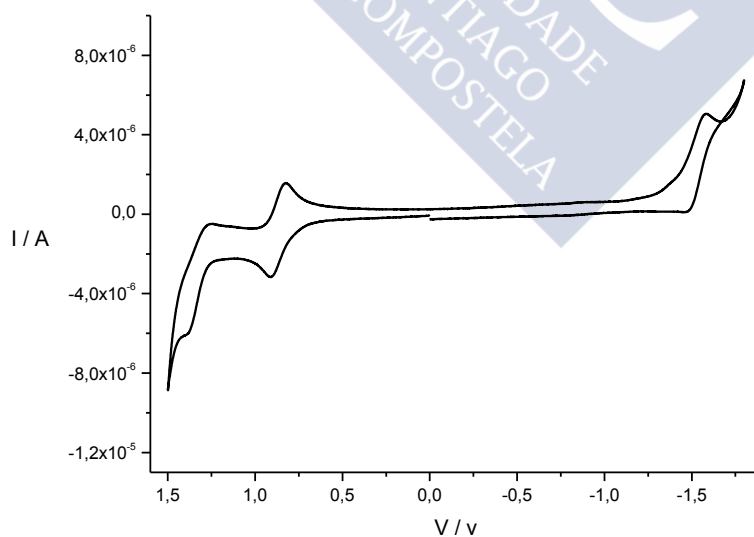
**Figura 25.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **236** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



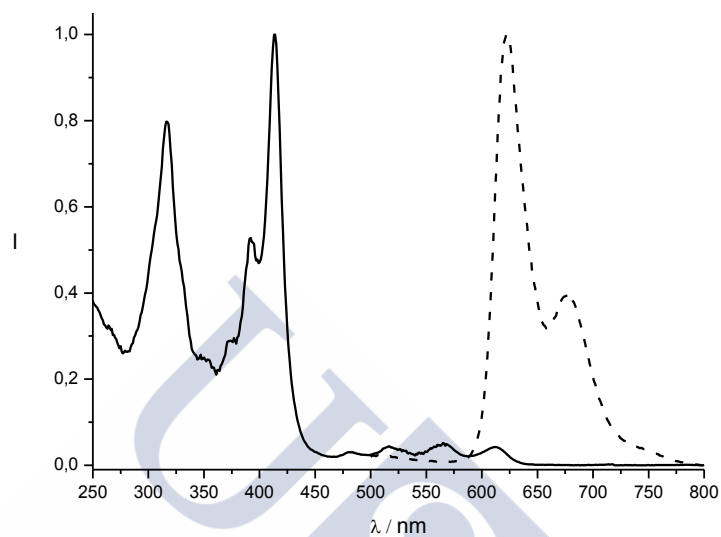
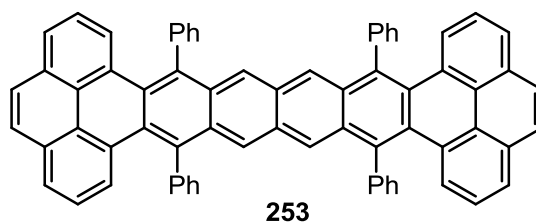
**Figura 26.** Voltamograma cíclico de **236** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



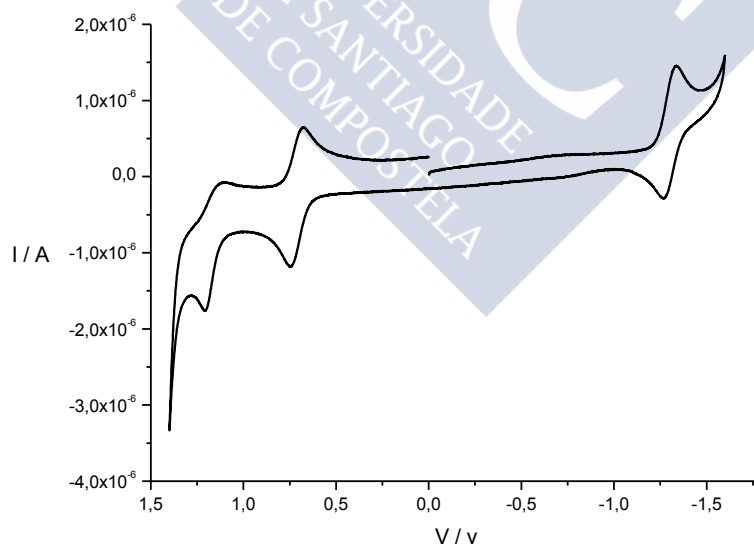
**Figura 27.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **241** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



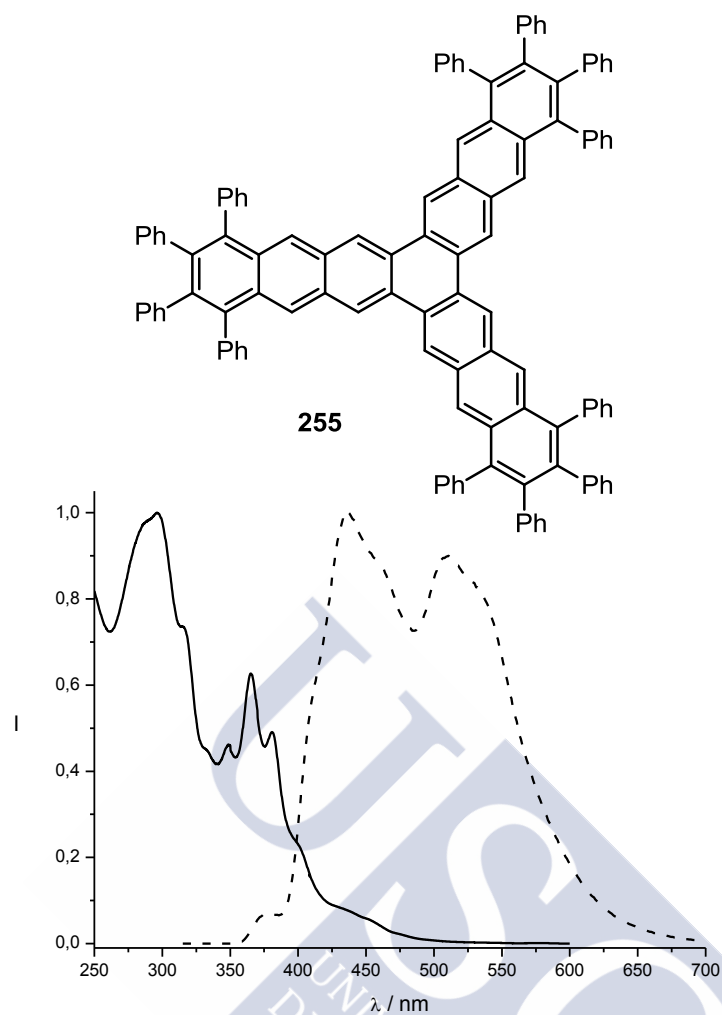
**Figura 28.** Voltamograma cíclico de **241** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



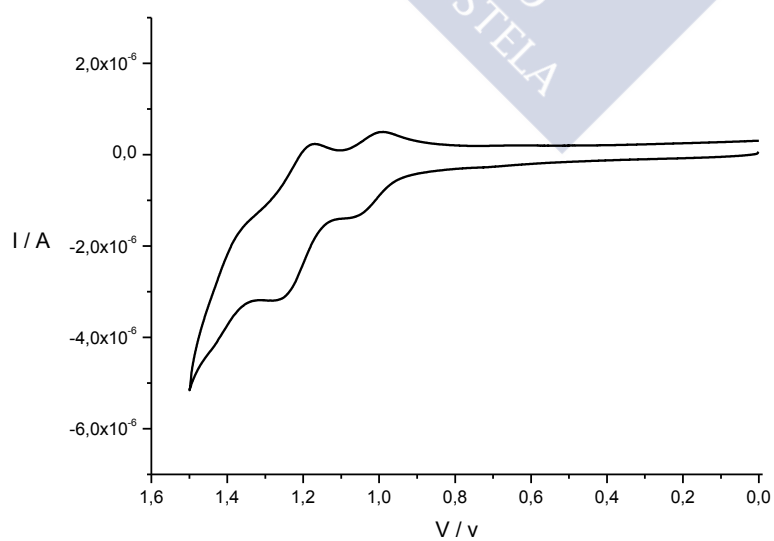
**Figura 29.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **253** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



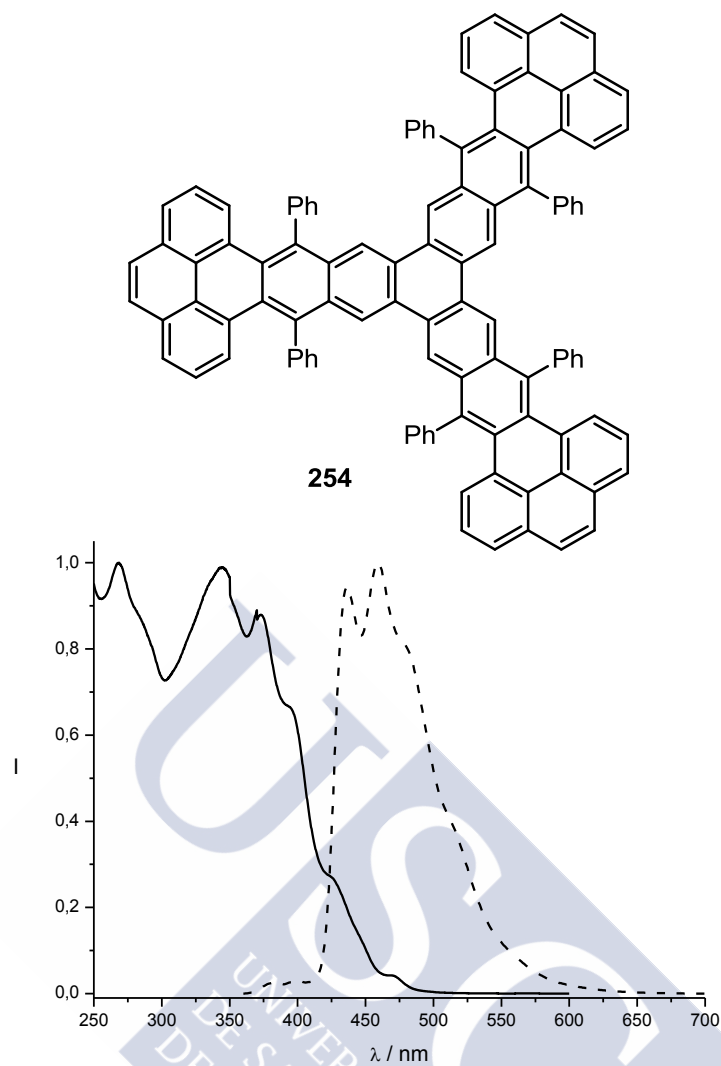
**Figura 30.** Voltamograma cíclico de **253** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



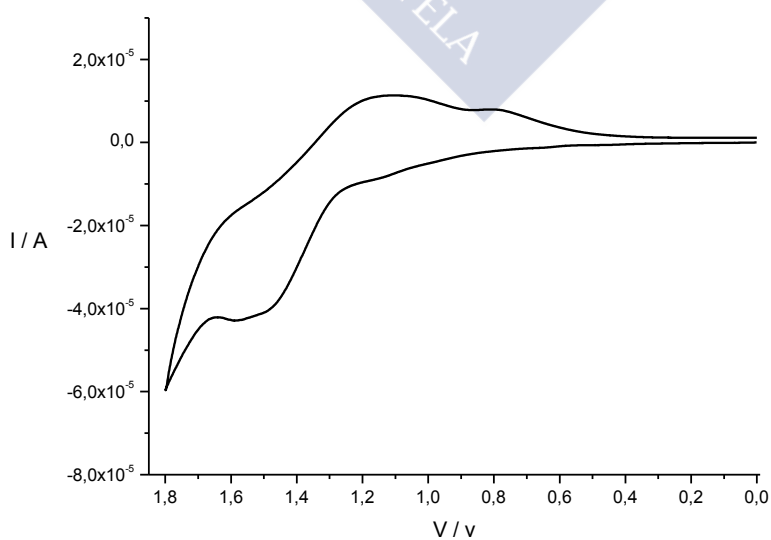
**Figura 31.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **255** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



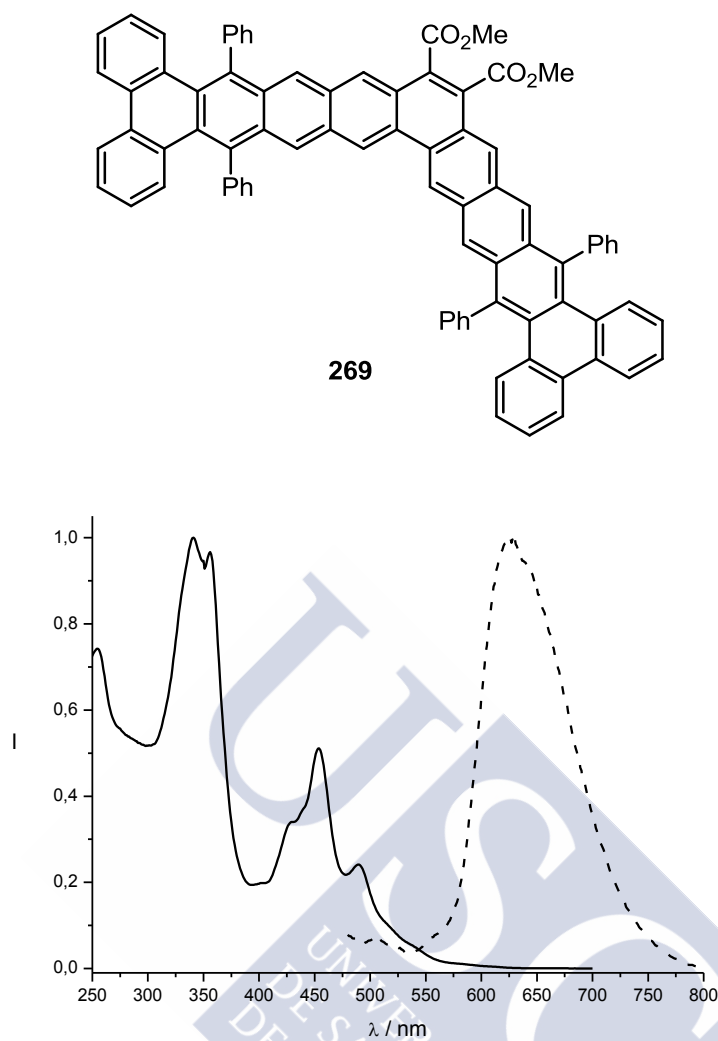
**Figura 32.** Voltamograma cíclico de **255** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



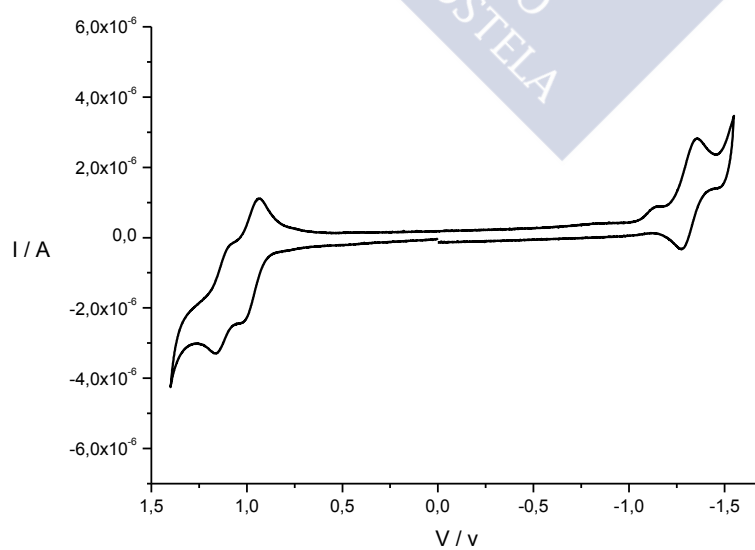
**Figura 33.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **254** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



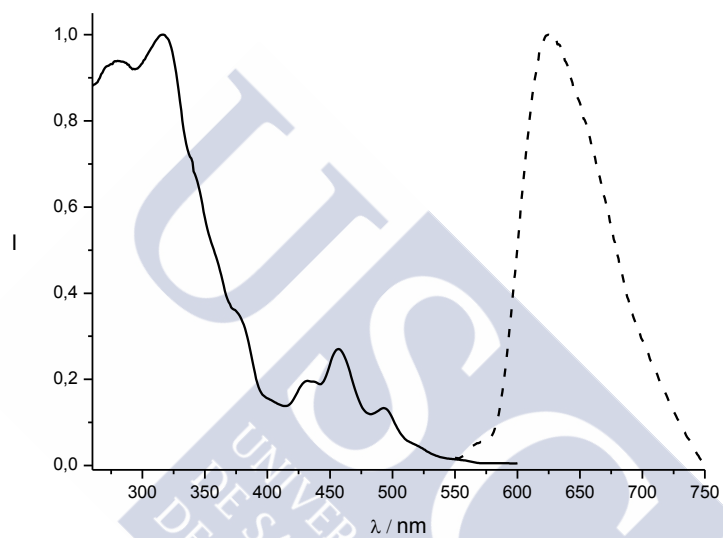
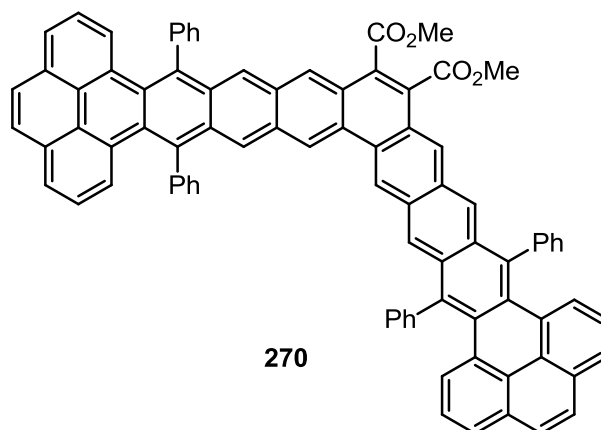
**Figura 34.** Voltamograma cíclico de **254** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



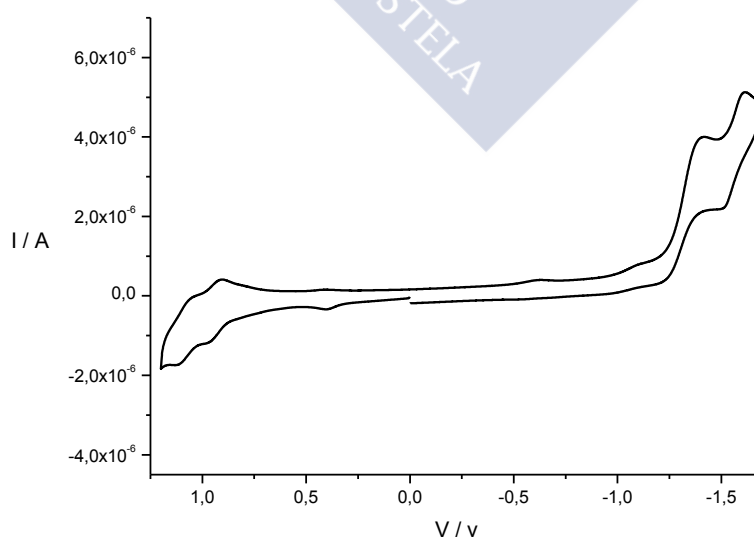
**Figura 35.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **269** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



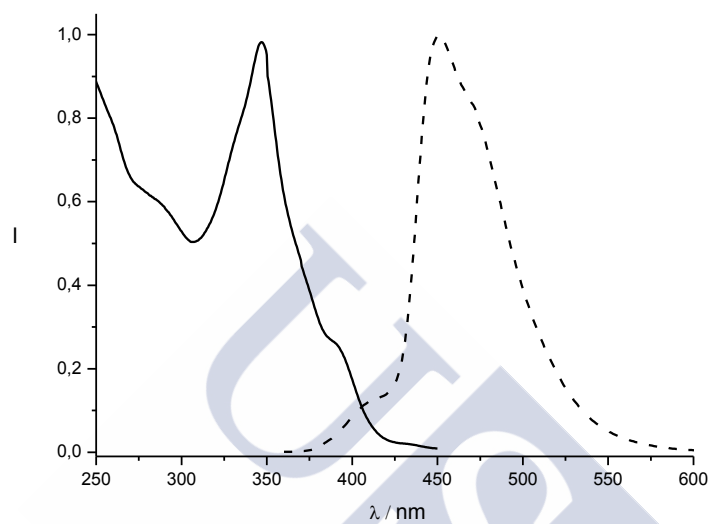
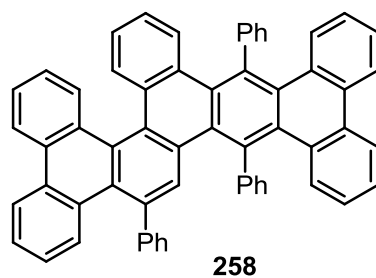
**Figura 36.** Voltamograma cíclico de **269** en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> con Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (0.1 M) como electrolito.



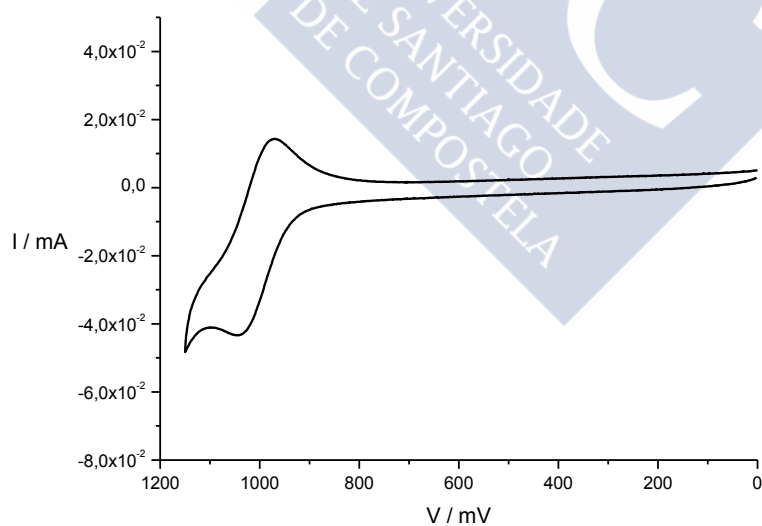
**Figura 37.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **270** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



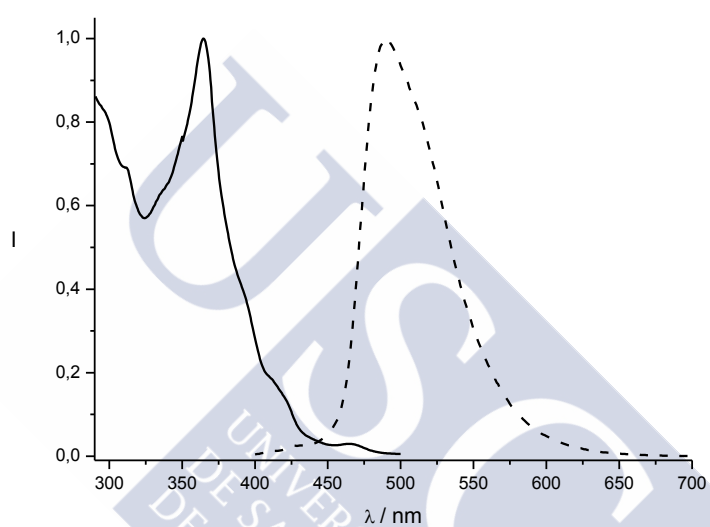
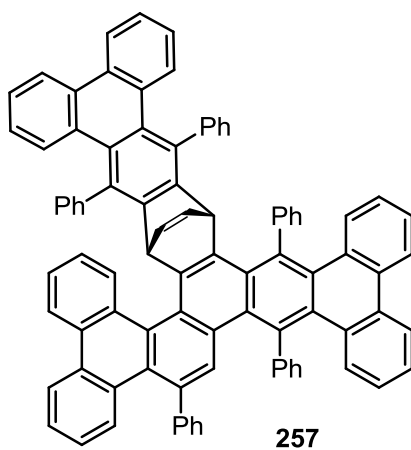
**Figura 38.** Voltamograma cíclico de **270** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



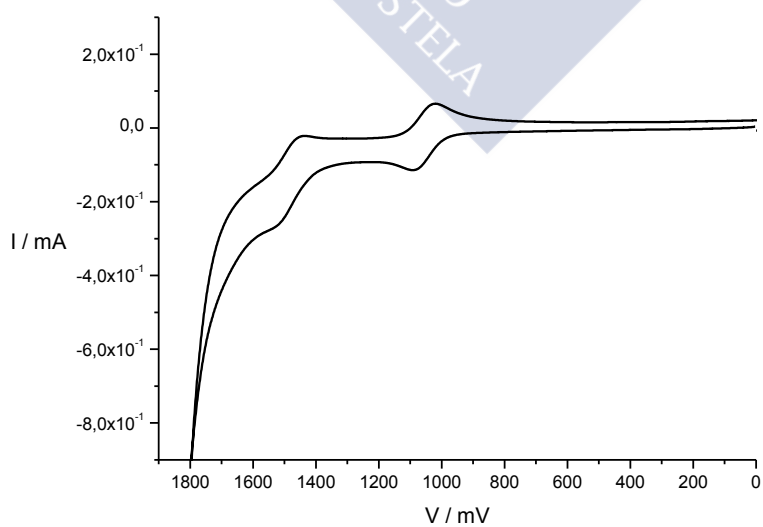
**Figura 39.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **258** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Figura 40.** Voltamograma cíclico de **258** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.

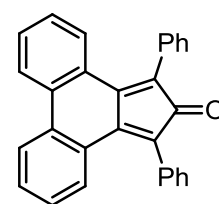


**Figura 41.** Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) de **257** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

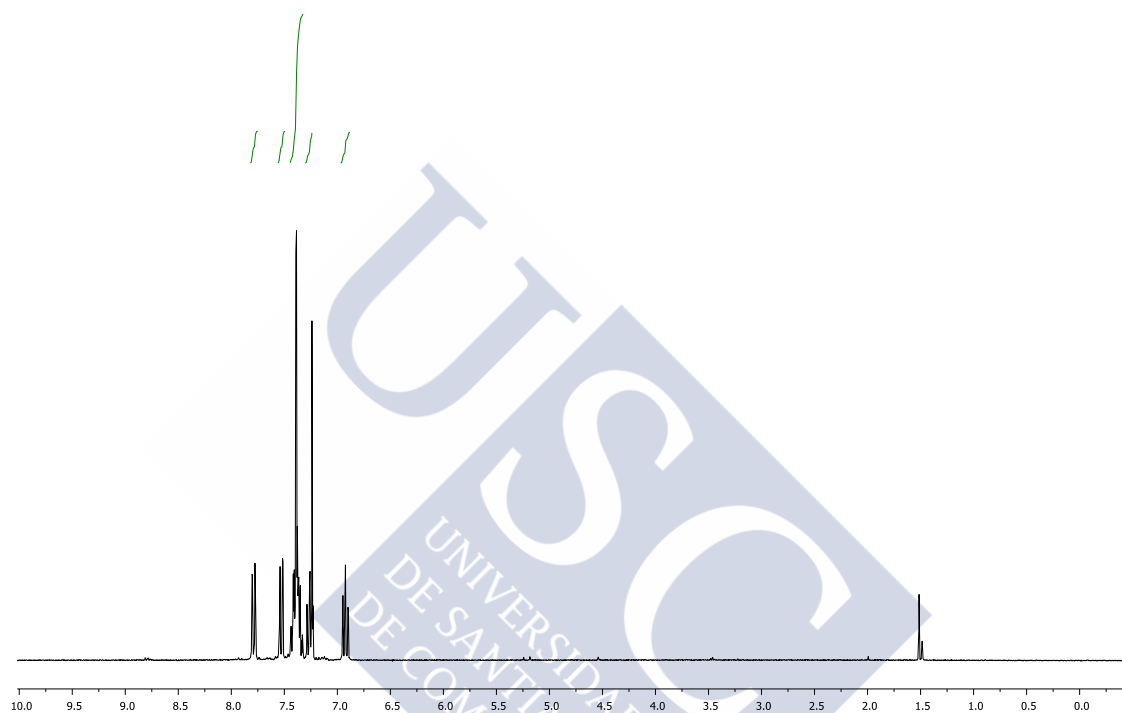


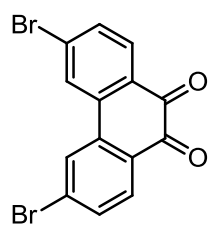
**Figura 42.** Voltamograma cíclico de **257** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) como electrolito.



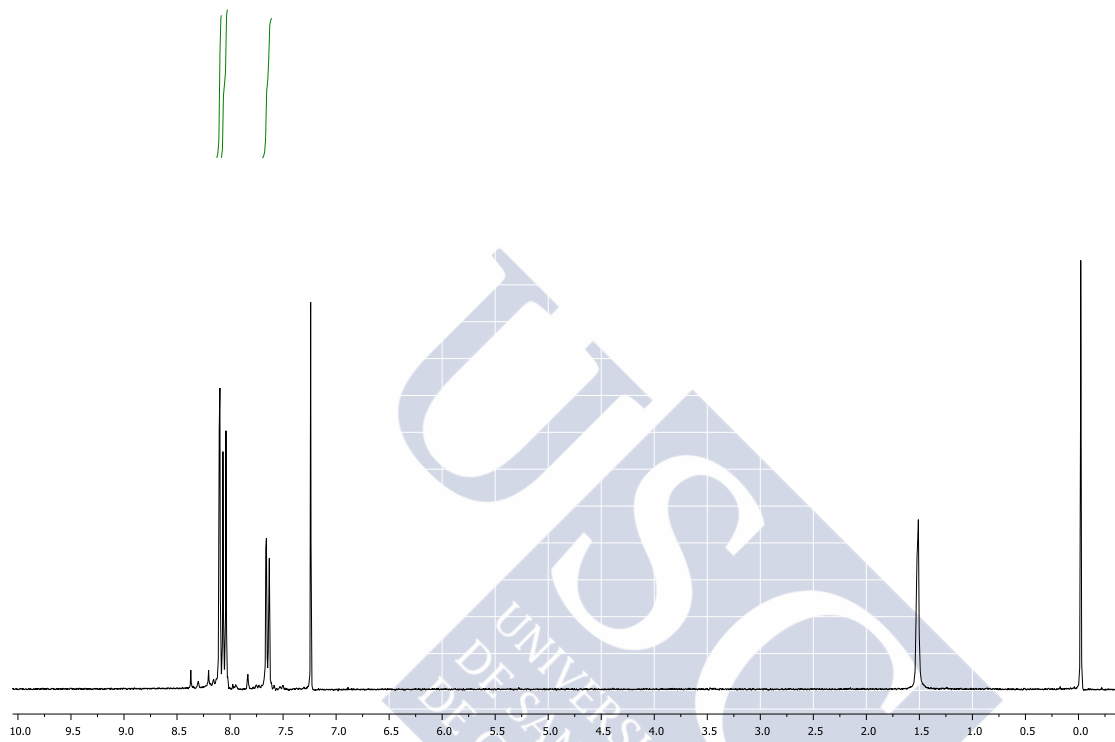


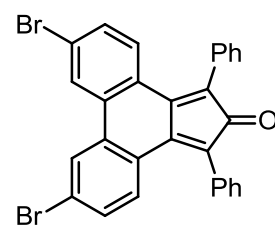
149a



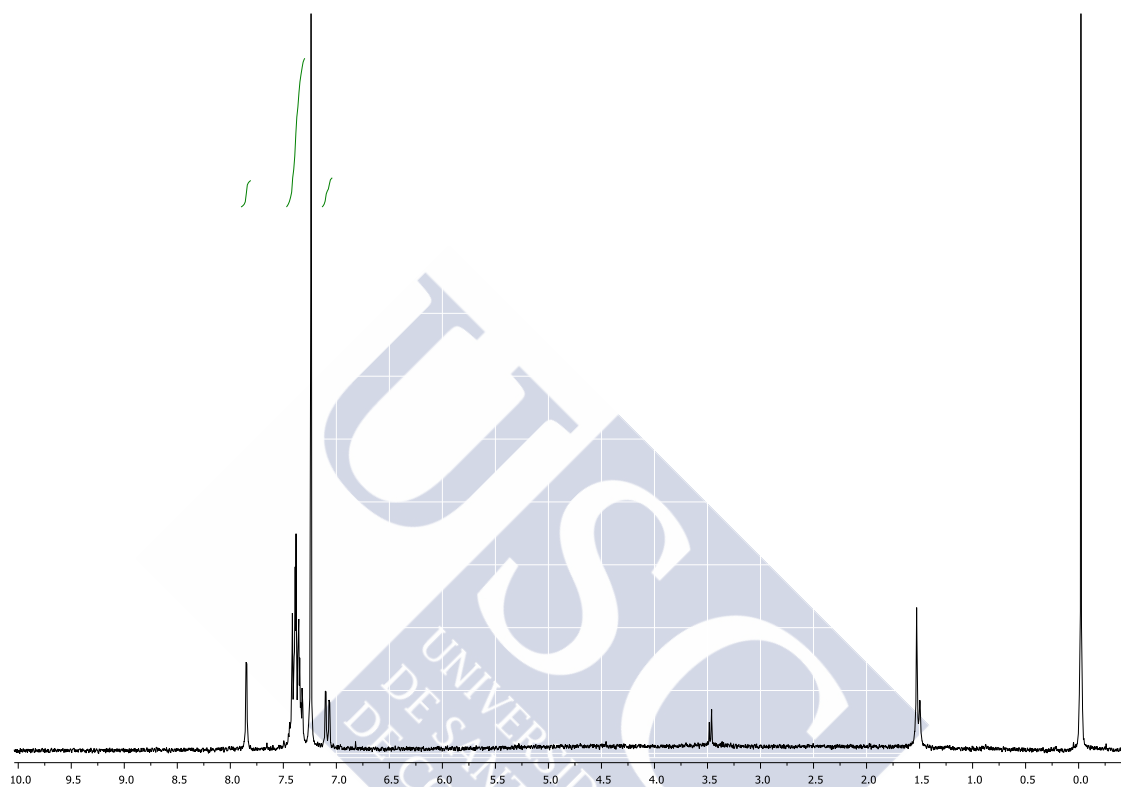


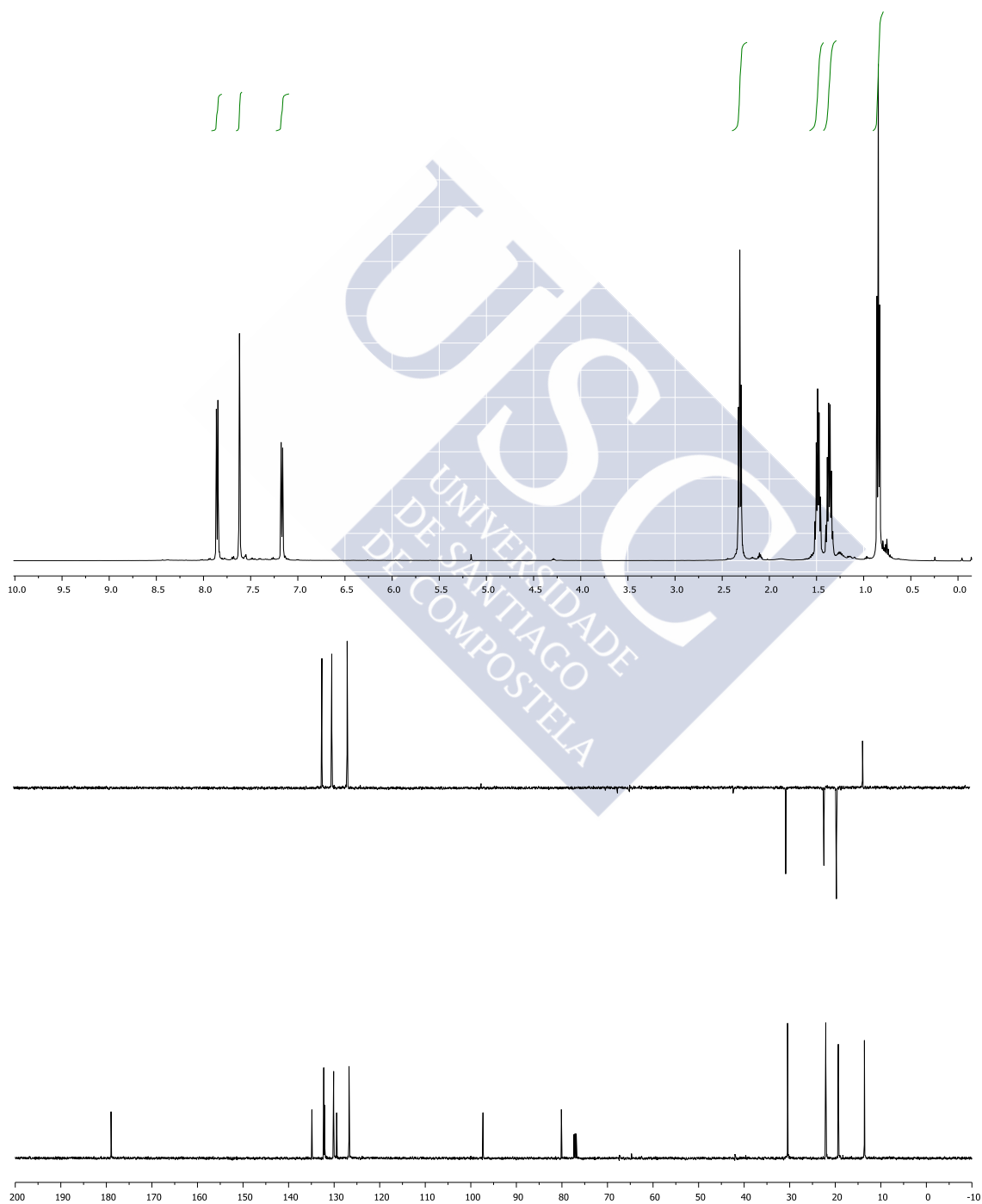
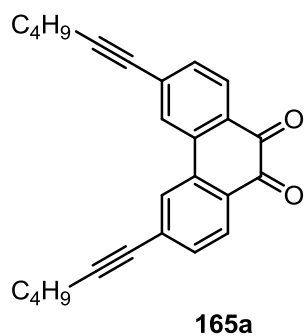
163b

