

UNIVERSIDADE
DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

Facultade de Química

Estudo da reactividade
dun arino derivado do antraceno

GRAO EN QUÍMICA



Curso 2023/24

Alumno/a: Raquel Feijoo Díaz

Diego Peña Gil

*Profesor de Investigación Oportunius
Departamento de Química Orgánica y CiQUS
Universidade de Santiago de Compostela*

Diego Peña Gil, titor e docente do Departamento de Química Orgánica da USC, autoriza a presentación do Traballo de Fin de Grao da alumna Raquel Feijoo Díaz na convocatoria de xullo do curso 2023-24, o cal foi realizado baixo a súa dirección nos laboratorios do CiQUS.

E para que así conste asino o presente informe en Santiago de Compostela, o 29 de xuño de 2024.



Diego Peña Gil

Abreviaturas

Δ	Calor
δ	Desprazamento químico expresado en ppm
ACN	Acetonitrilo
AcOEt	Acetato de etilo
°C	Graos centígrados
CV	Voltamperometría cíclica
d	Doblete
dba	Dibencilidenacetona
dd	Doble doblete
DCM	Diclorometano
DEPT	Incremento non distorsionado por transferencia de polarización
DMAD	Acetilenodicarboxilato de dimetilo
EM	Espectro de masas
Equiv	Equivalente
ET	Estado de transición
Et ₂ O	Dietil éter
FE	Fase estacionaria
FM	Fase móbil
g	Gramo
GC/MS	Cromatografía de gases acoplada con espectrometría de masas
GPC	Cromatografía de permeación en xel
h	Hora
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano

HOMO	Orbital molecular ocupado de maior enerxía
HPA	Hidrocarburo policíclico aromático
Hz	Hertzio
J	Constante de acoplamento expresada en Hertzios
LUMO	Orbital molecular ocupado de menor enerxía
m	Multiplete
M	Molar
mL	Mililitro
mmol	Milimol
m/z	Relación masa/carga
<i>n</i> -BuLi	Butillitio
<i>o</i>	Posición relativa orto
OTf	Trifluorometanosulfonato
Py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singlete
t	Triplete
T	Temperatura
t.a.	Temperatura ambiente
THF	Tetrahidrofurano
TLC	Cromatografía en capa fina
TMS	Trimetilsililo
TPCP	Tetrafenilciclopentadienona
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

Índice

1. Resumo.....	4
2. Introducción.....	6
2.1. Grafeno e hidrocarburos policíclicos aromáticos.....	6
2.2. Estabilidade e reactividade dos hidrocarburos policíclicos aromáticos.....	8
2.3. Arinos.....	10
2.3.1. <i>Métodos de xeración de arinos</i>	11
2.3.2. <i>Reactividade dos arinos</i>	12
3. Obxectivos e plan de traballo.....	16
4. Resultados e discusión.....	17
4.1. Síntese do precursor de 2,3-antracino.....	17
4.1.1. <i>Síntese de 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno</i>	17
4.1.2. <i>Síntese do precursor de bisbencino</i>	18
4.1.3. <i>Síntese do precursor de 2,3-antracino</i>	19
4.2. Estudo da reactividade do 2,3-antracino.....	20
4.2.1. <i>Estudo da reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións de Diels-Alder</i>	20
4.2.2. <i>Estudo da reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións [2+2+2] catalizadas por complexos de paladio</i>	25
4.3. Estudo das propiedades optoelectrónicas dos compostos obtidos.....	28
5. Parte experimental.....	30
Procedementos xerais.....	30
5.1. Síntese de 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (1).....	31
5.2. Síntese do composto 3	31
5.3. Síntese do bistriflato 4 , precursor formal de bisbencino.....	32
5.4. Síntese do composto 5	32
5.5. Síntese do composto 6 , precursor de 2,3-antracino.....	33
5.6. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con furano.....	34
5.7. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con TPCP.....	34
5.8. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 1,3-difenil-2 <i>H</i> -ciclopenta[<i>l</i>]fenantren-2-ona.....	35
5.9. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 9,11-difenil-10 <i>H</i> -ciclopenta[<i>e</i>]piren-10-ona.....	36
5.10. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino para formar o [10]-estarfeno.....	37
5.11. Cicloadición de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd ₂ (dba) ₃	37
5.12. Cicloadición de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd(PPh ₃) ₄	38
6. Conclusións.....	39
7. Anexo.....	40

1. Resumo

Os materiais derivados do grafeno reúnen unha combinación única de propiedades físicas e químicas que os fai moi interesantes para a súa utilización como materiais moleculares. Nos derradeiros anos, levouse a cabo un intenso traballo no campo da química sintética, para preparar, partindo de unidades moleculares pequenas, unha gran variedade destes materiais. O grupo de investigación COMMO (Guitián/Pérez/Peña) destaca polo desenvolvemento de metodoloxías sintéticas baseadas na química de arinos, para preparar nanografenos mediante química en disolución. No presente Traballo de Fin de Grao, desenvolveuse unha ruta sintética para preparar un precursor de arino derivado do antraceno; e estudouse a súa reactividade en procesos de cicloadición [4+2] e [2+2+2], que permitiron obter, de forma sinxela e nun único paso, diferentes nanografenos de estrutura complexa e interesantes propiedades.

1. Resumo

Los materiales derivados del grafeno reúnen una combinación única de propiedades físicas y químicas que los hacen muy interesantes para su utilización como materiales moleculares. En los últimos años, se ha llevado a cabo un intenso trabajo en el campo de la química sintética, para preparar, partiendo de unidades moleculares pequeñas, una gran variedad de estos materiales. El grupo de investigación COMMO (Guitián/Pérez/Peña) destaca por el desarrollo de metodologías sintéticas basadas en la química de arinos, para preparar nanografenos mediante química en disolución. En el presente Trabajo de Fin de Grado, se ha desarrollado una ruta sintética para preparar un precursor de arino derivado del antraceno; y se ha estudiado su reactividad en procesos de cicloadición [4+2] y [2+2+2], que han permitido obtener, de manera sencilla y en un único paso, diferentes nanografenos de estructura compleja e interesantes propiedades.

1. Abstract

Graphene-based materials join a unique combination of physical and chemical properties which makes them suitable for being used as molecular materials. During the last years, a great work has been made on the field of synthetic chemistry, in order to prepare, starting from small molecular units, a great variety of those materials. The COMMO group (Guitián/Pérez/Peña) is known by the development of synthetic methodologies based on aryne chemistry, to prepare nanographenes through solution chemistry. On the present undergraduate project, it has been developed a synthetic route to prepare an aryne precursor derived from anthracene; and it has

been studied its reactivity in [4+2] and [2+2+2] cycloaddition processes, which have led to the obtention, in a single step, of various nanographenes with complex structure and interesting properties.

2. Introducción

2.1. Grafeno e hidrocarburos policíclicos aromáticos

Nun mundo de necesidades cambiantes, onde constantemente aparecen novos retos técnicos, o desenvolvemento de novos materiais é unha peza clave para a resolución de problemas presentes e futuros. Dende o seu descubrimento, un dos materiais que máis interese ten suscitado, e sobre o que son numerosos os estudos efectuados, é o grafeno.

Obtido por primeira vez por microexfoliación do grafito, no ano 2004,¹ o grafeno consiste nunha estrutura bidimensional plana, do grosor dun átomo de carbono, constituída por átomos de Csp^2 unidos covalentemente entre si formando unha rede hexagonal.

O interese suscitado por este material deriva da combinación de propiedades físicas e químicas que presenta² (dureza, flexibilidade e lixeireza, así como condutividade eléctrica e térmica), que o fan susceptible de ser empregado en aplicacións tan prometedoras como diversas.^{3,4}

A síntese de materiais grafénicos pode abordarse dende dúas perspectivas. Unha das aproximacións consiste na obtención de grafeno por exfoliación do grafito (*top-down*), tal e como se fixo no seu descubrimento.¹ Esta aproximación, baseada nunha técnica física, presenta o problema de que é difícil controlar o tamaño e forma exactos da lámina de grafeno obtida, limitando tamén o control das súas propiedades, especialmente no referente a grafenos nanométricos.

A segunda aproximación (*bottom-up*) consiste na síntese de materiais grafénicos a partir de unidades moleculares pequenas.⁵ Esta aproximación permite unha síntese moito máis precisa, obténdose fragmentos de grafeno de tamaño e estrutura perfectamente definidos, e posibilitando así o control das súas propiedades electrónicas.

O desenvolvemento deste segundo enfoque para a obtención de grafeno levou, nos anos derradeiros, a unha intensa actividade na síntese de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) de tamaño nanométrico. Os HPAs son unha familia de compostos cuxa estrutura se

¹ Novoselov, K.; Geim, A.; Morozov, S.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.; Grigorieva, Y.; Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. **2004**, *306*, 666-669.

² Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109-162.

³ Tadyszak, K.; Wychowaniec, J. K.; Litowczenko, J. Biomedical applications of graphene-based structures. *Nanomaterials*. **2018**, *8*, 944/1-944/20.

⁴ Tan, Y. B.; Lee, J. M. Graphene for supercapacitor applications. *J. Mater. Chem.* **2013**, *47*, 14814-14843.

⁵ Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.

caracteriza por conter, polo menos, dous aneis bencénicos fusionados.⁶ Poden considerarse, estruturalmente, como fragmentos de grafeno.¹ Estes compostos están presentes en todo o planeta de forma natural, nos depósitos de carbón e de petróleo; pero tamén poden producirse pola combustión incompleta destes materiais, durante a súa aplicación por parte do ser humano. A pesar do gran interese suscitado polos HPAs, e do abanico de posibilidades que ofertan no campo dos materiais, actualmente está demostrado tamén o impacto ambiental que poden ter estes compostos,⁷ que fai máis necesario aínda un control preciso da súa síntese e utilización.

A estabilidade e propiedades dos HPAs veñen determinadas, en gran medida, pola súa estrutura e xeometría. Debido á inmensa variedade existente dentro desta familia de compostos, fíxose necesario definir unha serie de criterios que permitisen clasificalos,⁸ e que contribuísen a establecer esa relación clave entre a súa estrutura e as súas propiedades.

Un dos criterios de clasificación baséase na forma que adopta a periferia do HPA, segundo a maneira en que estean fusionados os aneis. A fusión lineal de todos os aneis aromáticos conduce a unha periferia de tipo *zig-zag* (**Figura 1**). A fusión angular de tres aneis aromáticos conduce a unha periferia de tipo *baía*, na que aparecen rexións cóncavas. Un sistema con varias *baías* sucesivas presenta unha periferia de tipo *armchair*. A fusión angular de catro aneis aromáticos conduce a unha periferia de tipo *enseada*. Finalmente, a fusión angular de cinco aneis conduce a unha periferia de tipo *fiorde*, cunha rexión cóncava máis pechada que na *baía* e na *enseada*.

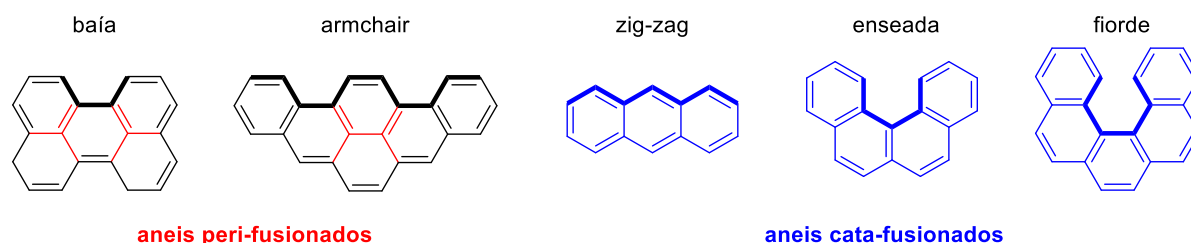


Figura 1. Tipos de periferias en HPAs peri e cata-fusionados.

Outro dos criterios de clasificación dos HPAs baséase na distribución que presentan os átomos de carbono na estrutura. Se todos os átomos de C están na periferia do sistema, dise que os aneis están *cata*-fusionados. En cambio, cando existen átomos de C no interior da estrutura, ademais de na periferia, dise que os aneis están *peri*-fusionados.

⁶ Clar, E. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Academic Press: London, **1964**.

⁷ Grimmer, G. *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; CRC Press: Boca Raton, **1983**.

⁸ Moss, G. P. Nomenclature of fused and bridged fused ring systems. *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143-216.

2.2. Estabilidade e reactividade dos hidrocarburos policíclicos aromáticos

A estabilidade dos compostos cíclicos con sistemas π conxugados vén dada pola regra da aromaticidade de Hückel.⁹ Esta regra establece que os sistemas con $4n + 2$ electróns π , para calquera n enteiro, presentarán unha particular estabilidade. Os aneis bencénicos cumpren a regra de Hückel; e por iso son especialmente estables.

Se ben en compostos cíclicos dun só anel é sinxelo aplicar a regra de Hückel para predicir a aromaticidade (e, en consecuencia, a estabilidade relativa), en sistemas que conteñen varios aneis fusionados, como é o caso dos HPAs, a situación resulta máis complexa. En 1972, Clar¹⁰ propuxo que a estabilidade destes compostos vén determinada polo número de aneis bencénicos localizados que presentan: os coñecidos dende entón, e na súa honra, como *sextetes de Clar*. De todas as estruturas resoantes posibles dun sistema, a máis representativa será aquela que conteña o maior número de sextetes.

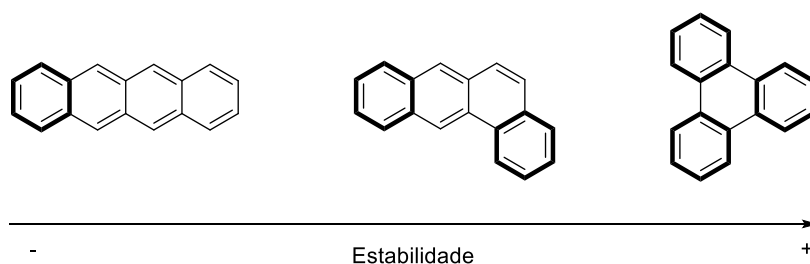


Figura 2. Variación da estabilidade de HPAs en función do número de sextetes de Clar.

Se se comparan diferentes moléculas de HPAs, é posible establecer unha gradación de estabilidade en función do número de sextetes que presentan respecto do número total de aneis (Figura 2). Esta relación entre a estabilidade e o número de sextetes de Clar pode observarse claramente na familia dos acenos. Os acenos son un tipo de HPAs formados pola fusión lineal de aneis bencénicos. De acordo coa clasificación antes mencionada, son compostos *cata*-fusionados, e cunha periferia de tipo *zig-zag*. Cando non conteñen ningún substituínte, os acenos son moléculas planas e ríxidas.

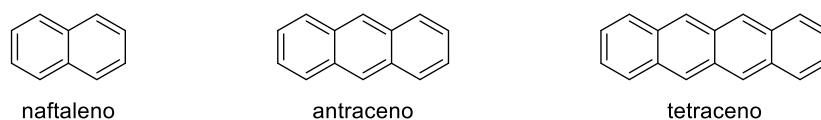


Figura 3. Exemplos de moléculas da familia dos acenos.

⁹ Hückel, E. Grundzüge der Theorie Ungesättigter und Aromatischer Verbindungen. *Ztschr. Elektrochem.* **1937**, *43*, 752-788.

¹⁰ Clar, E. *The Aromatic Sextet*; Wiley: London, **1972**.

Os acenos de máis pequeno tamaño (naftaleno, antraceno) son estables (**Figura 3**). Atópanse na natureza como derivados do petróleo, a partir do cal é posible a súa extracción. Porén, a medida que se aumenta o número de aneis fusionados do aceno, a estabilidade diminúe drasticamente, co consecuente aumento da reactividade do composto. O pentaceno xa non é estable en condicións ambientais, e, en disolución, reacciona espontaneamente co osíxeno do aire. A síntese dos acenos de maior tamaño, como o decaceno, só conseguiu levarse a cabo, ata o momento, mediante química sobre superficie, en condicións de ultra alto baleiro e temperaturas crioxénicas.¹¹

Se se debuxan as estruturas de acenos con diferente número de aneis, pode observarse que, independentemente do tamaño da molécula, todos eles presentan un único sextete de Clar. Esta é a razón de que a estabilidade diminúa a medida que se incrementa o número de aneis fusionados: a proporción *número de sextetes / número total de aneis* é cada vez menor.¹² Esta peculiaridade estrutural conduce a que, a medida que aumenta o tamaño do sistema conxugado, aumente a enerxía do orbital HOMO, favorecendo a reacción do composto co osíxeno do aire.¹³ As posicións máis reactivas son as dos aneis centrais,¹⁴ pois, ao cambiar a hibridación dos C de sp^2 a sp^3 , rómpese a conxugación. O sistema queda dividido en dous acenos de menor tamaño separados, en cada un dos cales é posible localizar un sextete de Clar; e este aumento da proporción de sextetes estabiliza o composto (**Figura 4**).

