UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgánica

y

CENTRO SINGULAR DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA BIOLÓGICA Y MATERIALES MOLECULARES (CIQUS)

CONSTRUCCIÓN DE NANOESTRUCTURAS ORGÁNICAS MEDIANTE REACCIONES DE CICLOADICIÓN

ALEJANDRO CRIADO FERNÁNDEZ

Santiago de Compostela

Abril 2013

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

FACULTAD DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgánica

y

CENTRO SINGULAR DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA BIOLÓGICA Y MATERIALES MOLECULARES (CIQUS)

CONSTRUCCIÓN DE NANOESTRUCTURAS ORGÁNICAS MEDIANTE REACCIONES DE CICLOADICIÓN

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

Alejandro Criado Fernández

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

CERTIFICAN: Que la memoria adjunta titulada **"Construcción de nanoestructuras orgánicas mediante reacciones de cicloadición"** que, para optar al título de Doctor en Química, presenta D. Alejandro Criado Fernández, ha sido realizada bajo su dirección en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica y Centro Singular de Investigación en Química Biológica y Materiales Moleculares (CIQUS). Considerando que constituye trabajo de Tesis Doctoral, autorizan su presentación en la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expiden el presente certificado en Santiago de Compostela, a 20 de Enero de 2013

Fdo.: Enrique Guitián Rivera Fdo.: Diego Peña Gil

Agradecimientos

El trabajo de investigación que se presenta en esta memoria no habría sido posible sin la ayuda de las siguientes personas e instituciones, a los que les quiero agradecer todo su apoyo y dedicación.

A mis directores de Tesis. Al **Prof. Enrique Guitián** por su comprensión, su paciencia, por haberme permitido unirme a este grupo y por la confianza depositada en mí. Al **Prof. Diego Peña** por todo el interés mostrado día a día, por ser un ejemplo, por su enorme paciencia, por sus consejos, por escuchar y resolver todas mis dudas, hasta las más absurdas.

A la **Profa. Dolores Pérez** por su continuo interés, su colaboración, su gran ayuda en multitud de ocasiones, y sus valiosos consejos durante todos estos años.

Al **Prof. Agustín Cobas**, por el interés, la ayuda recibida y todos sus cálculos.

A todos mis compañeros de laboratorio **Iago**, **Carmen**, **Diego**, **Lojo**, **Sara**, **Cris**, **José Miguel**, **Alba**, **Manuel** e **Inés**. Con los que tuve el placer de compartir vida dentro y fuera del laboratorio, porque cada reacción que miro de esta tesis se asocia a buenos momentos compartidos con cada uno de ellos.

Al **Prof. Fernando Langa**, a la **Profa. María José Gómez-Escalonilla** y a todo su grupo de investigación por toda la ayuda prestada durante mi estancia en la Universidad de Castilla-La Mancha y durante las colaboraciones que llevamos a cabo. Una parte importante de esta tesis se la debo a ellos.

I would like to express my gratitude to **Prof. Peter Bäuerle**, **Profa. Elena Mena-Osteritz** and **Dr. Michael Mastalerz** for their support and understanding during 3 months in Ulm University. My gratitude is extended to all people of the group, especially to **Roland**, **Tina** and **Anja** for those unforgettable moments.

I would like to thank **Prof. Tobin J. Marks** for his support and for giving me the opportunity for working at Northwestern University in Chicago. En especial agradecerle a la **Dra. Rocío Ponce Ortiz** su dedicación y ayuda para enseñarme todo lo que allí aprendí, y por hacer de mi estancia una experiencia tan agradable e inolvidable.

I would like to extend words of thanks to **Dr. Leo Gross**, **Dr. Gerhard Meyer**, **Dr. Fabian Mohn** and **Bruno Schuler** from IBM Research-Zurich, for giving me the opportunity for collaborating with an excellent technique. I also want to express my gratitude for allowing me to use results obtained by this collaboration in this PhD Thesis.

También quisiera agradecer al **Prof. José Luis García Fierro** del Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC, Madrid) sus medidas de XPS.

Al **Prof. Antonio Urbina** de la Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia) por sus medidas de microscopía.

A la **Dra. Berta Gómez-Lor** del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (CSIC), por sus enseñanzas sobre electroquímica.

A **Ramón** y a **Mencha** por todo lo relacionado con el RMN.

A los técnicos de los diferentes servicios del CACTUS.

A **Adrián**, **Sergio**, **Eugenio**, **Miguel**, **Cris**, **Lucía**, **Carlos**, **Fermín**, **Javi** y al resto de compañeros del CIQUS por toda la ayuda y experiencias compartidas. En especial a **César** y **Elena** por haber sido unos excelentes compañeros y amigos en este viaje.