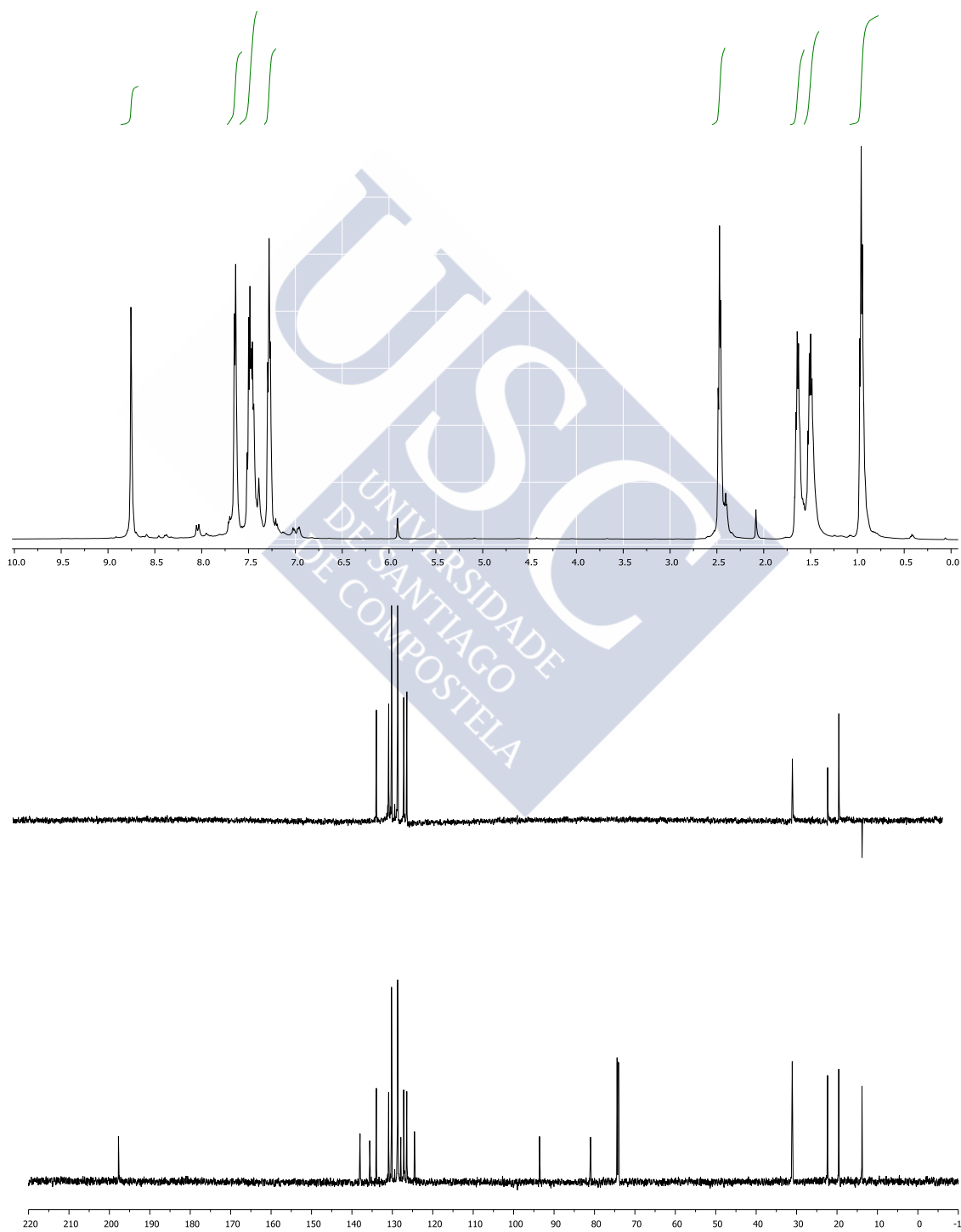
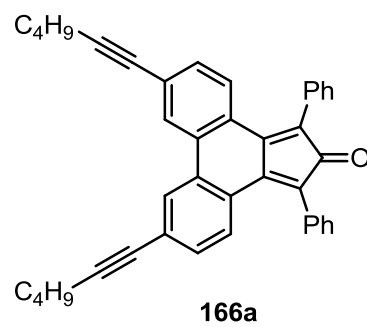


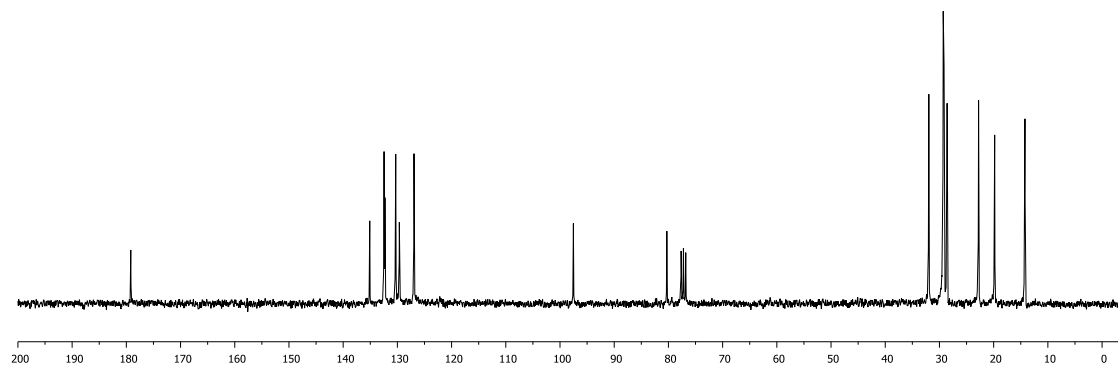
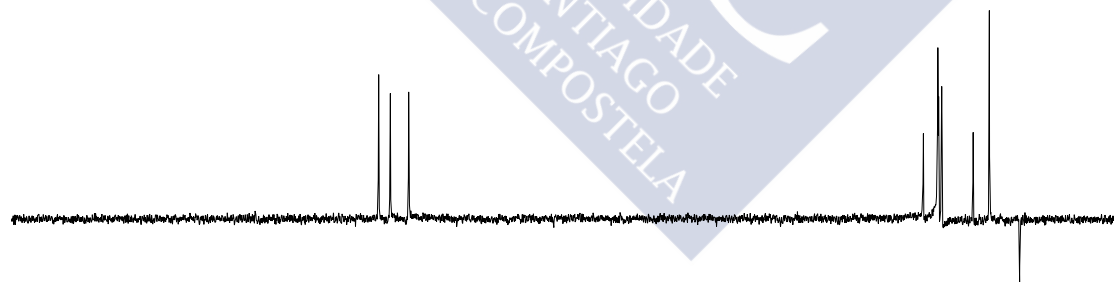
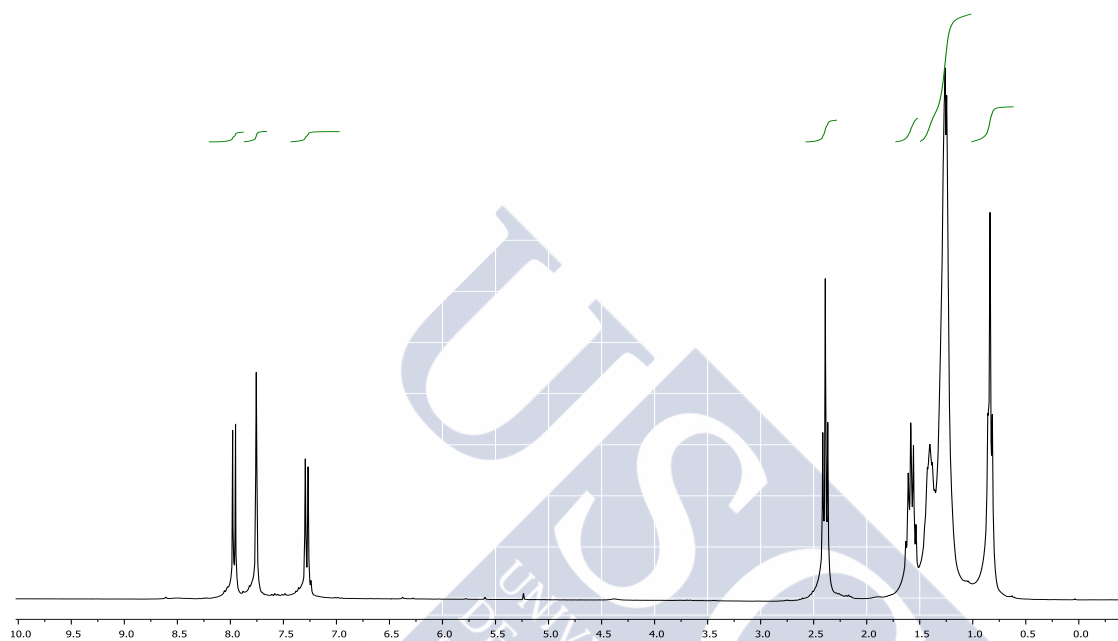
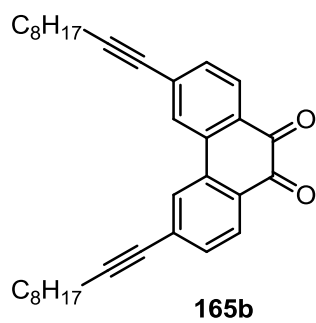


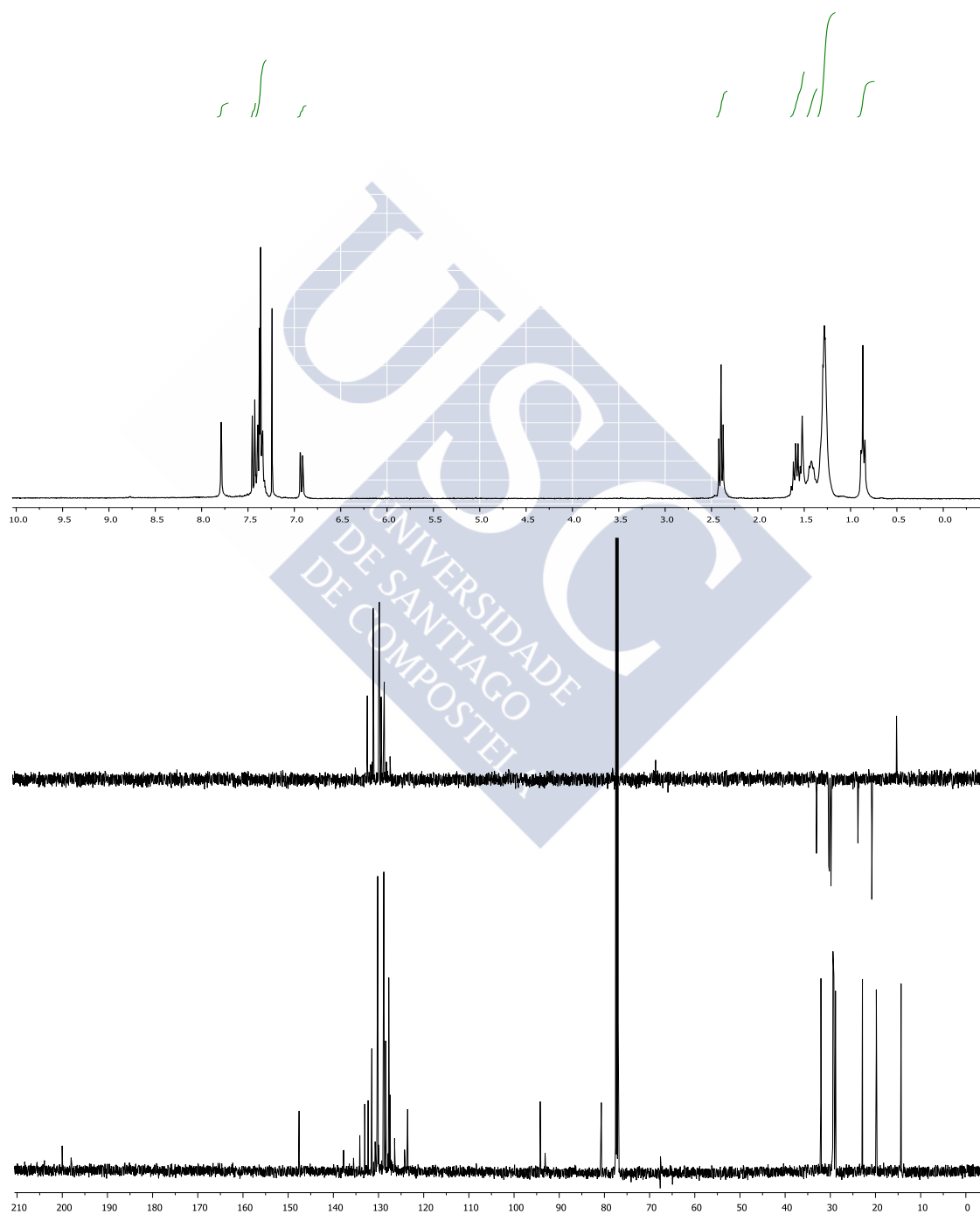
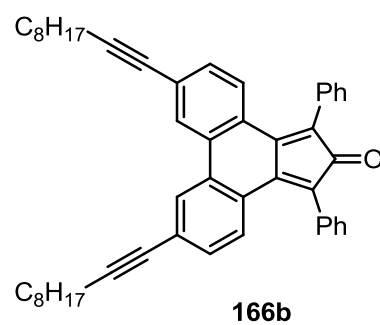
149b

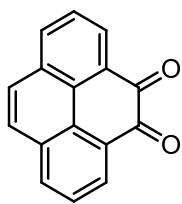




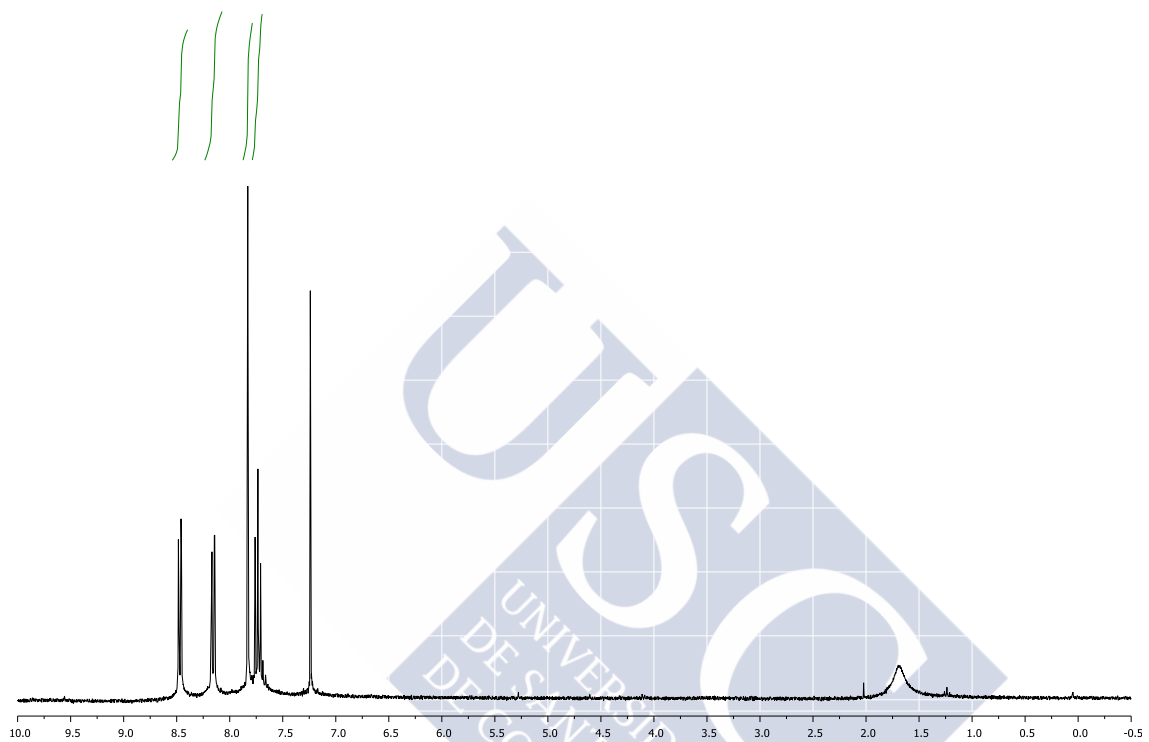


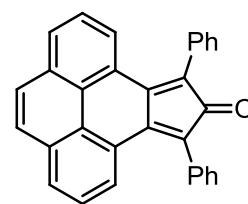




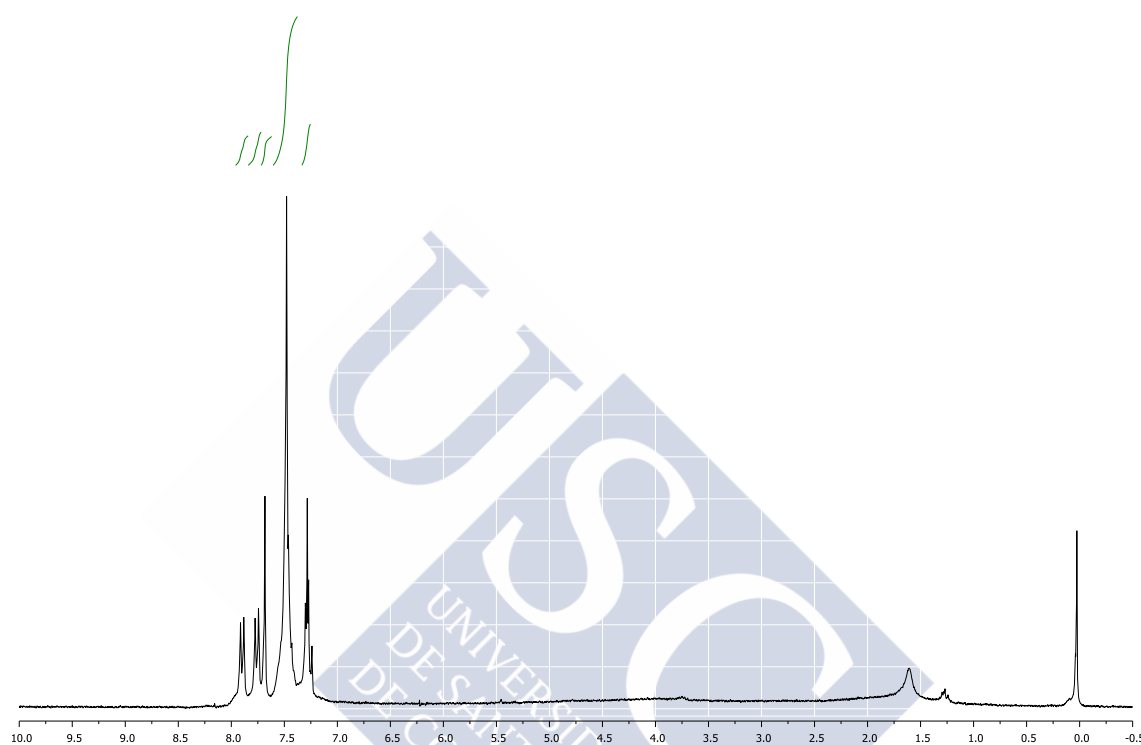


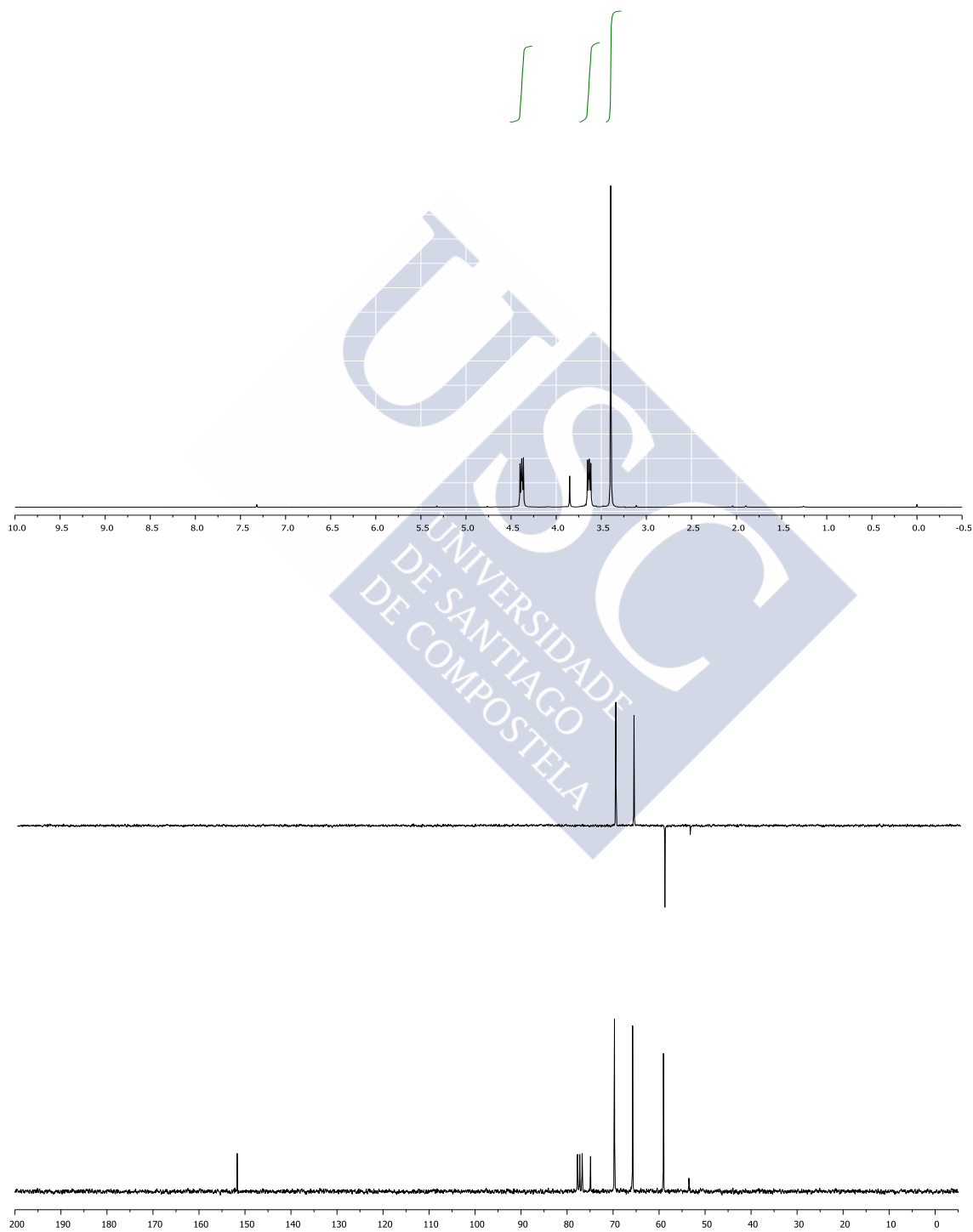
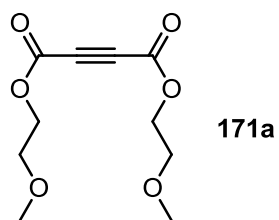
168

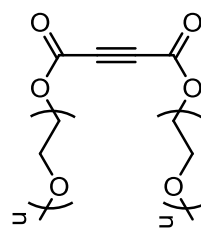
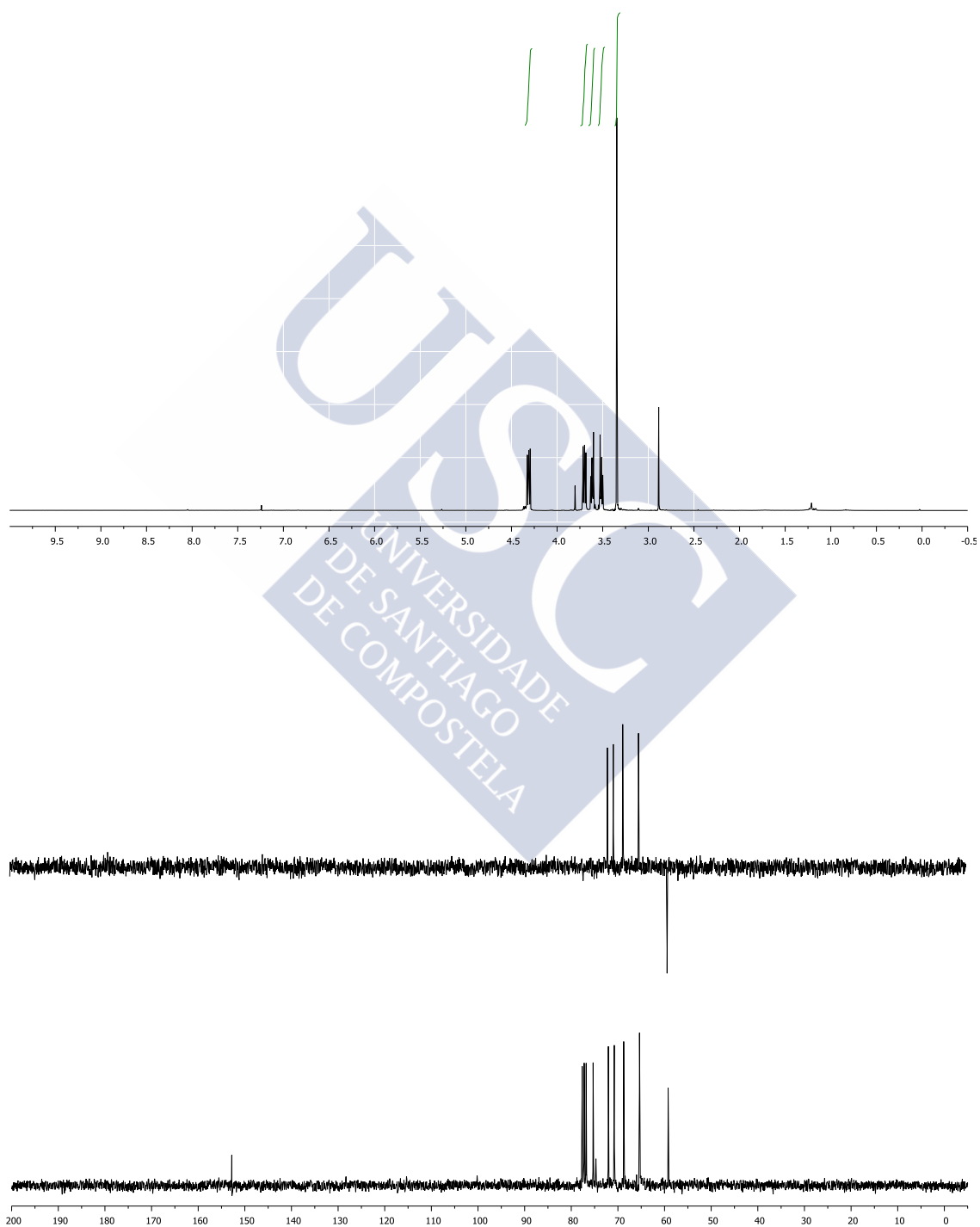


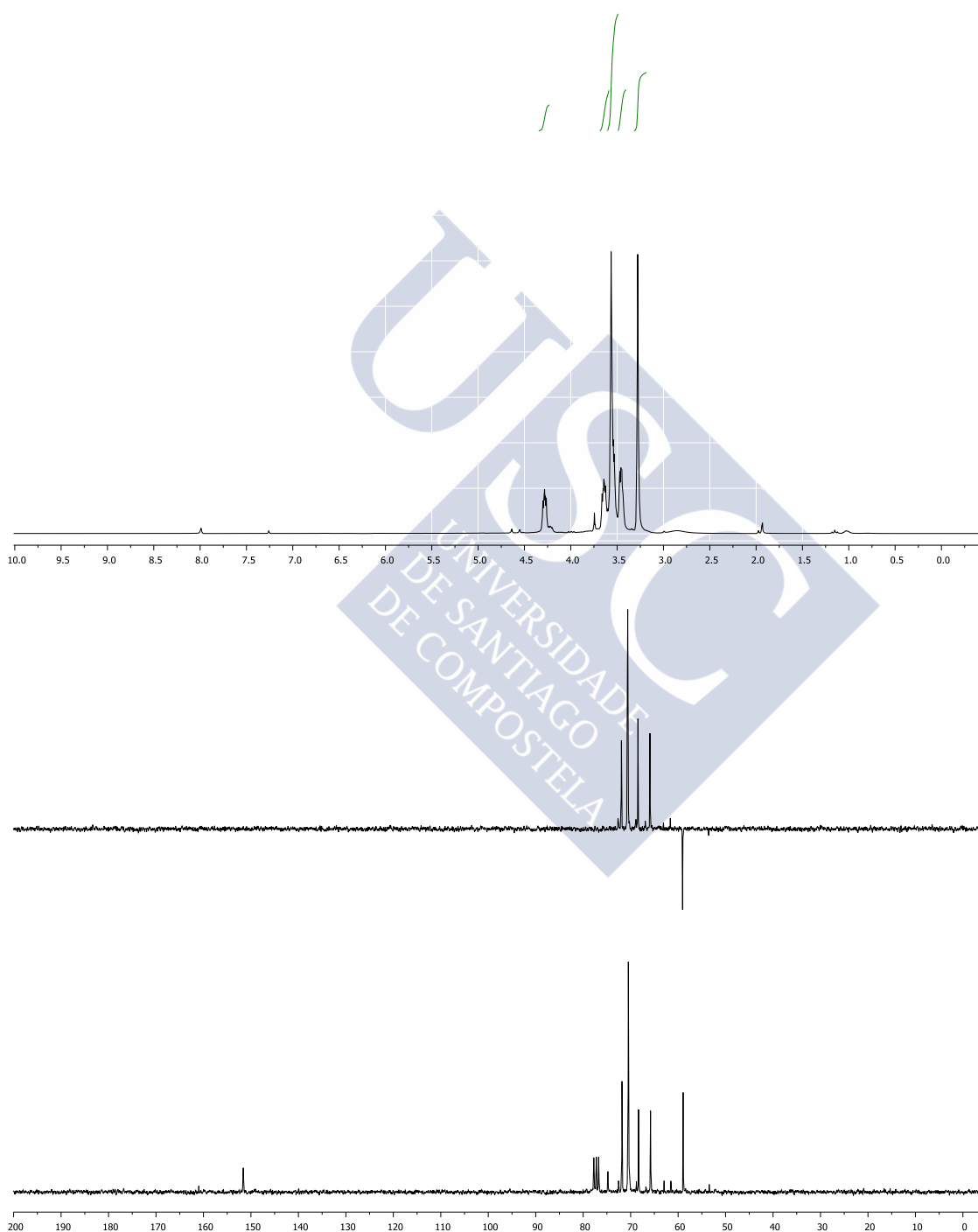
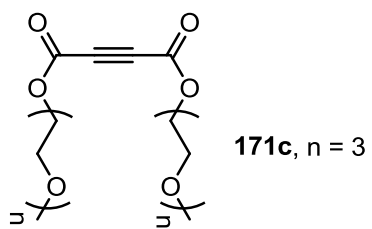