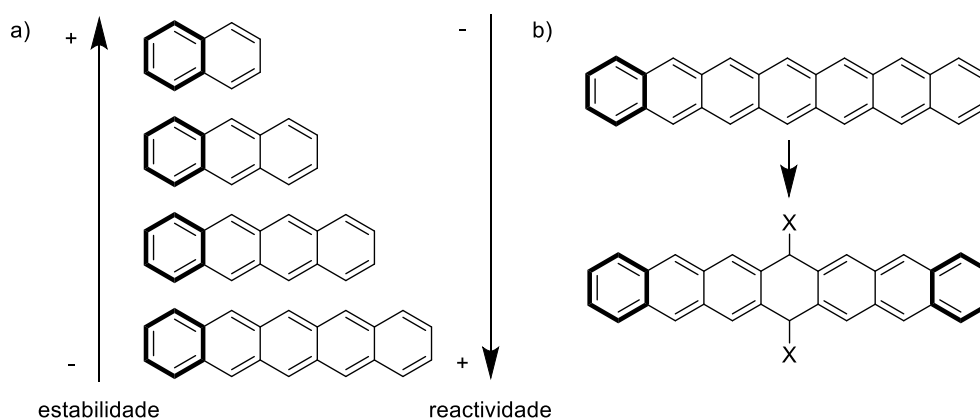


Figura 4. a) Variación de estabilidade e reactividade na familia dos acenos. b) Ruptura da conxugación e formación de dous sextetes tras a substitución no anel central.

¹¹ Krüger, J.; García, F.; Eisenhur, F.; Skindin, D.; Alonso, J. M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D. Decacene: On-Surface Generation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945-11948.

¹² Suresh, C. H.; Gadre, S. R. Clar's aromatic sextet theory revisited via molecular electrostatic potential topography. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2505-2512.

¹³ Portella, G.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M. Local aromaticity of $[n]$ acenes, $[n]$ phenacenes, and $[n]$ helicenes ($n = 1-9$). *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2509-2521.

¹⁴ Friedman, L.; Logullo, F. M. Benzynes via aprotic diazotization of anthranilic acids: a convenient synthesis of triptycene and derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.

2.3. Arinos

A intensa actividade efectuada nos derradeiros anos no campo dos HPAs levou ao desenvolvemento de múltiples metodoloxías para a súa síntese. Unha delas, na que son numerosas as achegas aportadas polo grupo de investigación COMMO (Gutián/Pérez/Peña), baséase no emprego da química de arinos.

Os arinos son intermedios de reacción neutros que se xeran pola perda de dous substituíntes dun anel bencénico en posición *orto*, a través da ruptura homolítica dos enlaces. Os orbitais resultantes combínanse para formar, no plano do anel, un orbital molecular feblemente unido, ocupado por dous electróns, de modo que formalmente pode considerarse a existencia dun triplo enlace tensionado dentro do anel bencénico (**Figura 5**). A estrutura dos arinos pode representarse mediante varias formas resoantes, sendo as máis representativas a que contén o triplo enlace (a), a cumulénica (b) e a diradical (c):

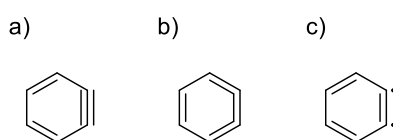


Figura 5. Estructuras resoantes do bencino.

A existencia dos arinos como intermedios de reacción foi proposta por primeira vez en 1927.¹⁵ A proposta foi obxecto dun intenso debate, pois dubidábase de que fose posible a existencia dunha estrutura tan tensionada como debería selo un ciclo hexagonal que contivese un triplo enlace. En 1942, obtivéronse fundamentos máis convincentes da formación efectiva de arinos como intermedios de reacción.¹⁶ En 1956, a través de experimentos de marcaxe isotópico, puido demostrarse definitivamente a súa existencia.¹⁷ Finalmente, en 2015, foi posible a visualización sobre superficie de NaCl de moléculas individuais de arinos, comprobando que a estrutura resoante predominante nesas condicións é a de tipo cumulénico.¹⁸

¹⁵ Bachmann, W. E.; Clarke, H. T. The mechanism of the Wurtz-Fittig reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2089-2098.

¹⁶ Wittig, G. Phenyl-lithium, der Schlüssel zu einer neuen Chemie metallorganischer Verbindungen. *Sci. Nat.* **1942**, *30*, 696-703.

¹⁷ Roberts, J. D.; Semenov, D. A.; Simmons Jr, H. E.; Carlsmith, L. A. The mechanism of aminations of halobenzenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 601-611.

¹⁸ Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Gutián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L. On-surface generation and imaging of arynes by atomic force microscopy. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623-628.

2.3.1. Métodos de xeración de arinos

A pesares de que efectivamente existen, e é posible incluso a súa visualización, a elevada tensión estrutural provoca que os arinos sexan inestables, e presenten en disolución tempos de vida extremadamente curtos. Incluso a temperaturas baixas, os arinos son tan reactivos que illalos resulta practicamente imposible; e por iso, de cara ao seu emprego en síntese, é preciso xeralos *in-situ*. Os métodos máis representativos para a xeración de arinos *in-situ* recóllense na **Figura 6**.

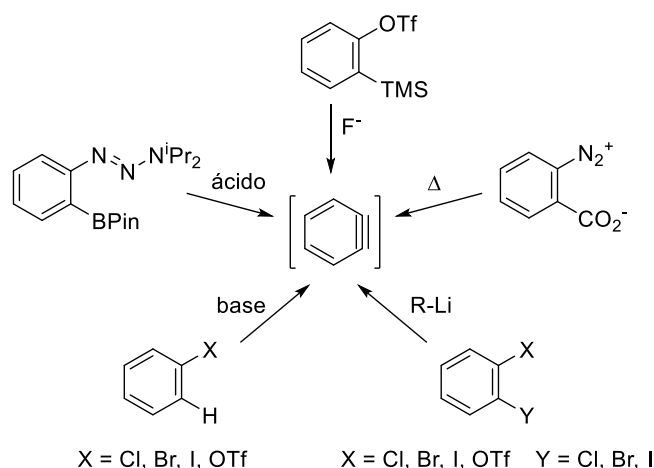


Figura 6. Principais métodos de xeración de arinos.

De entre todos eles, o máis empregado actualmente é o descrito por Kobayashi.¹⁹ O principal atractivo deste método, baseado no ataque do anión fluoruro sobre derivados de triflato de *orto*-trimetilsililarilo, é a suavidade das condicións de traballo, que non requiren o uso de temperaturas elevadas, metais, ácidos nin bases fortes, sendo compatibles cunha gran variedade de grupos funcionais. O mecanismo deste método de xeración de arinos ilústrase na **Figura 7**:

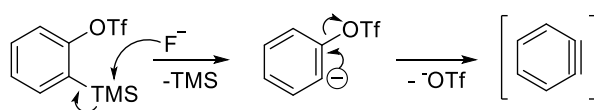


Figura 7. Mecanismo do método Kobayashi para a xeración de arinos.

Para preparar estes triflatos, precursores de arino, existen tamén distintas metodoloxías. O noso grupo de investigación descubriu un procedemento que permite a súa obtención de maneira sinxela a partir de *orto*-bromofenoles.²⁰ O precursor de 2,3-antracino sintetizado neste traballo

¹⁹ Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. Fluoride-induced 1,2-elimination of *o*-trimethylsilylphenyl triflate to benzyne under mild conditions. *Chem. Lett.* **1983**, *13*, 1211-1214.

²⁰ Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. An efficient procedure for the synthesis of *ortho*-trialkylsilylaryl triflates: easy access to precursors of functionalized arynes. *Synthesis.* **2002**, *2002*, 1454- 1458.

preparouse seguindo esta metodoloxía, que se detallará posteriormente. Se ben existen escasos precedentes na xeración de 2,3-antracino,²¹ a súa obtención a partir do correspondente triflato de *orto*-trimetilsililarilo sería novidosa, e presentaría a vantaxe das suaves condicións empregadas.

2.3.2. Reactividade dos arinos

O triplo enlace formal dos arinos é electronicamente deficiente, e moi reactivo pola elevada tensión angular á que está sometido. A estrutura do sistema conduce a un orbital LUMO de baixa enerxía; e esta combinación de propiedades convirte aos arinos en potentes electrófilos, que experimentan con gran facilidade reaccións de adición nucleófila. De xeito análogo, os arinos son tamén excelentes dienófilos en reaccións de cicloadición, que son as máis estudadas para estes compostos. De feito, a primeira reacción descrita para o bencino foi a súa cicloadición [4+2] con furano,²² para dar dihidronaftaleno-1,4-endóxido (**Figura 8**).

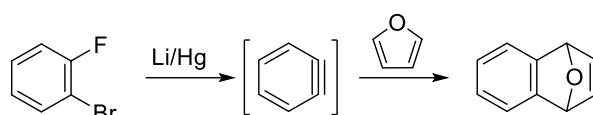


Figura 8. Cicloadición [4+2] de bencino con furano.

Ata a presente data, son moitas as reaccións de cicloadición descritas. De forma xeral, estas reaccións clasifícanse segundo o número de electróns π involucrados. Así, temos cicloadicións [2+2], [4+2], etc.

No caso das cicloadicións concertadas, para que se produza a reacción, ten que darse un solapamento favorable entre os orbitais moleculares implicados no proceso; e este requirimento orbital determina as interaccións que están permitidas e as que non, condicionando a estereoquímica dos produtos finais obtidos. En 1965, Woodward e Hoffmann estableceron as regras básicas que definen estas interaccións, en base á simetría dos orbitais implicados.²³ Estas regras foron complementadas, e xustificadas con maior profundidade, por Fukui,²⁴ que desenvolveu detalladamente a teoría de orbitais moleculares necesaria para explicar, en última instancia, o funcionamento destas reaccións.

²¹ Miller, G. P.; Mack, J. Completely regioselective, highly stereoselective syntheses of cis-Bisfullerene[60] Adducts of 6,13-disubstituted pentacenes. *Org. Lett.* **2000**, *25*, 3979–3982.

²² Wittig, G.; Pohmer, L. Intermediäre Bildung von Dehydrobenzol. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348-348.

²³ Hoffmann, R.; Woodward, R. B. Selection rules for concerted cycloaddition reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 2046-2048.

²⁴ Fukui, K. Recognition of stereochemical paths by orbital interaction. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 57-64.

De entre todas as reaccións de cicloadición existentes, é de interese no presente traballo centrarse na máis famosa de todas: a cicloadición [4+2], chamada de Diels-Alder.²⁵ Na reacción de Diels-Alder participan dúas especies: un dieno, habitualmente rico en electróns, que interacciona a través do seu orbital HOMO; e un dienófilo, habitualmente pobre en electróns, que interacciona a través do seu orbital LUMO. A reacción transcurre mediante o movemento concertado dos tres pares electrónicos, dando un ET cíclico de seis membros, e formándose dous novos enlaces C-C.

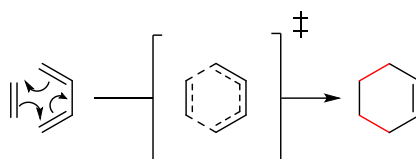


Figura 9. Estado de transición da cicloadición de Diels-Alder.

Como pode observarse na **Figura 9**, para que se produza a interacción favorable é necesario que se cumpra un requirimento xeométrico fundamental: o dieno debe adoptar a conformación *s-cis*. Canto maior sexa a proporción deste conformero do dieno en disolución, máis rápida será a reacción; e esta é a razón de que os dienos cíclicos, nos que a conformación *s-cis* é a única posible, sexan particularmente reactivos en cicloadicións de Diels-Alder. Canto máis rico en electróns sexa o dieno, máis facilidade terá tamén para doar densidade de carga ao dienófilo; e por iso os substituíntes electrón-dadores no dieno aumentan tamén a súa reactividade en procesos de Diels-Alder. Ademais deste requirimento xeométrico, debe darse un solapamento orbital favorable entre o HOMO do dieno e o LUMO do dienófilo; e ambos orbitais deben ter enerxías similares. Os arinos presentan un orbital LUMO de moi baixa enerxía, e cunha xeometría favorable para interaccionar cos lóbulos terminais do sistema π do dieno; e por iso reaccionan tan favorablemente en procesos de Diels-Alder. Aínda que, de forma xeral, os arinos actúan como aceptores de carga, se se enfrontan con dienos pobres en electróns é posible que teña lugar unha reacción de Diels-Alder con demanda electrónica inversa,²⁶ na cal a interacción se produce entre o orbital HOMO do arino e o LUMO do dieno. As reaccións de cicloadición resultan moi atractivas para a síntese de moléculas de gran tamaño,²⁷ por constituíren unha poderosa ferramenta para gañar unha gran complexidade estrutural nun único paso de reacción.

²⁵ Diels, O.; Alder, K. Synthesen in der hydro-aromatischen Reihe, II. Mitteilung: Über Cantharidin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1929**, *62*, 554-562.

²⁶ Vivas-Reyes, R.; Cardozo, K. M.; Oviedo, J. F. Estudio teórico de las reacciones Diels-Alder utilizando plantillas de antraceno a través del uso de orbitales de frontera. *Cienc. En Desarro.* **2014**, *5*, 107-116.

²⁷ Delaittre, Guillaume; Guimard, Nathalie K.; Barner-Kowollik, Christopher. Cycloadditions in Modern Polymer Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1296-1307.

No presente traballo, a cicloadición [4+2] do 2,3-antracino foi unha das principais reaccións empregadas para sintetizar HPAs de elaborada estrutura e interesantes propiedades.

Ademais das adicións nucleófilas e a cicloadición de Diels-Alder, outra das reaccións máis relevantes que experimentan os arinos é a cicloadición [2+2+2] catalizada por metais de transición. A posibilidade de combinar a química de arinos coa catálise por metais de transición tomou forma en 1979, cando se demostrou que o bencino, igual que outros alquinos, era capaz de coordinarse ao talio, formando un complexo arino-metal cuxa estrutura se visualizou por difracción de raios X.²⁸ Posteriormente, estudouse a formación de complexos de bencino con moitos outros metais de transición.²⁹ A estrutura real do complexo bencino-metal oscila entre dúas formas resoantes extremas, o metalaciclopropeno e o complexo π (**Figura 10**). A prevalencia dunha ou da outra depende da natureza do arino, do metal e dos seus ligandos.

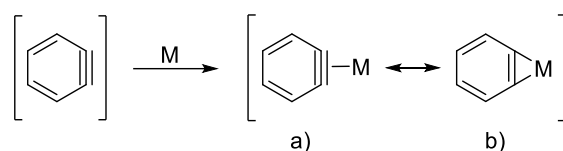


Figura 10. Formas resoantes do complexo bencino-metal: complexo π (a) e metalaciclopropeno (b).

A pesares destes estudos sobre os complexos arino-metal, durante anos non foi posible empregar arinos en transformacións sintéticas catalizadas por metais de transición, debido a que moitos dos métodos coñecidos para a xeración de arinos non eran compatibles coas condicións experimentais requiridas para a catálise metálica. En 1998, o noso grupo de investigación describiu por primeira vez a cicloadición [2+2+2] de derivados de bencino, catalizada por complexos de Pd, para obter trifenilenos (**Figura 11**).³⁰

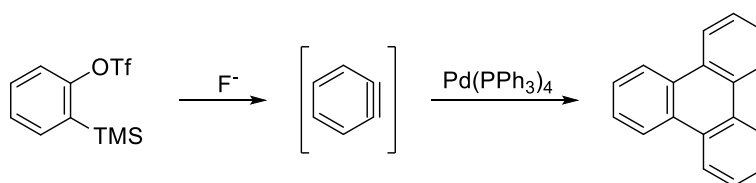


Figura 11. Cicloadición [2+2+2] de bencino catalizada por Pd.

²⁸ McLain, S. J.; Schrock, R. R.; Sharp, P. R.; Churchill, M. R.; Youngs, W. J. Synthesis of monomeric niobium- and tantalum-benzene complexes and the molecular structure of Ta(η -5-C₅Me₅)(C₆H₄)Me₂. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 263-265.

²⁹ Buchwald, S. L.; Watson, B. L.; Huffman, J. C. Trimethylphosphine adduct of the zirconocene-benzene complex: synthesis, reactions, and X-ray crystal structure. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7411-7413.

³⁰ Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. Efficient palladium-catalyzed cyclotrimerization of arynes: synthesis of triphenylenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659-2661.

Asemade, descubriuse que é posible o emprego de complexos de Pd para catalizar a cicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos deficientes en electróns.³¹ Este proceso é particularmente interesante, porque a quimioselectividade depende dos ligandos unidos ao Pd. Cando se emprega como catalizador Pd(PPh₃)₄, obtense o derivado formado por dúas subunidades de arino e unha de alquino (**Figura 12**). En cambio, empregando como catalizador Pd₂(dba)₃, obtense o derivado con dúas subunidades de alquino e unha de arino.