A todos los compañeros del CSIC, donde los laboratorios no tenían "puertas".

A mis amigos químicos **Diego**, **Iago**, **Juan**, **Rober**, **Sonia**, **Julián**, **Olaia** y **Amorín** sois de lo mejor que me llevo de esta Tesis.

Gracias a mis amigos de toda la vida **Fer**, **Jose**, **Hugo**, **Guille**, **Gloria** y al resto de "kinkis", por todos los buenos momentos que hemos pasado, por ser los mejores y los más divertidos.

A mis compañeros de piso por todas esas locuras inolvidables.

A **mis padres** y a toda **mi familia**, a los que debo agradecer el haber llegado hasta aquí, por su increíble esfuerzo, confianza y dedicación incluso en momentos difíciles. Os debo todo.

A **Anabel**, por nunca dejar de confiar en mí, aun cuando yo no lo hacía (no sabes la fuerza que da eso), por todo su apoyo y cariño mostrado todos estos años. Sin ti esto hubiera sido mucho más difícil.

Y a todos de los que me he olvidado, no me lo tengáis en cuenta, ya sabéis lo despistado que soy.

Me gustaría también agradecer a la Fundación Segundo Gil Dávila y al Ministerio de Educación y Ciencia el haber permitido el desarrollo de la investigación aquí expuesta.

A mis padres
A Anabel
A Mundi

Abreviaturas

abs	Absorción
AFM	Microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy*)
atm	Atmósfera
a.u.	Unidad atómica
bibl.	Bibliografía
Bu	Butilo
c	Cuadruplete
ºC	Grados centígrados
CA	Descarga en arco de carbono (*Carbon Arc- discharge*)
cat.	Catalizador
CNT	Nanotubo de carbono (*Carbon Nanotube*)
cod	Ciclooctadienilo
COSY	Espectroscopía de correlación (*Correlated Spectroscopy*)
Cp	Ciclopentadienilo
CVD	Deposición química de vapor (*Chemical Vapour Deposition*)
Cy	Ciclohexilo
d	Doblete
δ	Desplazamiento químico expresado en ppm
Φ	Diámetro
dba	trans,trans-Dibencilidenacetona
DBU	1,8-Diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno
dd	Doble doblete
ddd	Doble doblete de dobletes
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona
DEPT	Incremento no distorsionado por transferencia de polarización (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*)
dt	Doble triplete
DFT	Teoría del funcional de densidad (*Density Functional Theory*)
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DME	Dimetil éter
DMF	*N,N*-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dppf	1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno
dppp	1,3-Bis(difenilfosfino)propano
E	Electrófilo
EE	Energía de enlace

EM	Espectro de masas
em	Emisión
Et	Etilo
equiv	Equivalente
ESI	Ionización por electrospray
eV	Electrónvoltio
FAB	Ionización por bombardeo atómico rápido (*Fast Atom Bombardment*)
FET	Transistor de efecto de campo (*Field-Effect Transistor*)
FP	Pirólisis de llama (*Flame Pyrolysis*)
FVP	Pirólisis flash a vacío (*Flash Vacuum Pyrolysis*)
FTIR	Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
GAE	Grupo atractor de electrones
GDE	Grupo dador de electrones
h	Hora
HMBC	Correlación heteronuclear a varios enlaces (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*)
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía (*Highest Occupied Molecular Orbital*)
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia (*High-Performance Liquid Chromatography*)
HSQC	Correlación heteronuclear de cuanto simple (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*)
Hz	Hercio
I	Intensidad
i	Iso
IE	Impacto electrónio
IQ	Ionización química
IR	Infrarrojo
J	Constante de acoplamiento expresada en Hz
Kcal	Kilocaloría
LA	Ablación láser (*Laser Ablation*)
LDA	Diisopropilamiduro de litio
LTMP	2,2,6,6-Tetrametilpiperiduro de litio
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

λ	Longitud de onda expresada en nanómetros
m	Multiplete, meta (*m*)
M	Molar
MALDI	Desorción láser asistida por matriz (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*)
Máx	Máximo
Me	Metilo
Mes	Mesitilo
MHz	MegaHercios
min	Minuto
m/z	Relación masa/carga
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple (*Multiple Wall Carbon Nanotube*)
NBS	*N*-Bromosuccinimida
n-BuLi	*n*-Butillitio
NIS	*N*-Yodosuccinimida
nm	Nanómetro
NOE	Efecto nuclear Overhauser (*Nuclear Overhauser Effect*)
NOESY	Espectroscopía de efecto nuclear Overhauser (*Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy*)
Nu	Nucleófilo
o	Orto
o-DCB	*o*-Diclorobenceno
OFET	Transistor Orgánico de Efecto de Campo (*Organic Field-Effect Transistor*)
OLED	Diodo orgánico emisor de luz (*Organic Light-Emitting Diode*)
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
p	Para
pág.	Página
PAC	Compuesto policíclico aromático (*Polycyclic Aromatic Compound*)
PAH	Hidrocarburo policíclico aromático (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbon*)
PDI	Diimida derivada del perileno
p.ej.	Por ejemplo
p.f.	Punto de fusión
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón