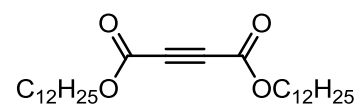
162



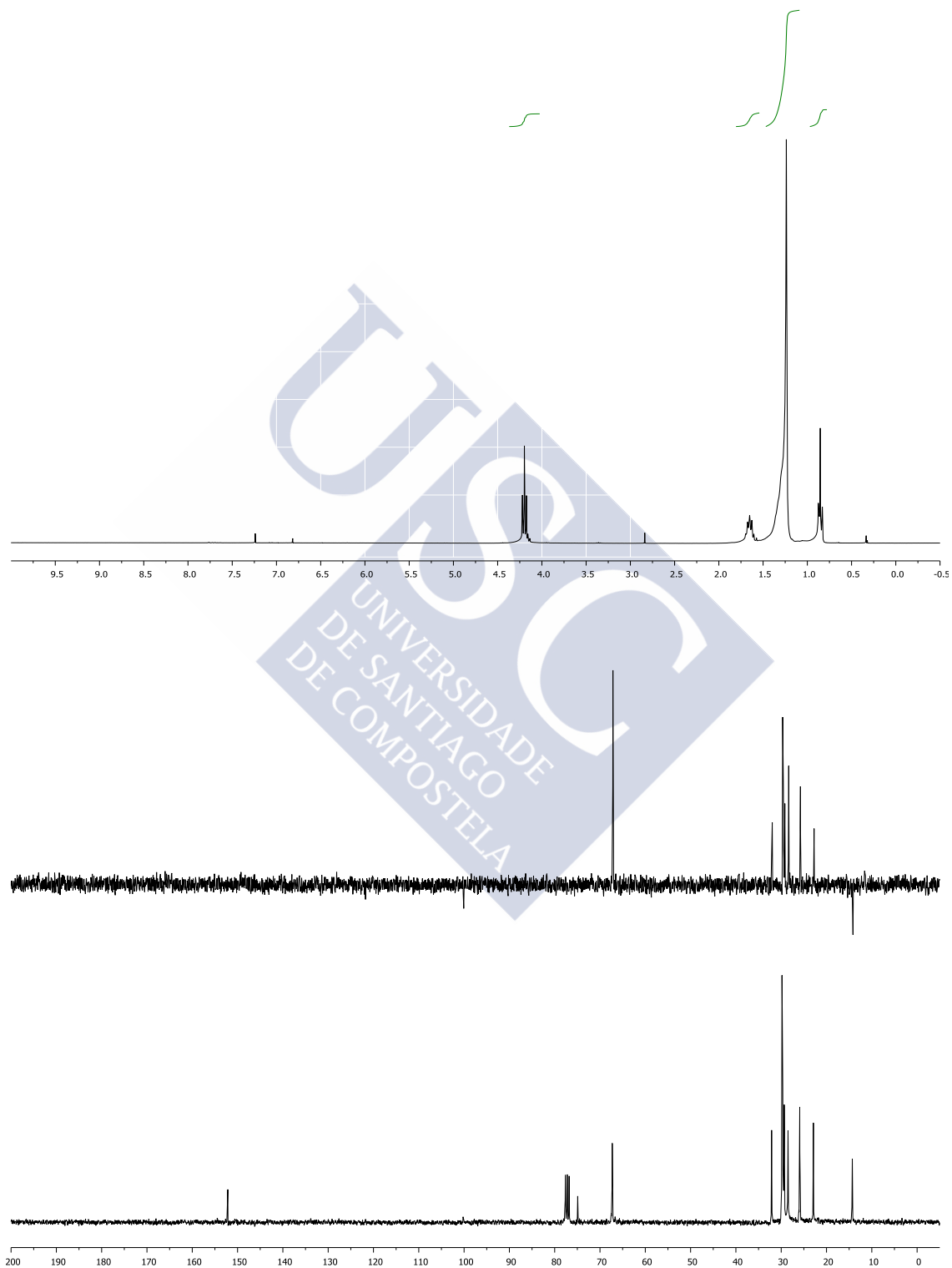


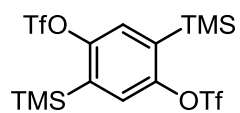
**171b**,  $n = 2$ 



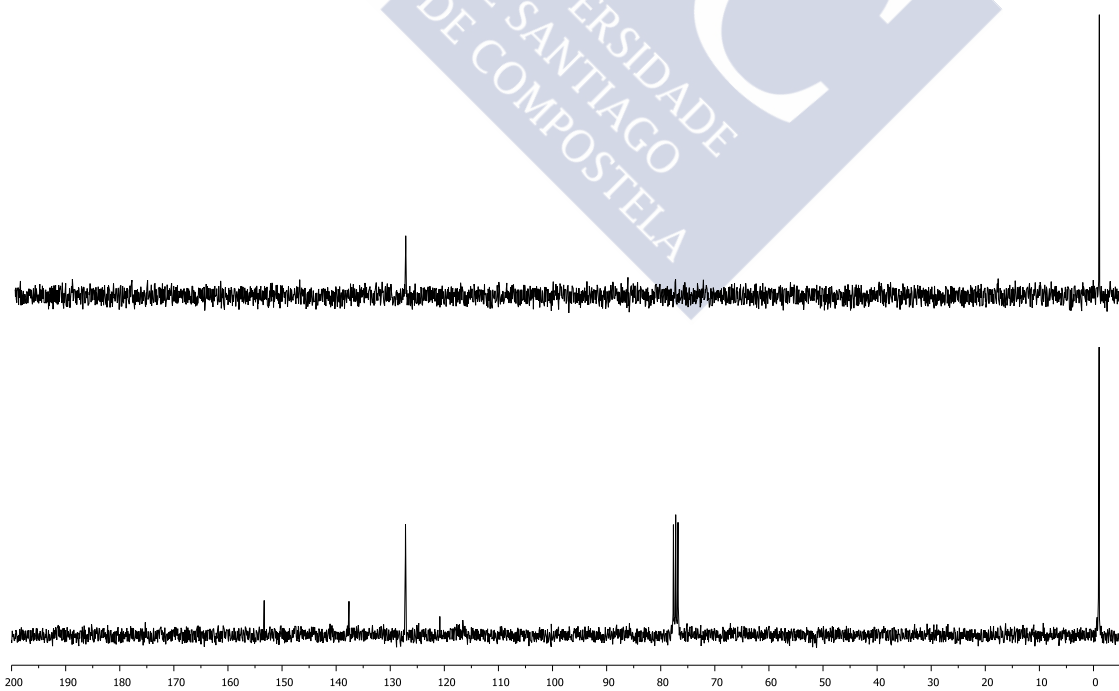
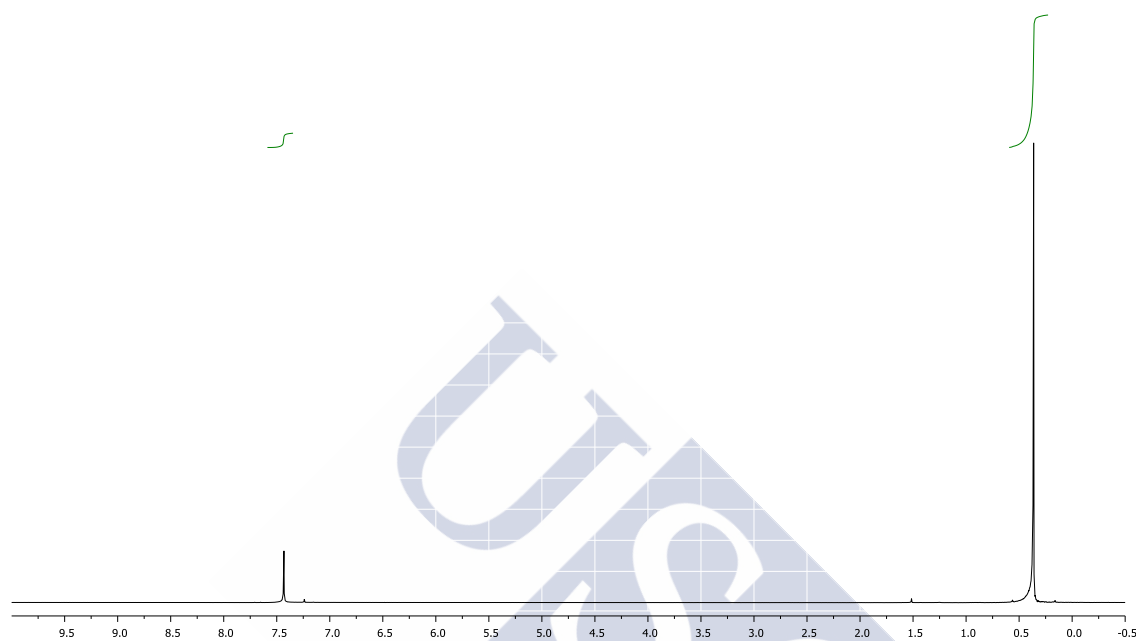


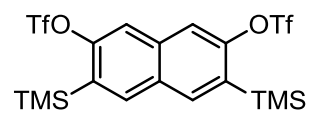
173



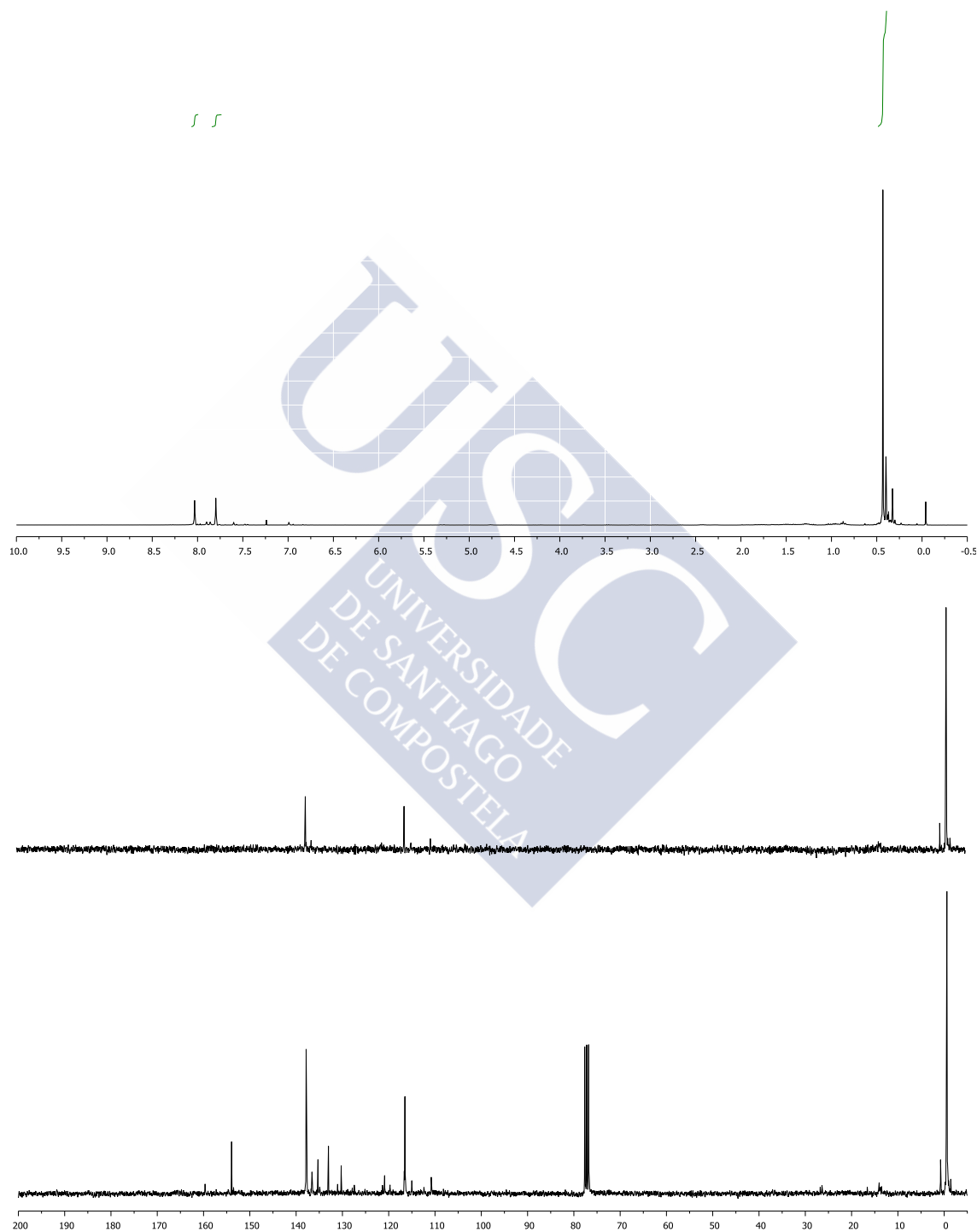


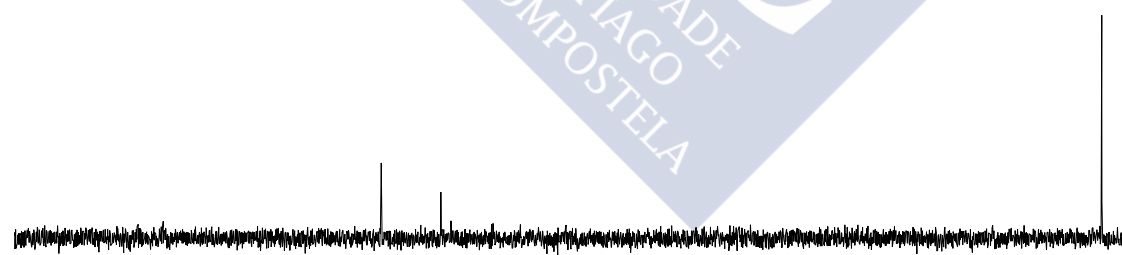
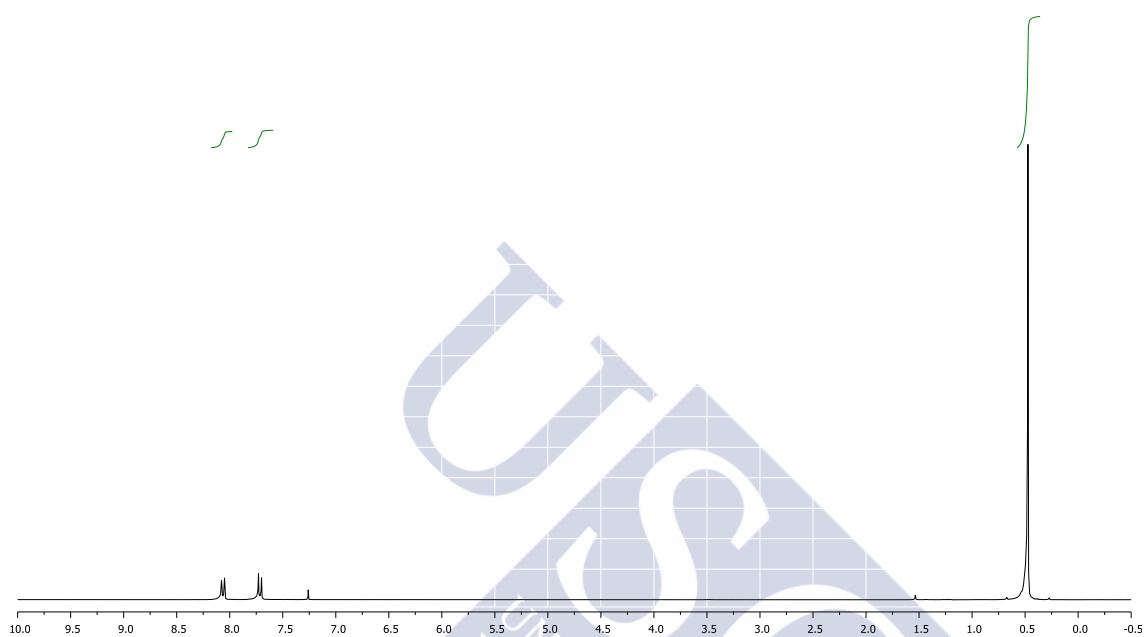
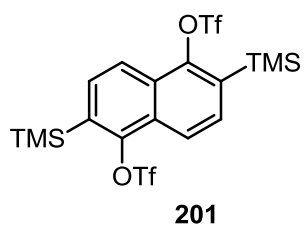
196

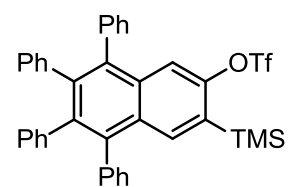




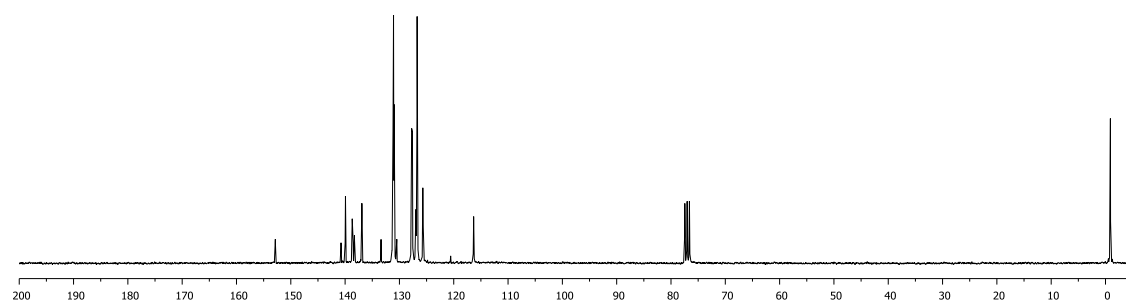
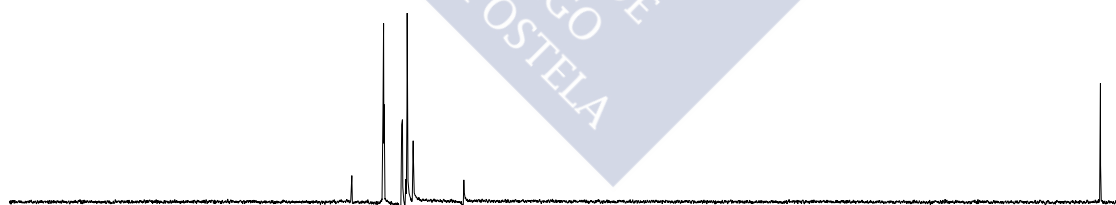
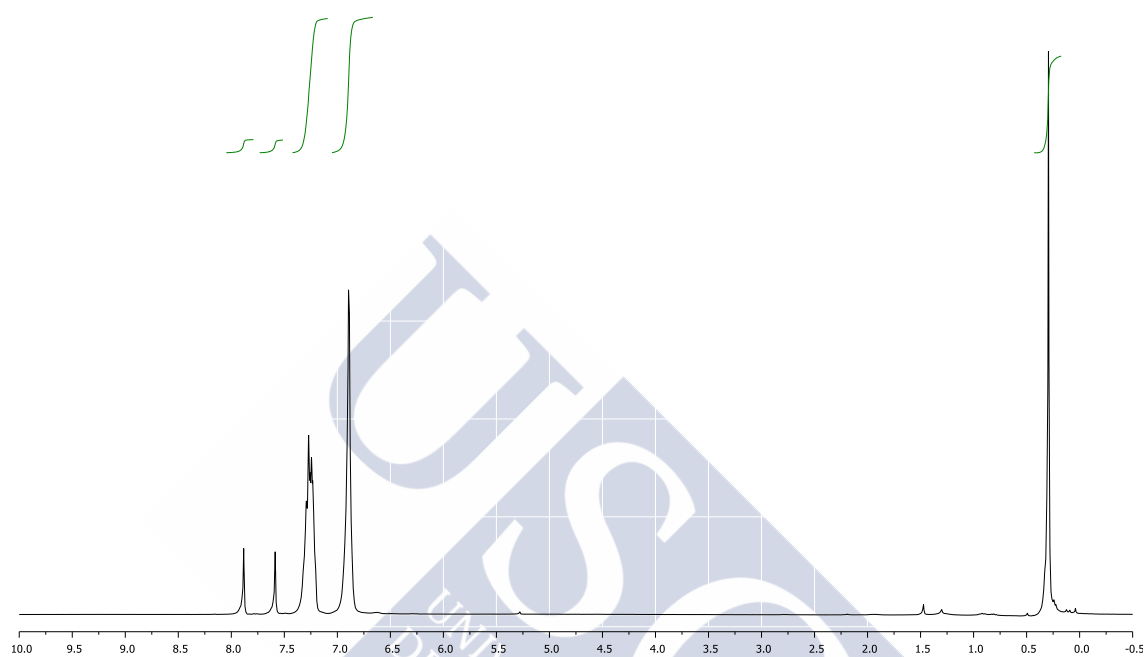
199

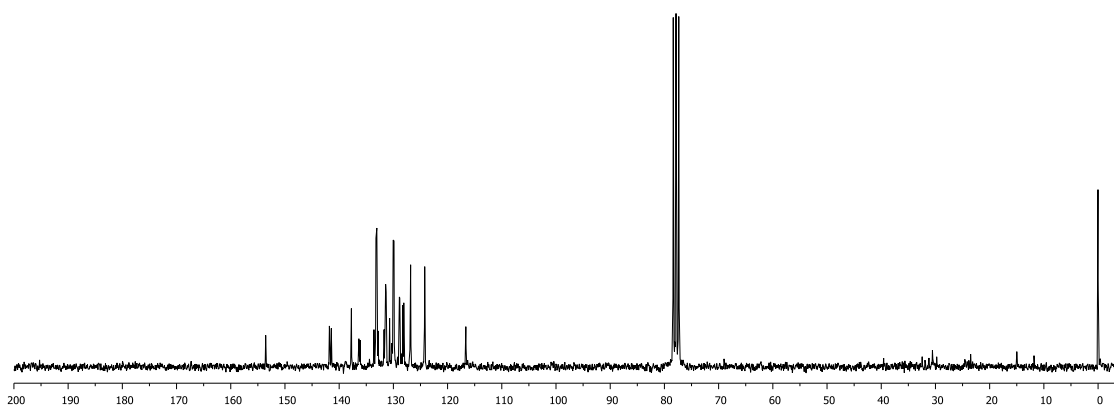
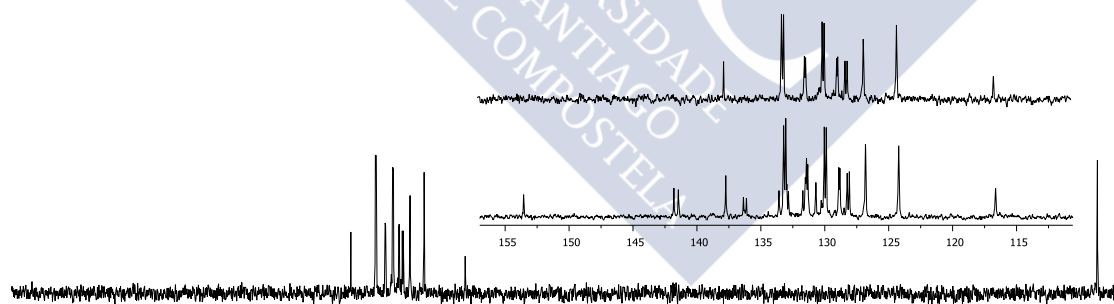
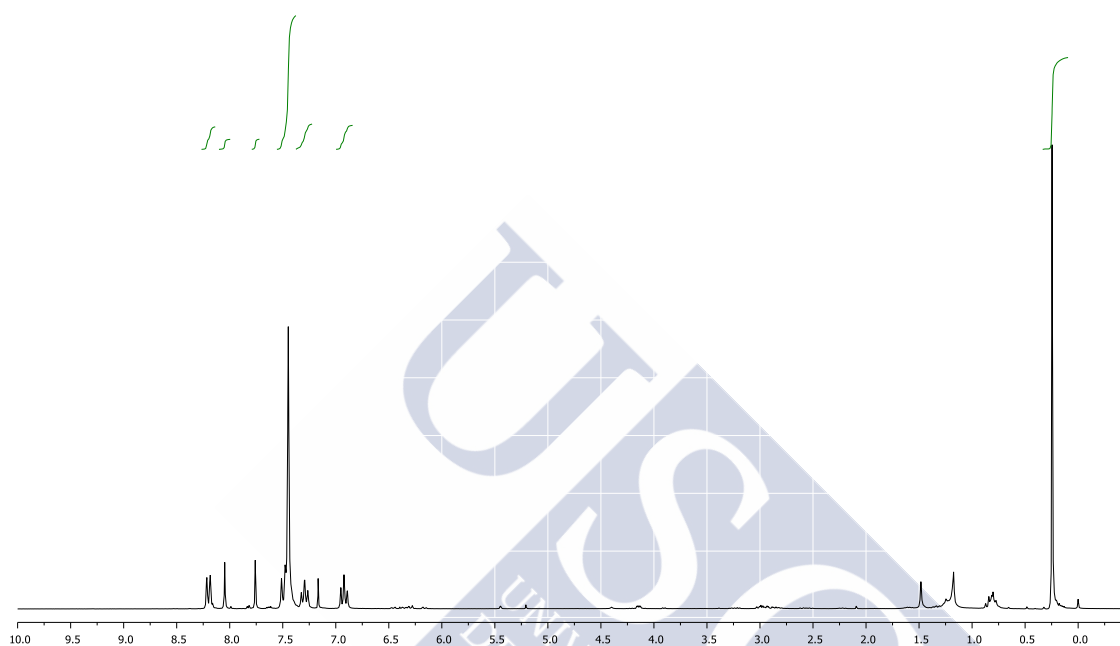
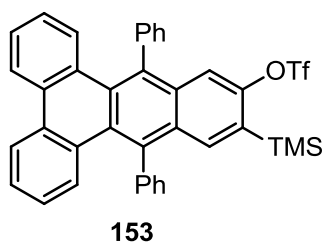


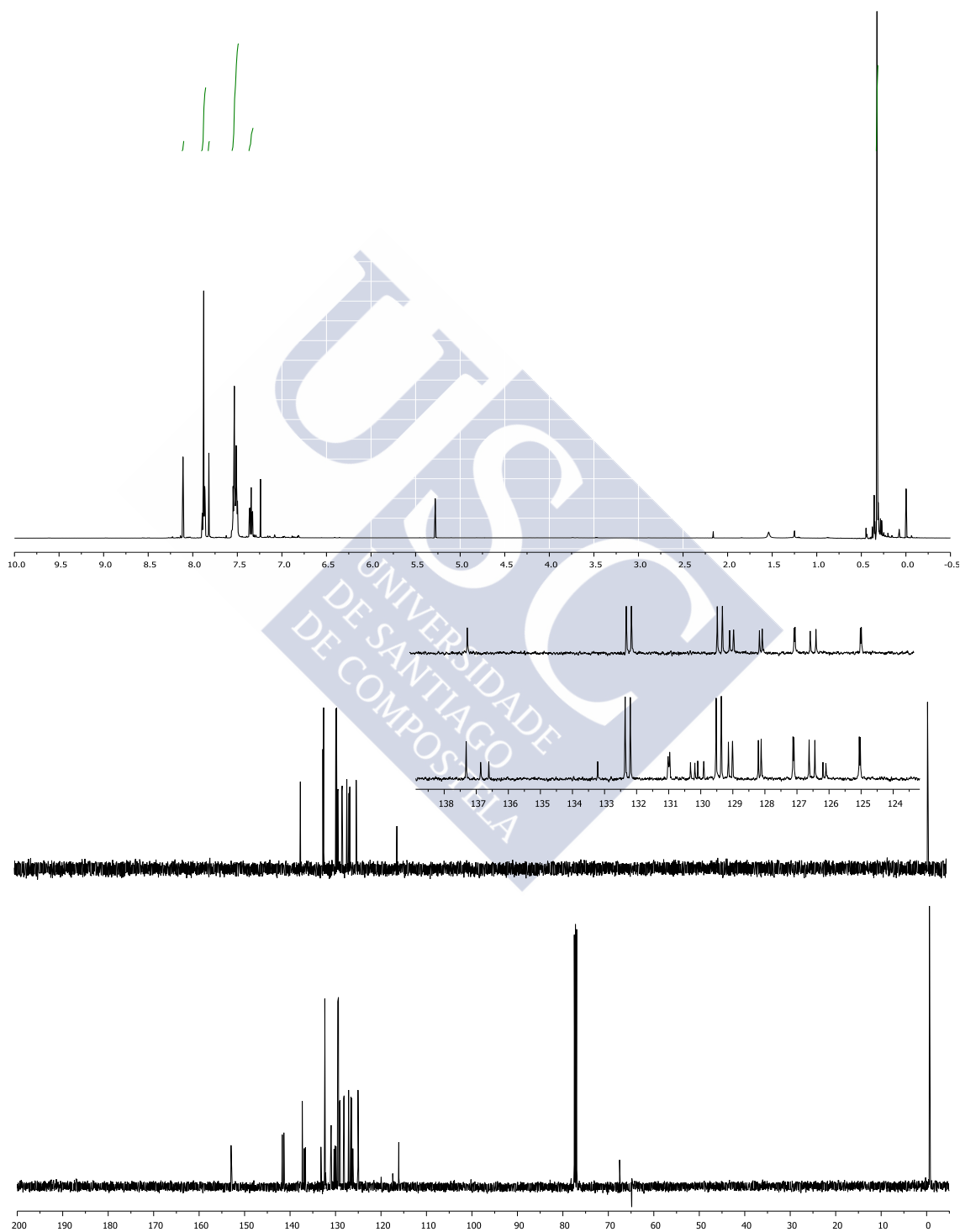
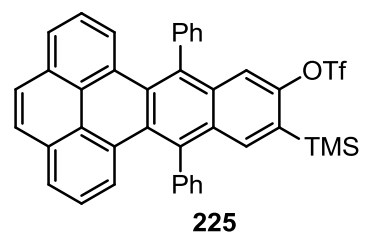


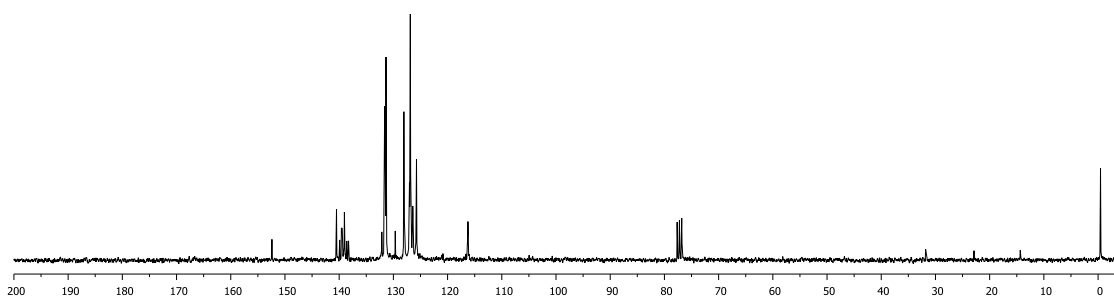
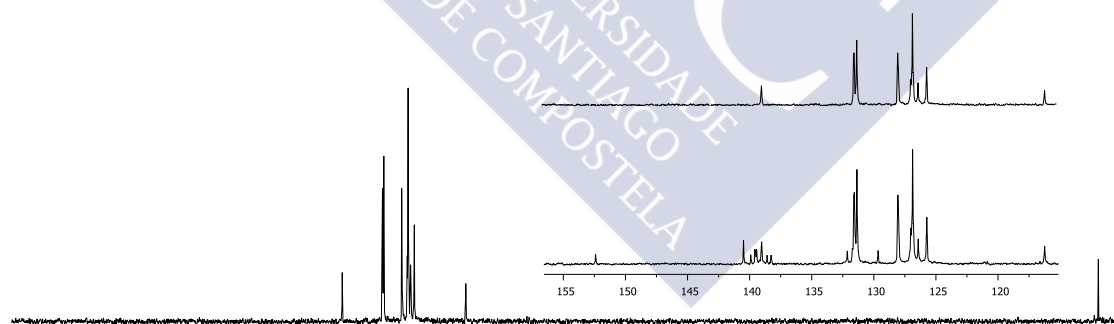
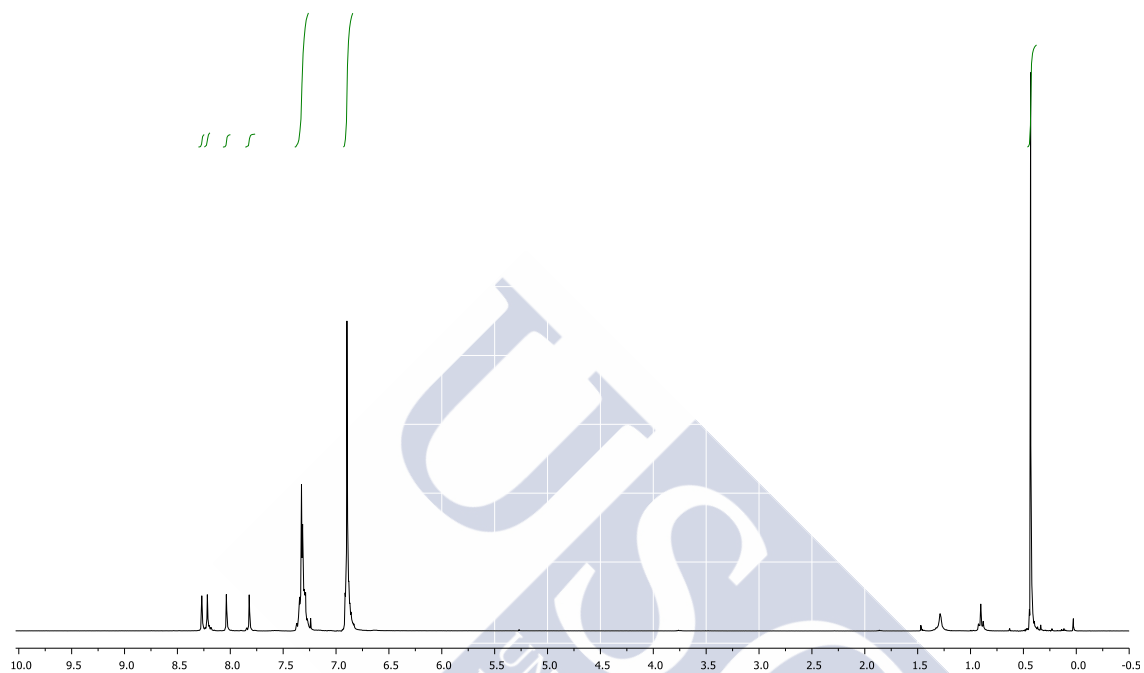
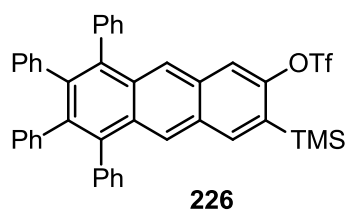