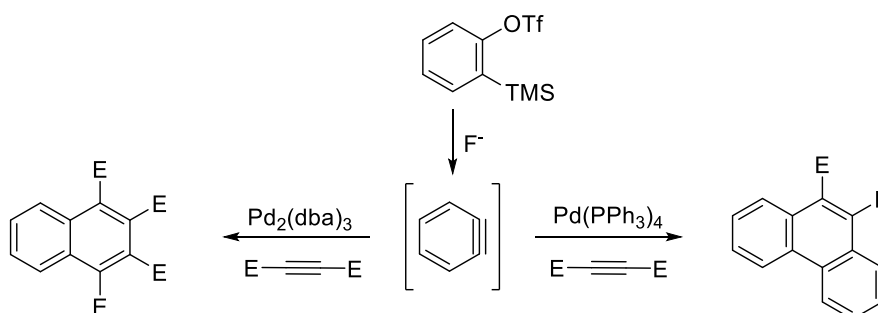


Figura 12. Cicloadicións [2+2+2] de bencino con alquinos deficientes en electróns ($E = CO_2R$).

Esta quimioselectividade débese, probablemente, a que a trifenilfosfina é un ligando que se coordina moi fortemente ao Pd, dificultando a entrada da segunda molécula de alquino, que en cambio pode coordinarse sen problemas en presenza de ligandos lábiles tipo dba (dibencilidenacetona).³¹

³¹ Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. Palladium-catalyzed cocyclization of arynes with alkynes: selective synthesis of phenanthrenes and naphthalenes. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827-5828.

3. Obxectivos e plan de traballo

O obxectivo deste Traballo de Fin de Grao é sintetizar un triflato de trimetilsililarilo (**6**), precursor de 2,3-antracino, e estudar a súa reactividade en diferentes procesos de cicloadición, que permitan a obtención de HPAs estruturalmente interesantes a partir del. O esquema xeral do traballo a realizar ilústrase na **Figura 13**.

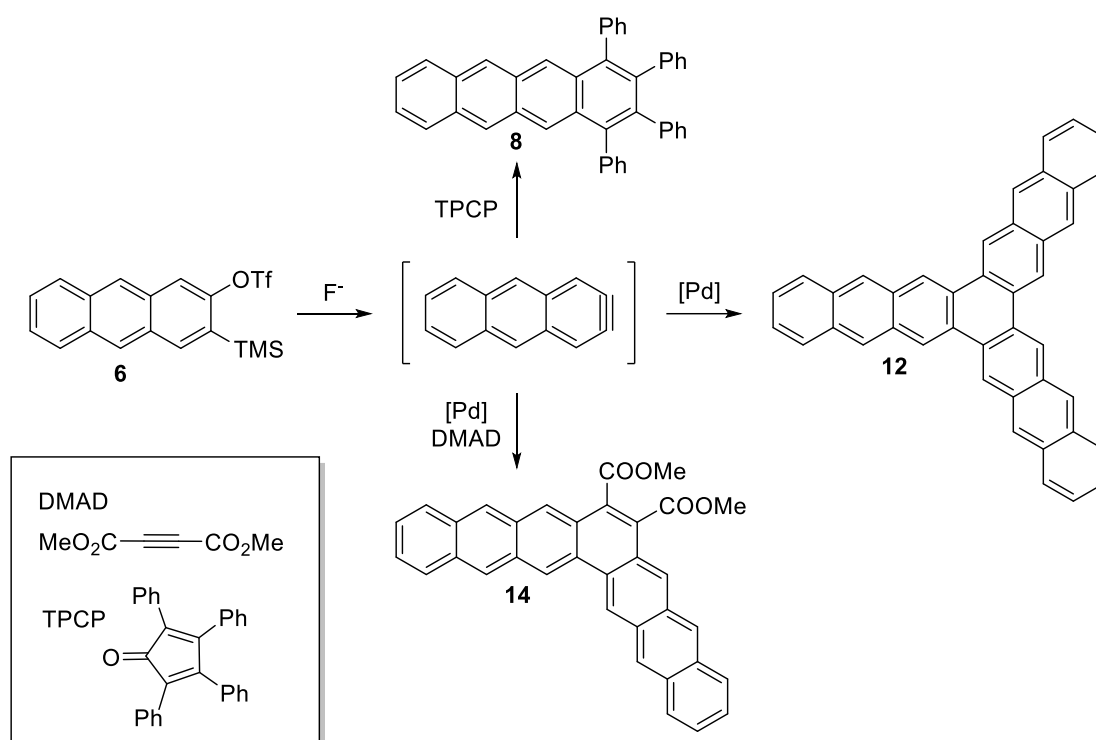


Figura 13. Síntese de diferentes HPAs a partir de 2,3-antracino mediante procesos de cicloadición.

4. Resultados e discusión

Neste traballo realizáronse tres partes principais: (4.1) a preparación do triflato **6**, precursor do 2,3-antracino; (4.2) o estudo da reactividade deste arino en procesos de cicloadición; (4.3) o estudo das propiedades optoelectrónicas dos HPAs sintetizados.

4.1. Síntese do precursor de 2,3-antracino

Para preparar o triflato **6**, precursor de 2,3-antracino, seguiu-se o esquema sintético detallado na **Figura 14**. Esta ruta implica a necesidade de preparar dous precursores previos: o 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno **1**, precursor do isobenzofurano **2**, e o bistriflato **4**, precursor formal de bisbencino.

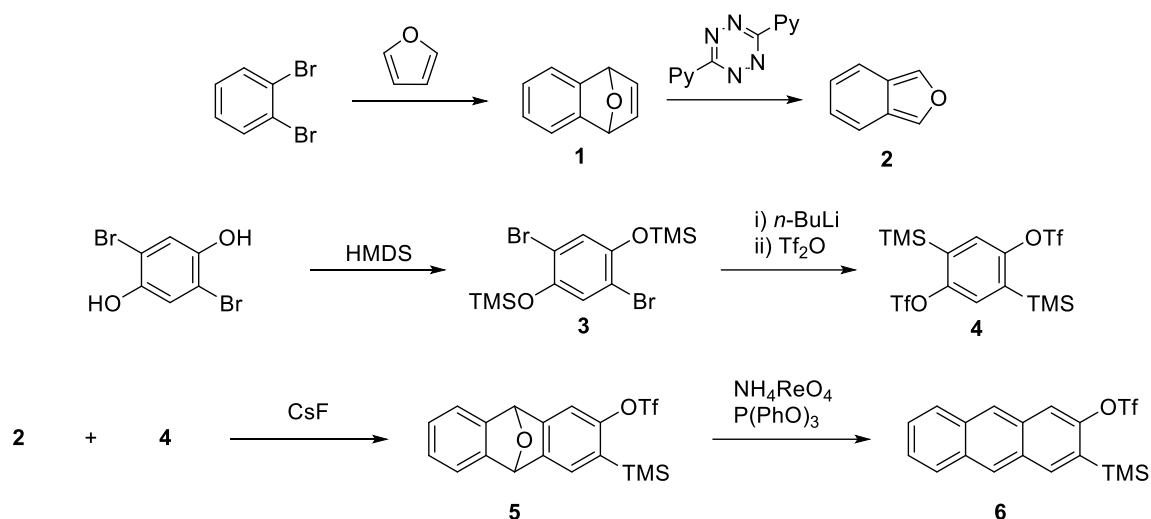


Figura 14. Ruta de síntese para a preparación do precursor de 2,3-antracino.

4.1.1. Síntese do 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno

Para preparar o 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (**1**), empregouse unha cicloadición [4+2] de bencino con furano (**Figura 15**). Como precursor de bencino, empregouse o 1,2-dibromobenceno, composto comercial que, en presenza de *n*-BuLi, forma bencino. O bencino xerado experimenta unha cicloadición [4+2] co furano, dando o endóxido **1** nun rendemento do 80%.

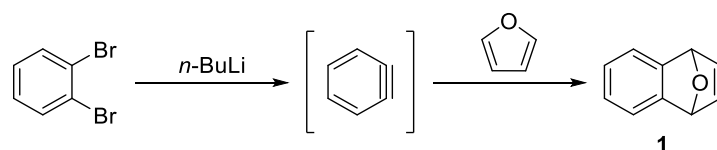


Figura 15. Síntese do 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno.

4.1.2. Síntese do precursor de bisbencino

Como precursor de bisbencino, preparouse o bistriflato **4**, análogo do triflato de *orto*-trimetilsililfenilo, precursor de bencino de Kobayashi.¹⁹ A metodoloxía descrita inicialmente por Kobayashi e colaboradores, para preparar este tipo de precursores, implica unha síntese en catro pasos, que parte do *orto*-clorofenol (**Figura 16**). Este procedemento foi optimizado polo noso grupo de investigación en 2002,²⁰ reducindo a síntese a tres pasos, que ademais poden levarse a cabo nun único matraz de reacción.

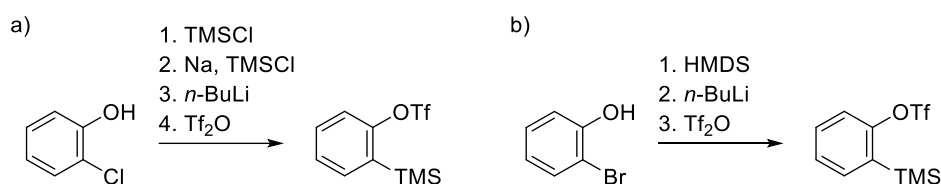


Figura 16. Método de Kobayashi (a) e optimización do noso grupo (b) para a preparación do precursor de bencino.

Para preparar o bistriflato **4**, precursor formal de bisbencino, empregouse un procedemento análogo ao optimizado polo grupo para o precursor de bencino (**Figura 17**).²⁰

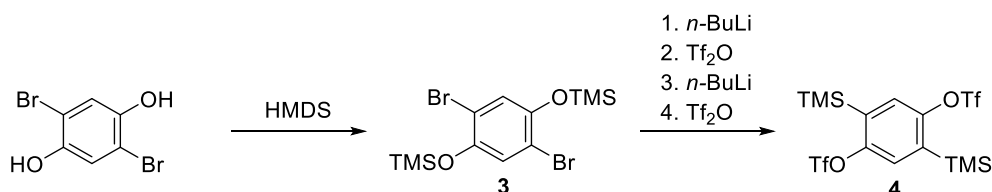


Figura 17. Ruta de síntese para a preparación do bistriflato **4**, precursor formal de bisbencino.

Partindo do 2,5-dibromobenceno-1,4-diol, levouse a cabo a protección dos alcohis mediante quentamento con HMDS, reacción que transcorre de forma cuantitativa para formar o correspondente bis(sililéter). O composto **3** obtido fíxose reaccionar con *n*-BuLi, a -100°C. Nesas condicións, indúcese un intercambio halóxeno-metal, e ten lugar a migración do grupo TMS dende o osíxeno do sililéter ao carbono da súa posición *orto*, onde o bromo se intercambiou co metal. Mediante esta reacción obtense o correspondente fenóxido, que se esterifica con anhídrido tríflico, formándose o correspondente triflato. Esta secuencia, de adición de *n*-BuLi seguida de esterificación con Tf₂O, lévase a cabo por duplicado, para que se produza a reacción en ambos lados da molécula, obténdose finalmente o bistriflato **4**, que se illou cun rendemento do 47%.

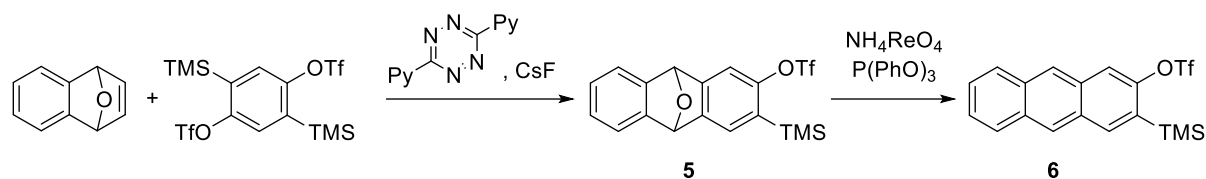
4.1.3. Síntese do triflato **6**, precursor de 2,3-antracino

Figura 18. Ruta de síntese para a preparación do triflato **6**, precursor de 2,3-antracino..

O 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno preparado na etapa anterior fíxose reaccionar con 3,6-di(piridin-2-il)-1,2,4,5-tetracina (**Figura 18**). Entre ambos compostos ten lugar unha cicloadición de Diels-Alder, seguida dunha extrusión de nitróxeno gasoso e unha *retro*-cicloadición, que conduce á formación de isobenzofurano (**Figura 19**).

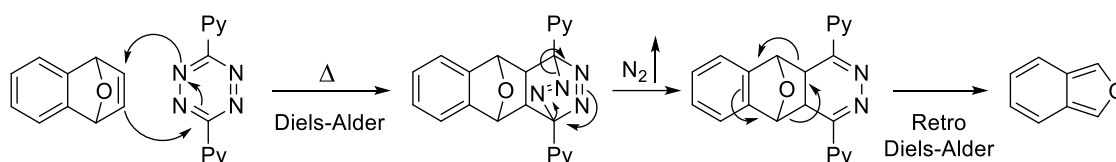


Figura 19. Reacción de 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno con tetracina para formar isobenzofurano.

Transcorrida unha hora e media, engadíronse ao matraz o bistriflato **4** e o fluoruro de cesio (1.1 equivalentes). O fluoruro de cesio provoca a formación do arino, segundo o mecanismo descrito na introdución (**Figura 7**). Como se emprega un único equivalente de CsF, a reacción ten lugar unicamente nun dos lados da molécula (**Figura 20**); e o arino formado experimenta unha cicloadición de Diels-Alder co isobenzofurano, obténdose o composto **5** cun 72% de rendemento.

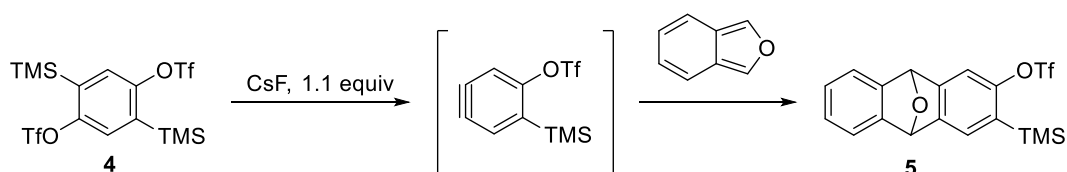


Figura 20. Reacción do bistriflato **4** con isobenzofurano, formándose o composto **5**.

Finalmente, o composto **5** illado fíxose reaccionar con trifetilfosfite, en presenza de perrenato amónico como catalizador, producíndose a extrusión do osíxeno do epóxido³² e formándose o triflato **6**, precursor de 2,3-antracino, que se illou cun rendemento do 88% (**Figura 21**).

³² Murai, M.; Ogita, T.; Takai, K. Regioselective arene homologation through rhenium-catalyzed deoxygenative aromatization of 7-oxabicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes. *Chem. Commun.* **2019**, 55, 2332-2335.

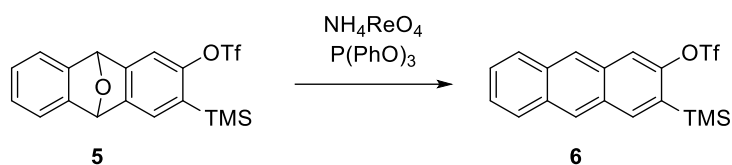


Figura 21. Aromatización do composto **5**, obténdose o triflato **6**, precursor de 2,3-antracino.

4.2. Estudo da reactividade do 2,3-antracino

O obxectivo fundamental deste traballo consiste no emprego do 2,3-antracino como unidade base para, a través de reaccións de cicloadición, construír nun só paso HPAs de estrutura complexa e propiedades interesantes. En aras de lograr este obxectivo, unha vez preparado o triflato **6**, precursor de 2,3-antracino, estudouse o seu comportamento para diferentes variantes das dúas reaccións máis destacadas que experimentan os arinos: a cicloadición de Diels-Alder (**Figura 22**), e a cicloadición [2+2+2] catalizada por complexos de paladio.

4.2.1. Estudo da reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións de Diels-Alder

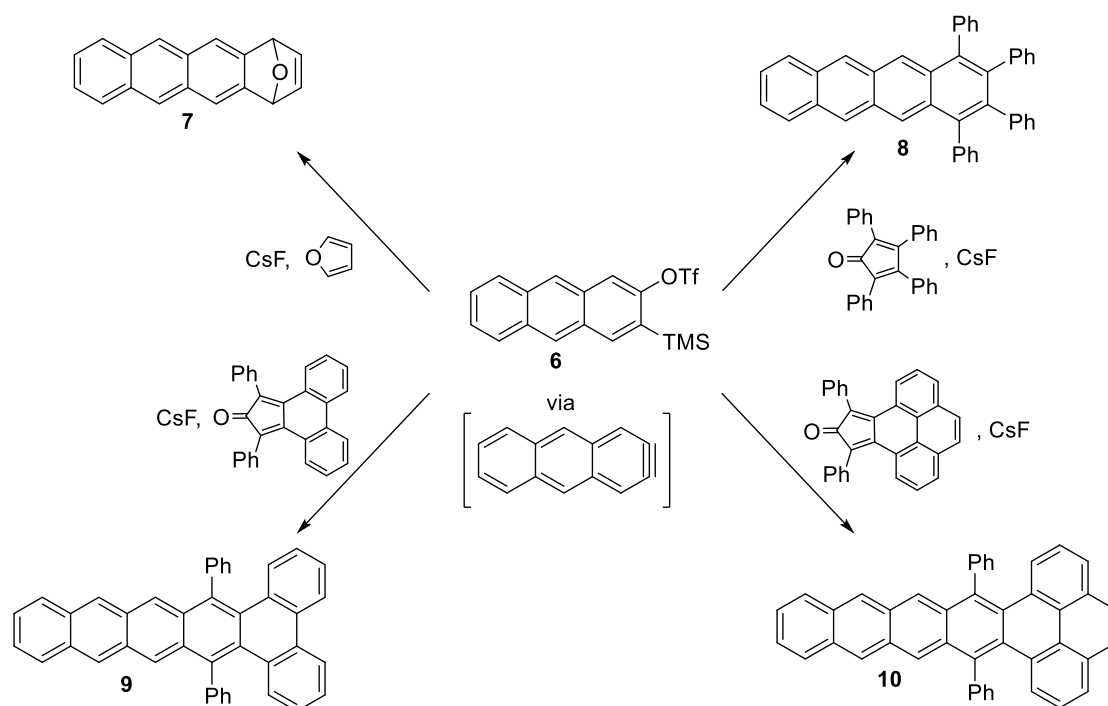


Figura 22. Estudo da reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións [4+2].

4.2.1.1. Cicloadición [4+2] con furano

Para comprobar a aptitude do triflato **6** para xerar 2,3-antracino e o seu rol como dienófilo en reaccións de Diels-Alder, levouse a cabo, primeiramente, a súa xeración e atrapado con furano (**Figura 23**). O furano é un composto estruturalmente sinxelo, e que reúne características idóneas para actuar como dieno en cicloadicións [4+2]: é rico en electróns, pola donación efectuada dende o osíxeno; e, ao tratarse dun ciclo de 5 membros, a conformación reactiva do dieno, a *s-cis*, é a única posible. O excelente carácter do furano como dieno para estas reaccións faino, pois, idóneo para avaliar a calidade do 2,3-antracino como dienófilo.

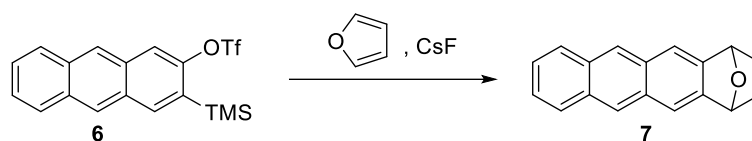


Figura 23. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con furano.

Ao cru de reacción obtido adquiríuselle o espectro ^1H -RMN, comprobando que o produto desexado era claramente maioritario. Inicialmente, pensouse en purificalo por cromatografía; pero o produto demostrouse relativamente insoluble para todas as mesturas de elución probadas por capa fina. Ante esta situación, decidiuse intentar purificalo por precipitación en metanol. Esta técnica permitiu illar con éxito o produto puro, cun rendemento do 64%. Comparando co estimado a partir do RMN do cru de reacción, este rendemento é un pouco baixo; pero é probable que a diferenza proceda do proceso de purificación, que, pese a ser o mellor atopado, non resulta idóneo para illar este composto. En calquera caso, o que puido concluírse é que o 2,3-antracino si se xera e reacciona de forma eficiente co furano, demostrando o seu carácter como bo dienófilo en cicloadicións de Diels-Alder.

4.2.1.2. Cicloadición [4+2] con TPCP

Unha vez comprobada a reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións [4+2], decidiuse probar a combinalo con dienos máis complexos que o furano, para obter produtos estruturalmente interesantes. O primeiro dieno complexo escollido foi a tetrafenilciclopentadienona (TPCP). A cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con TPCP dá lugar a un intermedio que extrusióna CO de maneira espontánea, formándose o produto **8** (**Figura 24**).³³

³³ Fukutani, T. Synthesis of highly substituted acenes through rhodium-catalyzed oxidative coupling of arylboron reagents with alkynes. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 2867-2874.

comezou a observarse a partir da cuarta. Ante esta situación, decidiuse deixar a reacción dez horas máis. O cru de reacción obtido analizouse por espectrometría de masas, observando a formación de produto **8**, e a desaparición total do precursor de 2,3-antracino. Non se observaba ningún outro composto, máis que o lixeiro exceso de TPCP empregado; o que permitiu concluir que a reactividade do 2,3-antracino coa dienona en cicloadicións de Diels-Alder é boa. A degradación do produto observada na primeira proba da reacción tiña, forzosamente, que acontecer máis tarde.

Para comprobar a hipótese de que esta degradación era acelerada pola sílice, efectuouse unha TLC bidimensional do cru de reacción; e os resultados obtidos confirmaron que esta fase estacionaria favorece a oxidación do produto **8** á quinona **11**. Non sendo posible, pois, a purificación do composto por cromatografía en sílice, decidiu intentarse a través de cromatografía de exclusión por tamaños (GPC). A pesares de que os únicos compostos presentes no cru eran o produto e o exceso de TPCP, e dos tamaños significativamente diferentes que teñen estes dous compostos, a separación non foi exitosa. Como terceira alternativa, intentouse a purificación por cromatografía en alúmina; e, mediante esta técnica, si foi posible o illamento do produto **8** relativamente puro. Non se observaron neste caso tantos problemas de oxidación; co que se concluíu que este proceso é efectivamente favorecido pola sílice. Aínda así, posteriores observacións amosaron que a estabilidade do produto **8** en disolución, en condicións ambientais, é moderada, o que limitou as posibilidades para o seu estudo e caracterización. A reacción foi repetida novamente para cuantificar o rendemento de formación do composto **8**, resultando ser este dun 54%.

4.2.1.3. Cicloadición [4+2] con 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1]fenantren-2-ona

Tras comprobar a boa reactividade do 2,3-antracino na cicloadición con TPCP, decidiuse probar a combinalo cunha ciclopentadienona máis complexa, a 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1]fenantren-2-ona (**Figura 26**). O produto **9** obtido nesta reacción contén un sistema aromático estendido de tamaño considerable, e resulta estruturalmente atractivo.

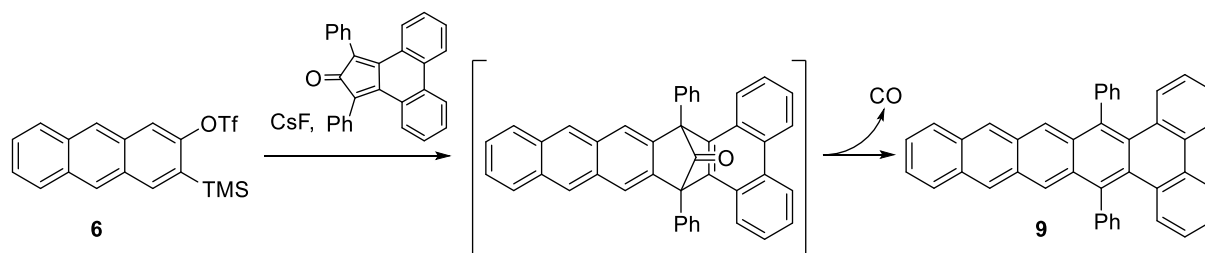


Figura 26. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[1]fenantren-2-ona.

Neste caso, a reacción foi menos limpa que con TPCP; no cru de reacción obtívose unha mestura de produtos. Non se observou, porén, a descomposición en sílice comprobada para o caso anterior; e esta maior resistencia á oxidación pode explicarse porque o produto **9** presenta, de partida, tres sextetes de Clar no seu núcleo aromático, o que lle proporciona unha estabilidade maior que a do composto **8**.

O proceso de purificación levouse a cabo mediante cromatografía en columna de sílice. Requiríronse varias etapas para conseguir separar a mestura de produtos; e, finalmente, foi posible illar o composto **9** cun rendemento do 9%.

4.2.1.4. Cicloadición [4+2] con 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona

Para rematar o estudo das reaccións de cicloadición [4+2] do 2,3-antracino con ciclopentadienonas, decidiuse probar a combinalo coa 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (**Figura 27**). O produto **10** obtido nesta reacción presenta, novamente, un sistema aromático de tamaño considerable; e, pola súa estrutura, pensouse que podía presentar propiedades de interese.

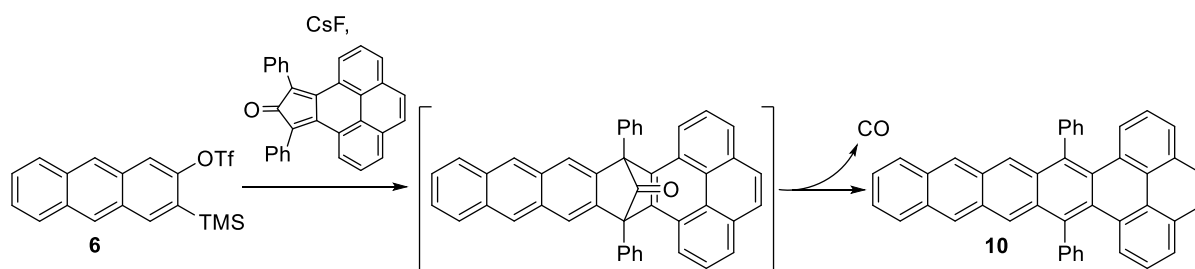


Figura 27. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona.

Igual que no caso anterior, no cru de reacción obtívose unha mestura de produtos; que aumentou en complexidade ao cabo de poucos minutos. Este feito é indicativo de que o composto **10** é inestable, e se descompón espontánea e rapidamente en disolución. Ante esta situación, decidiuse renunciar á purificación deste composto, e concluír con el o estudo da reactividade do 2,3-antracino fronte a ciclopentadienonas en cicloadicións de Diels-Alder.

4.2.2. Estudo da reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións [2+2+2] catalizadas por complexos de paladio

Unha vez comprobada a reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións de Diels-Alder, levouse a cabo o estudo do seu comportamento en diferentes cicloadicións [2+2+2] catalizadas por complexos de paladio (**Figura 28**).

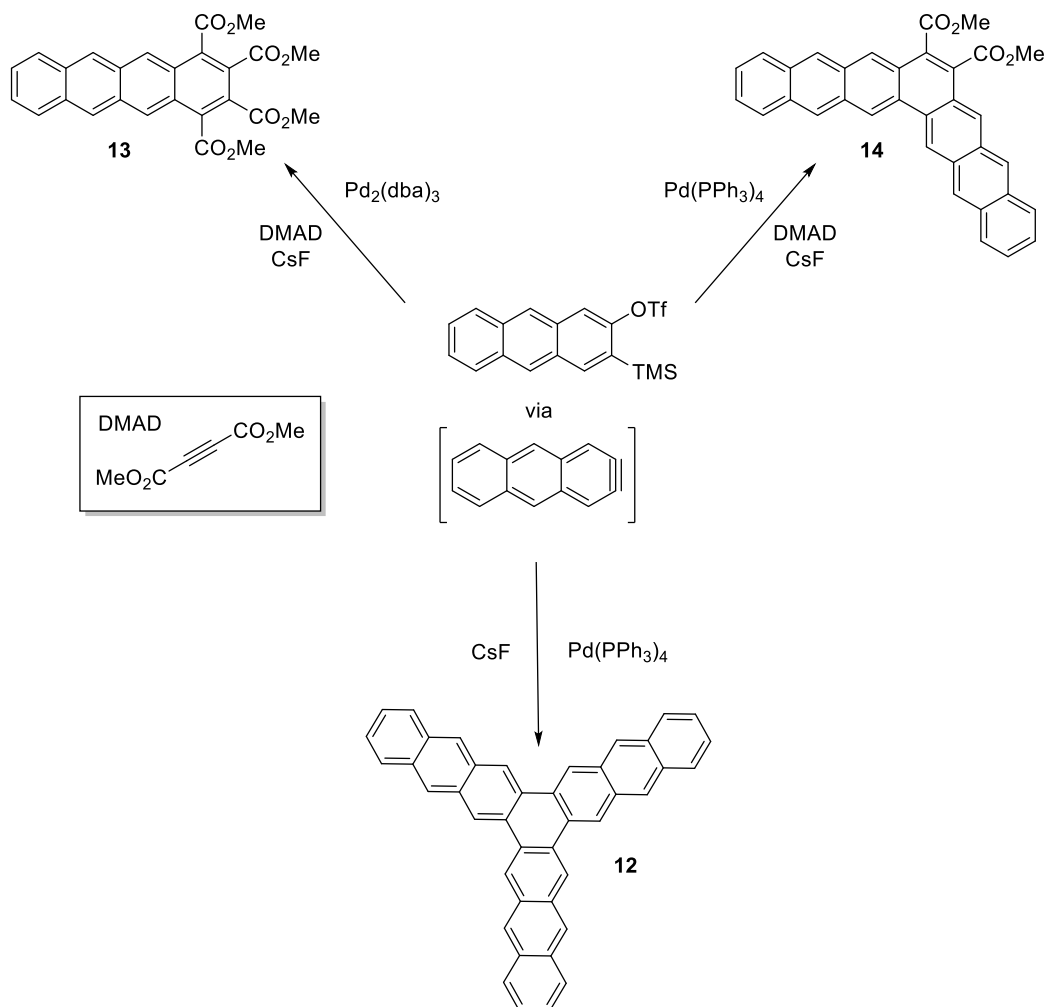


Figura 28. Estudo da reactividade do 2,3-antracino en cicloadicións [2+2+2] catalizadas por complexos de paladio.

4.2.2.1. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino para formar o [10]-estarfeno

O precursor de 2,3-antracino **6** fíxose reaccionar con CsF para formar o arino, en presenza de Pd(PPh₃)₄ como catalizador (**Figura 29**). Nestas condicións, o 2,3-antracino coordínase co paladio, formando un complexo arino-metal. A coordinación doutra unidade de arino e o acoplamento oxidante dan lugar a un metalaciclo de cinco membros, que reacciona cunha terceira molécula de arino, conducindo á formación do estarfeno **12**.

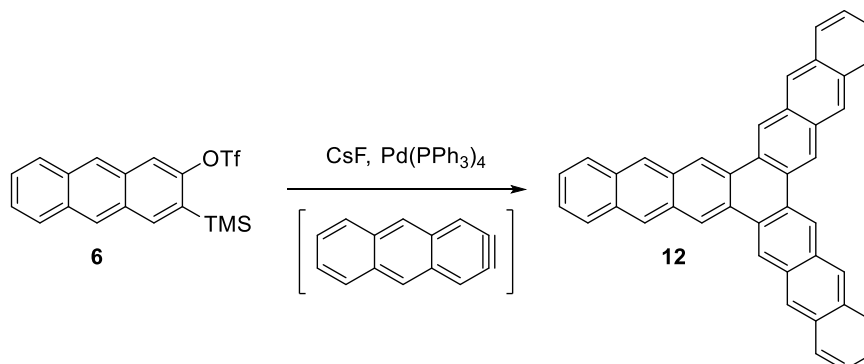


Figura 29. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino para formar o [10]-estarfeno (**12**).

Este composto foi preparado anteriormente no grupo do profesor Echavarren e estudado como porta lóxica mediante microscopía de efecto túnel (STM).³⁴

O produto obtido purificouse por precipitación en metanol, conseguindo illarse cun rendemento do 23%.

4.2.2.2. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino con DMAD

A cicloadición [2+2+2] de arinos con alquinos deficientes en electróns é unha reacción de particular interese, porque é posible controlar o número de subunidades de cada tipo incorporadas ao produto en función do complexo de paladio que se empregue como catalizador.³¹ No presente traballo, utilizouse como alquino deficiente en electróns o acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD); e levouse a cabo a súa cicloadición [2+2+2] con 2,3-antracino empregando como catalizadores tanto Pd₂(dba)₃ como Pd(PPh₃)₄.

³⁴ Guillermet, O.; Gauthier, S.; Joachim, C.; de Mendoza, P.; Lauterbach, T.; Echavarren, A. STM and AFM high resolution intramolecular imaging of a single decastarphene molecule. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 482-485.

Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd₂(dba)₃

O precursor de 2,3-antracino **6** fíxose reaccionar con DMAD, en presenza de Pd₂(dba)₃ catalítico e CsF (**Figura 30**). Dúas moléculas de DMAD coordínase ao paladio e sofren un acoplamento oxidante para formar un metalaciclo de cinco membros. Por outro lado, o CsF induce a formación do arino a partir do precursor, segundo o mecanismo de Kobayashi. O 2,3-antracino formado coordínase tamén ao metal e reacciona co metalaciclo descrito, obténdose o produto **13**.

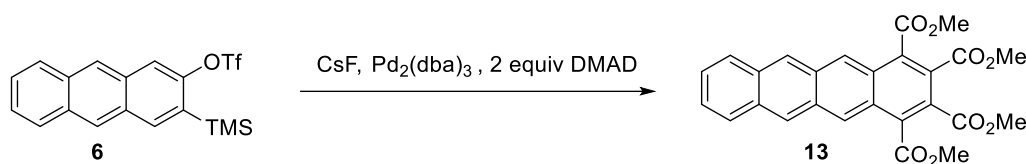


Figura 30. Cicloadición de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd₂(dba)₃.