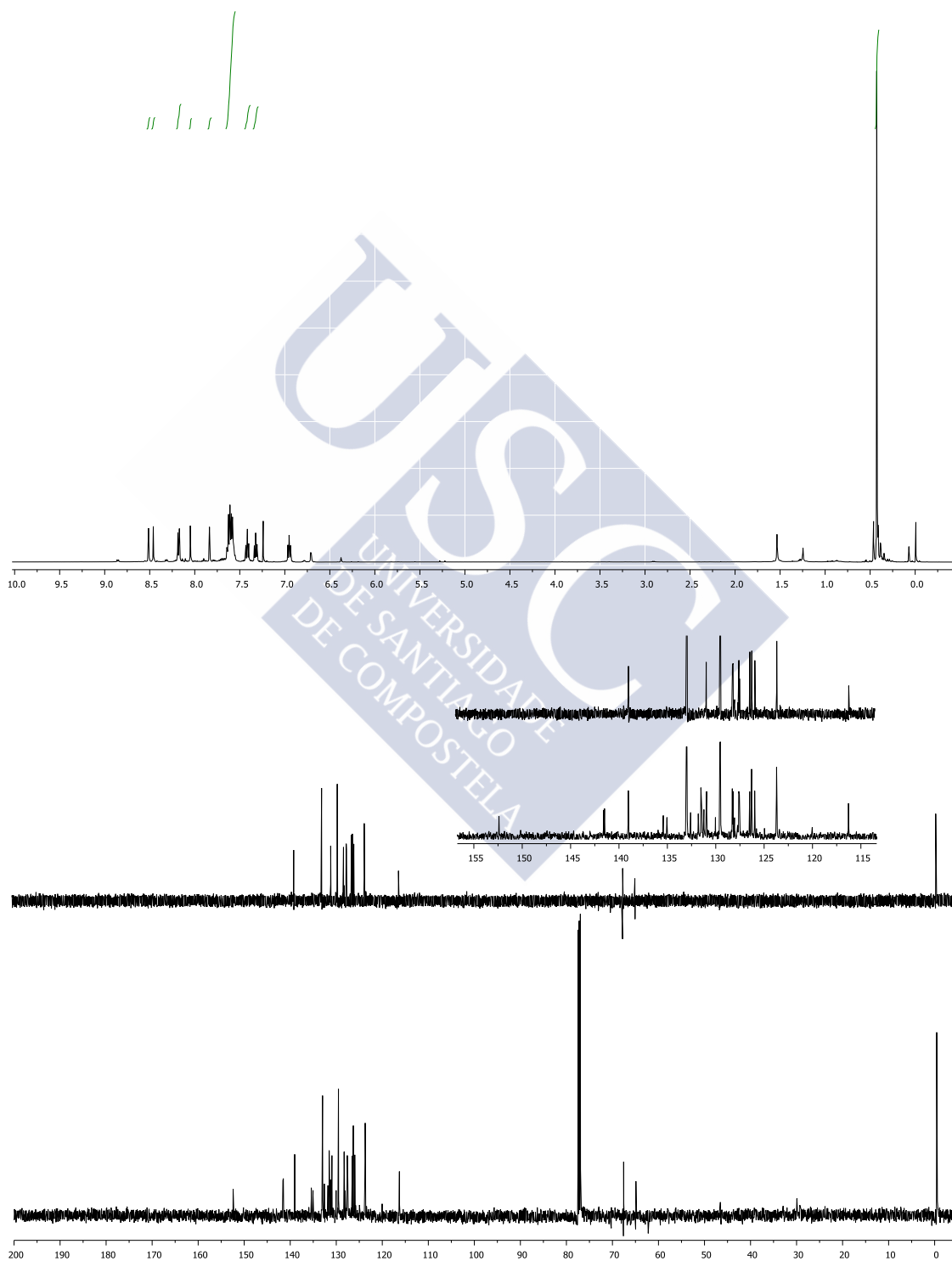
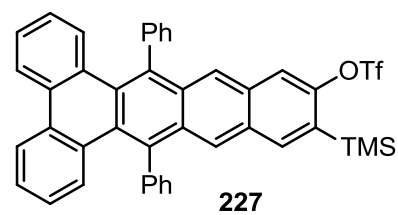
224

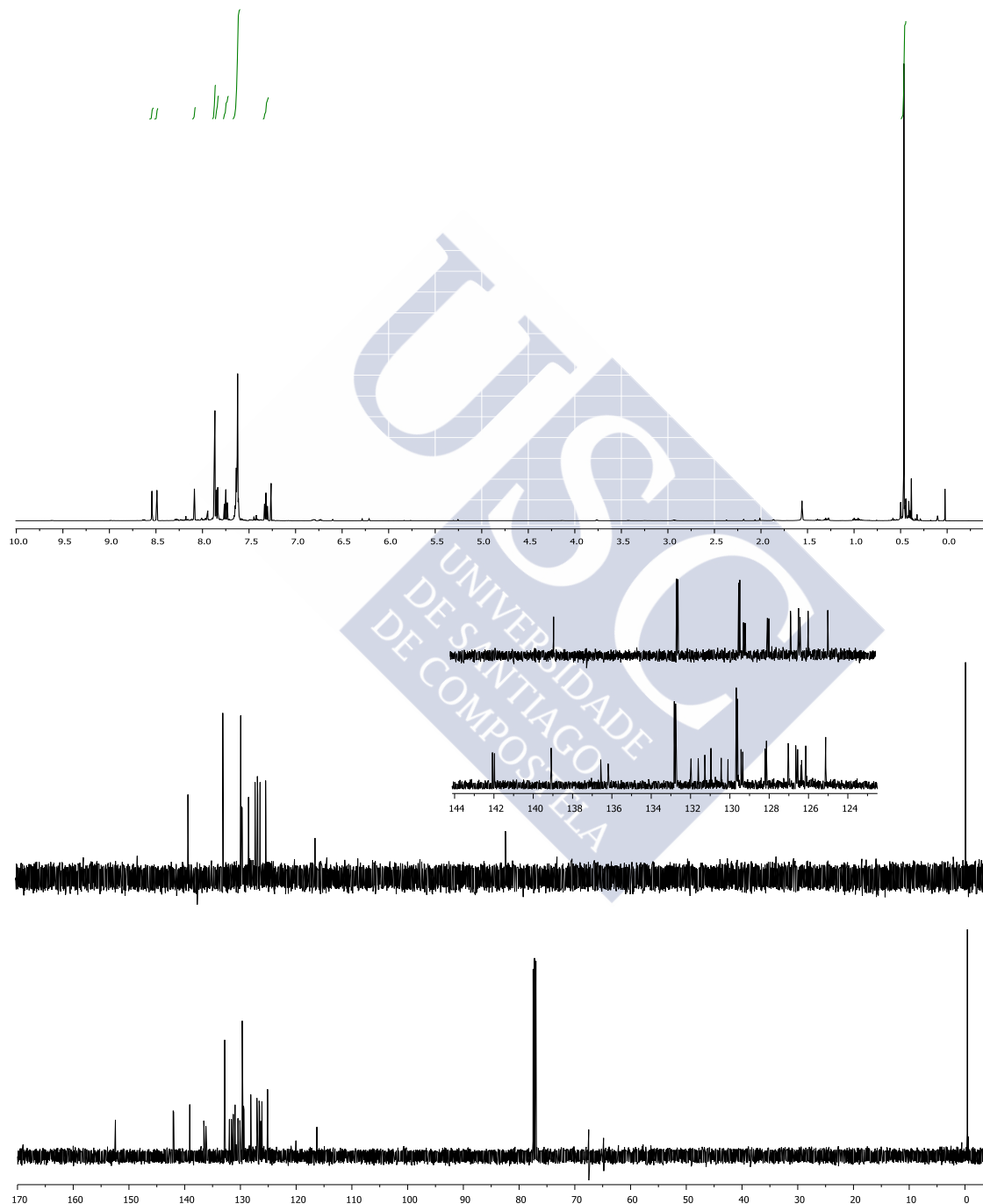
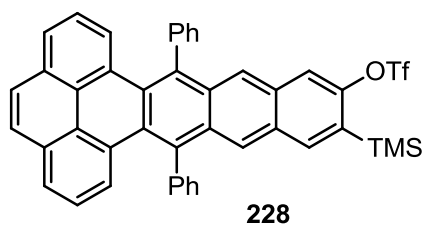


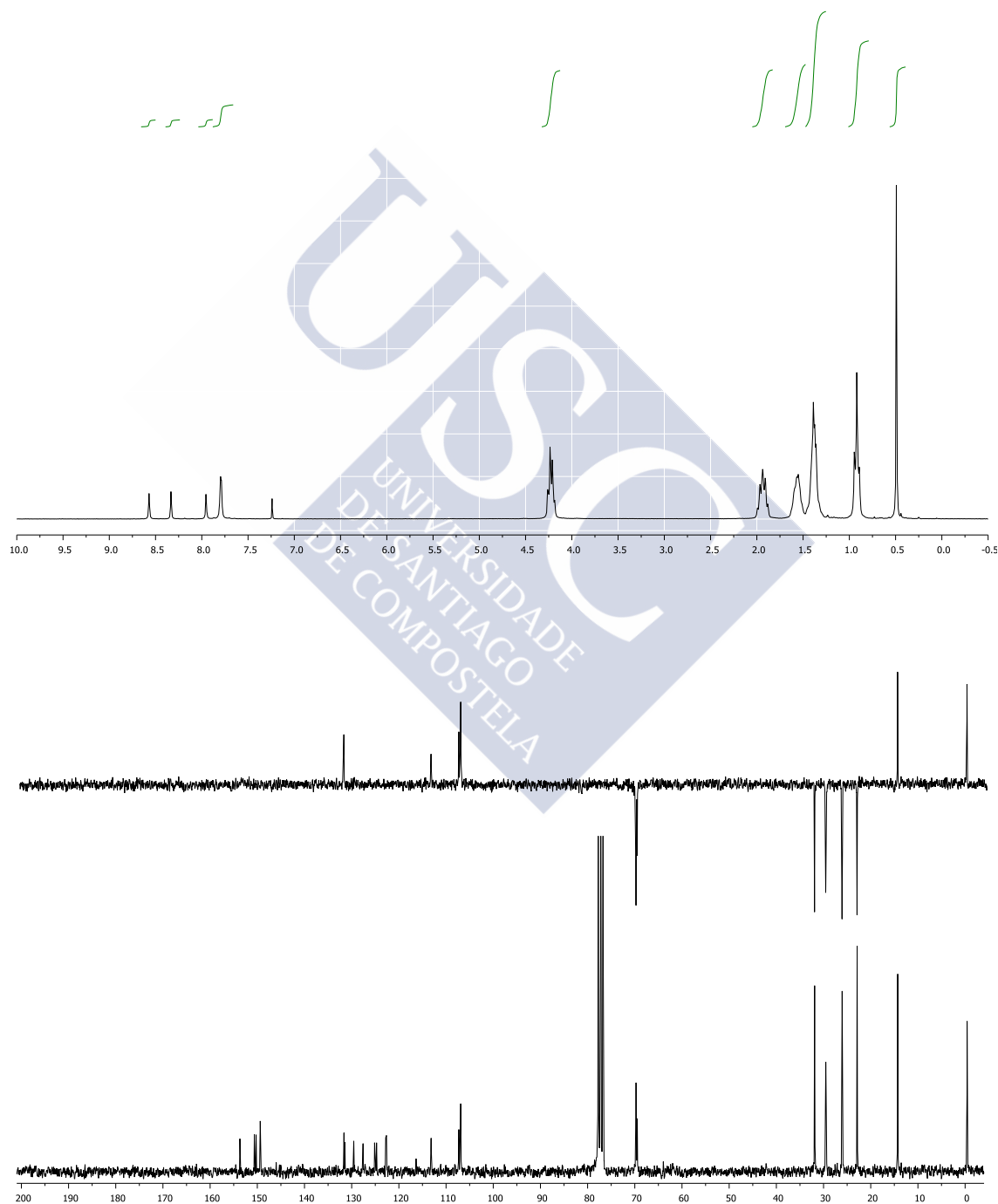
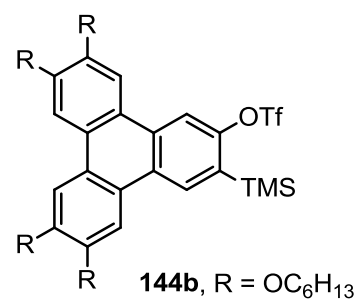


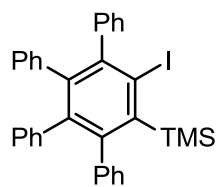




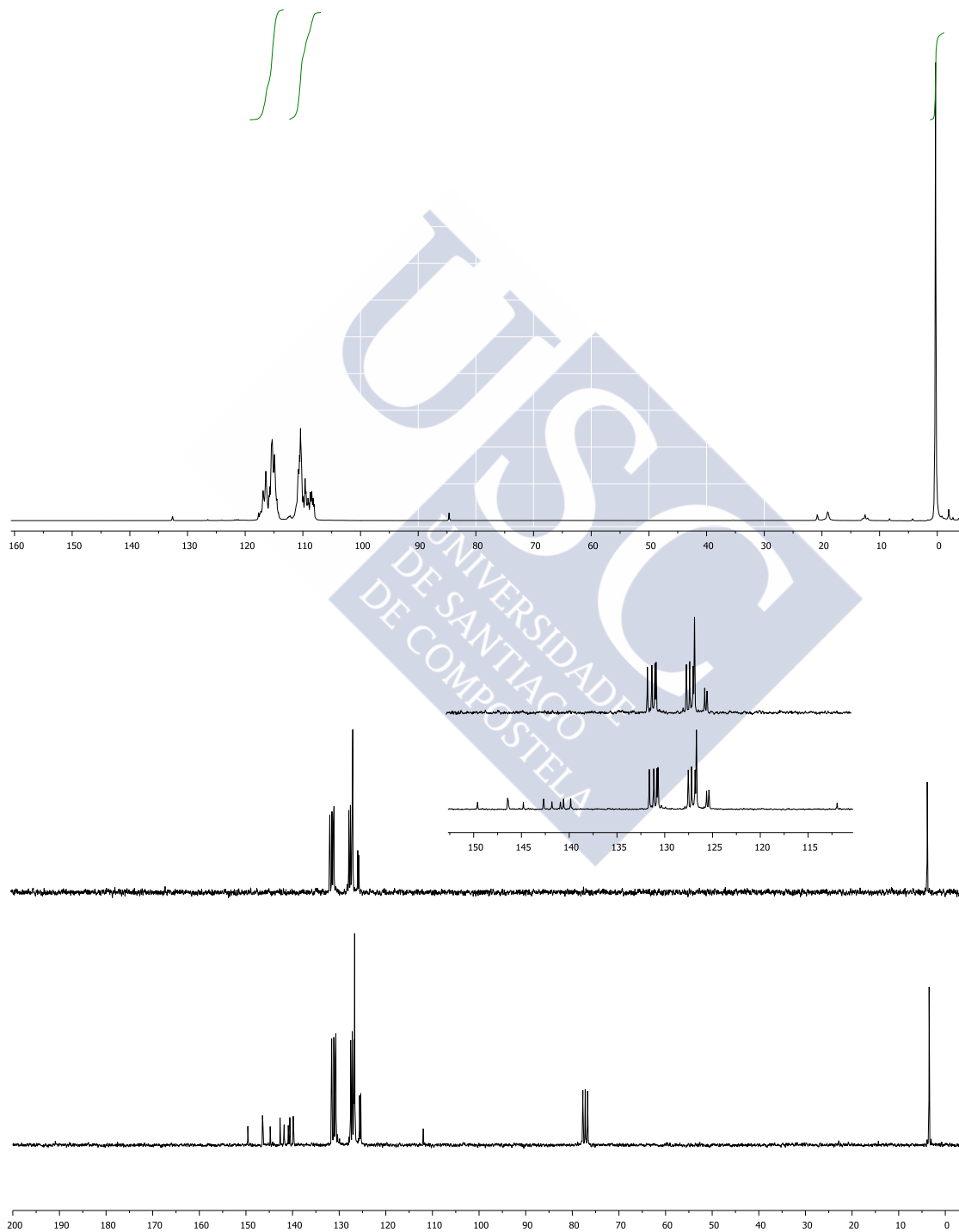


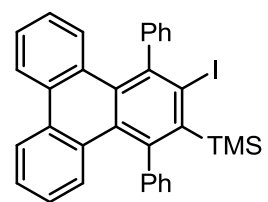




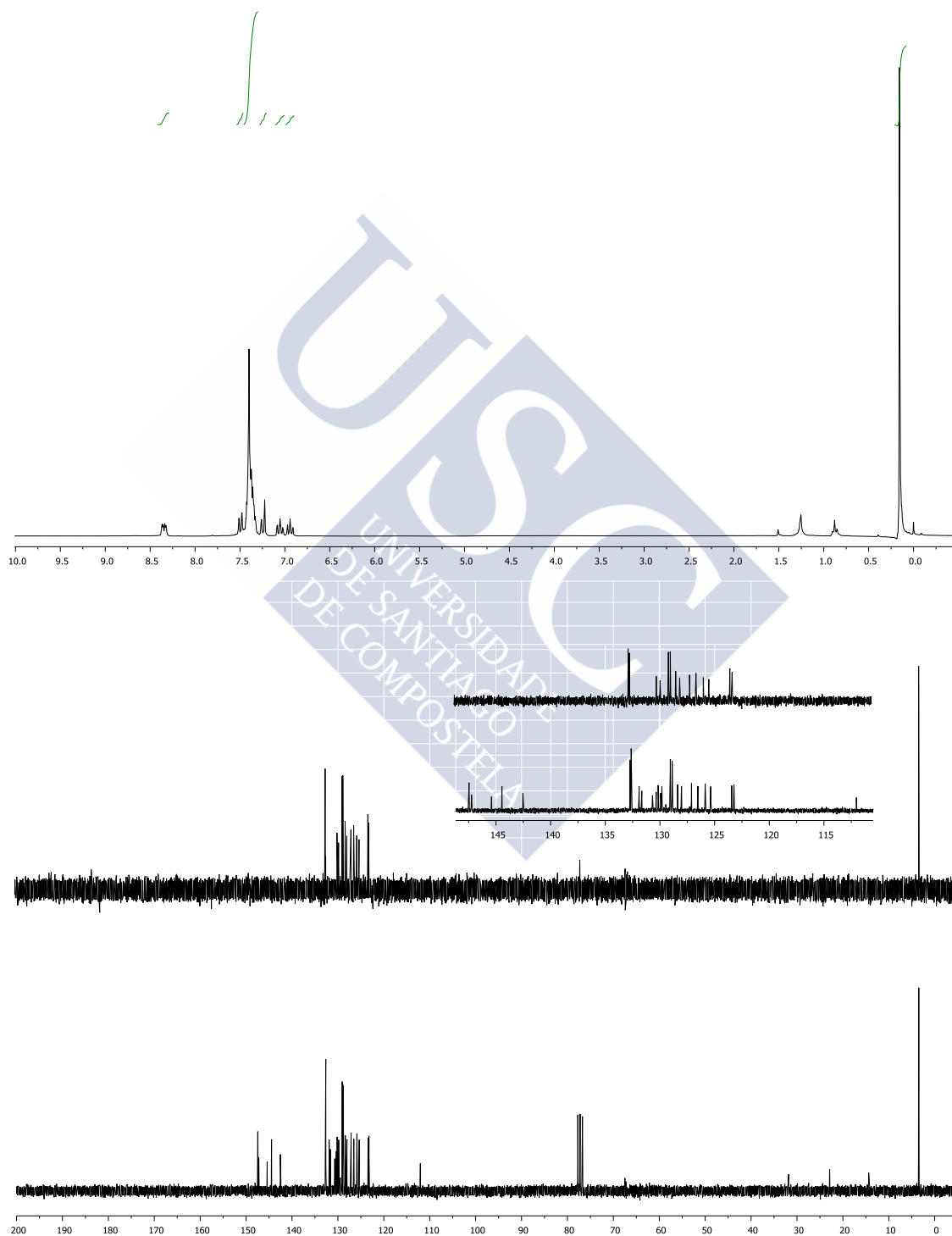


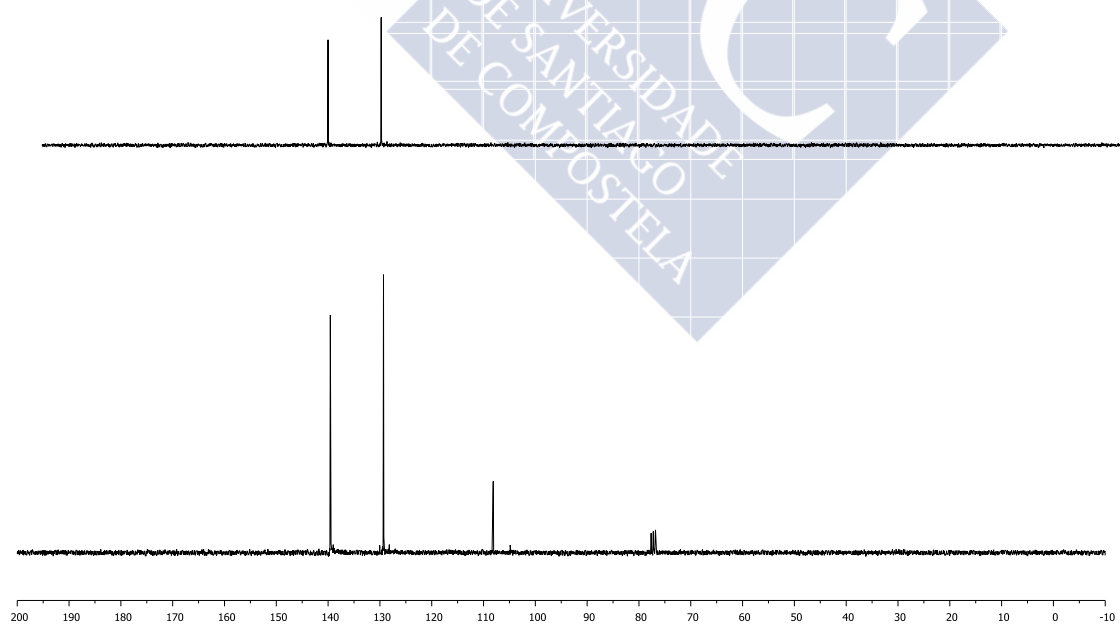
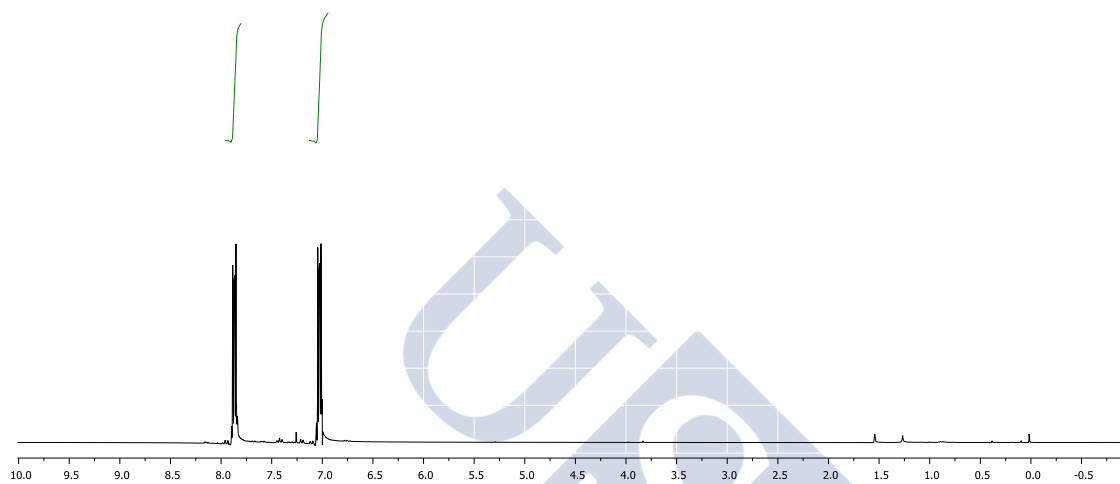
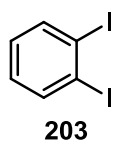
187

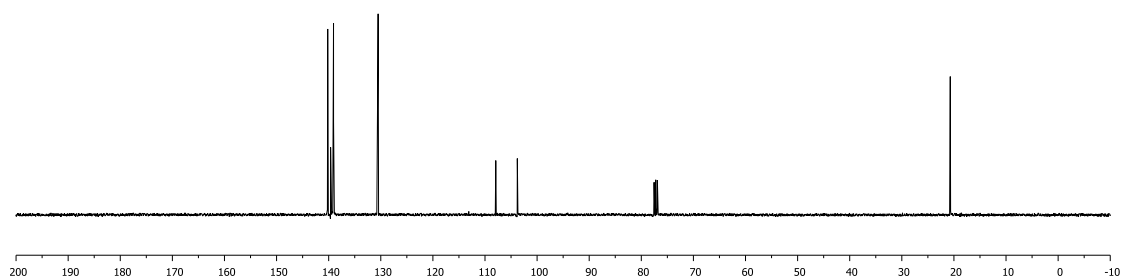
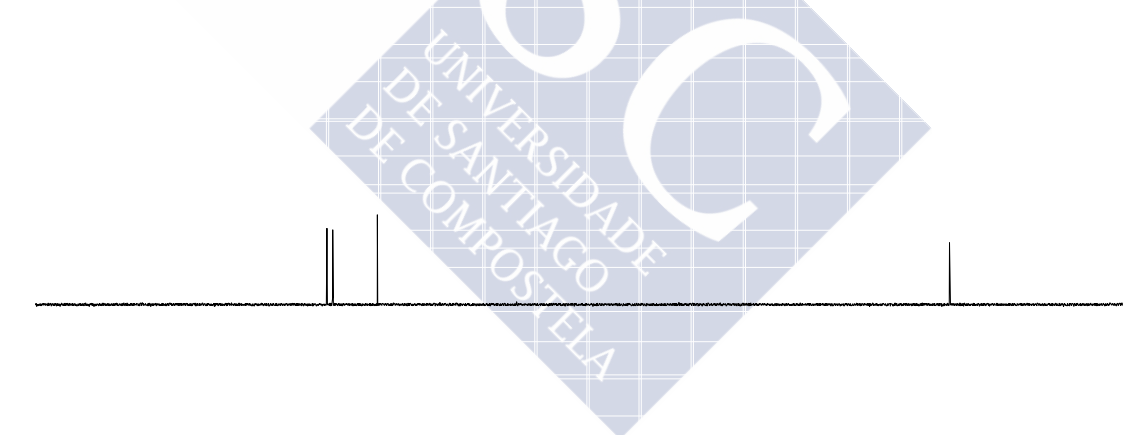
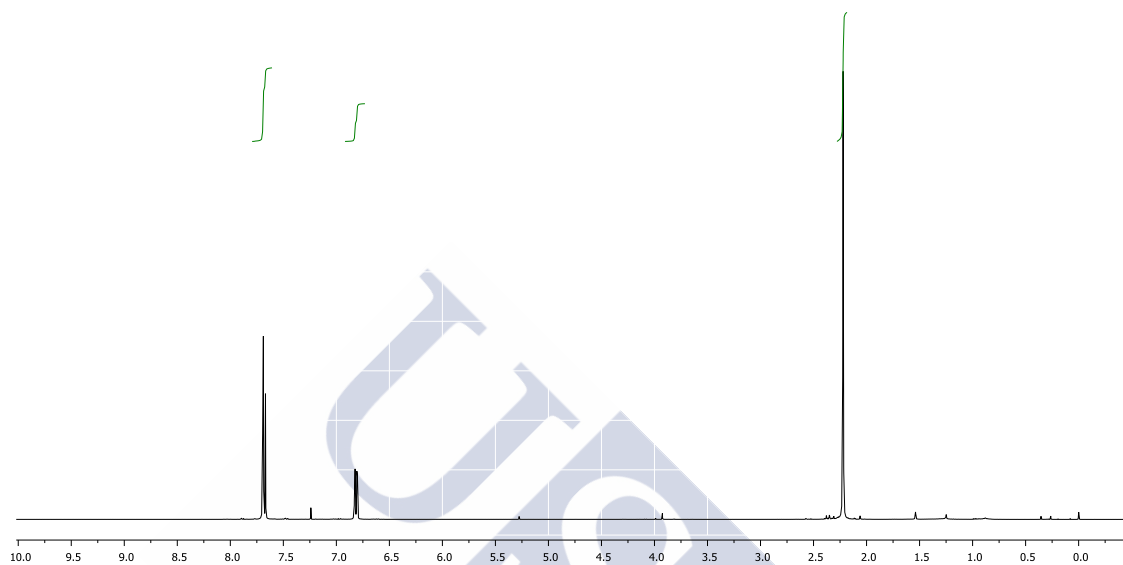
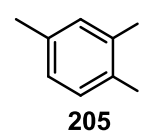


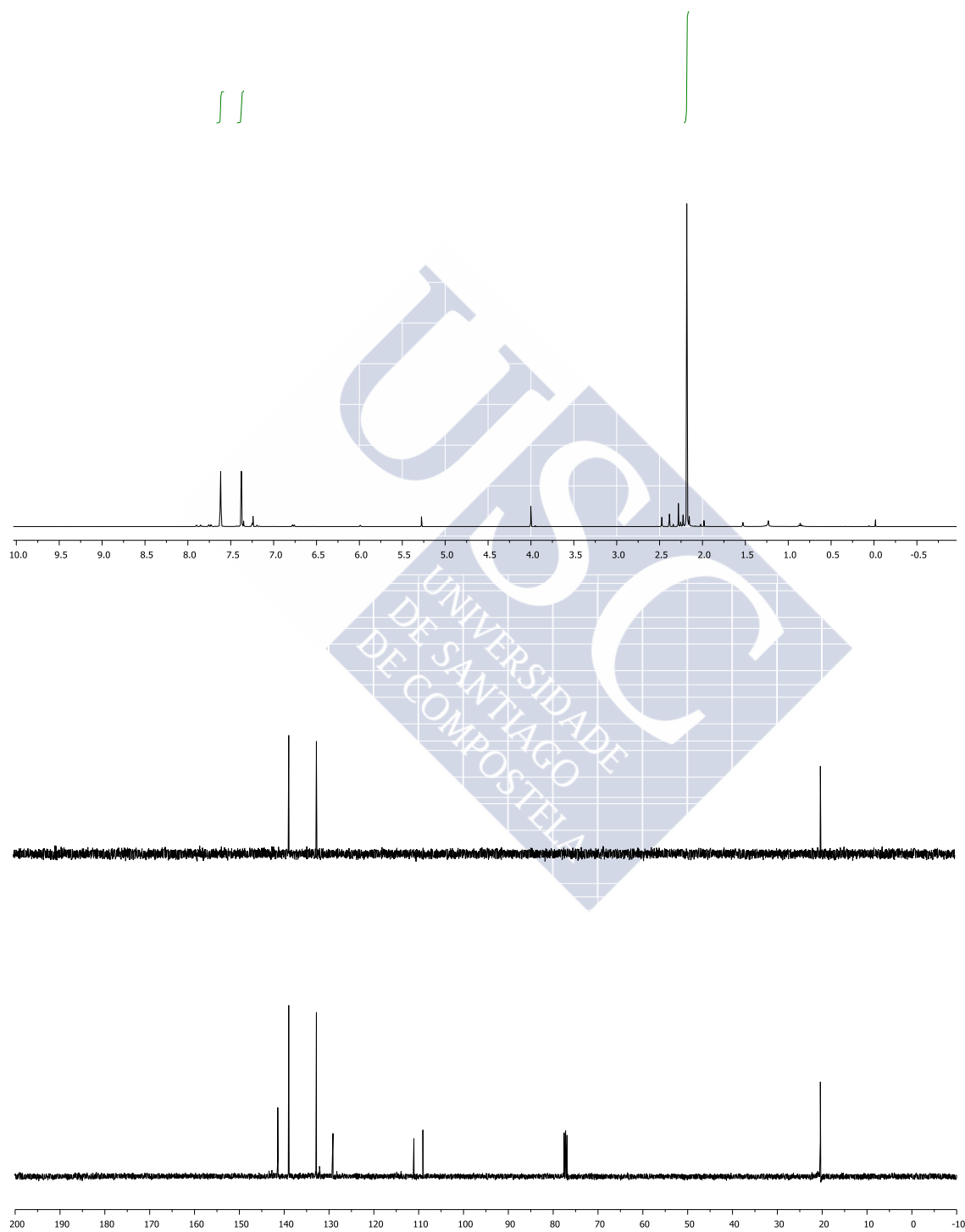
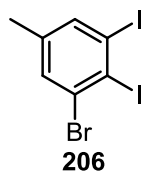