A análise por espectrometría de masas do cru de reacción obtido confirmou o consumo do precursor de 2,3-antracino e a formación do produto **13**. Non obstante, a purificación non resultou posible, debido á gran inestabilidade presentada por este composto, que descompón, posiblemente por oxidación, conducindo a complexas mesturas.

Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd(PPh₃)₄

O precursor de 2,3-antracino **6** fíxose reaccionar con DMAD, en presenza de Pd(PPh₃)₄ catalítico e CsF (**Figura 31**). Ao complexo de paladio, fortemente unido aos ligandos trifenilfosfina, coordínase unha única molécula de DMAD. O CsF induce a formación do 2,3-antracino; e dúas unidades del coordínanse tamén ao metal e reaccionan para formar o produto **14**, que se purificou por cromatografía en columna, illándose cun rendemento do 74%.

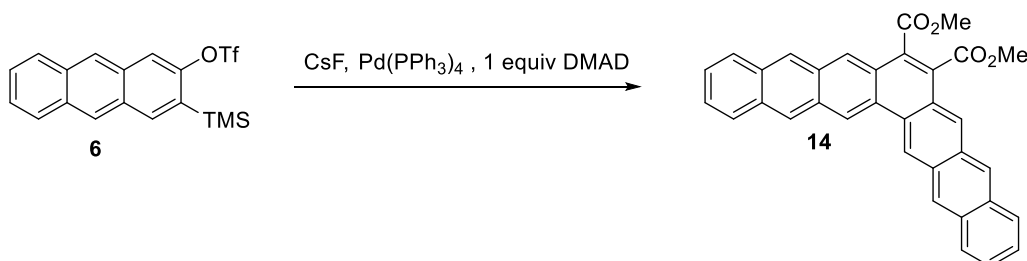


Figura 31. Cicloadición de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd(PPh₃)₄.

Este composto non estaba descrito na bibliografía, e os estudos de propiedades efectuados sobre el proporcionaron interesantes resultados.

4.3. Estudo das propiedades optoelectrónicas dos compostos obtidos

Para estudar as propiedades electrónicas dos produtos (**Figura 32**), medíronse as súas voltamperometrías cíclicas, en disolución de THF/0.1 M Bu₄NPF₆, e empregando ferroceno como estándar interno (**Figuras 58, 59, 60 e 61**, Anexo). Das gráficas resultantes, obtéñense os valores dos potenciais de oxidación e redución de cada composto. A partir deles, é posible calcular as enerxías dos orbitais HOMO e LUMO, mediante as ecuacións:

$$E_{HOMO}(eV) = -(\varepsilon_{ox} - \varepsilon_{Fc} + 4.8) \quad E_{LUMO}(eV) = -(\varepsilon_{red} - \varepsilon_{Fc} + 4.8)$$

A diferenza $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ proporciona o *gap* electrónico do composto.

Tabla 1. Resultados do estudo das propiedades electrónicas dos compostos sintetizados.

Composto	ε_{ox} (V)	ε_{red} (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	E_{gap} (eV)
7	1.124	-2.501	-5.652	-2.028	3.624
8	0.795	-1.803	-5.353	-2.758	2.595
9	1.144	-1.402	-5.672	-3.128	2.544
14	0.984	-1.351	-5.496	-3.162	2.334

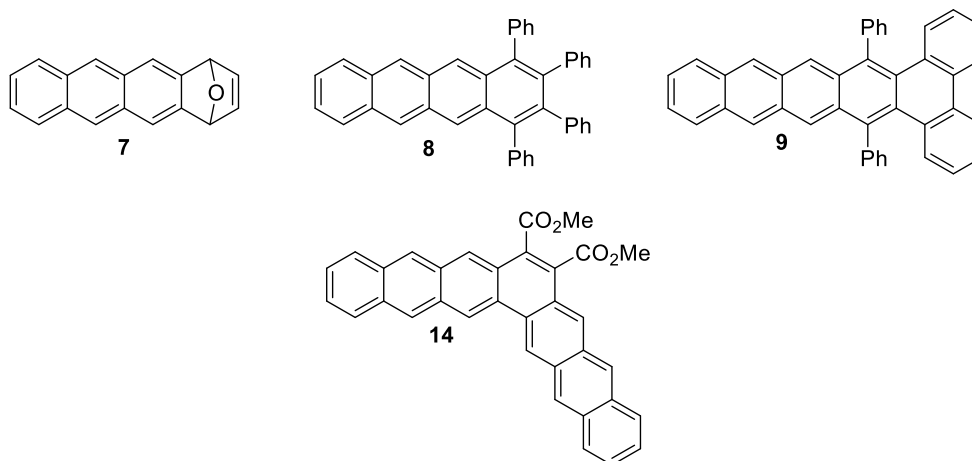


Figura 32. Produtos obxecto do estudo de propiedades.

Os HOMO-LUMO *gaps* electrónicos obtidos presentan valores que permiten clasificar os compostos **8**, **9** e **14** como semicondutores orgánicos. O composto **14** presenta o *gap* máis pequeno, e esta propiedade fai que resulte particularmente interesante para tratar de fabricar dispositivos electrónicos a partires del.

Para estudar as propiedades ópticas dos produtos, adquiríronse os seus espectros de absorción UV-Vis (**Figura 62**, Anexo) e de emisión de fluorescencia (**Figura 63**, Anexo), determinando a λ_{max} de emisión e a λ_{onset} de absorción, que se corresponde coa transición electrónica de menor enerxía. Esta transición de menor enerxía é a que se da entre os orbitais HOMO e LUMO; e, por tanto, a partir dos valores de λ_{onset} , é posible estimar o *gap* mediante a ecuación de Plank:

$$E_{\text{gap}} = \frac{h \times c}{\lambda_{\text{onset}}}, \text{ onde } h \text{ é a constante de Plank, e } c \text{ a velocidade da luz.}$$

Tabla 2. Resultados do estudo das propiedades ópticas dos compostos sintetizados.

Composto	λ_{onset} abs (nm)	λ_{max} em (nm)	$E_{\text{gap}}^{\text{opt}}$ (eV)
7	365	410	3.40
9	415	432	2.98
14	495	613	2.50

Os resultados obtidos para E_{gap} correspóndense bastante ben cos calculados mediante as medidas electroquímicas. En canto ás medidas de fluorescencia, os tres compostos analizados presentan unha emisión bastante intensa, destacando particularmente o composto **14** (**Figura 63**, Anexo). Para o composto **8**, debido á degradación que experimentou durante o proceso de medida, non foi posible o estudo das propiedades ópticas.

5. Experimental

Procedementos xerais

- O material que necesitaba condicións anhidras foi secado na estufa, a 120°C, durante un mínimo de dez horas, e posteriormente arrefriado baixo atmosfera de argon.
- As reaccións que esixían temperaturas de -100°C fixéronse en baños cunha mestura de Et₂O/N₂ líquido.
- Os reactivos comerciais empregados proceden de Aldrich, ABCR ou Fisher, adquiridos todos eles cunha pureza superior ao 95%.
- Para as cromatografías en capa fina, empregáronse placas de aluminio con xel de sílice 60 F254 Merck. As manchas foron visualizadas baixo luz UV, a dúas lonxitudes de onda (254 e 365 nm).
- Para as cromatografías en columna a presión, empregouse como fase estacionaria xel de sílice Silicycle (230-400 mesh); a excepción do caso particular no que se empregou alúmina.
- Todos os espectros ¹H-RMN e ¹³C-RMN foron adquiridos en espectrómetros Varian Mercury-300, Bruker AVIII-500 ou Bruker NEO-750. Como disolventes deuterados, empregáronse cloroformo, diclorometano e tetracloroetano. Os picos a 7.26 ppm, 5.29 ppm e 5.95 ppm presentes en todos os espectros son os picos residuais dos disolventes, en cada caso.
- Os espectros de masas adquiríronse nun GC-MS, HP 5973 INERT, Agilent HP-5MS con columna capilar, e nun SFC-MS (Waters Acquity UPC2-SQ Detector 2).

5.1. Síntese do 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (1)³⁵

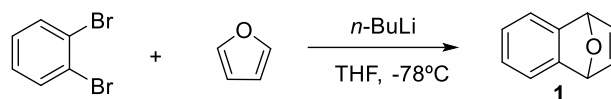


Figura 33. Síntese de 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (1).

Nun matraz de fondo redondo de 250 mL, seco e baixo atmosfera de argon, somerxido nun baño de acetona-CO₂ (T^a = -78°C), engadíronse o 1,2-dibromobenceno (1 equiv, 21.19 mmol, 2.52 mL), o furano fresco destilado (10 equiv, 211.9 mmol, 15.5 mL) e o THF anhidro (40 mL). A continuación, gota e gota e coidadosamente, engadiuse o *n*-BuLi (1.1 equiv, 23.31 mmol, 10.6 mL de disolución 2.2 M en hexano). A reacción deixouse en axitación, dentro do baño, durante 12 h, observándose a formación dunha suspensión de cor branquecina.

Á mestura de reacción obtida engadíronselle 20 mL de auga, e a continuación extraeuse con Et₂O (3 x 50 mL). As fases orgánicas combinadas secáronse con sulfato sódico anhidro, e concentráronse a baixa presión. O cru de reacción obtido foi purificado por cromatografía en columna (FE: sílice, FM: AcOEt:Hexano, 2:8), obténdose o 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno como un sólido branco cristalino (2.45 g, 80% de rendemento).

¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃), δ: 7.28 (m, 1H), 7.02 (m, 2H), 5.73 (s, 1H) ppm.

5.2. Síntese do composto 3³⁶

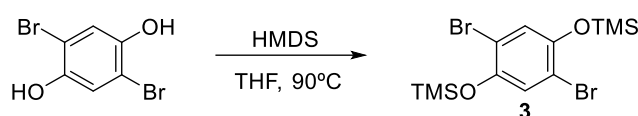


Figura 34. Síntese do composto 3.

Nun matraz de fondo redondo de 250 mL, seco e baixo atmosfera de argon, disolveuse o 2,5-dibromobenceno-1,4-diol (1 equiv, 60 mmol, 16.22 g), en THF anhidro (27.5 mL). A continuación, engadiuse o HMDS (2.2 equiv, 131 mL, 28.7 mL). A disolución deixouse en quentamento a refluxo (T^a = 90°C), durante 12 h.

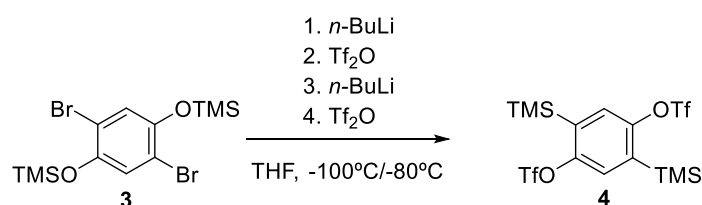
³⁵ Luo, R.; Liao, J.; Xie, L.; Tang, W.; Chan, A. S. Asymmetric ring-opening of oxabenzonorbornadiene with amines promoted by a chiral iridium-monophosphine catalyst. *Chem. Commun.* **2013**, 49, 9959-9961.

³⁶ Rodríguez-Lojo, D.; Cobas, A.; Pena, D.; Perez, D.; Guitian, E. Aryne insertion into I-I σ-bonds. *Org. Lett.* **2012**, 14, 1363-1365.

A mestura de reacción concentrouse a baixa presión, obténdose un sólido branco cristalino (24 g, 100% de rendemento), cuxa análise o confirmou como o composto **3**.

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.0 (s, 2H), 0.27 (s, 18H) ppm.

5.3. Síntese do bistriflato **4**, precursor formal de bisbencino³⁶



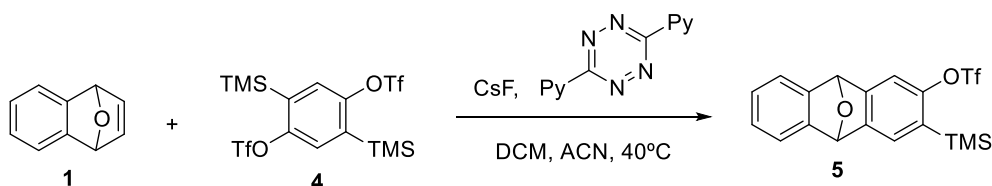
*Figura 35. Síntese do bistriflato **4**, precursor formal de bisbencino.*

Nun matraz de fondo redondo de 250 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadiuse o composto **3** (1 equiv, 29 mmol, 12 g), e a continuación o THF anhidro (150 mL). A mestura introduciuse nun baño a -100°C ; e, gota a gota e coidadosamente, engadiuse o *n*-BuLi (1.1 equiv, 32 mmol, 14.2 mL). Deixouse subir a temperatura ata -80°C ; e, nese momento, baixouse de novo ata -100°C , e engadiuse o Tf_2O (1.1 equiv, 32 mmol, 5.4 mL). Deixouse subir novamente a temperatura ata -80°C ; e, a continuación, arrefriouse outra vez ata -100°C , e repetiuse o proceso de adición de *n*-BuLi e Tf_2O .

A mestura de reacción foi elaborada cunha disolución acuosa saturada de NaHCO_3 . A fase orgánica separouse da acuosa, que foi extraída con Et_2O . As fases orgánicas combinadas concentráronse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción obtido purificouse por precipitación en acetonitrilo, obténdose o produto **4** como un sólido branco (7.06 g, 47 % de rendemento).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ : 7.45 (s, 2H), 0.38 (s, 18H) ppm.

5.4. Síntese do composto **5**



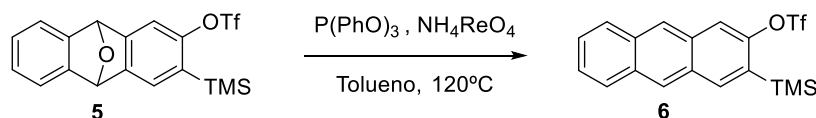
*Figura 36. Síntese do composto **5**.*

Nun matraz de fondo redondo de 100 mL, seco e baixo argon, engadíronse o 1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (2 equiv, 7.713 mmol, 1.11 g), e a tetracina (2 equiv, 7.713 mmol, 1.822 g). Sobre os sólidos, engadiuse o DCM anhidro (40 mL). A mestura deixouse en axitación, a 40°C, durante 1h 30 min. Transcorrido este tempo, engadíronse o acetonitrilo (40 mL), o bistriflato **4** (1 equiv, 3.857 mmol, 2 g) e o CsF (1.1 equiv, 4.242 mmol, 0.644 g). A reacción deixouse en axitación durante 12 h, e posteriormente concentrouse a baixa presión. O cru de reacción obtido foi purificado por cromatografía en columna (FE: sílice, FM: AcOEt:Hexano, 1:10), obténdose o composto **5** (1.14 g, 72% de rendemento).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.51 – 7.35 (m, 2H), 7.09 (dd, $J = 5.3, 3.0$ Hz, 1H), 6.11 (s, 1H) ppm.

$^{13}\text{C-RMN}$ (75 MHz, CDCl_3) δ : 152.80 (C), 152.57 (C), 147.35 (C), 147.29 (C), 146.97 (C), 129.73 (C), 126.76 (CH_{ar}), 126.47 (CH_{ar}), 126.39 (CH_{ar}), 120.95 (CH_{ar}), 120.71 (CH_{ar}), 112.82 (CH_{ar}), 82.42 (CH), 82.23 (CH) ppm.

5.5. Síntese do composto **6**, precursor de 2,3-antracino



*Figura 37. Síntese do composto **6**, precursor de 2,3-antracino.*

Nun matraz de fondo redondo de 100 mL, seco e baixo argon, disolveuse o composto **5** (1 equiv, 2.32 mmol, 1 g) en tolueno (50 mL). A continuación, engadíronse o NH_4ReO_4 (0.1 equiv, 0.232 mmol, 0.064 g) e o $\text{P}(\text{PhO})_3$ (1.1 equiv, 2.54 mmol, 0.66 mL). Acoplouse ao matraz un sistema refrixerante, e a reacción deixouse en axitación, a 120 °C, durante 12 h.

A mestura de reacción resultante concentrouse a baixa presión, e o cru de reacción obtido foi purificado por cromatografía en columna (FE: sílice, FM: hexano:DCM, 9:1), illándose o composto **6**, precursor de 2,3-antracino (0.81 g, 88% rendemento).

$^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 8.39 (d, $J = 18.2$ Hz, 2H), 8.18 (s, 1H), 8.06 – 7.96 (m, 1H), 7.97 (s, 2H), 7.59 – 7.45 (m, 2H) ppm.

^{13}C -RMN (75 MHz, CDCl_3) δ : 152.10 (C), 138.55 (CH_{ar}), 132.54 (C), 132.15 (C), 131.21 (C), 131.15 (C), 129.60 (C), 128.39 (CH_{ar}), 127.95 (CH_{ar}), 126.88 (CH_{ar}), 126.46 (CH_{ar}), 126.42 (CH_{ar}), 126.03 (CH_{ar}), 115.92 (CH_{ar}) ppm.

5.6. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con furano

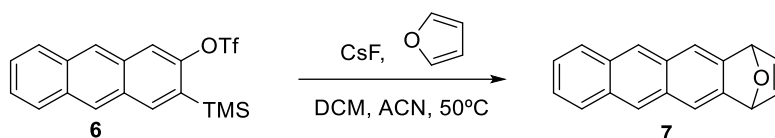


Figura 38. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con furano.

Nun matraz de fondo redondo de 25 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadíronse o precursor de 2,3-antracino **6** (1 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), o furano (10 equiv, 2.51 mmol, 0.184 mL), o DCM (6.3 mL), o ACN (6.3 mL), e en último lugar o CsF (5 equiv, 1.255 mmol, 190.6 mg). A reacción deixouse en axitación, a 50°C, durante 12 h. Á mestura obtida engadíronselle 5 mL de auga, e a continuación foi extraída con 10 mL de DCM. A fase orgánica resultante concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción obtido purificouse por precipitación en metanol, illándose o produto **7** como un sólido laranxa (39.1 mg, 64% de rendemento).

^1H -RMN (750 MHz, CDCl_3) δ : 8.24 (s, 1H), 7.96 (dd, $J = 7.0, 3.4$ Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 7.45 (dd, $J = 6.5, 3.2$ Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 5.82 (s, 1H) ppm.

^{13}C -RMN (126 MHz, CDCl_3) δ : 143.26 (C), 141.08 (CH_{ar}), 132.56 (C), 130.93 (C), 128.33 (CH_{ar}), 126.84 (CH_{ar}), 125.71 (CH_{ar}), 118.70 ($\text{CH}_{\text{sp}2}$), 82.03 (CH) ppm.

EM (IE⁺), m/z (%): 245.09 (M, 100), 244.09 (M⁺, 34.2).

5.7. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con TPCP

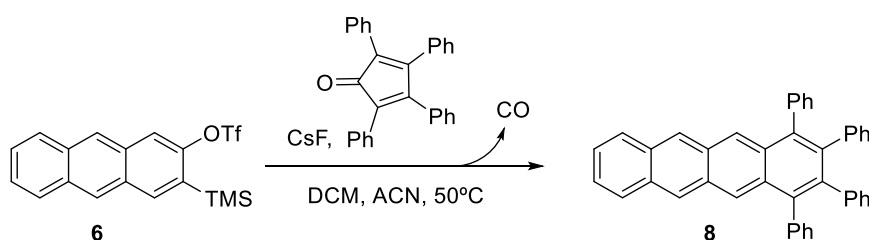


Figura 39. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con TPCP.

Nun matraz de fondo redondo de 25 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadíronse o precursor de 2,3-antracino **6** (1 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), a TPCP (1.1 equiv, 0.276 mmol, 106.1 mg), o DCM (6.3 mL), o ACN (6.3 mL), e en último lugar o CsF (5 equiv, 1.255 mmol, 190.6 mg). A reacción deixouse en axitación, a 50°C, durante 12 h.

Á mestura obtida engadíronse 5 mL de auga, e a continuación foi extraída con 10 mL de DCM. A fase orgánica resultante concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción obtido purificouse por cromatografía en columna (FE: alúmina, FM: hexano:DCM, 2:1), illándose o produto **8** como un sólido amarelo (72 mg, 54% de rendemento).

¹H-RMN (500 MHz, CD₂Cl₂) δ: 8.39 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.82 (dd, *J* = 6.6, 3.3 Hz, 1H), 7.26 (m, 5H), 7.23 – 7.20 (m, 1H), 6.88 – 6.85 (m, 2H), 6.83 – 6.78 (m, 3H) ppm.

¹³C-RMN (126 MHz, CD₂Cl₂) δ: 141.56 (C), 140.54 (C), 139.12 (C), 138.74 (C), 132.42 (C), 132.20 (CH_{ar}), 132.07 (CH_{ar}), 132.01 (C), 130.71 (C), 128.96 (CH_{ar}), 128.47 (CH_{ar}), 127.36 (CH_{ar}), 127.32 (CH_{ar}), 127.22 (CH_{ar}), 127.01 (CH_{ar}), 126.11 (CH_{ar}), 126.01 (CH_{ar}) ppm.

5.8. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona

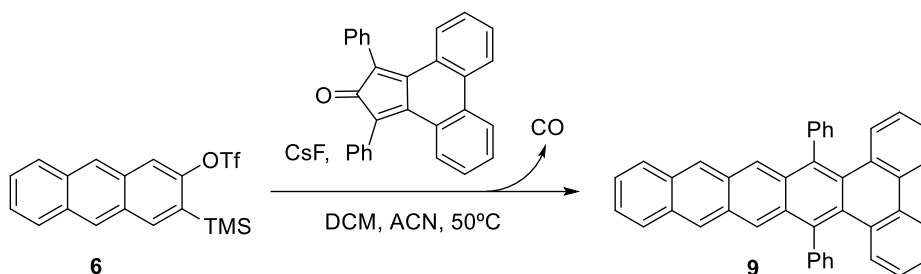


Figura 40. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona.

Nun matraz de fondo redondo de 50 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadíronse o precursor de 2,3-antracino **6** (1 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), a 1,3-difenil-2*H*-ciclopenta[*l*]fenantren-2-ona (1.1 equiv, 0.276 mmol, 105 mg), o DCM (12.5 mL), o ACN (12.5 mL), e en último lugar o CsF (5 equiv, 1.255 mmol, 190.6 mg). A reacción deixouse en axitación, a 50°C, durante 12 h.

Á mestura obtida engadíronse 5 mL de auga, e a continuación foi extraída con 10 mL de DCM. A fase orgánica resultante concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción obtido purificouse por cromatografía en columna (FE: alúmina, FM: hexano:DCM, 3:1). Foron

necesarias varias etapas de purificación; e, finalmente, illouse o produto **9** como un sólido laranxa (12 mg, 9% de rendemento).

¹H-RMN (500 MHz, C₂D₂Cl₄) δ: 9.33 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 9.17 (s, 1H), 9.03 (s, 1H), 8.61 (dd, *J* = 6.4, 3.3 Hz, 1H), 8.45 (dd, *J* = 8.4, 1.3 Hz, 1H), 8.35 (s, 1H), 8.29 – 8.11 (m, 5H), 8.09 (dd, *J* = 6.6, 3.1 Hz, 1H), 8.00 (ddd, *J* = 8.2, 7.0, 1.1 Hz, 1H) ppm.

¹³C-RMN (126 MHz, C₂D₂Cl₄) δ: 142.53 (C), 140.73 (C), 133.43 (C), 132.85 (C), 131.52 (C), 130.77 (C), 129.48 (CH_{ar}), 128.83 (CH_{ar}), 128.73 (CH_{ar}), 127.55 (CH_{ar}), 127.34 (CH_{ar}), 127.16 (CH_{ar}), 126.75 (CH_{ar}), 126.69 (CH_{ar}), 126.40 (CH_{ar}), 124.37 (CH_{ar}), 122.70 (CH_{ar}) ppm.

EM (IE+), *m/z* (%): 531.21 (M, 100), 530.20 (M+, 13.2).

5.9. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona

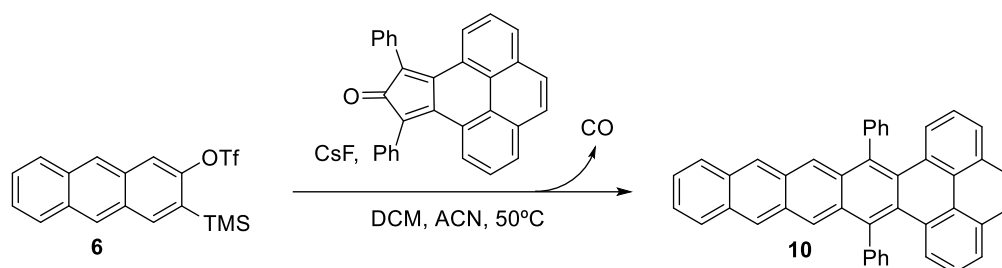


Figura 41. Cicloadición [4+2] de 2,3-antracino con 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona.

Nun matraz de fondo redondo de 50 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadíronse o precursor de 2,3-antracino **6** (1 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), a 9,11-difenil-10*H*-ciclopenta[*e*]piren-10-ona (1.1 equiv, 0.276 mmol, 112.2 mg), o DCM (12.5 mL), o ACN (12.5 mL), e en último lugar o CsF (5 equiv, 1.255 mmol, 190.6 mg). A reacción deixouse en axitación, a 50°C, durante 12 h. Á mestura obtida engadíronselle 5 mL de auga, e a continuación foi extraída con 10 mL de DCM. A fase orgánica resultante concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción obtido analizouse por ¹H-RMN, obténdose un espectro de gran complexidade. Intentouse a purificación da mestura por cromatografía en columna; pero, debido á inestabilidade do produto, non foi posible illalo puro.

5.10. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino para formar o [10]-estarfeno (12)

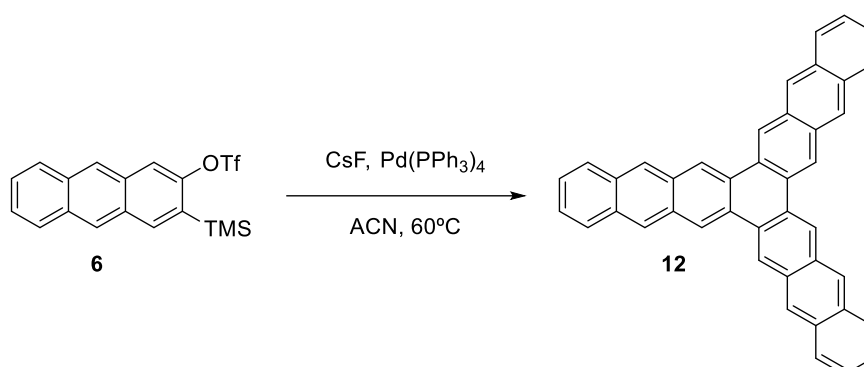


Figura 42. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino para formar o [10]-estarfeno (12).

Nun matraz de fondo redondo de 25 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadiuse o ACN (5 mL), que foi coidadosamente desosixenado. A continuación, engadiuse o Pd(PPh₃)₄ (0.1 equiv, 0.025 mmol, 29 mg); e, unha vez disolto o catalizador, adicionouse o precursor de 2,3-antracino **6** (1 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), e en último lugar o CsF (3 equiv, 0.753 mmol, 114.4 mg). A reacción deixouse en axitación, a 60°C, durante 12 h. A mestura obtida concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción resultante purificouse mediante tres etapas sucesivas de precipitación (en metanol, en Et₂O e en DCM), illándose o composto **12** como un sólido marrón moi pouco soluble (30.5 mg, 23% de rendemento).

¹H-RMN (750 MHz, C₂D₂Cl₄, 373 K) δ: 9.22 (s, 1H), 8.65 (s, 1H), 8.07 (m, 1H), 7.50 (m, 1H) ppm.

5.11. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd₂(dba)₃

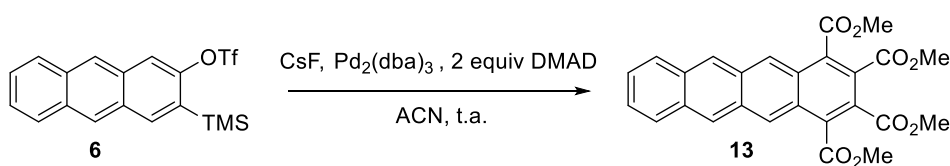


Figura 43. Cicloadición de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd₂(dba)₃.

Nun matraz de fondo redondo de 25 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadiuse o ACN (5 mL), que foi coidadosamente desosixenado. A continuación, engadiuse o Pd₂(dba)₃ (0.05 equiv, 0.025 mmol, 11.9 mg); e, unha vez disolto o catalizador, adicionáronse o precursor de 2,3-antracino **6** (1 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), o DMAD (5 equiv, 1.250 mmol, 0.019 mL), e en último lugar o CsF (3 equiv, 0.753 mmol, 114.4 mg). A reacción deixouse en axitación, a

temperatura ambiente, durante 12 h. A mestura obtida concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción resultante analizouse mediante espectrometría de masas, comprobándose o consumo do 2,3-antracino e a formación do produto. Non obstante, a purificación non resultou posible, debido á gran inestabilidade presentada por este composto, que descompon espontaneamente conducindo a complexas mesturas.

5.12. Cicloadición [2+2+2] de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd(PPh₃)₄

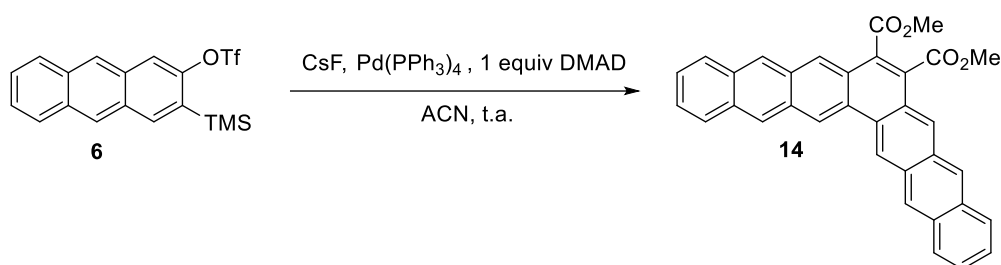


Figura 44. Cicloadición de 2,3-antracino con DMAD catalizada por Pd(PPh₃)₄.

Nun matraz de fondo redondo de 25 mL, seco e baixo atmosfera de argon, engadiuse o ACN (5 mL), que foi coidadosamente desosixenado. A continuación, engadiuse o Pd(PPh₃)₄ (0.1 equiv, 0.0125 mmol, 15 mg); e, unha vez disolto o catalizador, adicionáronse o precursor de 2,3-antracino **6** (2 equiv, 0.251 mmol, 100 mg), o DMAD (1.2 equiv, 0.151 mmol, 21.4 mg), e en último lugar o CsF (5 equiv, 0.627 mmol, 95.3 mg). A reacción deixouse en axitación, a temperatura ambiente, durante 12 h.

A mestura obtida concentrouse a baleiro no rotavapor. O cru de reacción resultante purificouse por cromatografía en columna (FE: SiO₂, FM: hexano:Et₂O:DCM, 2:1:1), illándose o produto **14** como un sólido vermello (23.1 mg, 74% de rendemento).

¹H-RMN (750 MHz, CDCl₃) δ: 9.22 (s, 1H), 8.66 (s, 1H), 8.47 (d, J = 11.5 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.50 (ddd, J = 7.3, 4.8, 1.6 Hz, 2H), 4.13 (s, 3H) ppm.

¹³C-RMN (126 MHz, CDCl₃) δ: 168.57 (CO), 133.01 (C), 132.46 (C), 131.36 (C), 131.10 (C), 130.63 (C), 128.83 (CH_{ar}), 128.64 (CH_{ar}), 128.49 (CH_{ar}), 127.91 (CH_{ar}), 127.70 (CH_{ar}), 126.94 (CH_{ar}), 126.44 (CH_{ar}), 126.11 (CH_{ar}), 125.58 (C), 122.86 (C), 53.23 (CH₃) ppm.

EM (IE⁺), *m/z* (%): 463.13 (M, 100), 494.15 (M⁺, 21.1).

6. Conclusións

- Desenvolveuse unha ruta sintética para preparar un precursor do 2,3-antracino.
- Estudouse a xeración do arino a partir do devandito precursor, e a súa reactividade en procesos de cicloadición [4+2] e [2+2+2], obténdose diferentes nanografenos estruturalmente interesantes.
- Estudáronse as propiedades ópticas e electrónicas dos produtos obtidos, comprobando que algúns deles presentan unha marcada fluorescencia, e se comportan como semicondutores orgánicos. Destas propiedades, e da súa combinación, poderían derivarse aplicacións diversas en estudos futuros.

6. Conclusiones

- Se ha desarrollado una ruta sintética para preparar un precursor del 2,3-antracino.
- Se ha estudiado la generación del arino a partir del susodicho precursor, y su reactividad en procesos de cicloadición [4+2] y [2+2+2], obteniéndose diferentes nanografenos estructuralmente interesantes.
- Se han estudiado las propiedades ópticas y electrónicas de los productos obtenidos, comprobando que algunos de ellos presentan una marcada fluorescencia, y se comportan como semicondutores orgánicos. De estas propiedades, y de su combinación, podrían derivarse aplicaciones diversas en estudios futuros.

6. Conclusions

- It has been developed a synthetic route to prepare a precursor of 2,3-anthracene.
- It has been studied the aryne's generation from the precursor, and its reactivity in [4+2] and [2+2+2] cycloaddition processes, leading to the obtention of various structurally interesting nanographenes.
- They have been studied the optical and electronical properties of the obtained products, finding out that some of them present a high fluorescence emission, and are also organic semiconductors. From these properties, and from their combination, they could be derived various applications in future studies.