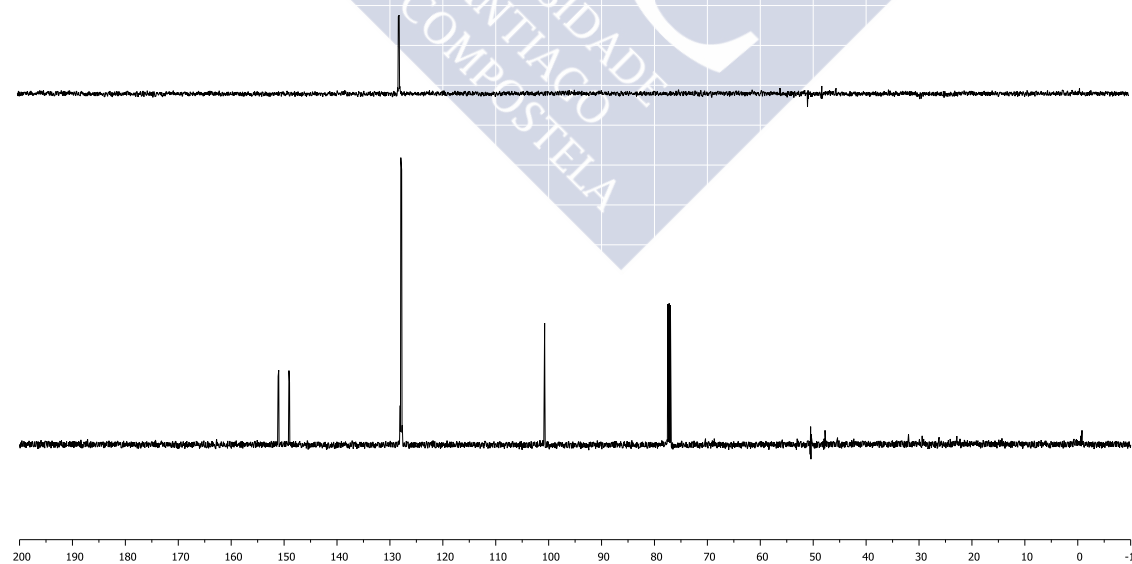
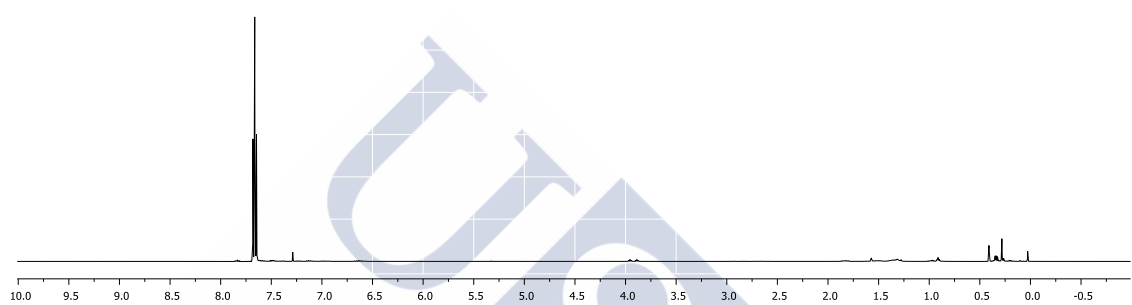
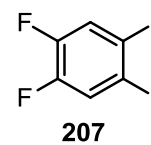
194

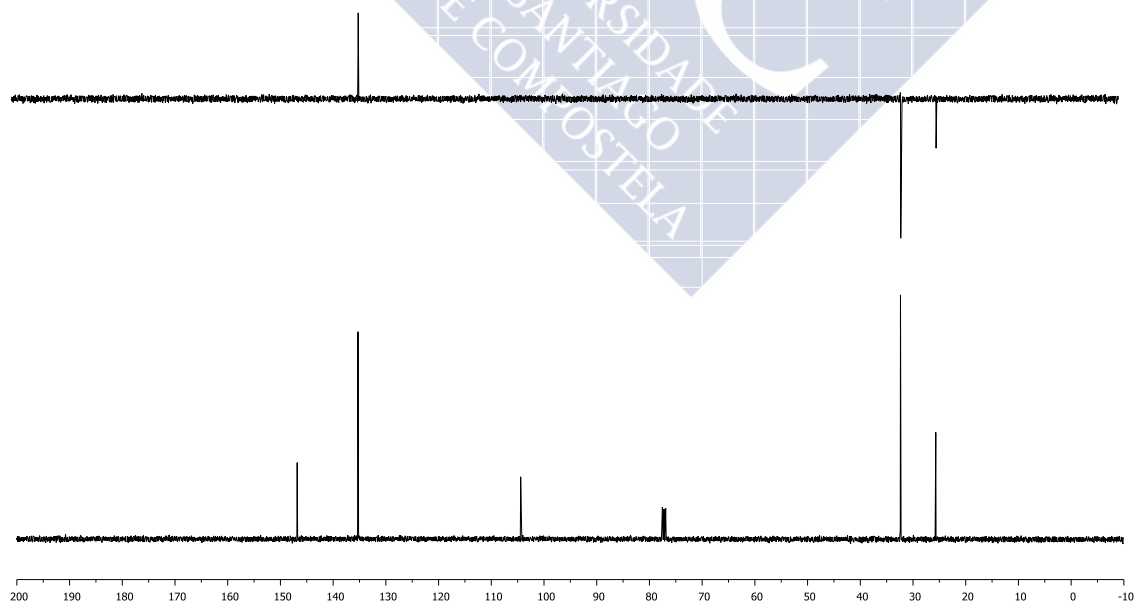
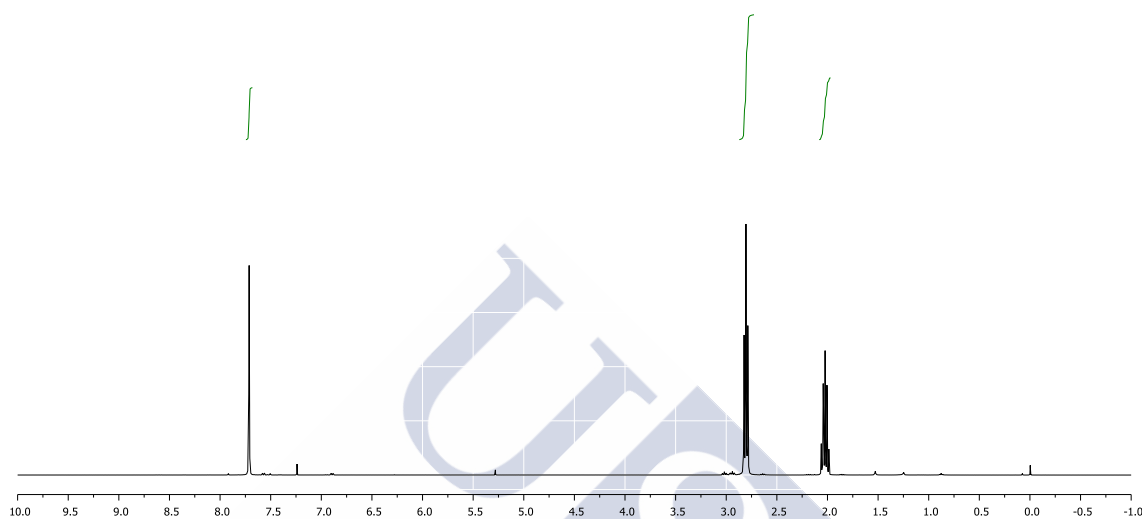
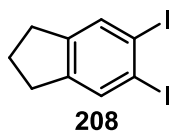


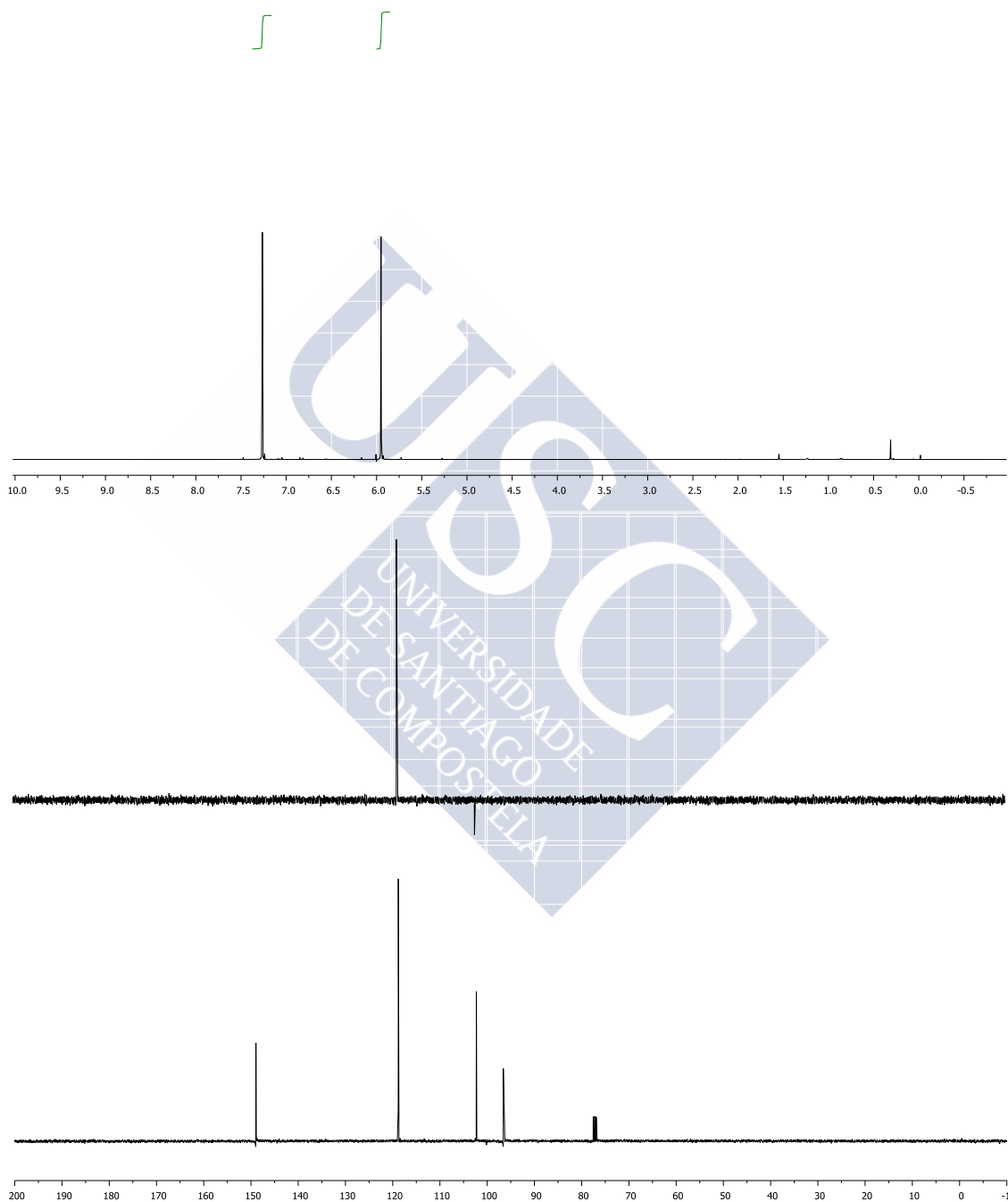
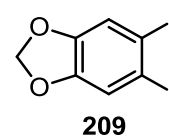


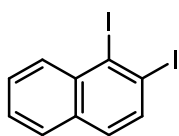




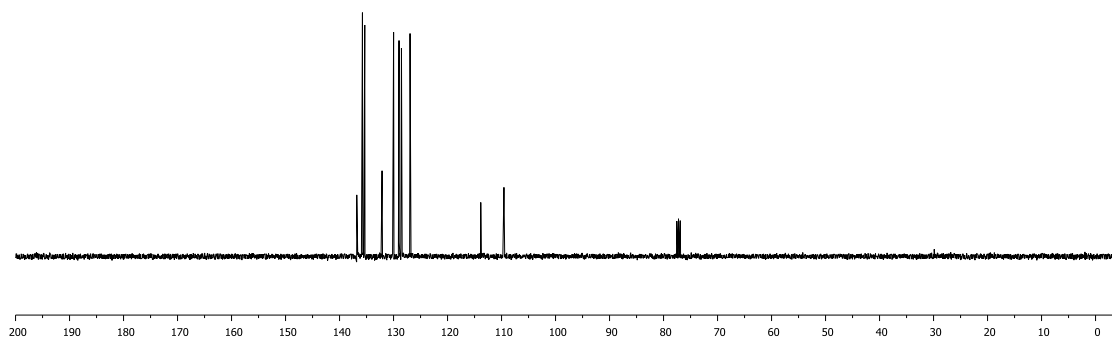
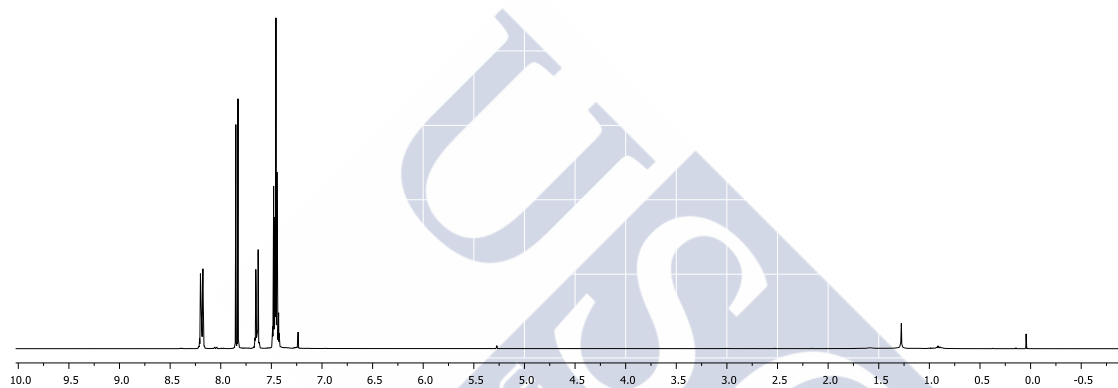
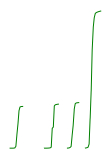


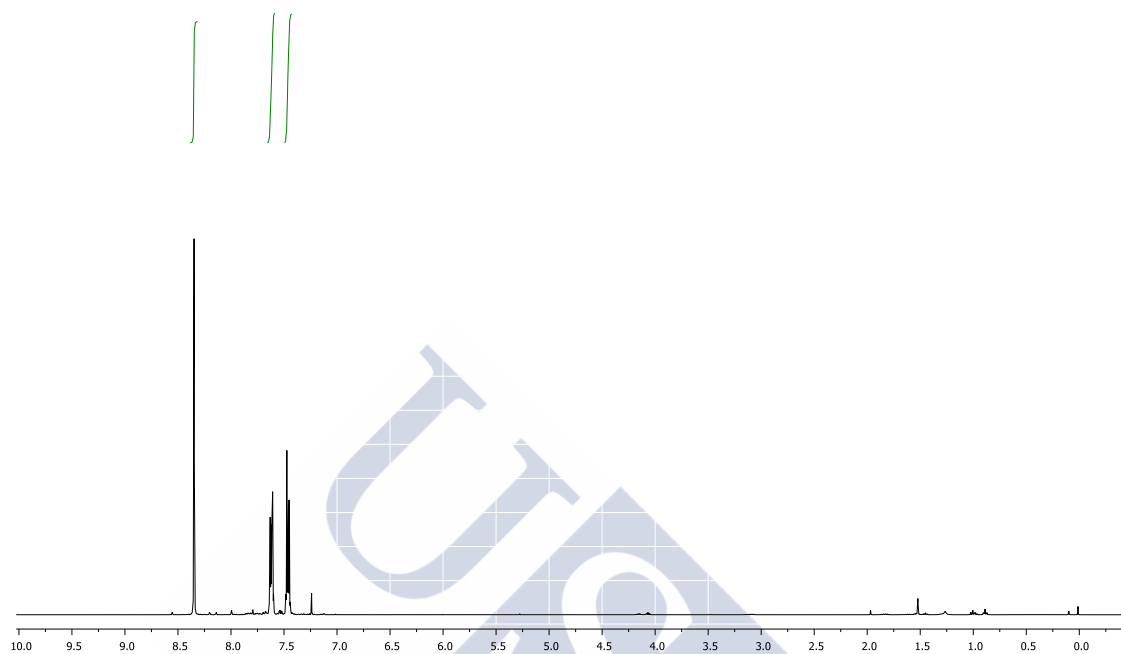
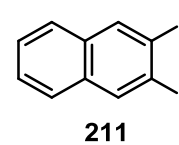




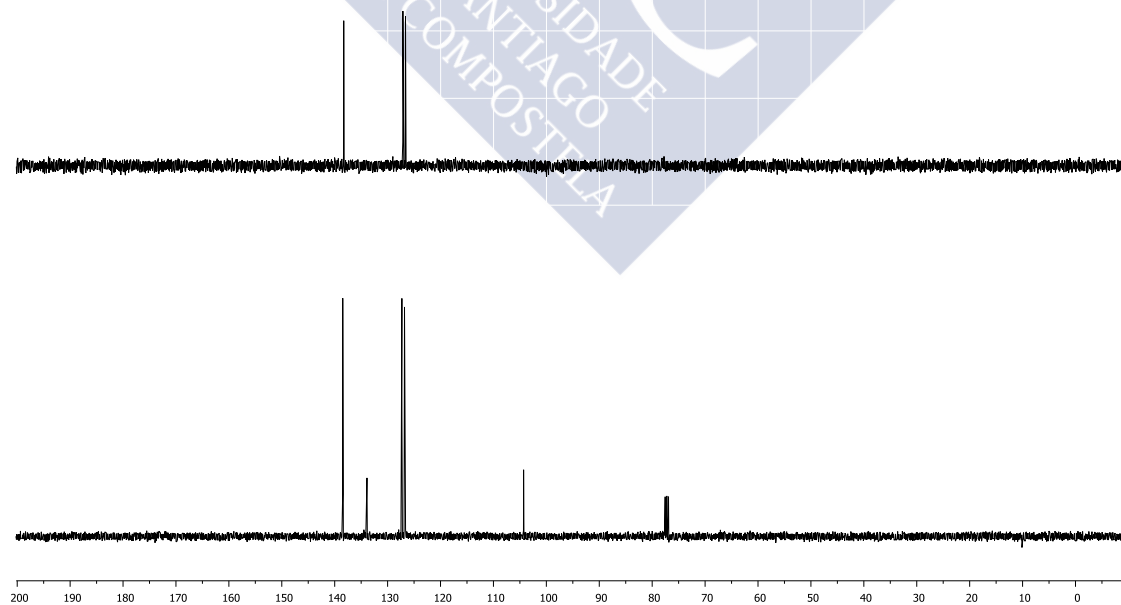


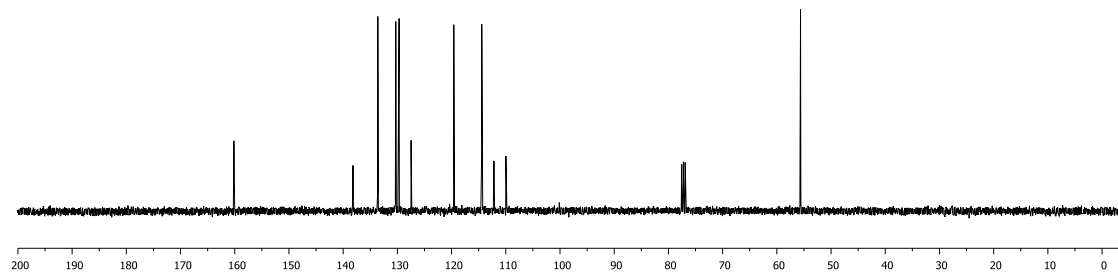
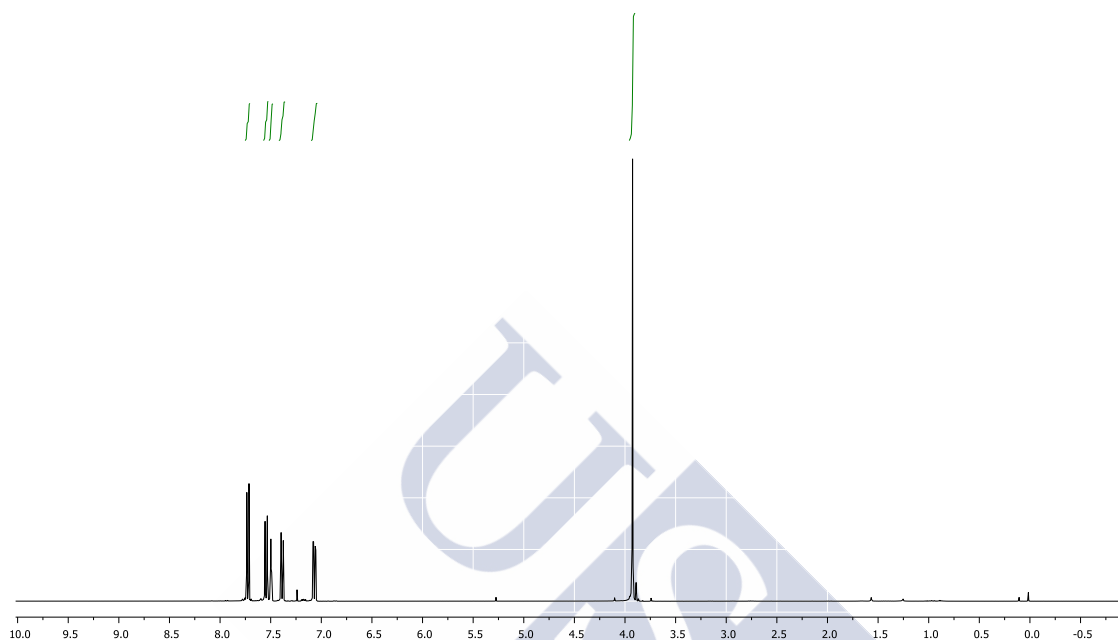
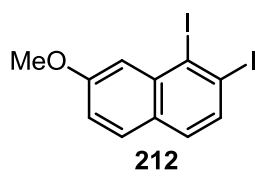
210

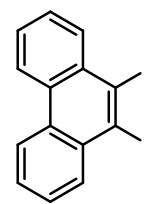




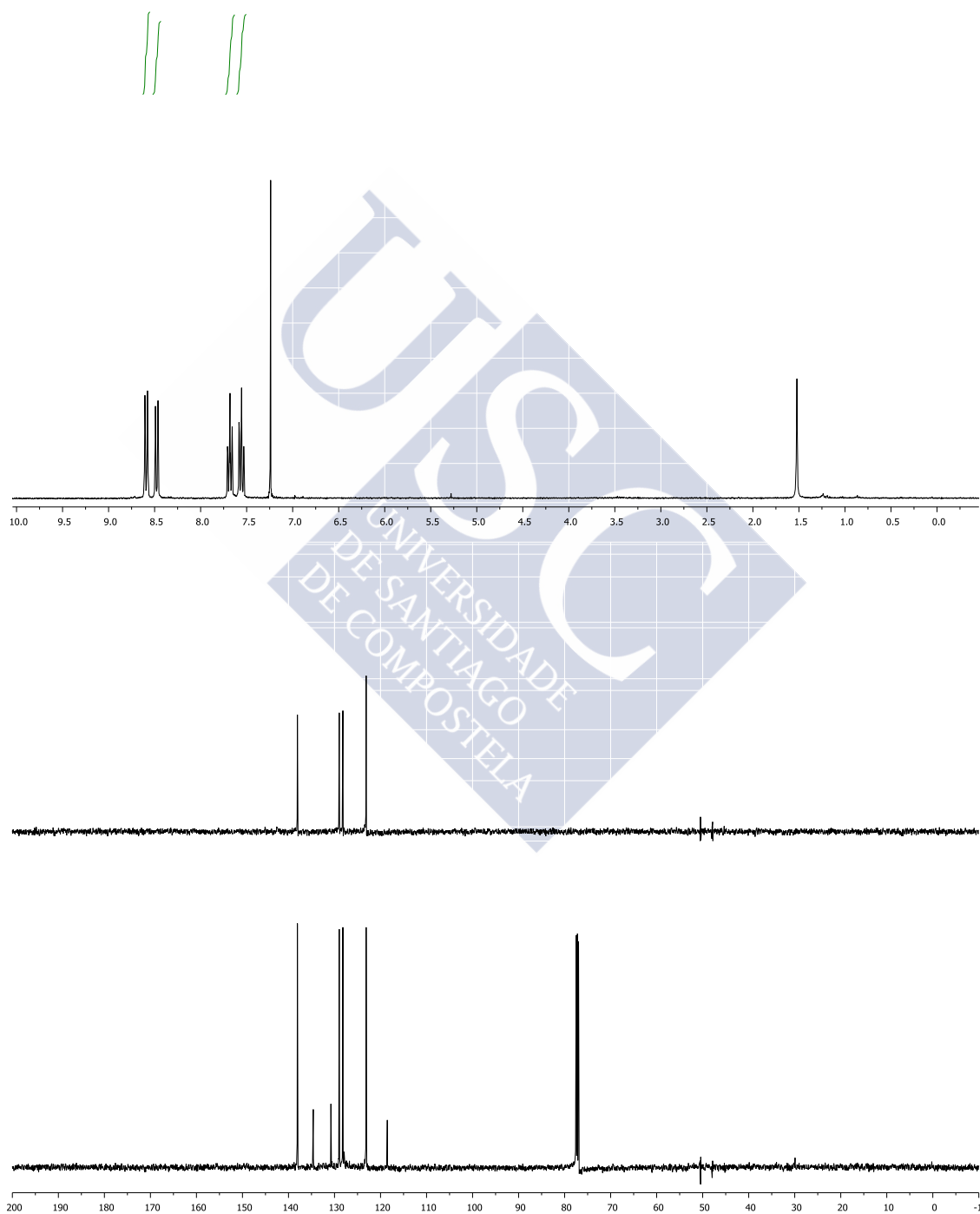
DEPT

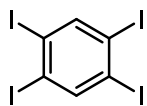




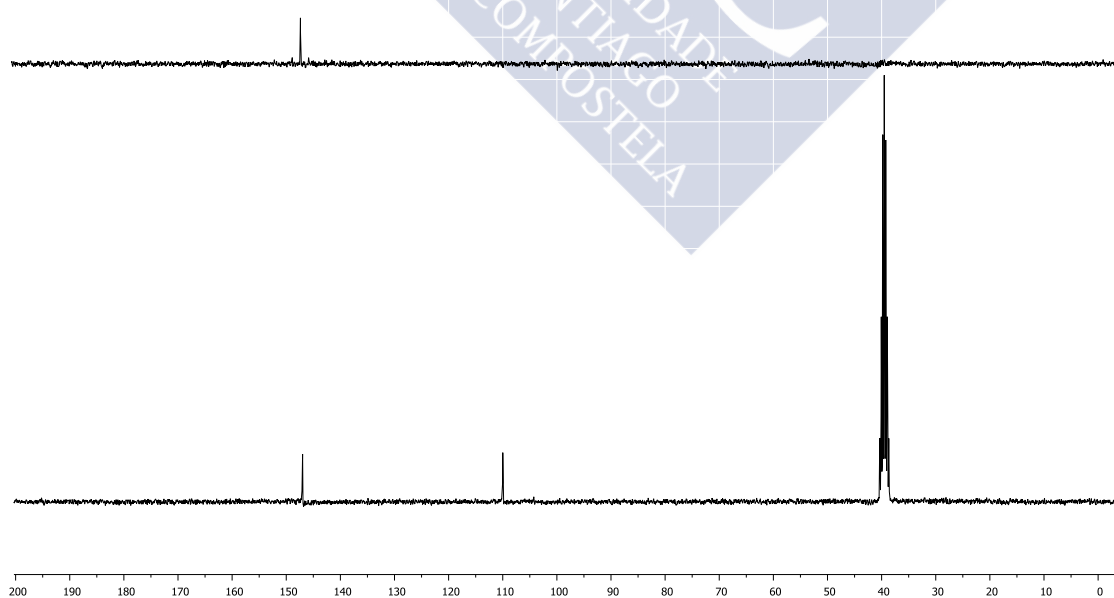
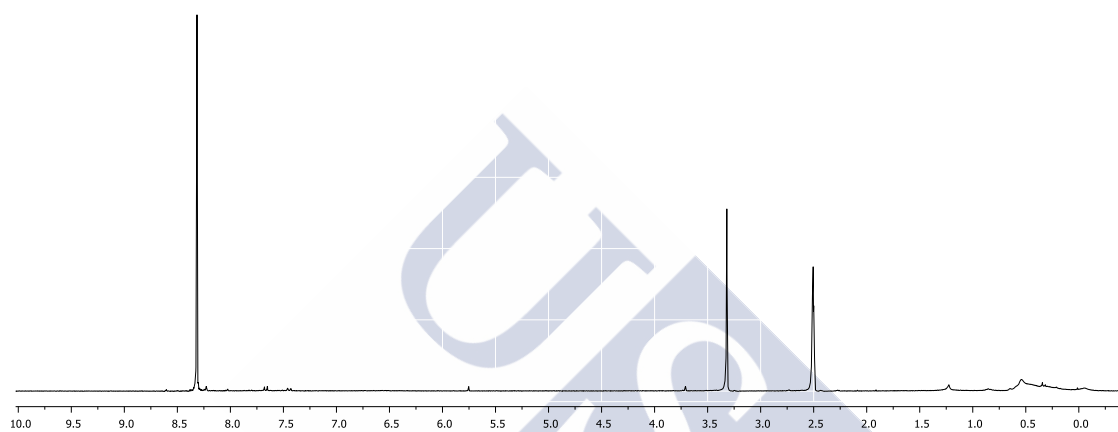


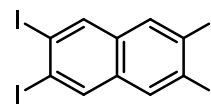
213



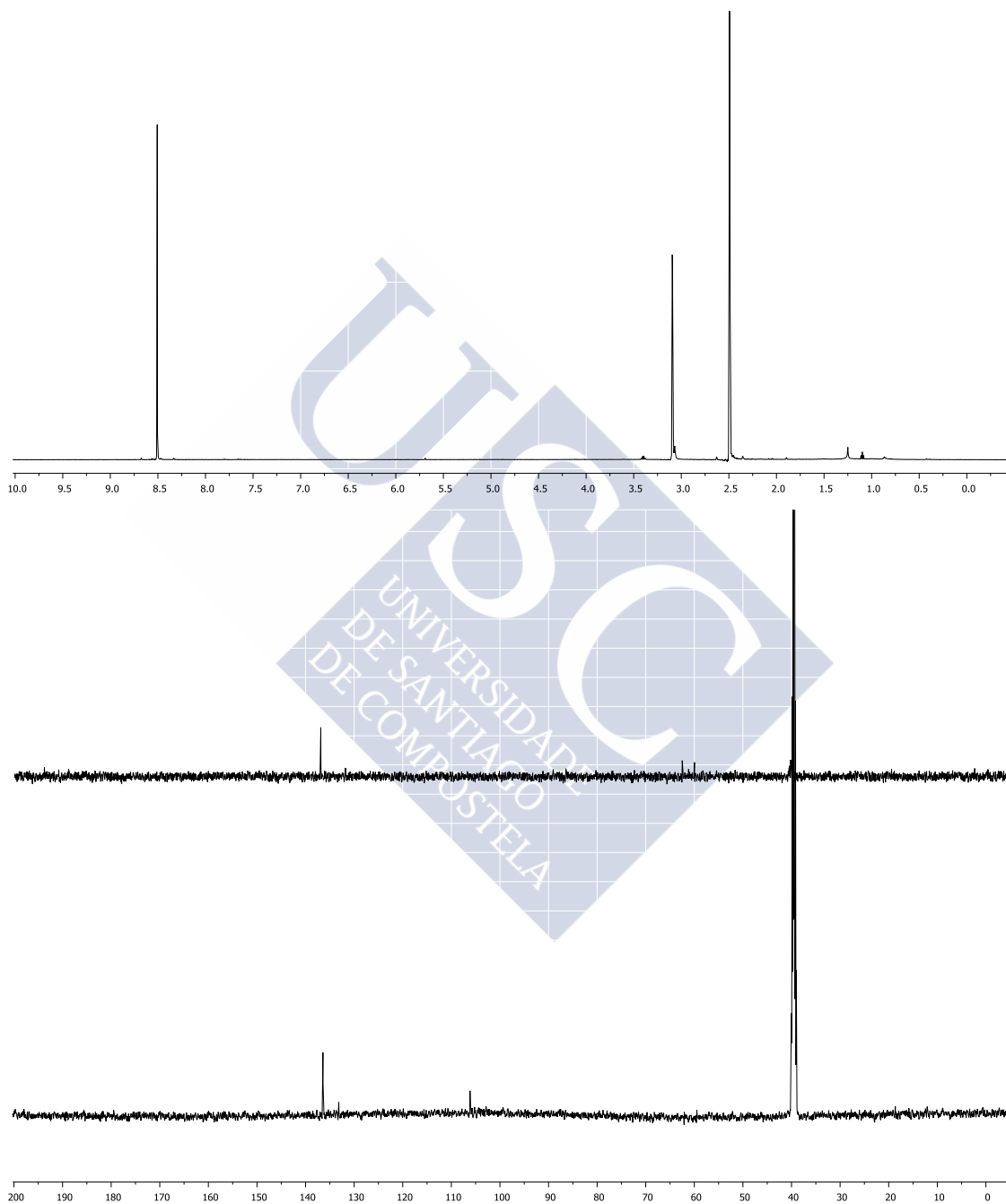


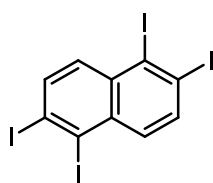
214



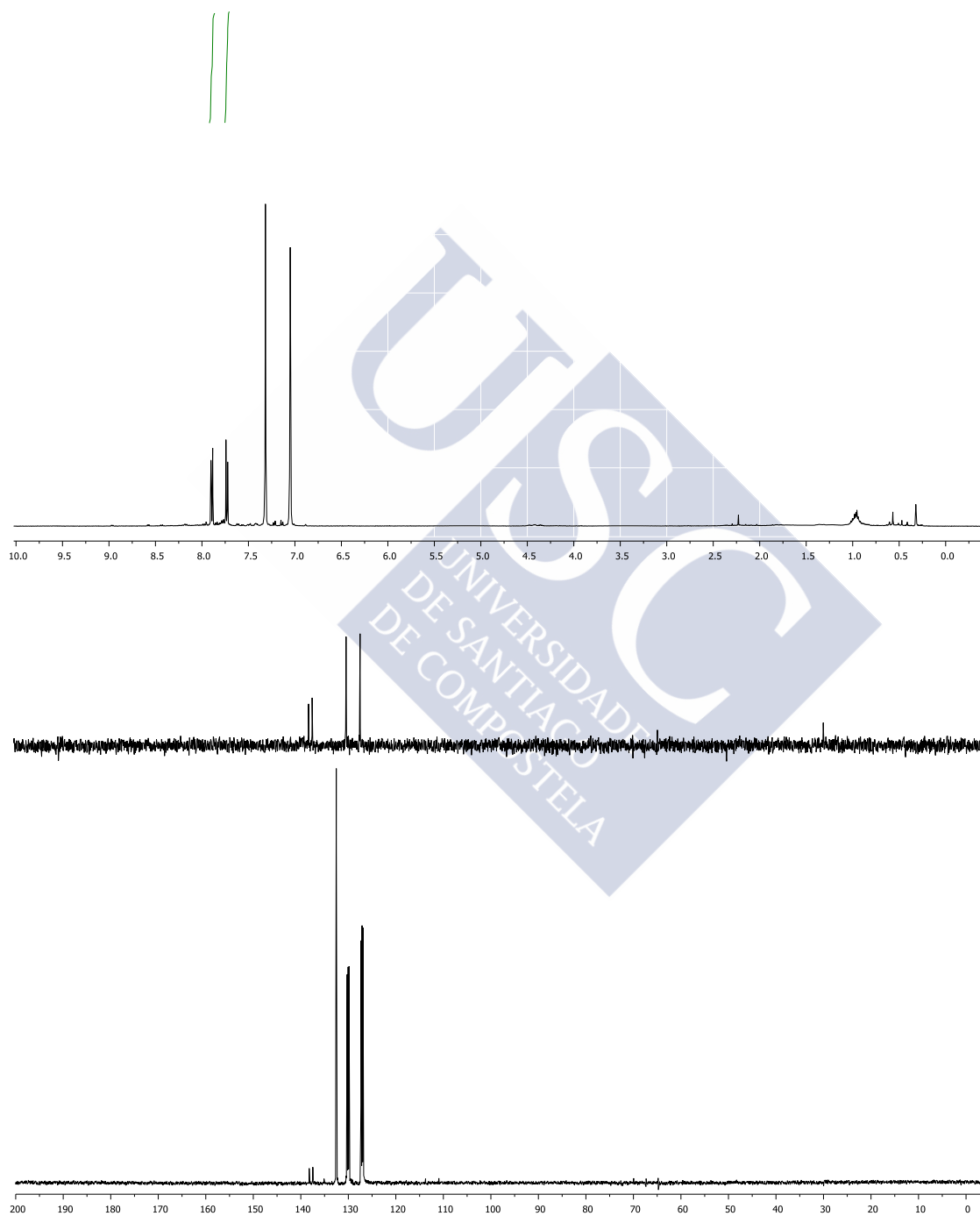


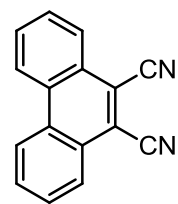
215



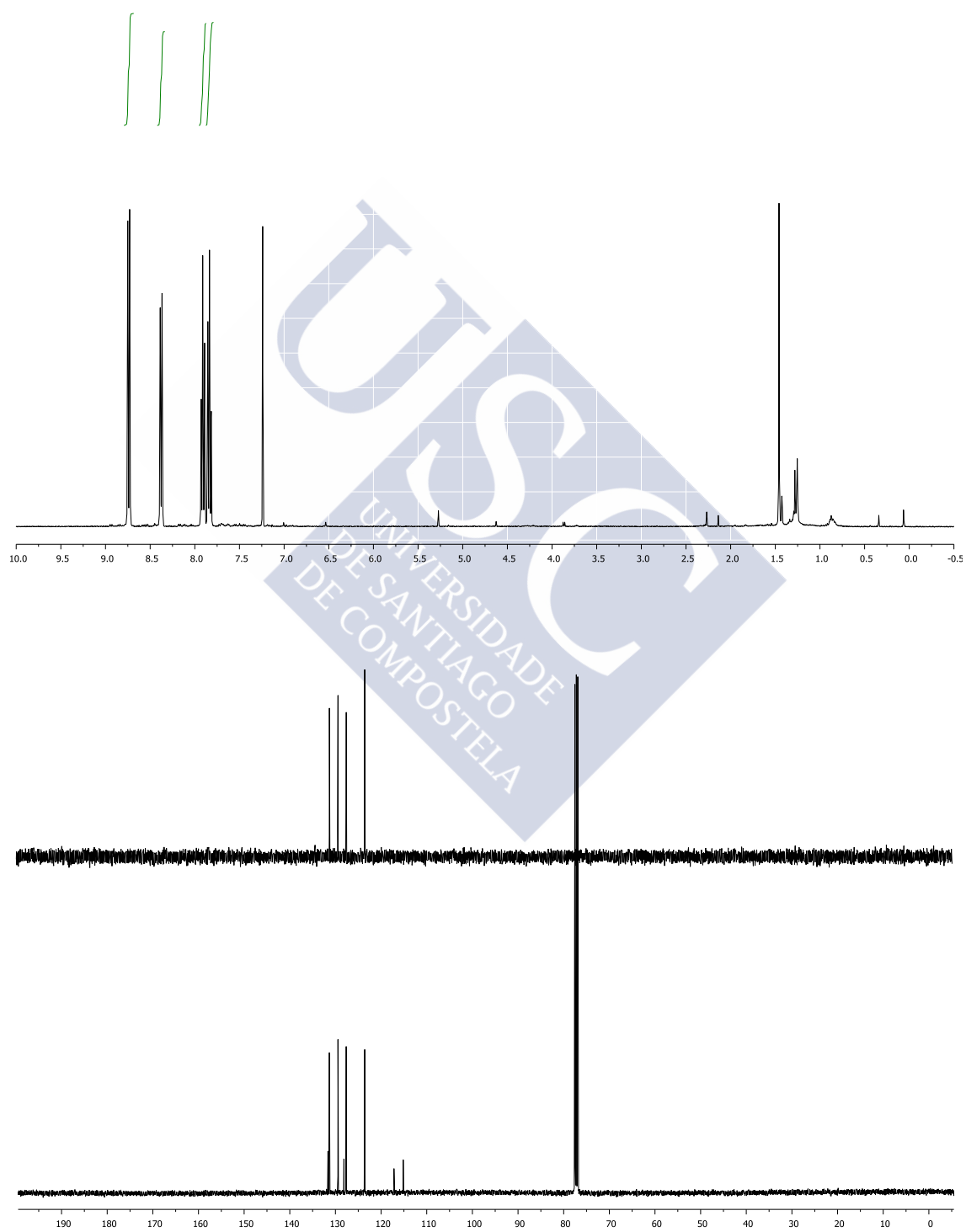


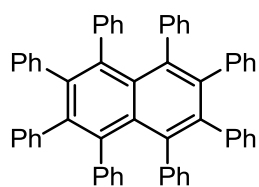
216



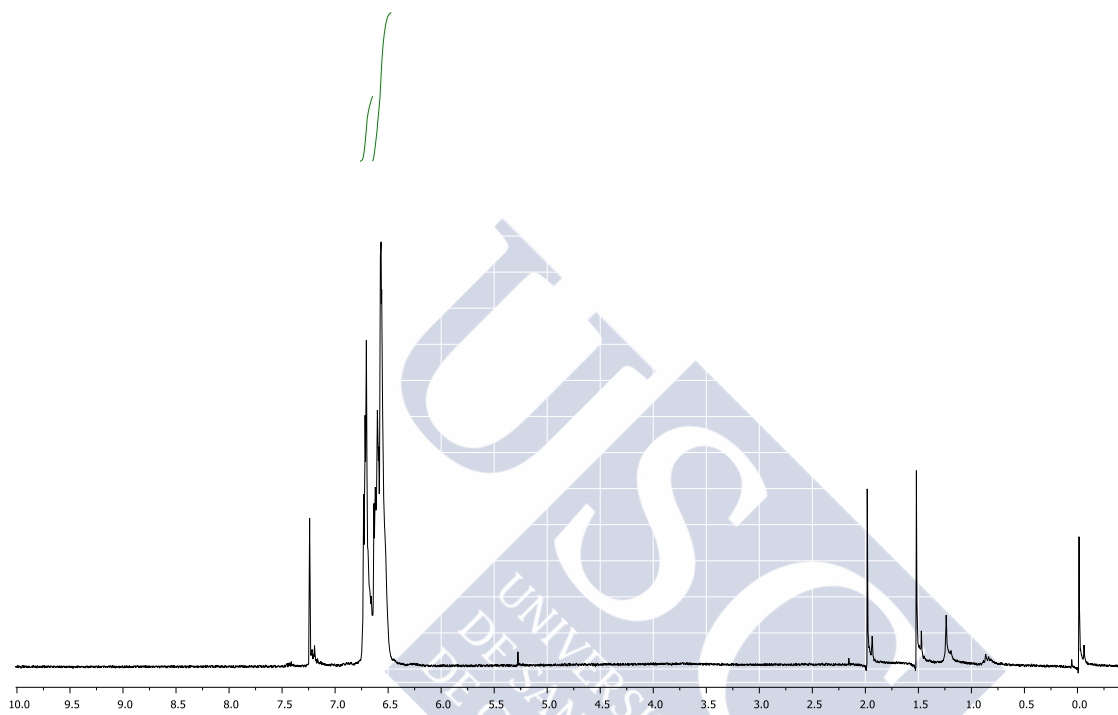


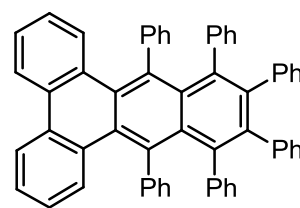
218



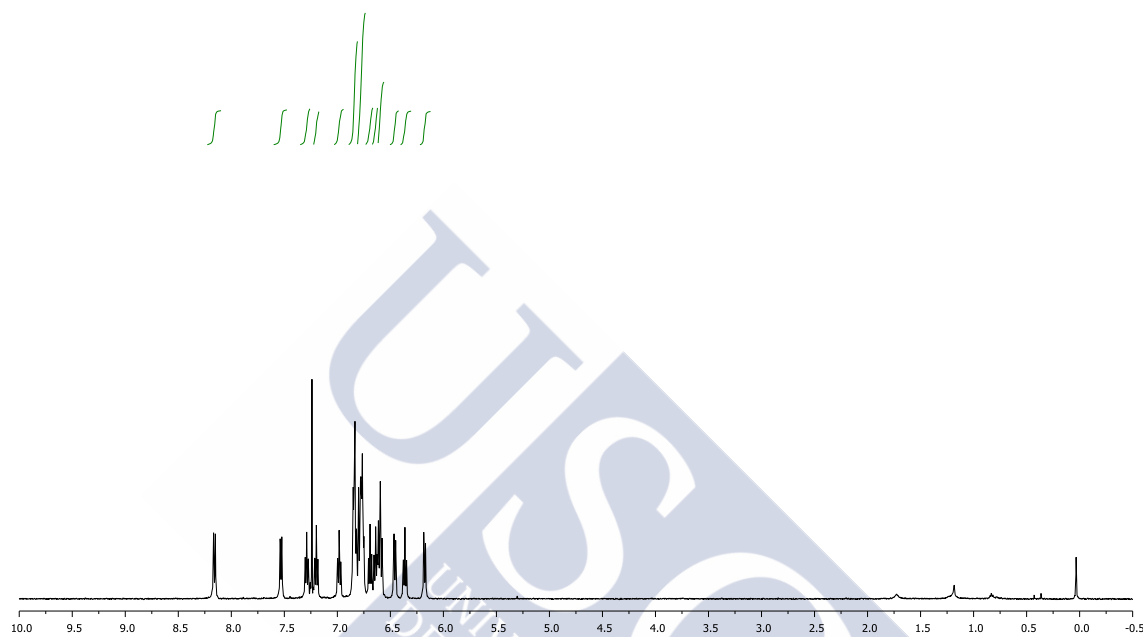


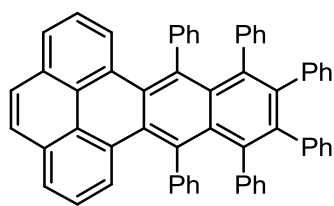
229



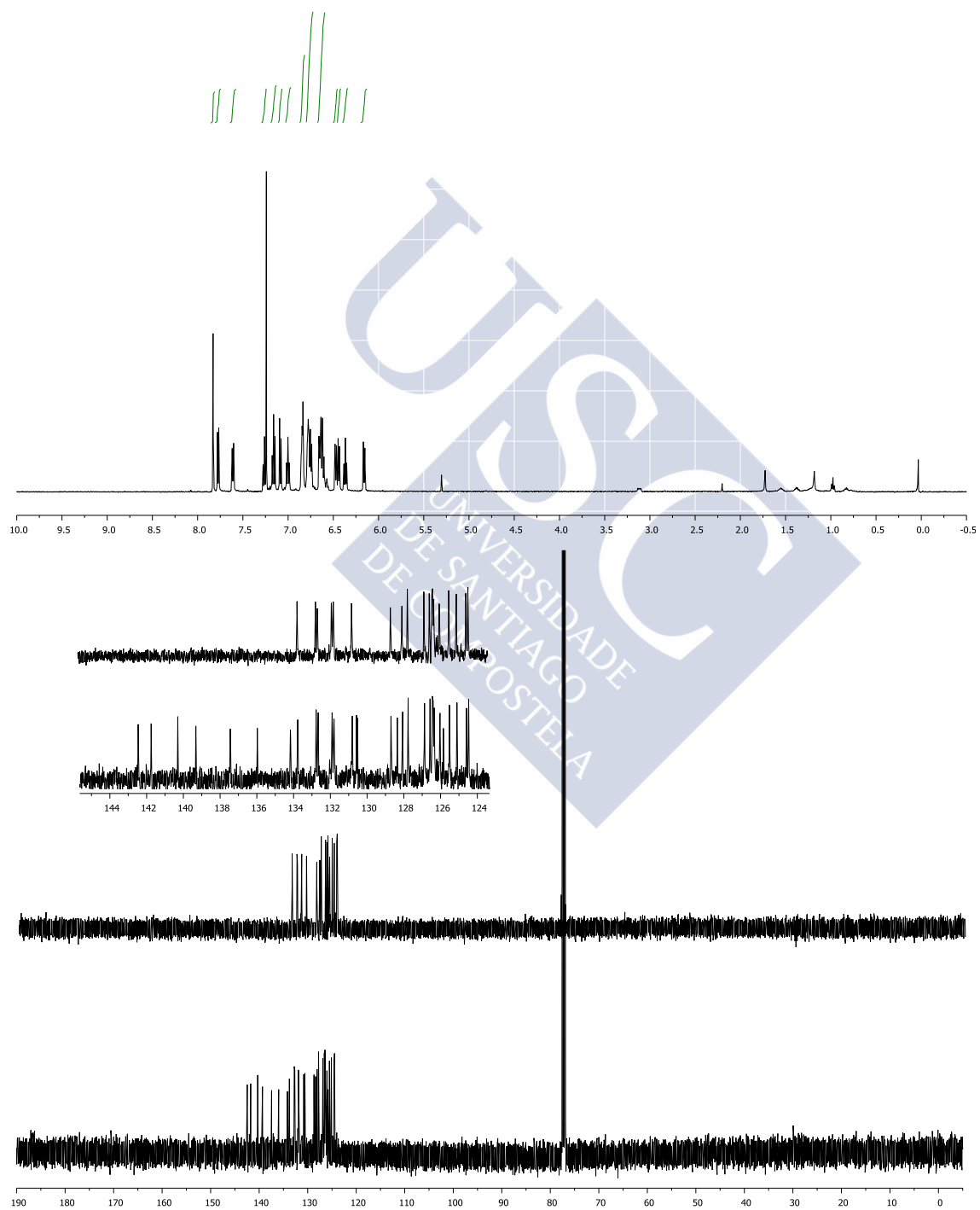


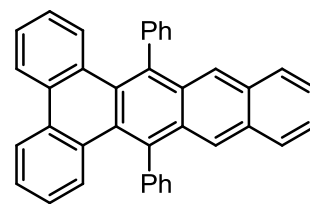
230



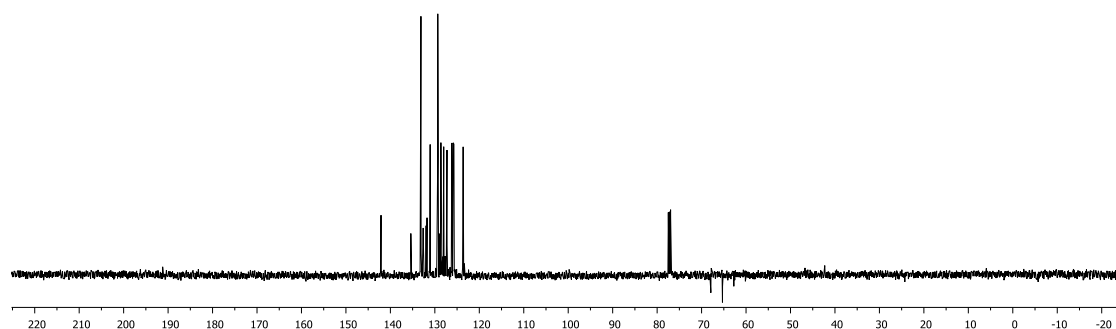
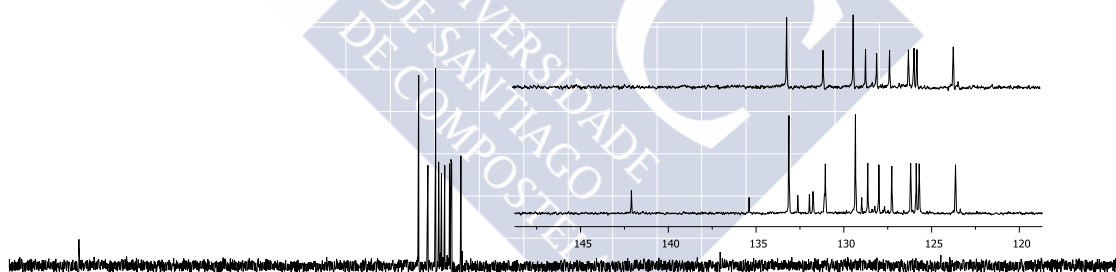
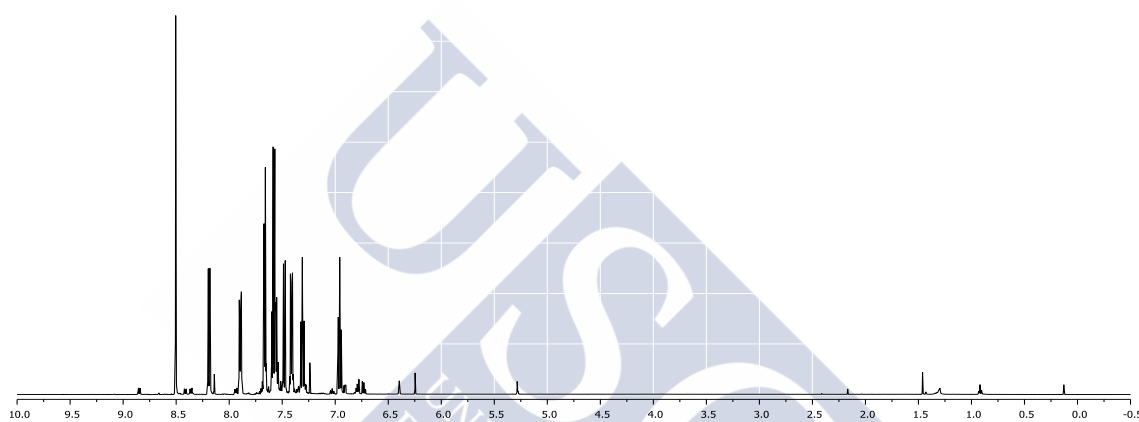
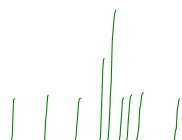


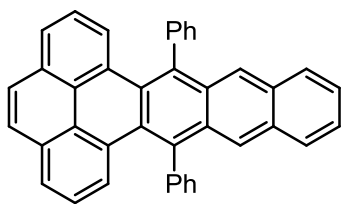
231



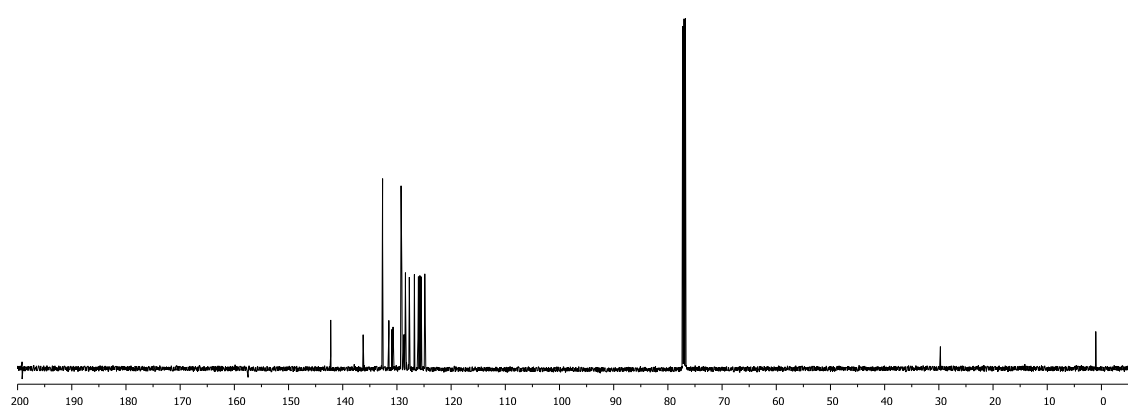
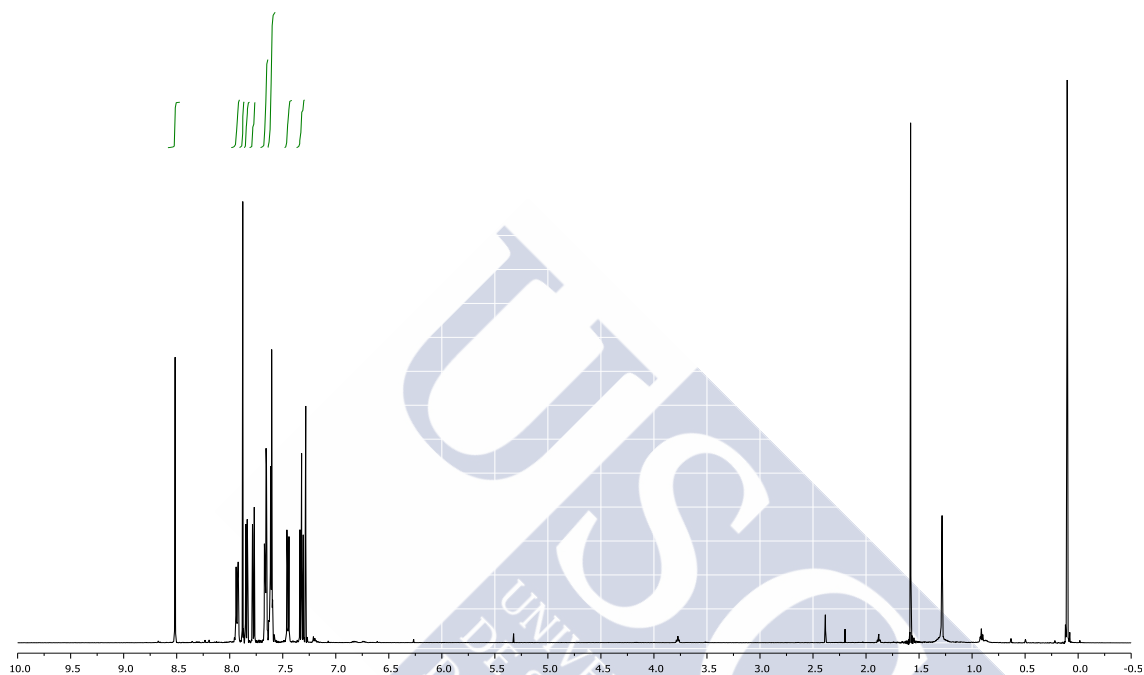


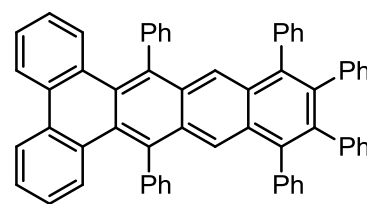
232





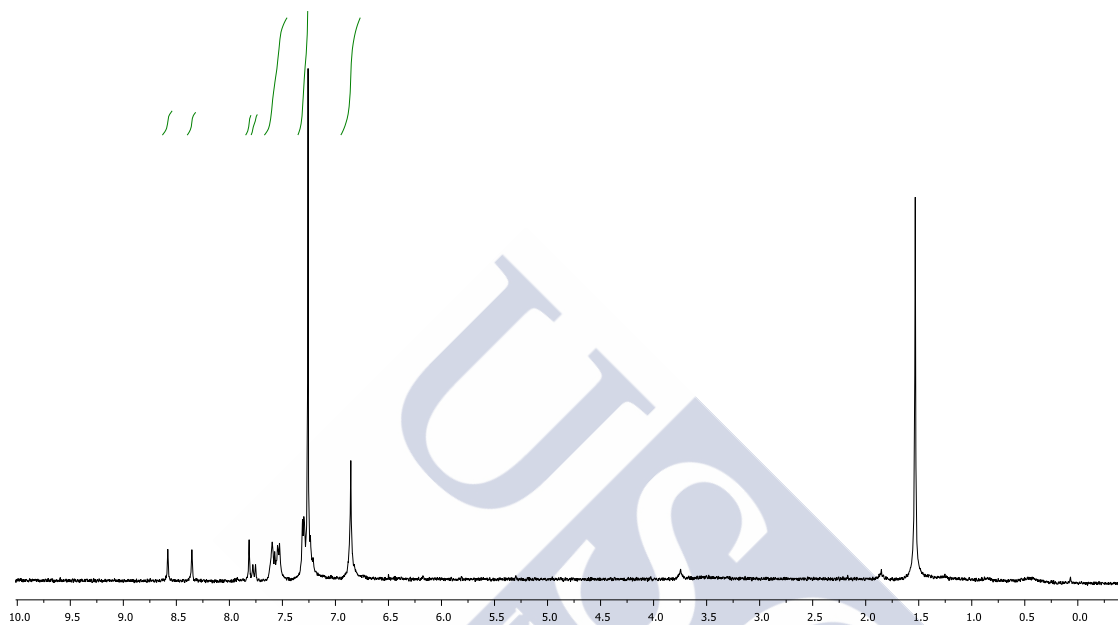
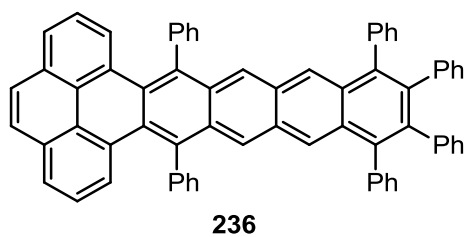
233

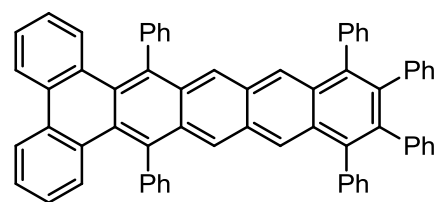




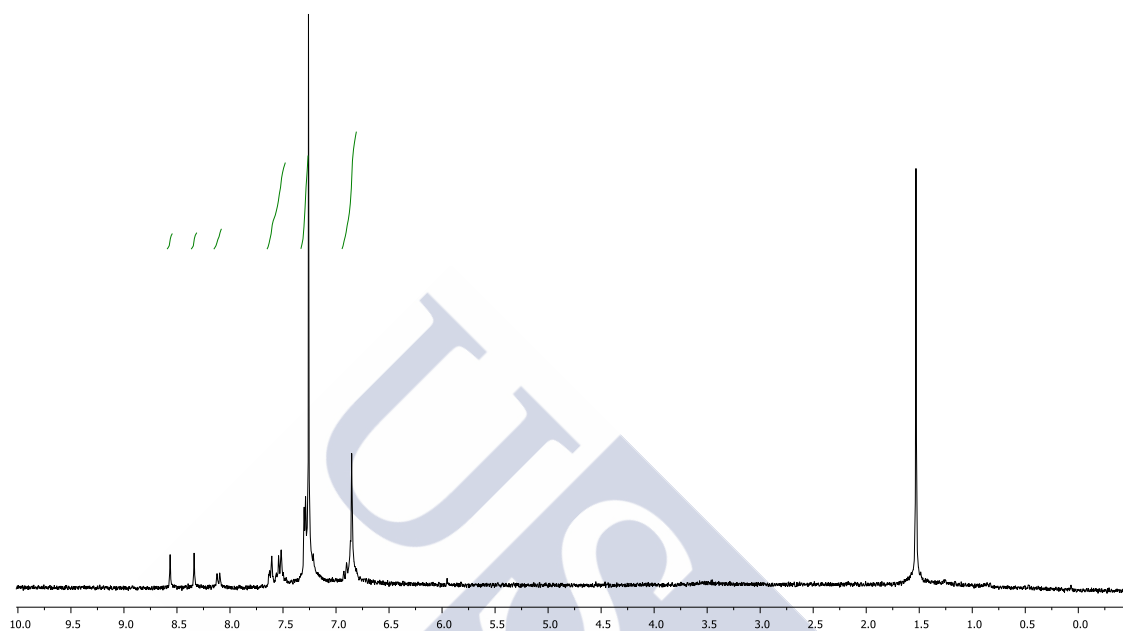
234



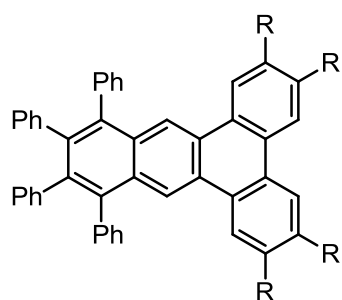




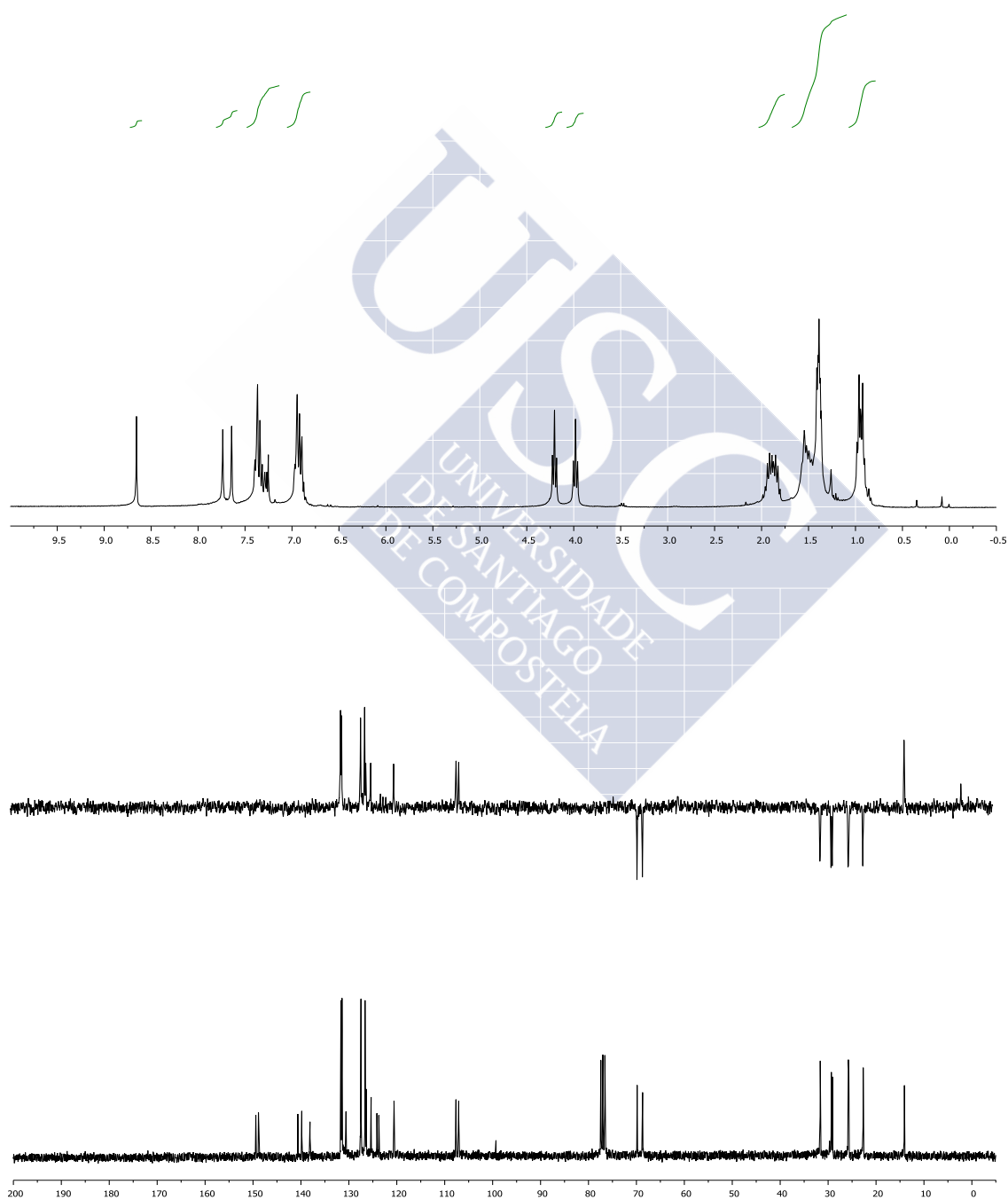
235

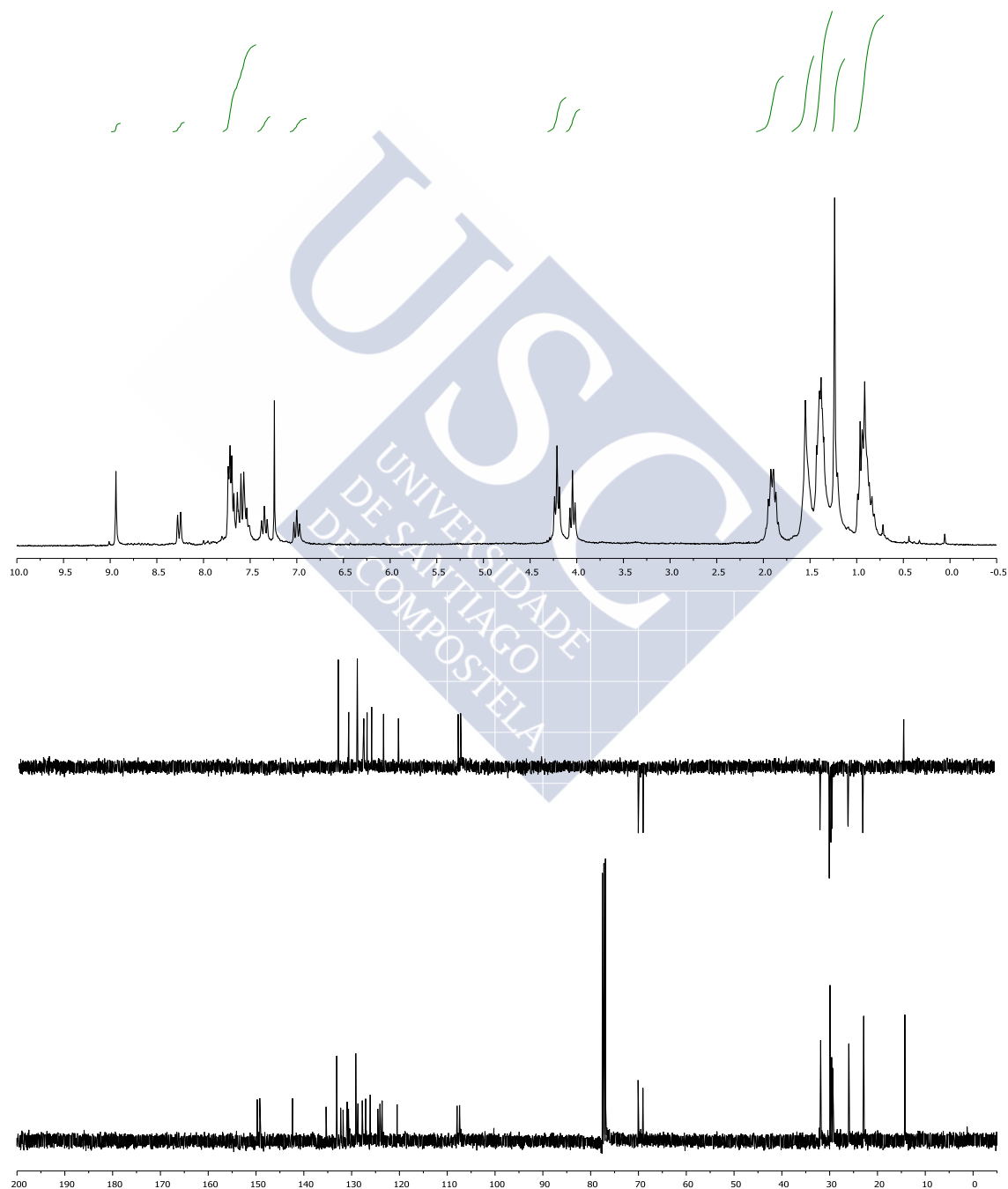
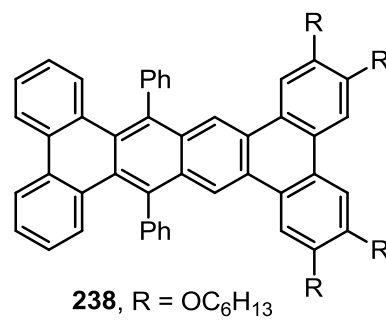