7. Anexo

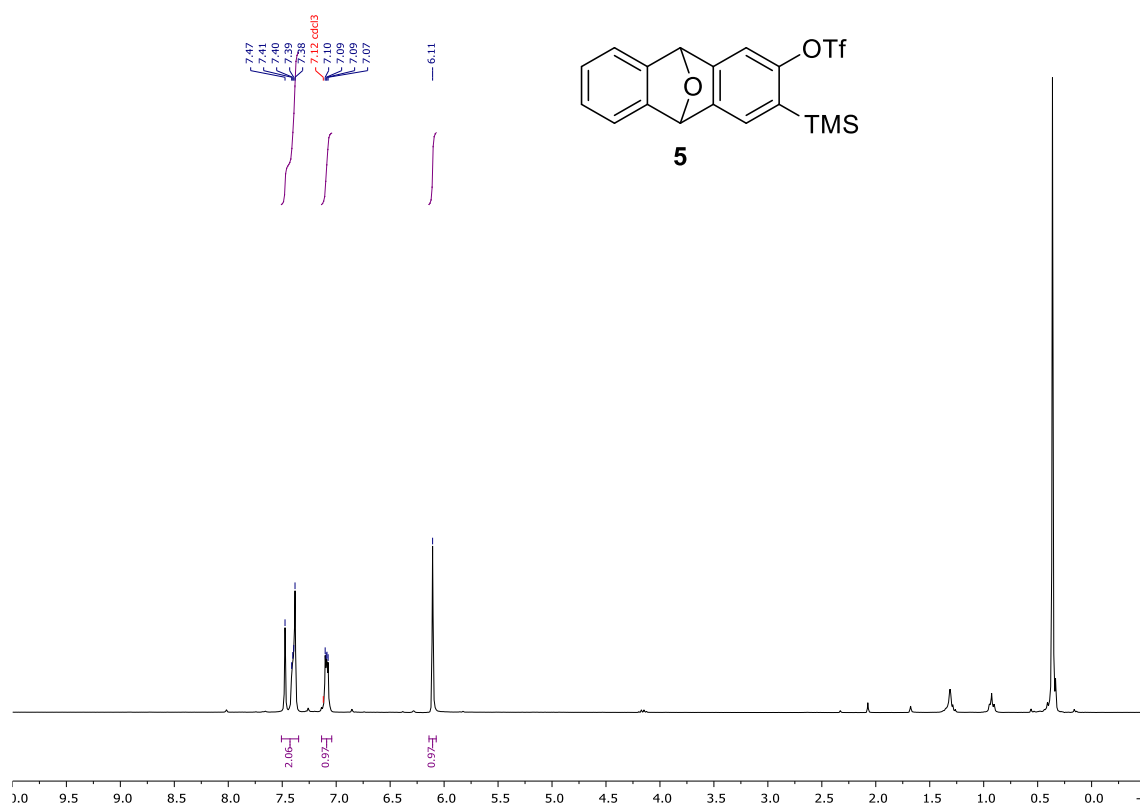


Figura 45. Espectro ^1H -RMN do composto **5** (disolvente: CDCl_3).

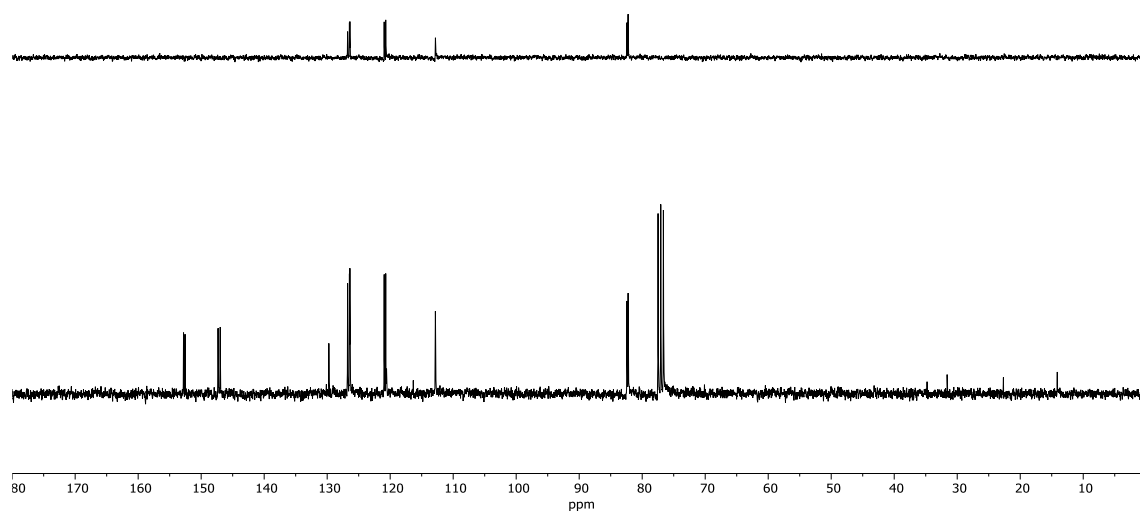


Figura 46. Espectros ^{13}C -RMN e DEPT do composto **5** (disolvente: CDCl_3).

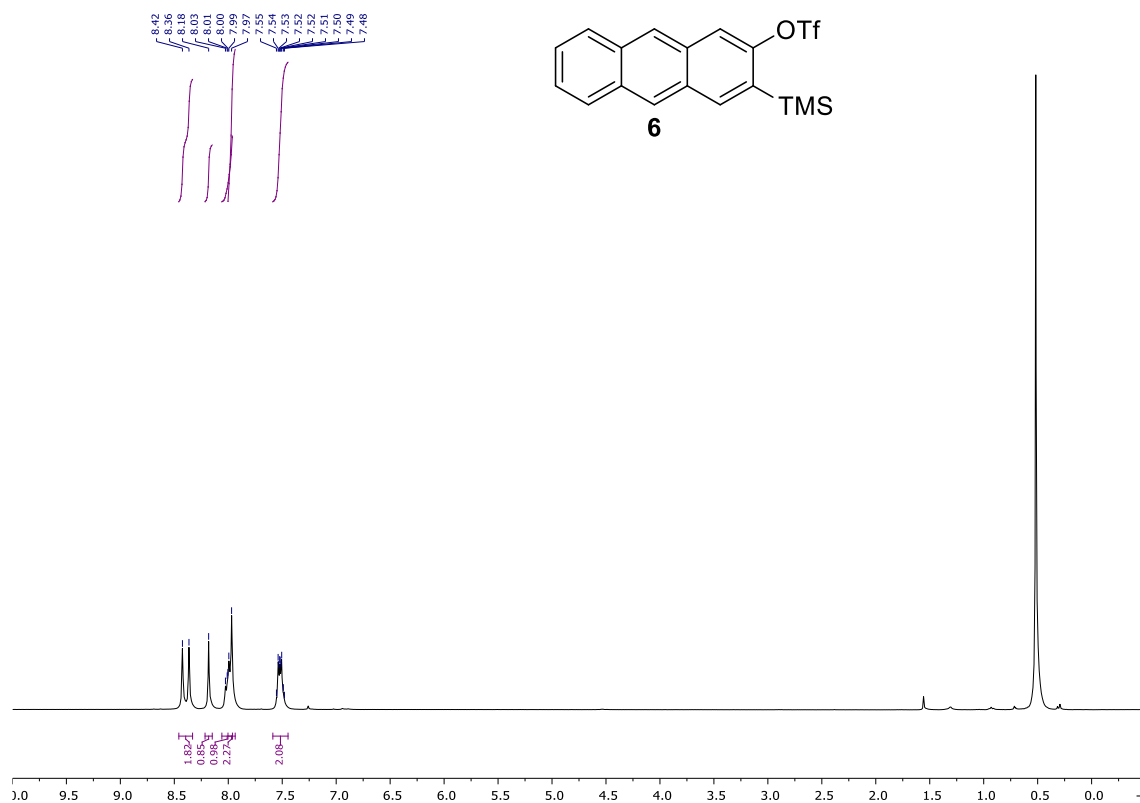


Figura 47. Espectro $^1\text{H-NMR}$ do composto **6**, precursor de 2,3-antracino (disolvente: CDCl_3).

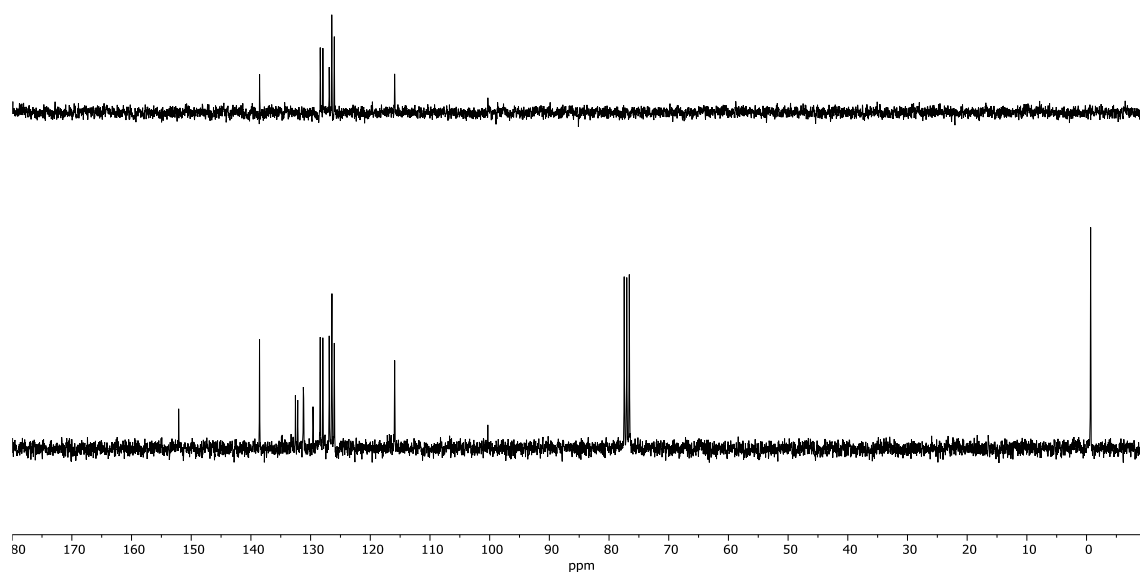


Figura 48. Espectros $^{13}\text{C-NMR}$ e DEPT do composto **6**, precursor de 2,3-antracino (disolvente: CDCl_3).

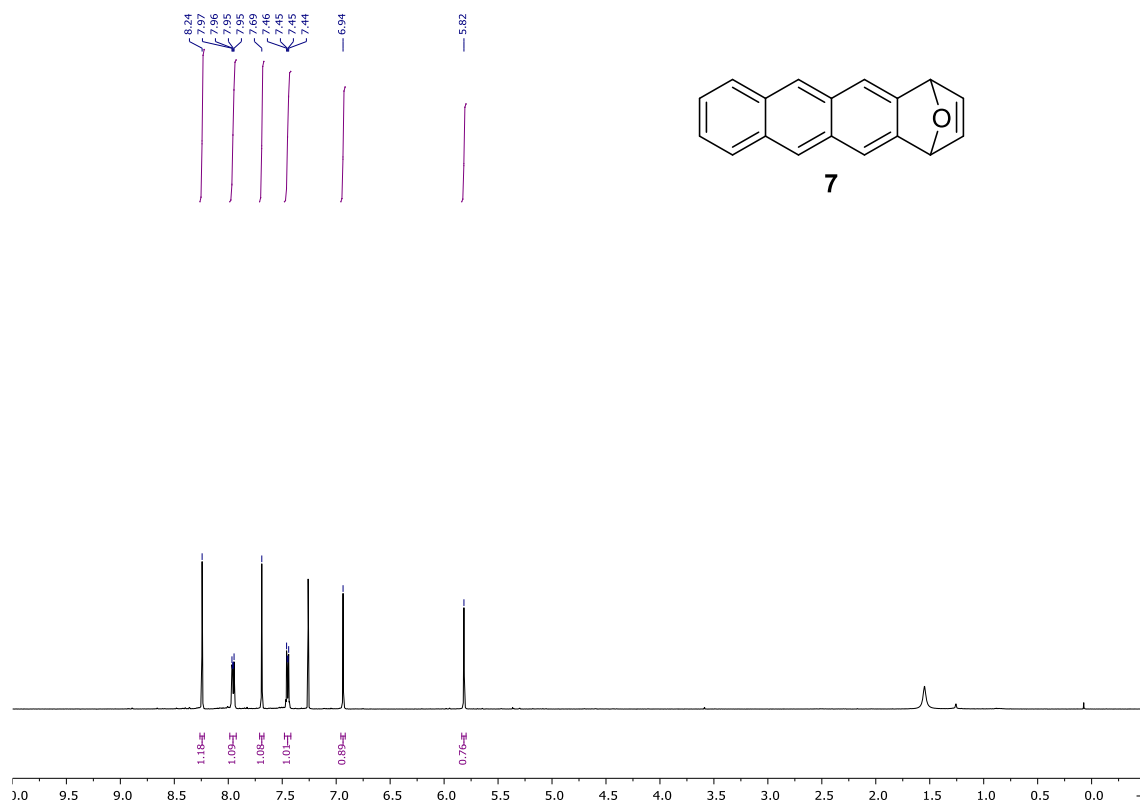


Figura 49. Espectro $^1\text{H-RMN}$ do composto **7** (disolvente: CDCl_3).

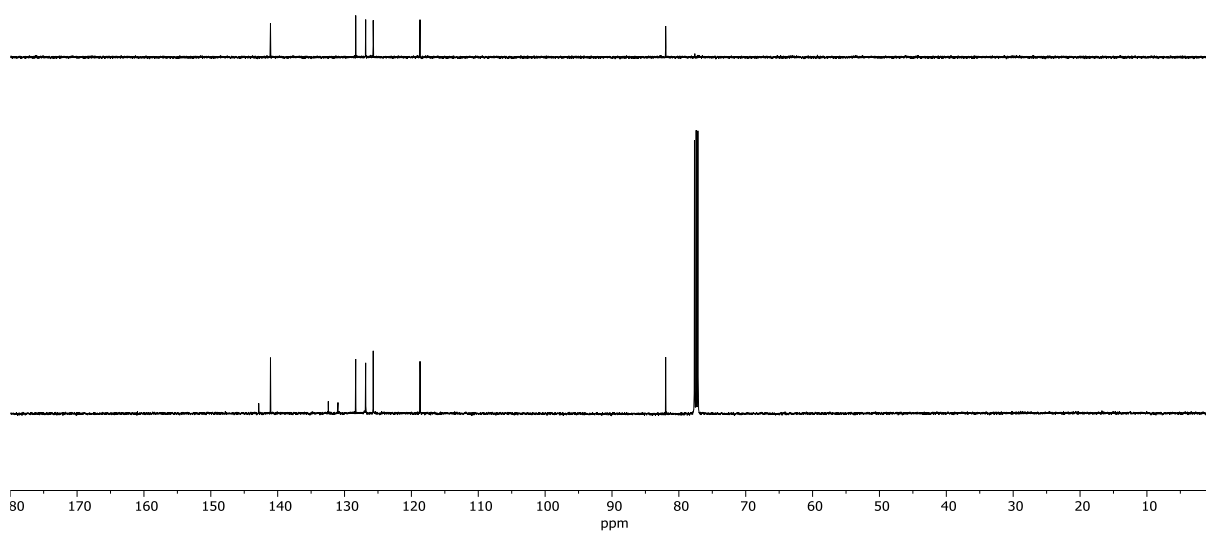


Figura 50. Espectros $^{13}\text{C-RMN}$ e DEPT do composto **7** (disolvente: CDCl_3).

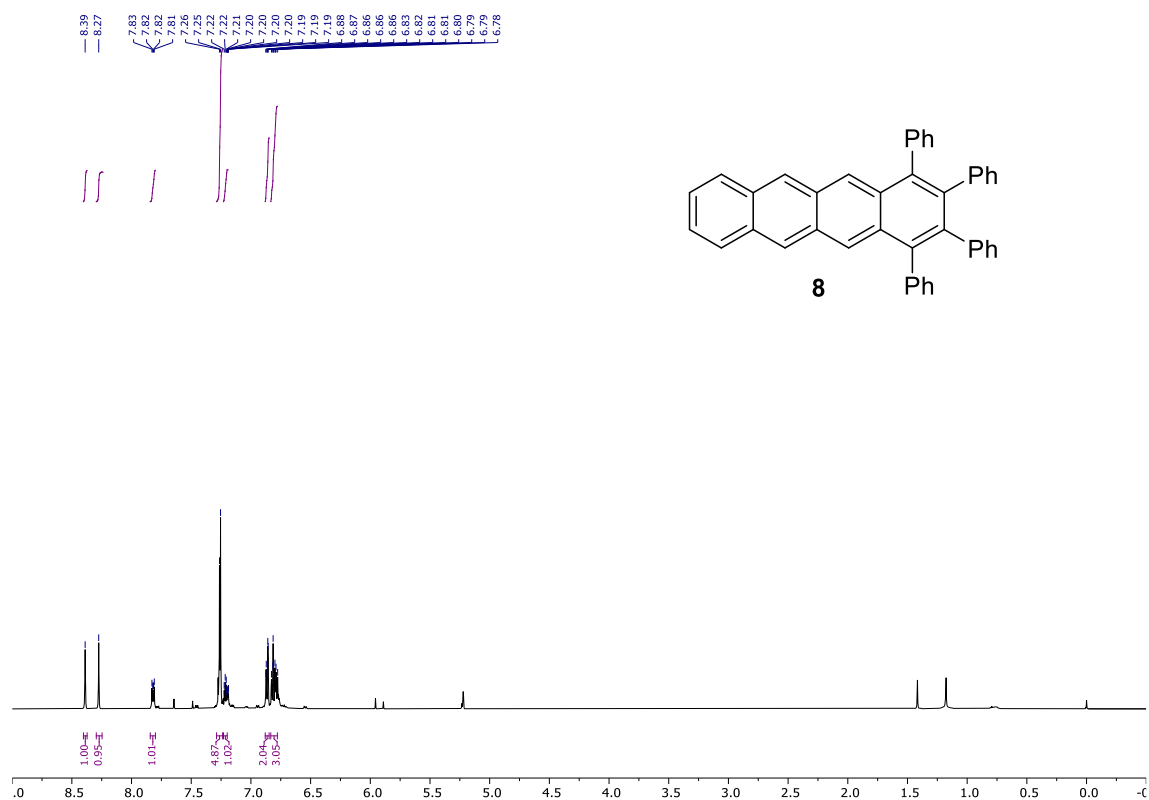


Figura 51. Espectro ^1H -RMN do composto **8** (disolvente: CD_2Cl_2).