UNIVERSIDADE  
DE SANTIAGO  
DE COMPOSTELA

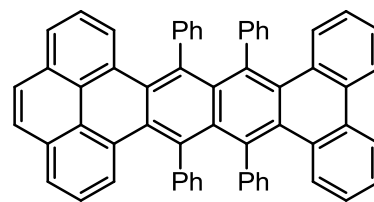


237, R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

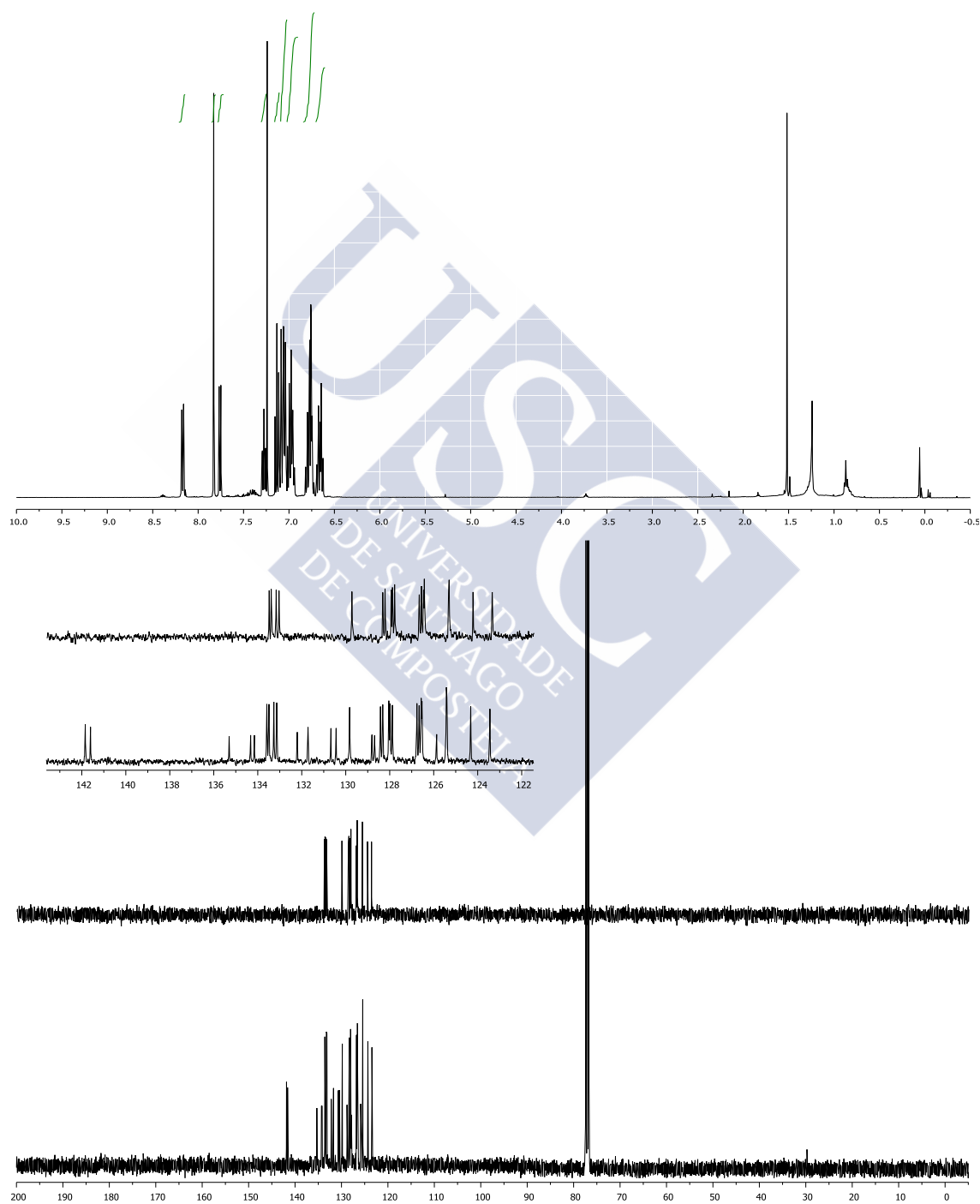


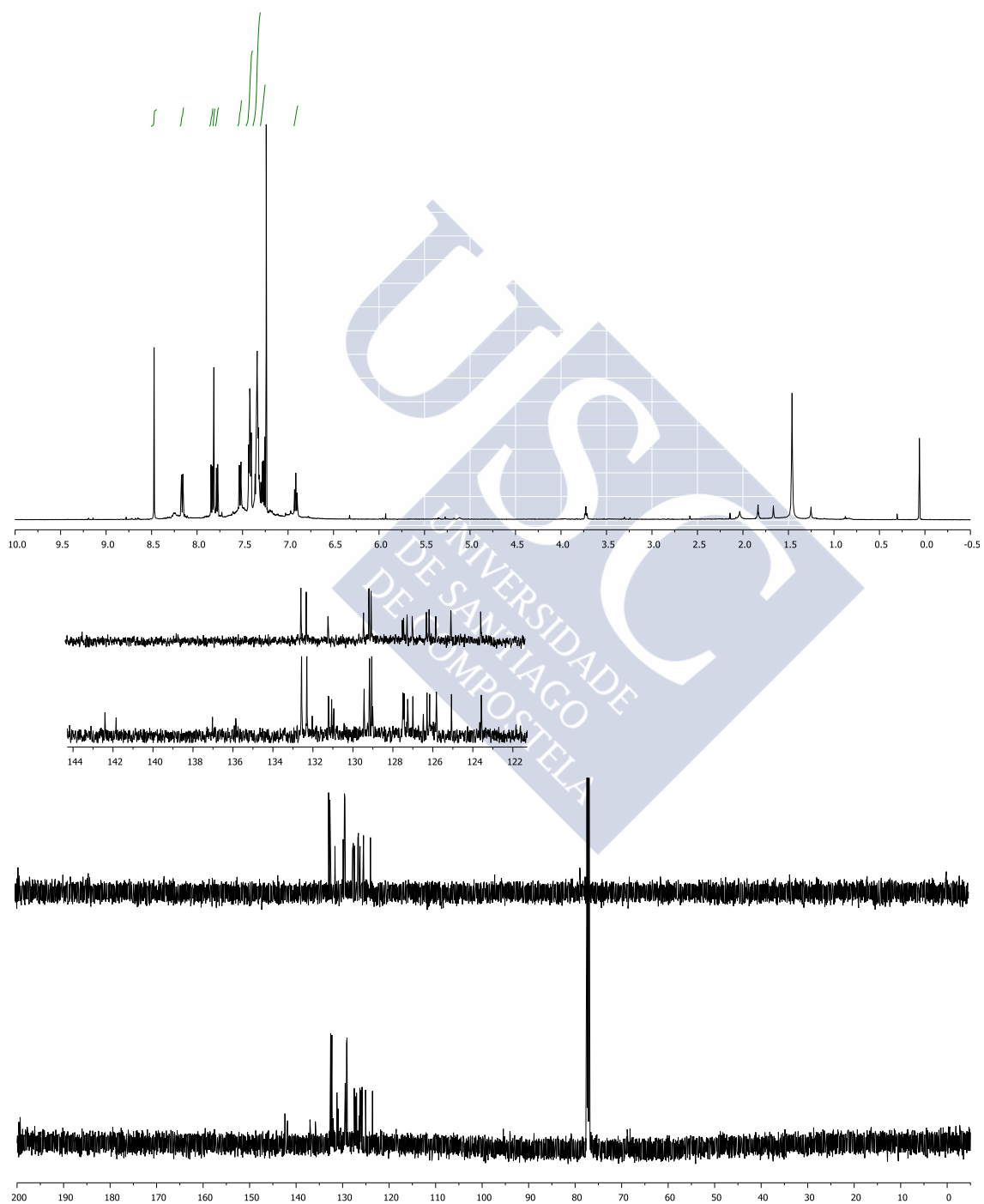
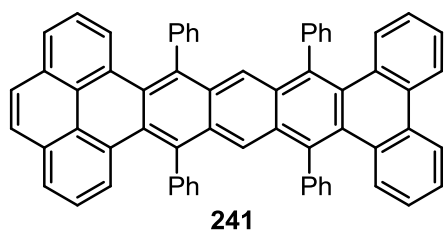


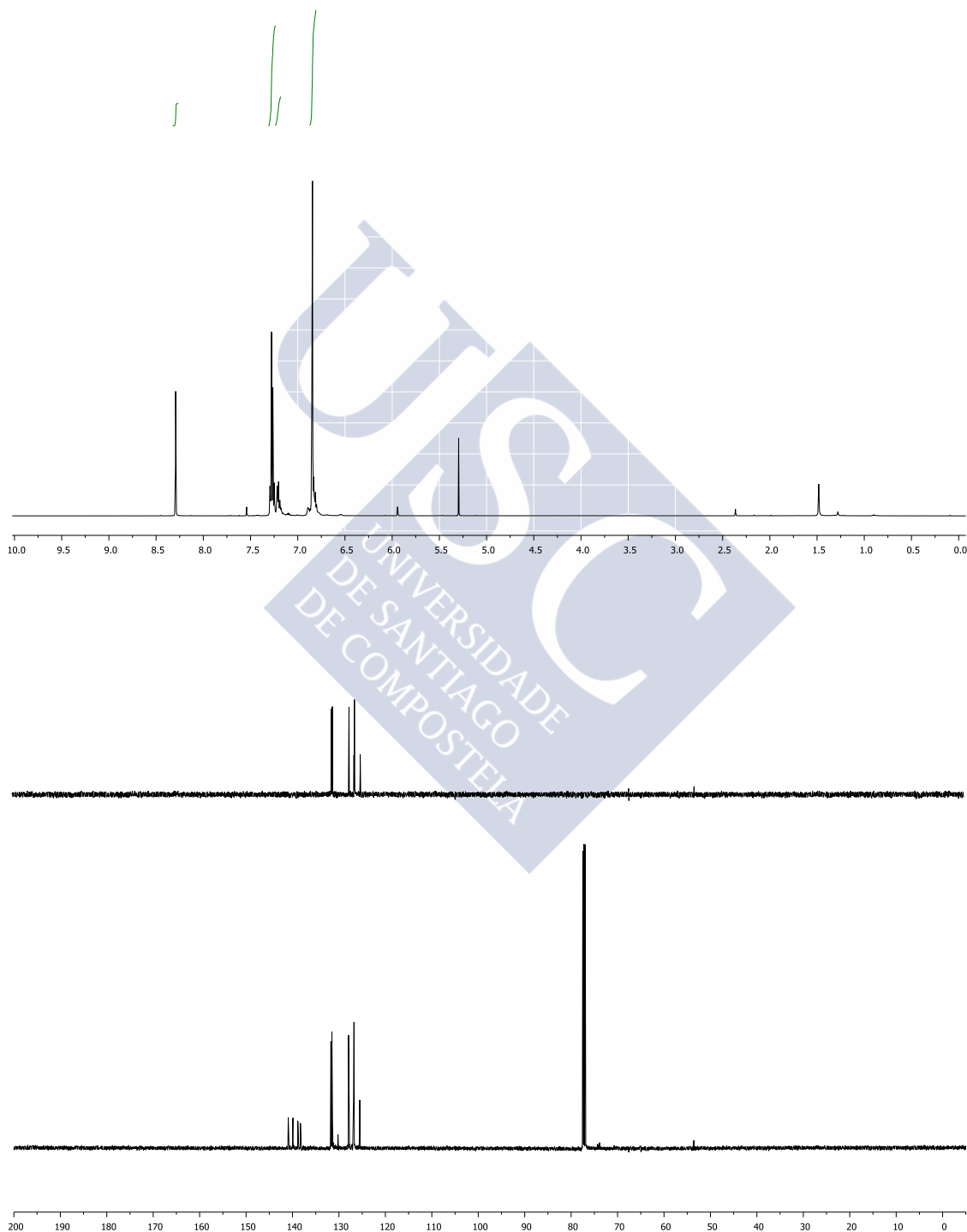
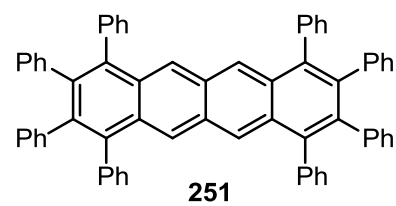


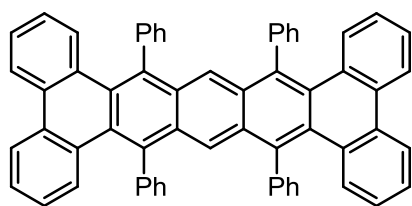


240

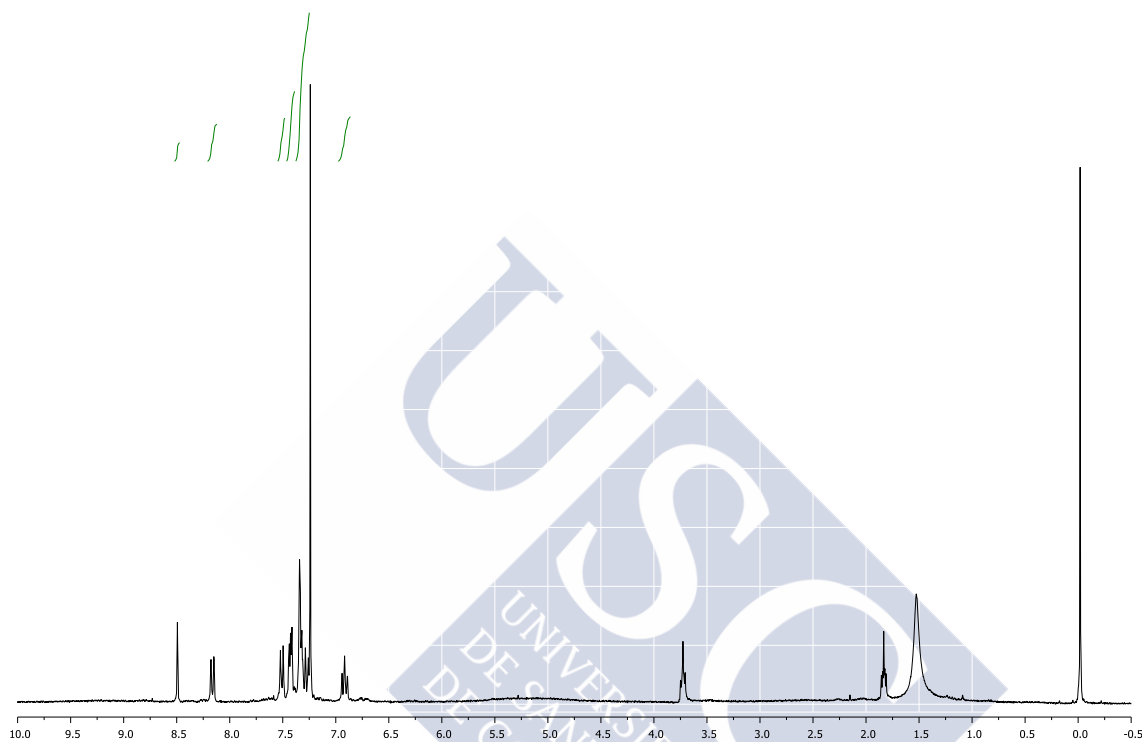


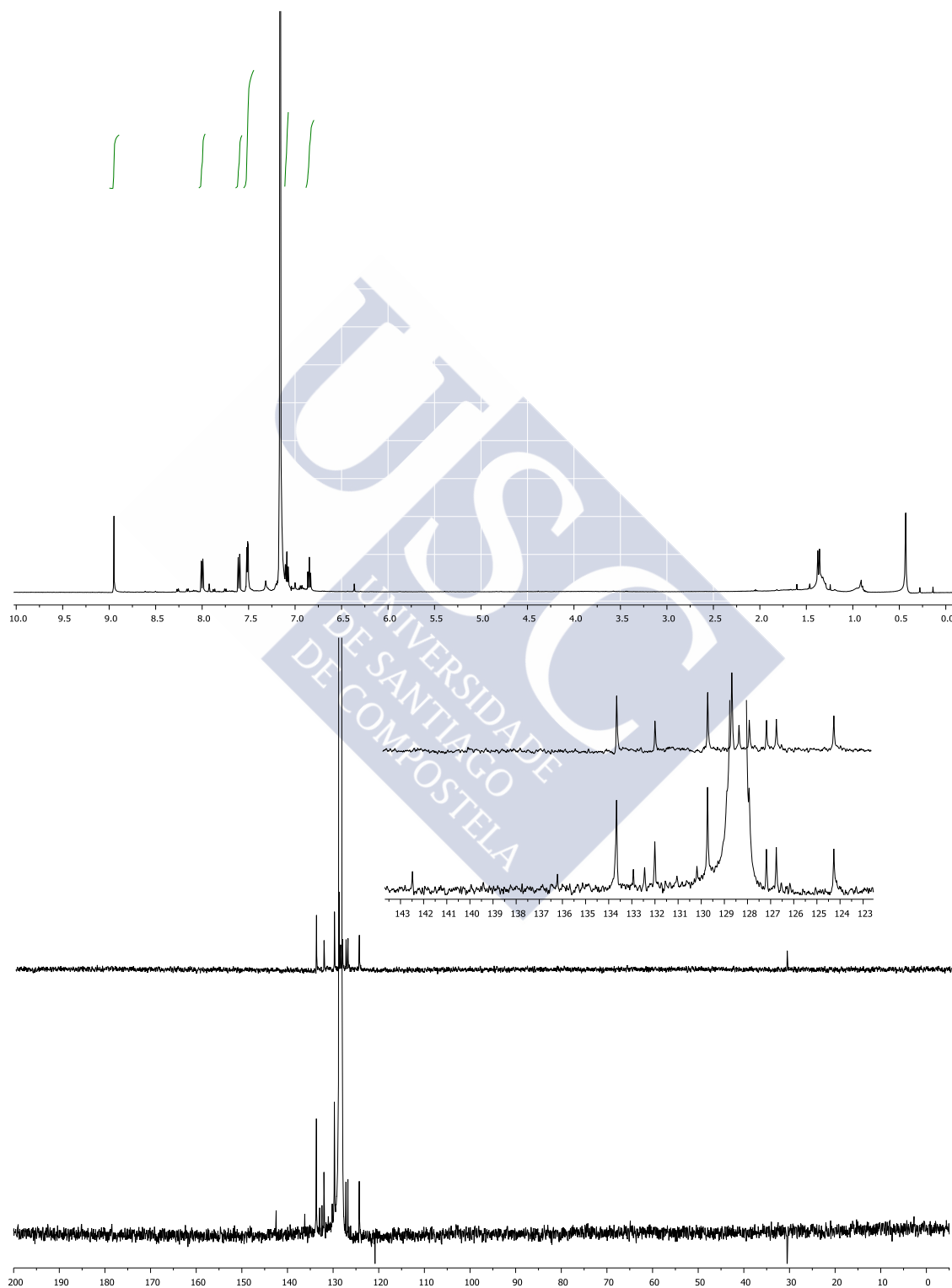
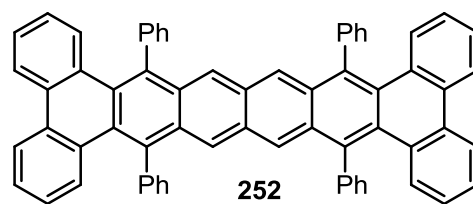


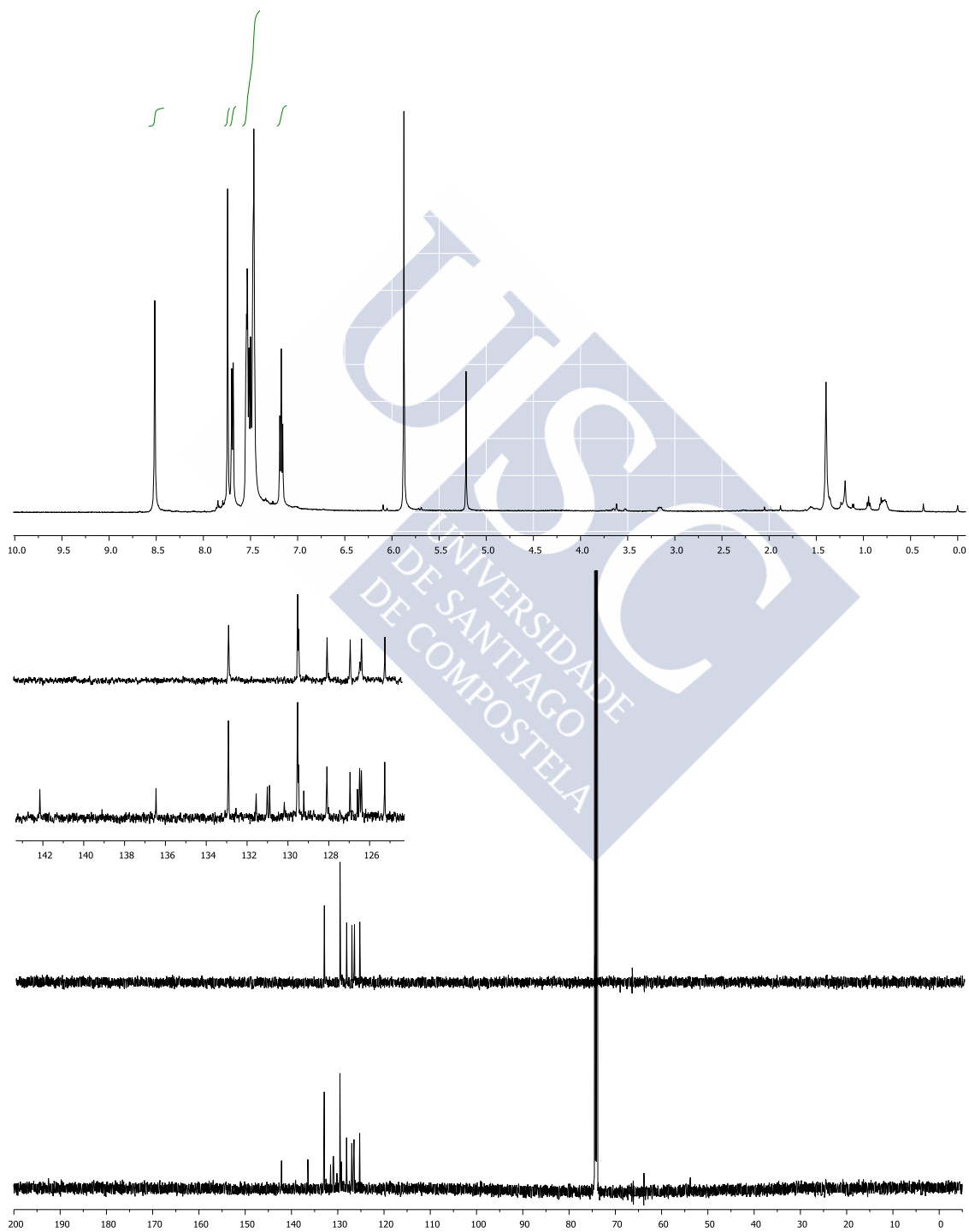
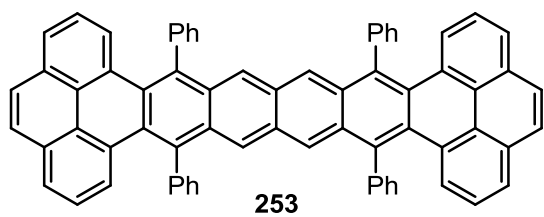


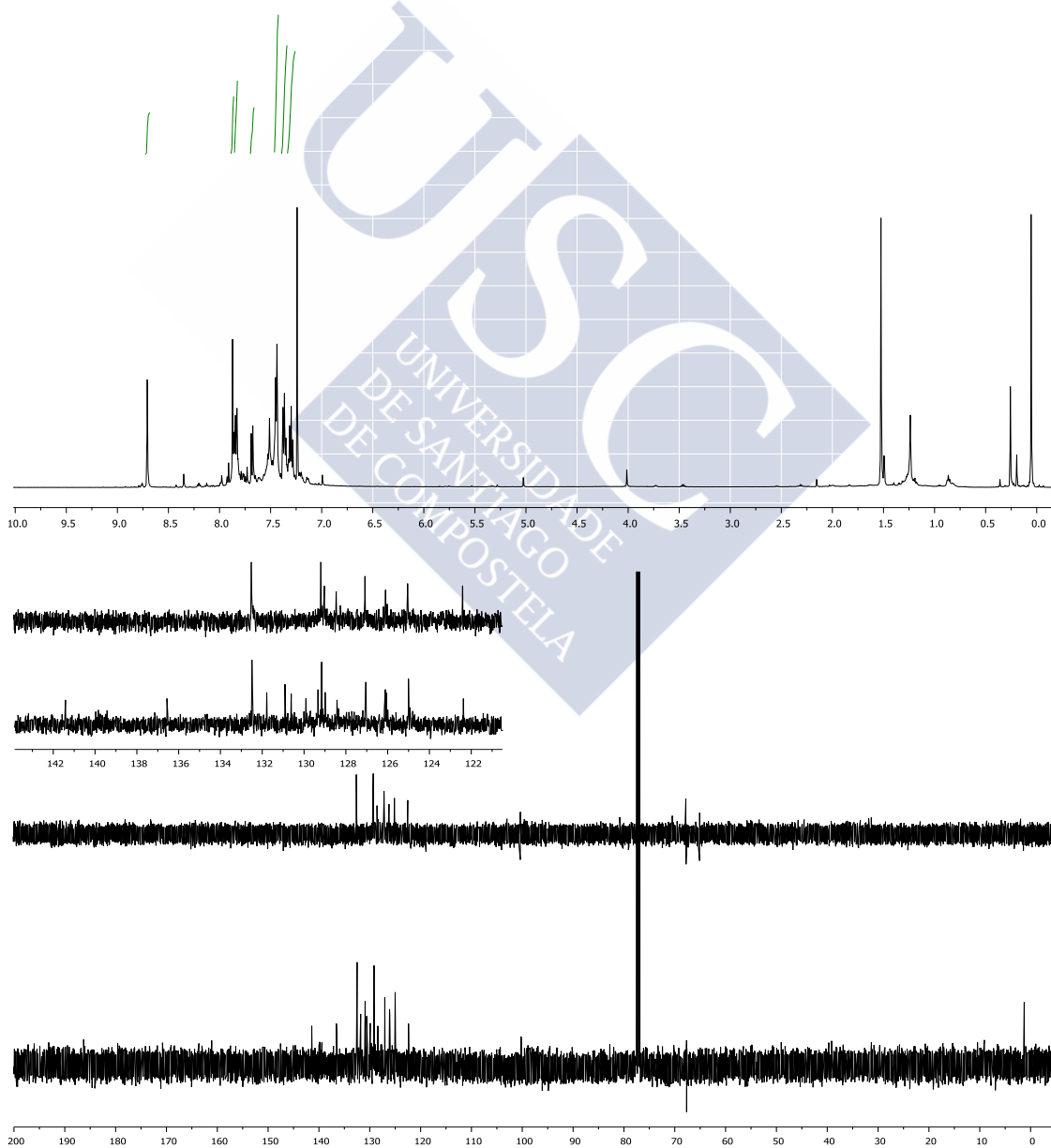
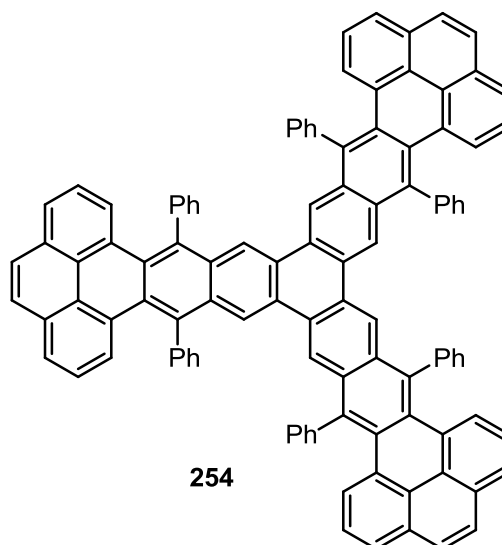


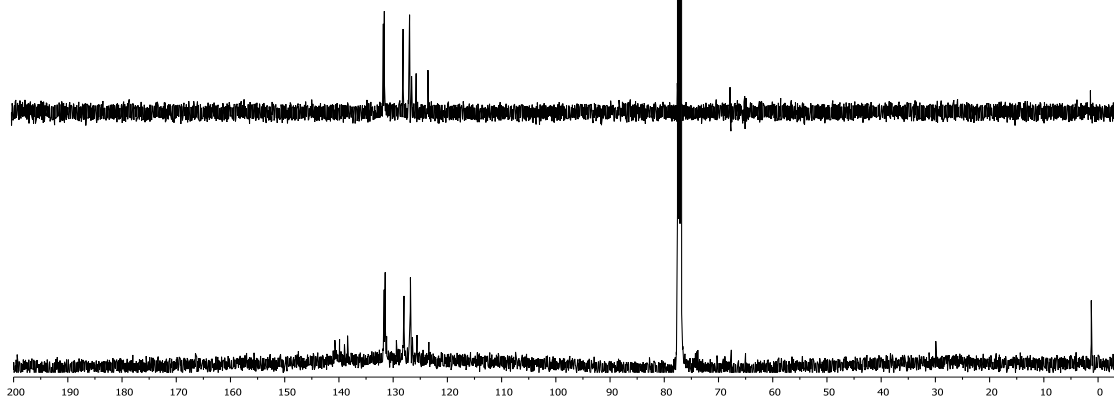
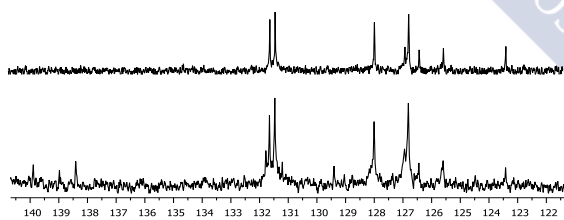
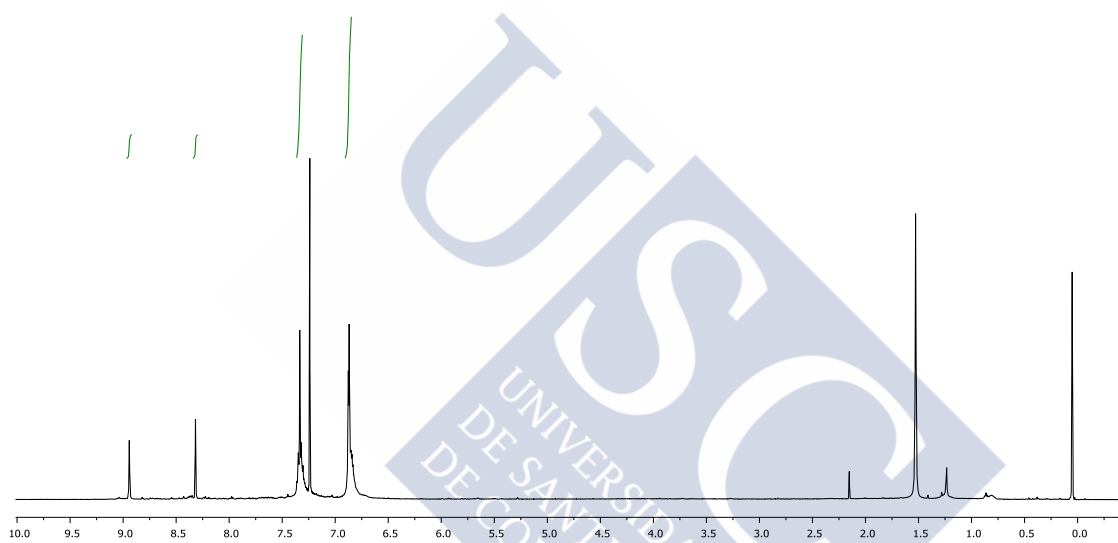
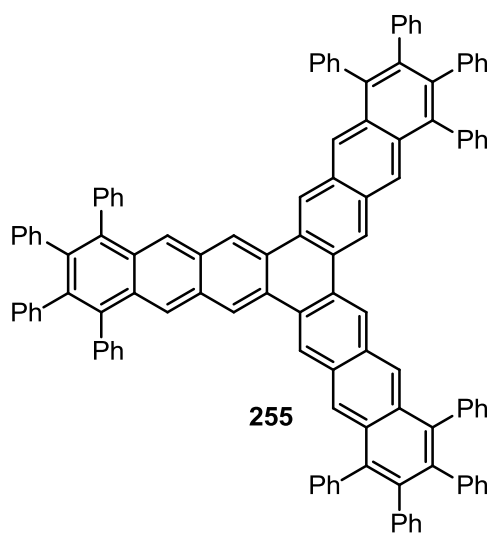
249

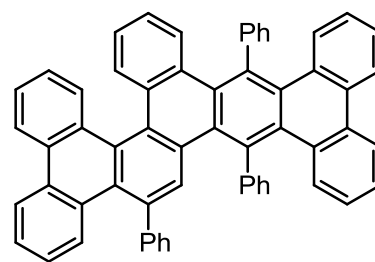




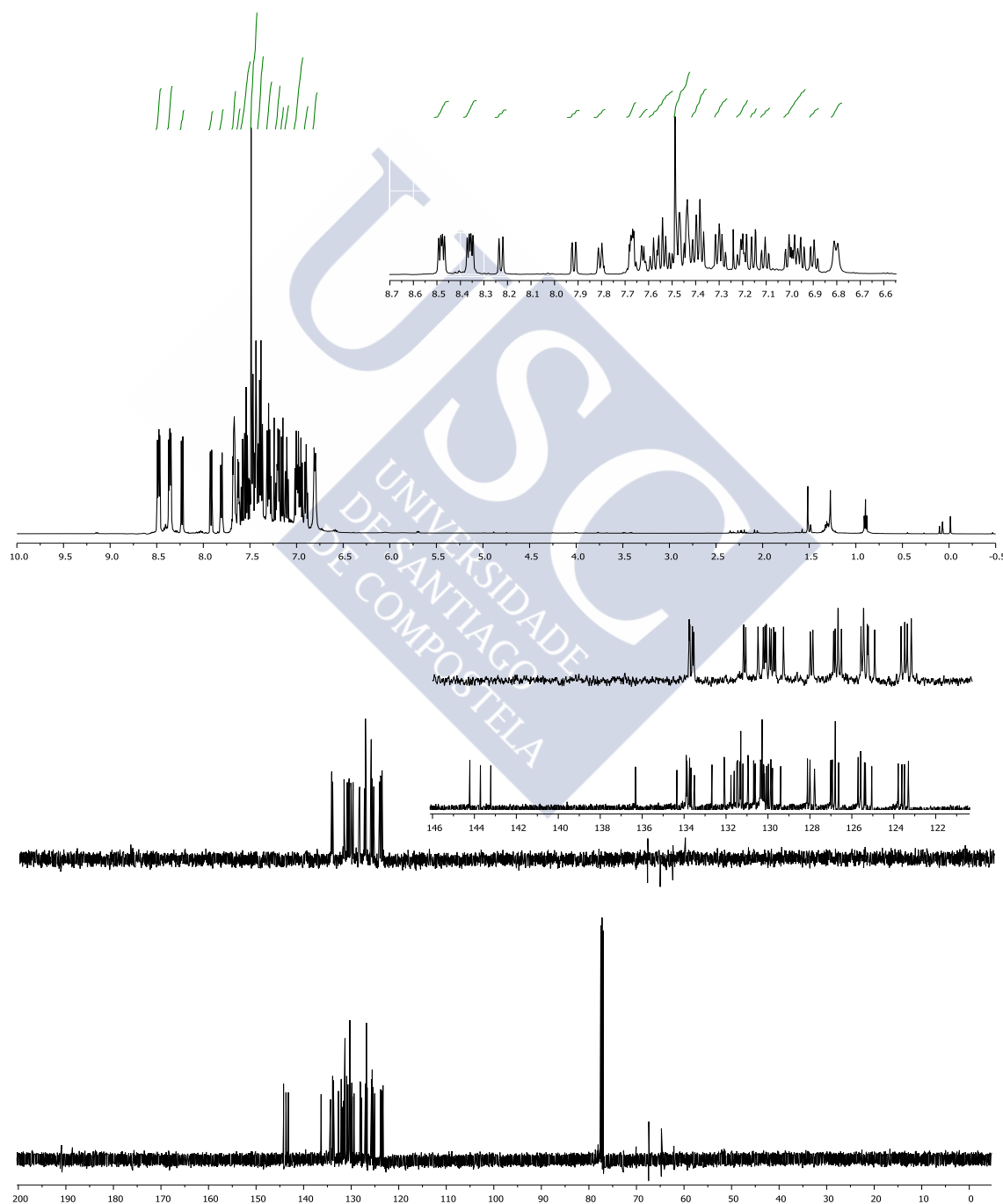


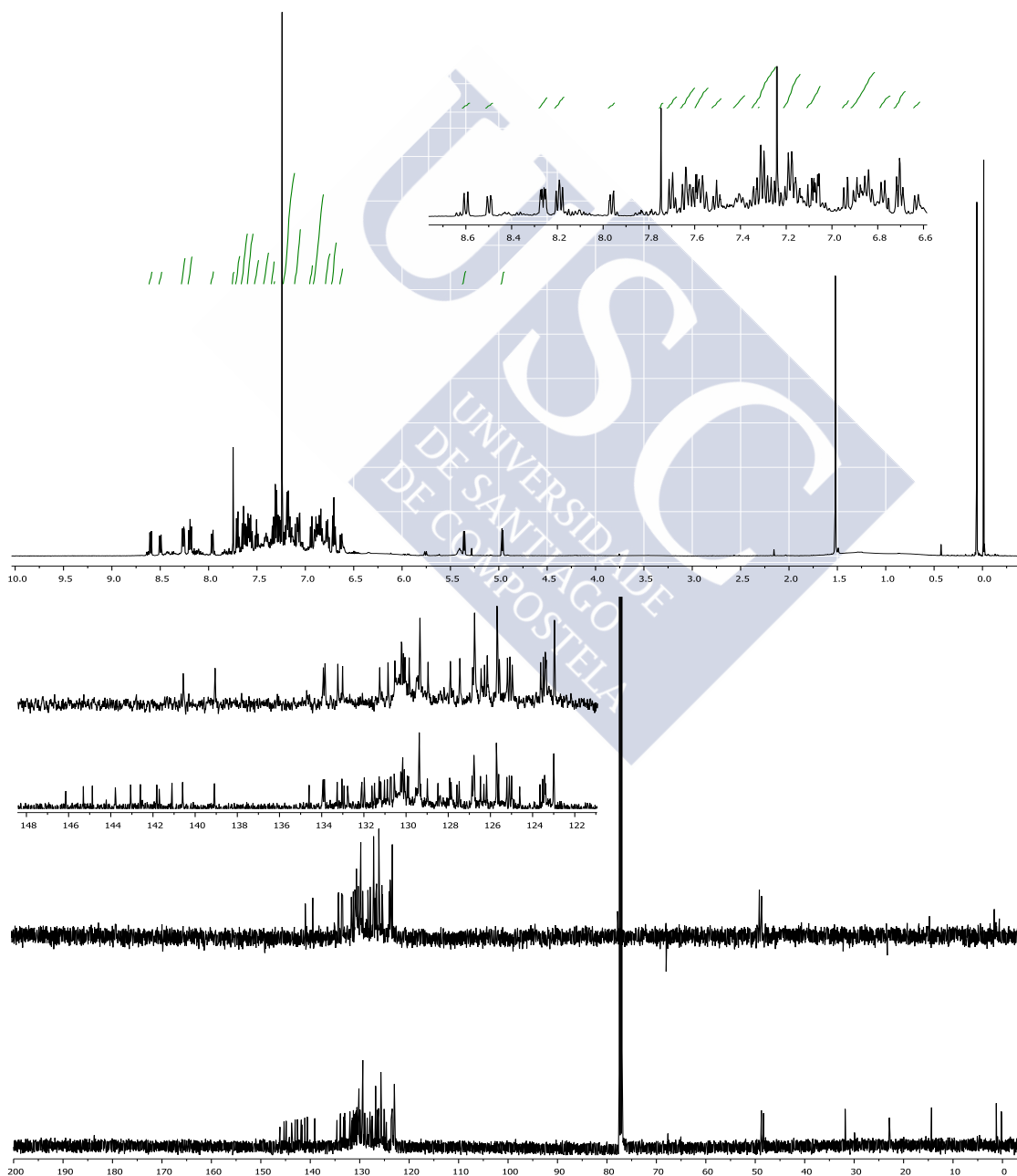
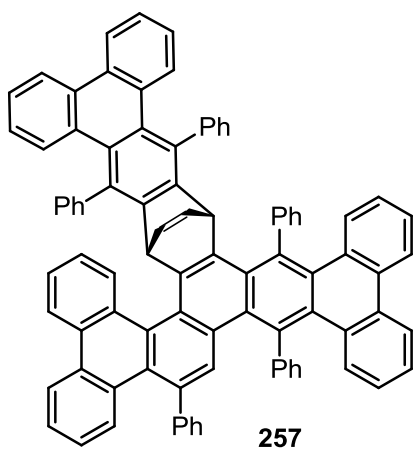


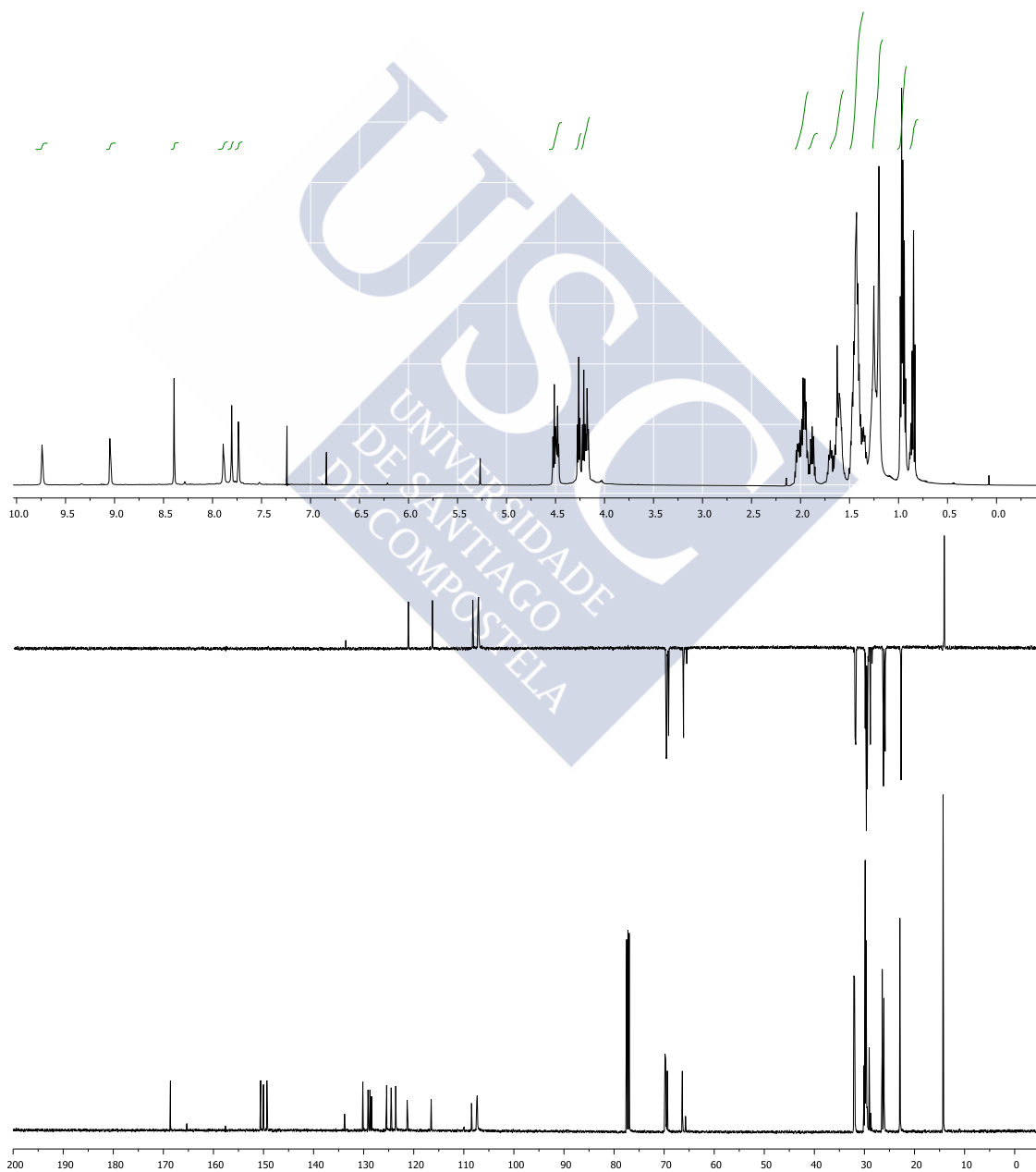
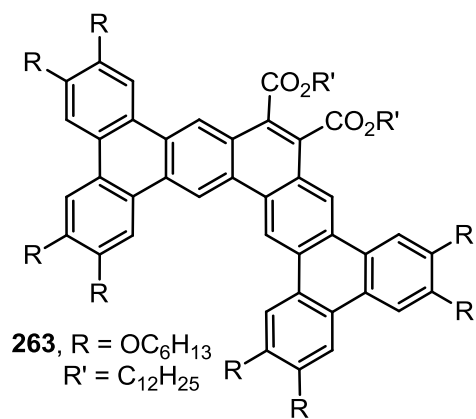


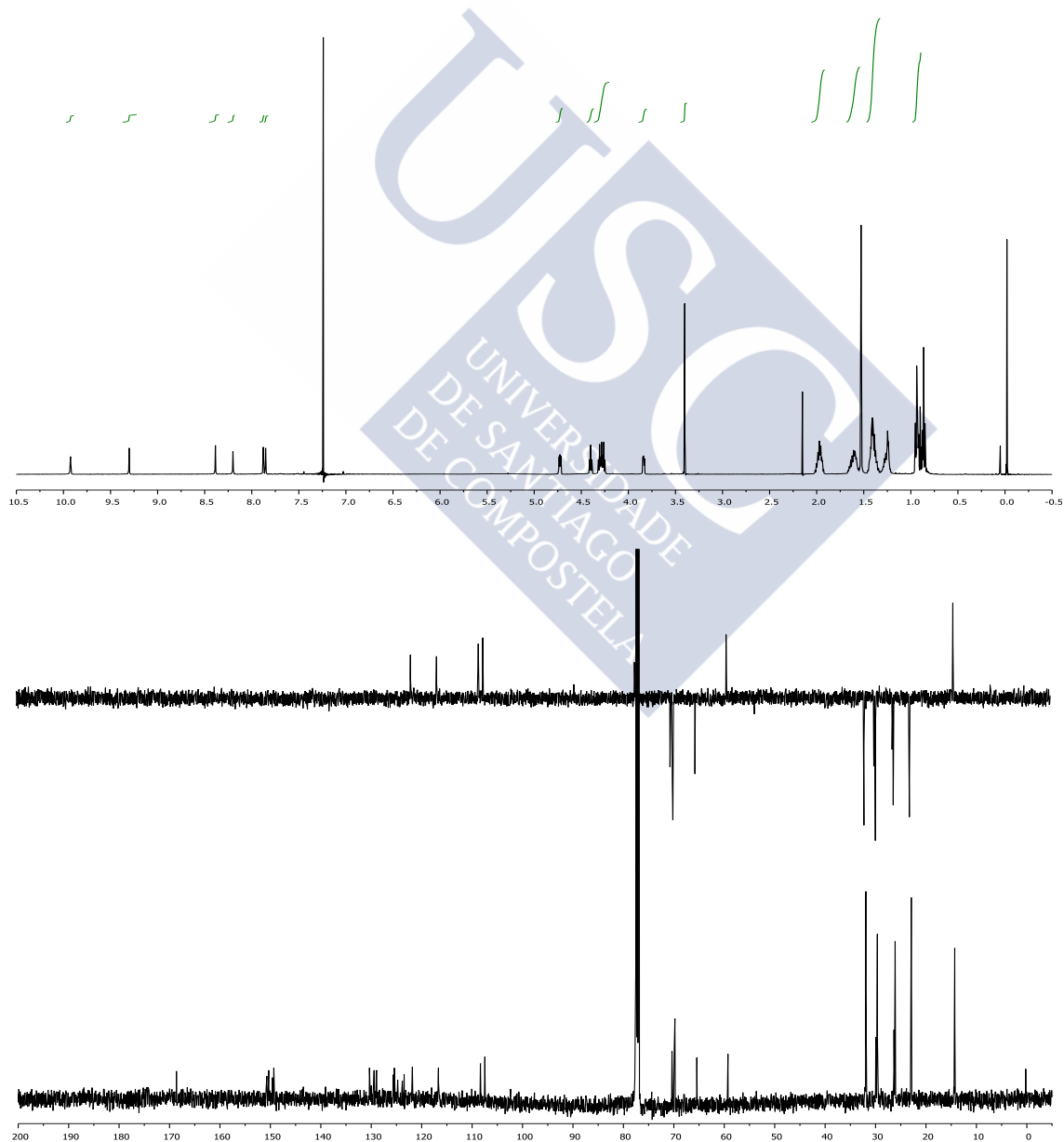
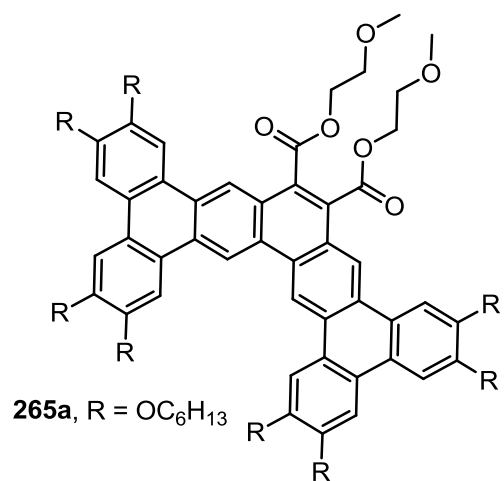


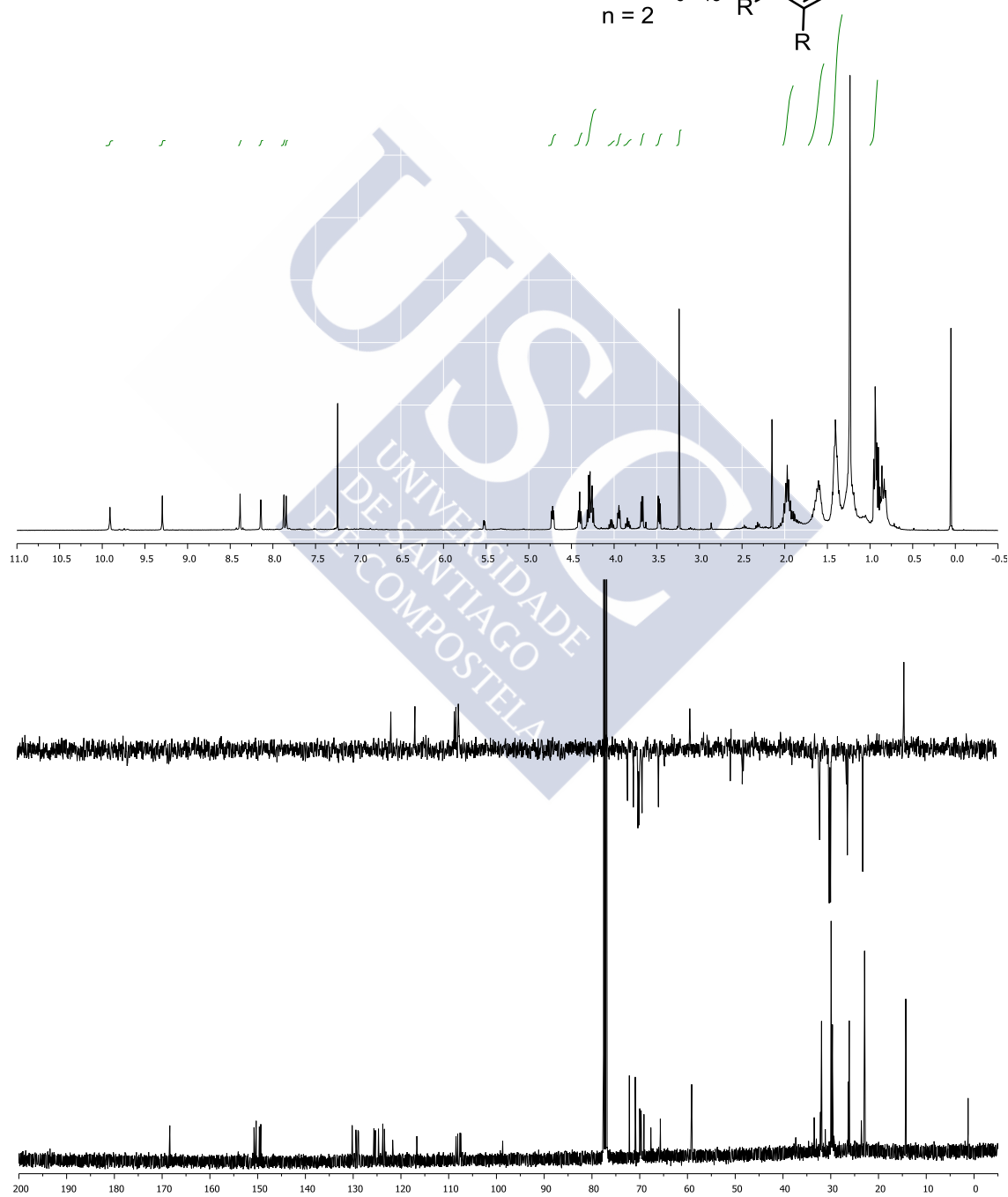
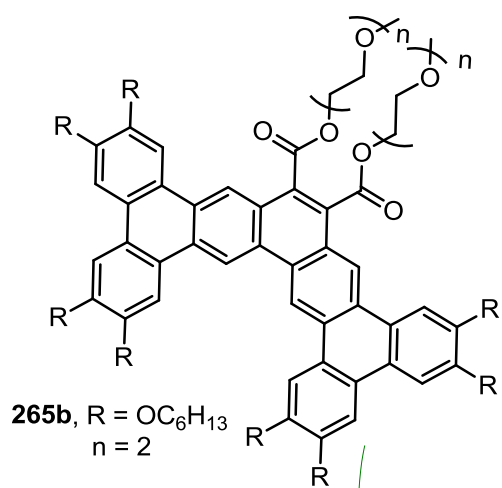
258



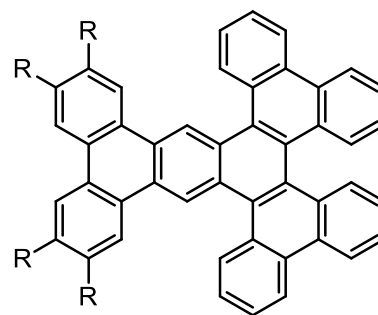




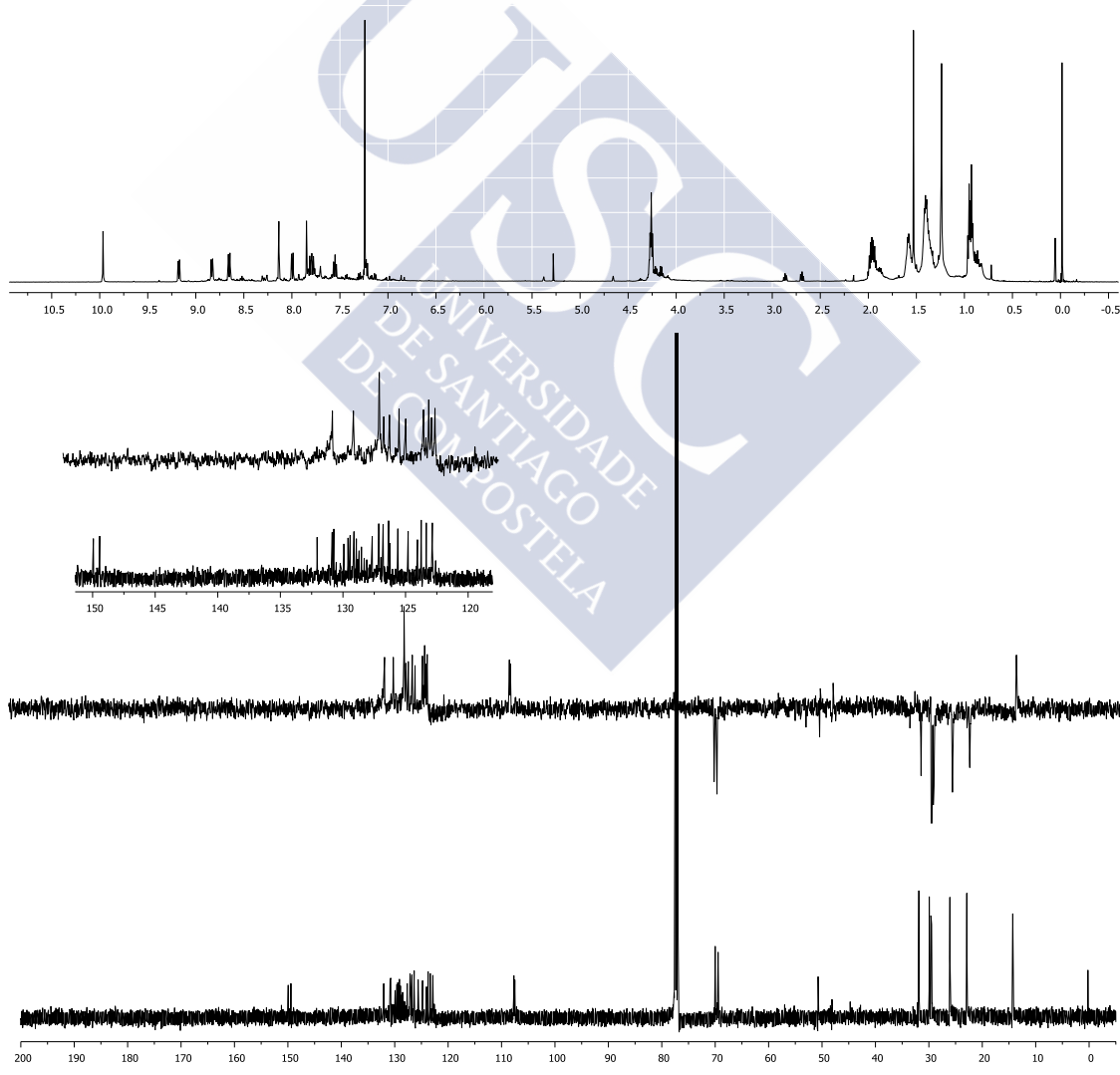
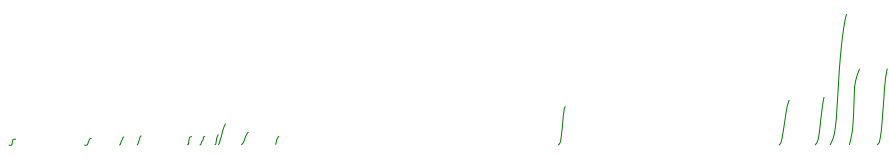


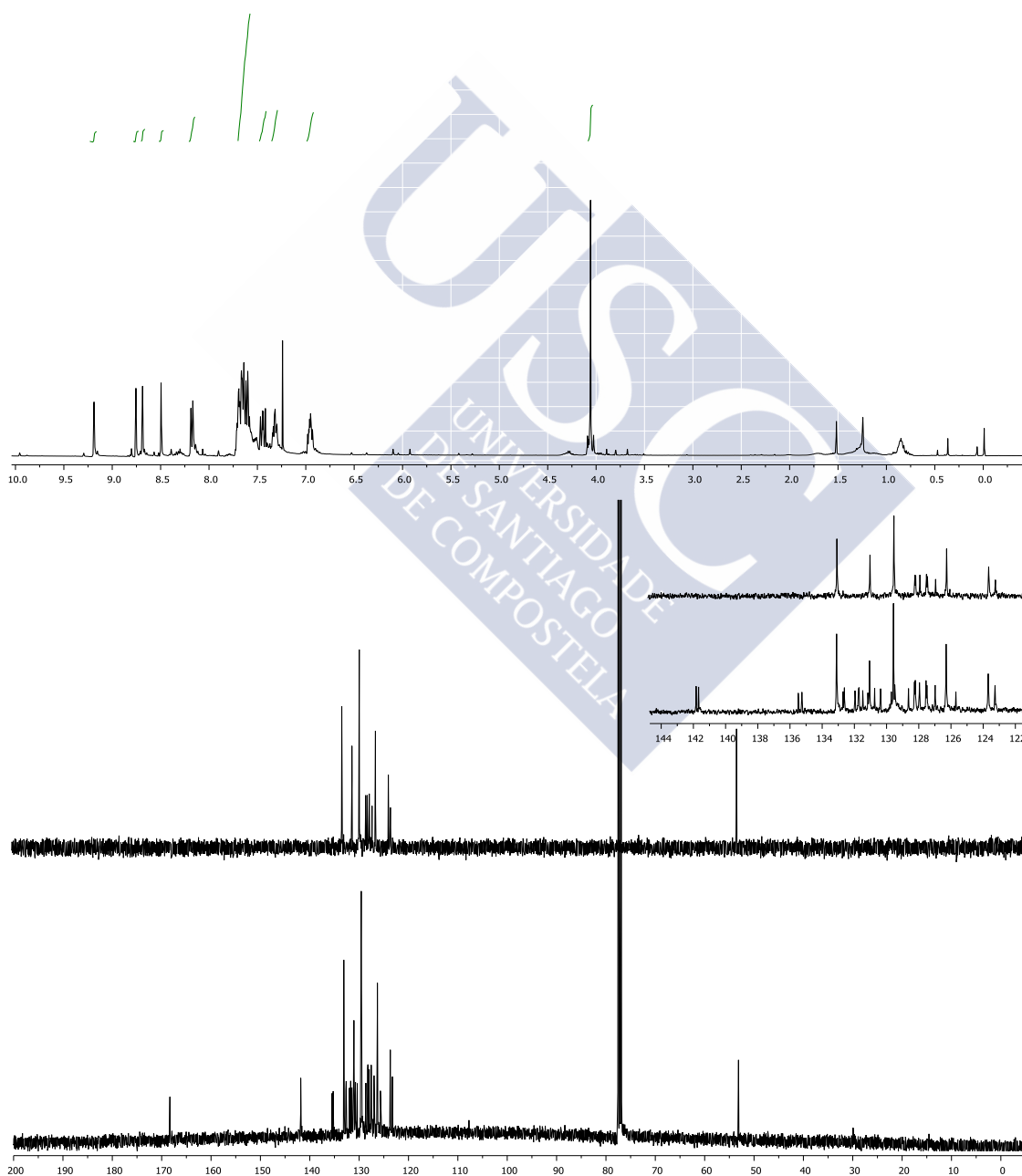
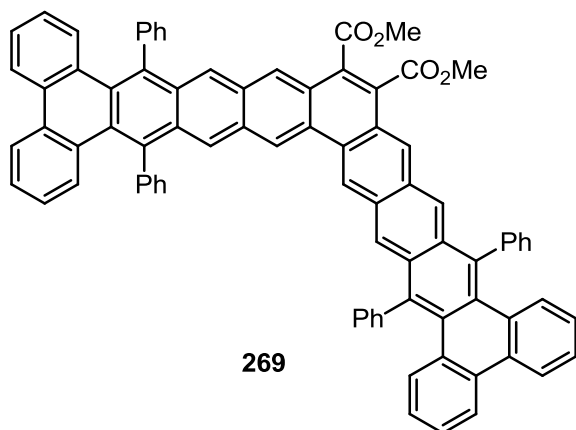


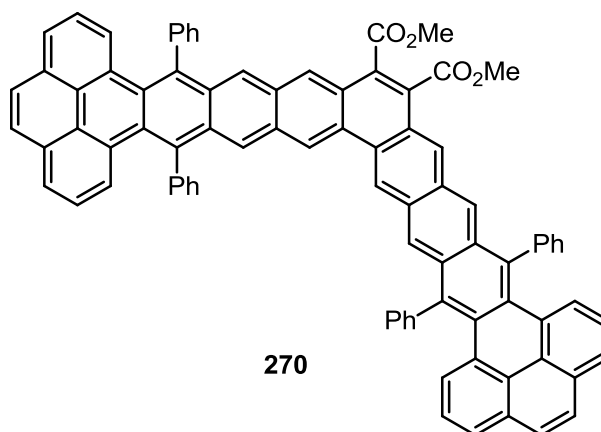




266, R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>







270