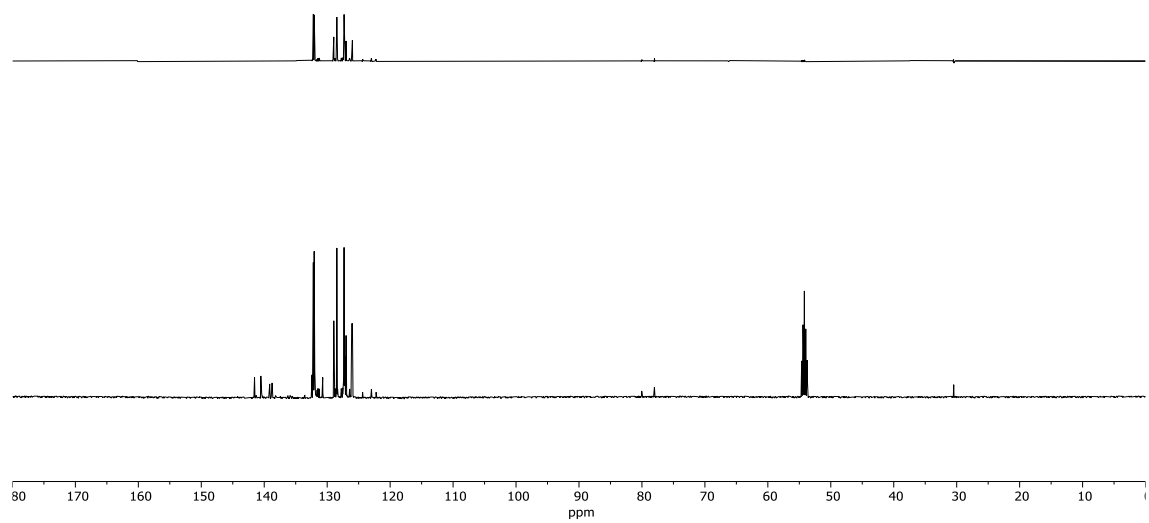


Figura 52. Espectros ^{13}C -RMN e DEPT do composto **8** (disolvente: CD_2Cl_2).

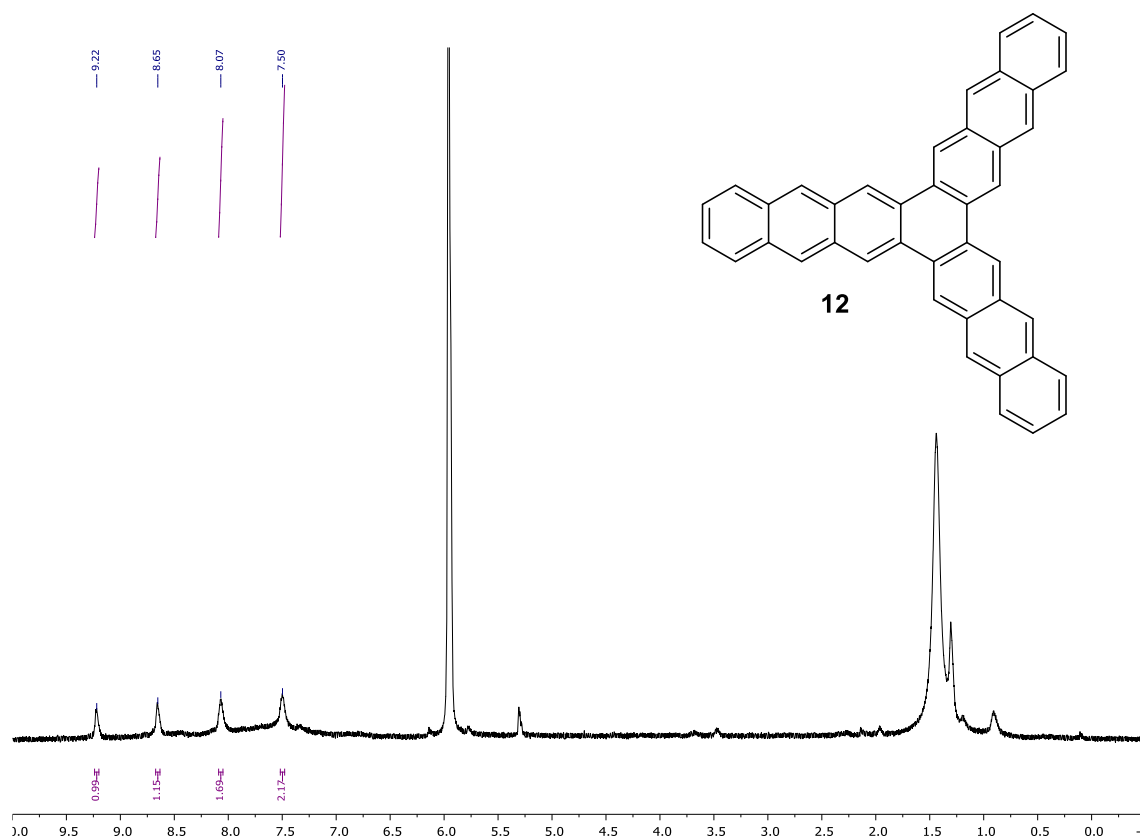


Figura 55. Espectro ^1H -RMN do composto 12 (disolvente: $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$).

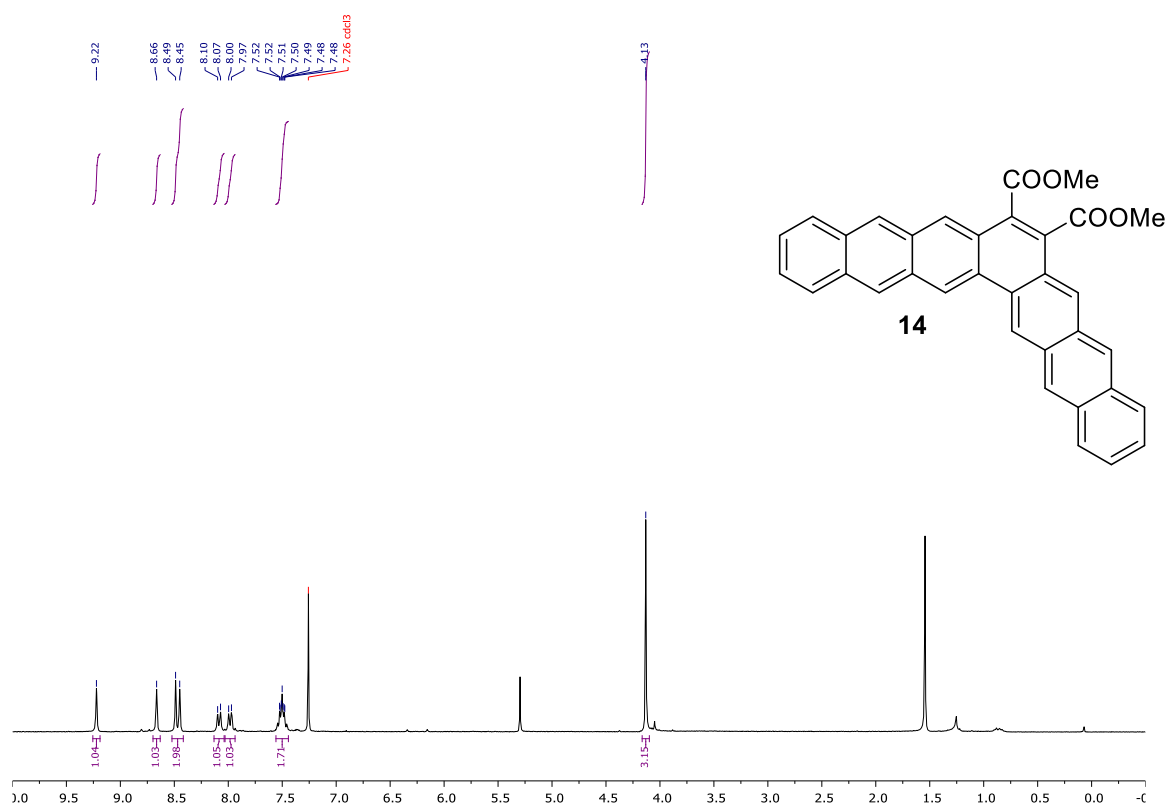


Figura 56. Espectro ^1H -RMN do composto 14 (disolvente: CDCl_3).

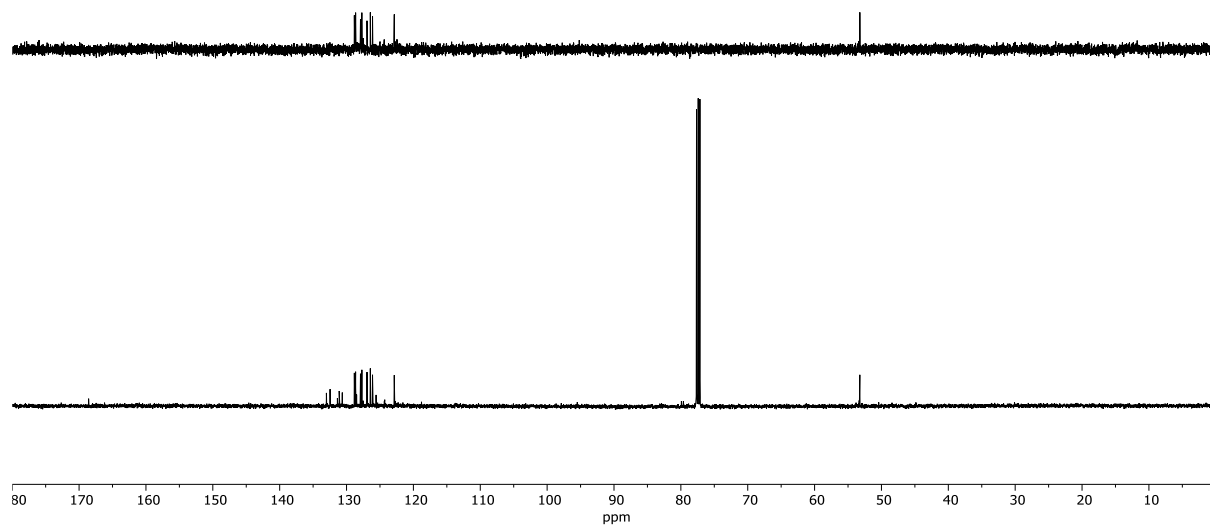


Figura 57. Espectros ^{13}C -RMN e DEPT do composto 14 (disolvente: CDCl_3).

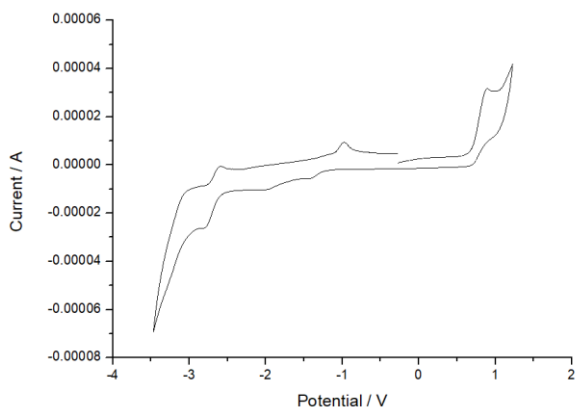


Figura 58. Voltamperometría cíclica do composto 7.

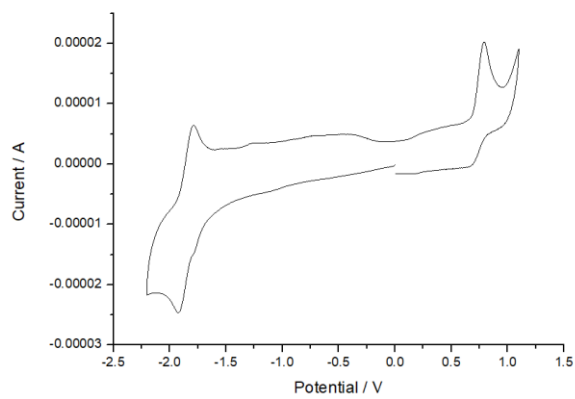


Figura 59. Voltamperometría cíclica do composto 8.

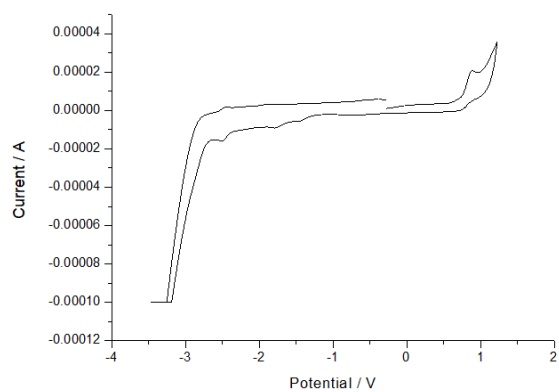


Figura 60. Voltamperometría cíclica do composto **9**.

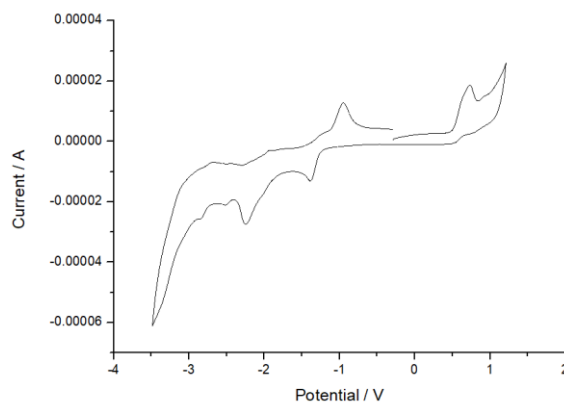


Figura 61. Voltamperometría cíclica do composto **14**.

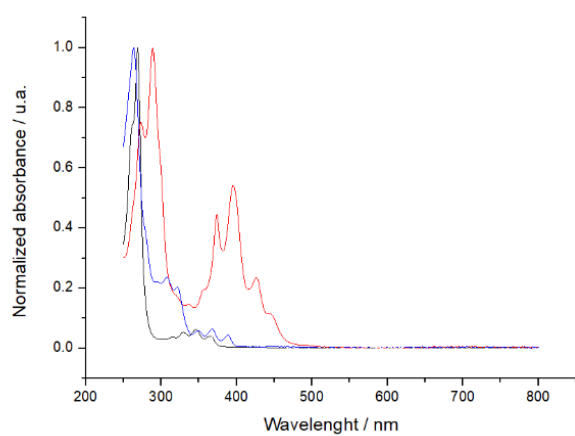


Figura 62. Espectros de absorción UV-Vis do composto **7** (negro), o composto **9** (azul) e o composto **14** (vermello).

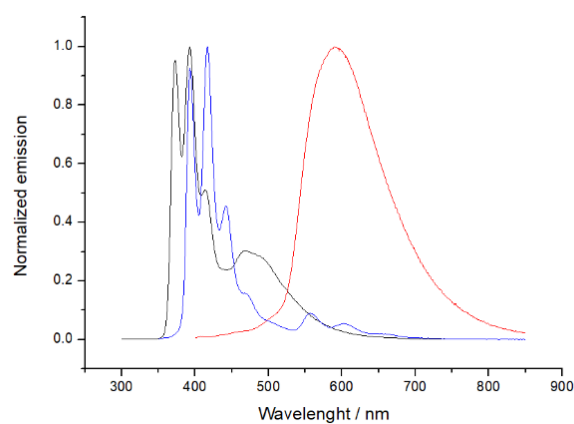


Figura 63. Espectros de emisión de emisión de fluorescencia do composto **7** (negro), o composto **9** (azul) e o composto **14** (vermello).