Pr	Propilo
p-TsOH	Ácido *p*-toluensulfónico
Py	Piridina
q	Quintuplete
RBM	Modo de respiración radial (*Radial Breathing Mode*)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
Rdto	Rendimiento
s	Singlete
sh	Hombro espectral (*shoulder*)
STM	Microscopía de efecto túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*)
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple (*Single Wall Carbon Nanotube*)
t	Triplete, tiempo o *tert* (*t*)
ta	Temperatura ambiente
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TBAT	Trifenildifluorosilicato de tetrabutilamonio
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)
T	Temperatura
Tf	Trifluorometanosulfonilo
TFA	Ácido trifluoroacético
Tf_2O	Anhídrido trifluorometanosulfónico
TGA	Análisis Termogravimétrico (*Thermogravimetric Analysis*)
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsililo
Tol	Tolilo
u.m.a.	Unidad de masa atómica
UV	Ultravioleta
V	Voltaje, voltio
Vis	Visible
W	Vatios
X-Phos	Diciclohexil[2',4',6'-tri-isopropil-(1,1'-bifenil)-2-il]fosfina
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*)

Índice

INTRODUCCIÓN 5

1 Arinos 5

1.1 Métodos de generación de arinos 7

1.1.1 Métodos de generación mediante aniones arílicos. 8

1.1.2 Métodos de generación a partir de especies zwiteriónicas 11

1.1.3 Métodos de generación por fragmentación de sistemas cíclicos. 11

1.2 Reactividad de arinos 12

1.2.1 Adición de nucleófilos 12

1.2.2 Inserción formal de arinos en enlaces sigma 15

1.2.3 Cicloadiciones de bencino 19

1.2.3.1 Cicloadiciones (2+2) 20

1.2.3.2 Cicloadiciones (3+2) 22

1.2.3.3 Cicloadiciones (4+2) 23

1.2.4 Química organometálica de arinos 30

2 Reacciones de cicloadición tándem 34

2.1 Cicloadiciones tándem en cascada 36

2.2 Cicloadiciones tándem consecutivas 38

2.3 Cicloadiciones tándem secuenciales 40

3 Hidrocarburos policíclicos aromáticos 41

3.1 Acenos 42

3.2 Rilenos 54

3.3 Nanografenos 64

4 Nanotubos de carbono 69

4.1 Funcionalización de nanotubos de carbono 73

5 Dispositivos electrónicos con moléculas orgánicas: transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) 80

5.1 Características de los compuestos orgánicos semiconductores 81

5.2 Métodos de preparación de películas orgánicas 82

5.3 Configuración de un OFET 83

5.4 Funcionamiento y caracterización de un OFET 84

TRABAJO REALIZADO 91

1 Síntesis de derivados del perileno mediante reacciones de cicloadición tándem con arinos 91

1.1 Preparación de oligofuranos 94

1.1.1 Preparación del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) y los derivados **316** y **317** ... 95

1.1.2 Preparación de los oligofuranos superiores **337** y **338** 103

1.2 Reactividad de oligofuranos 109

1.2.1 Reactividad del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) y los derivados **316** y **317** .. 109

1.2.1.1 Reacciones de cicloadición tándem (4+2)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) con alquinos 109

1.2.1.2 Reacciones de cicloadición tándem (4+2)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) con arinos 113

1.2.1.3 Reacciones de cicloadición tándem (4+2)/(4+2) de los derivados de furano sustituidos 316 y 317 con arinos 126

1.2.1.4 Reacciones de cicloadición tándem (4+3)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) 130

1.2.2 Reactividad de los oligofuranos superiores **337** y **338** 133

1.3 Aromatización de los aductos derivados de las cicloadiciones en cascada con arinos. 136

1.4 Propiedades electrónicas de los derivados del perileno 149

1.5 Fabricación de OFETs 159

2 Funcionalización de nanotubos de carbono con arinos 163

2.1 Reacciones de los SWCNTs con arinos. 165

2.2 Caracterización de los SWCNTs funcionalizados 170

2.2.1 Espectroscopía Raman. 170

2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA) 174

2.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) 175

2.2.4 Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) 179

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) . 180

PARTE EXPERIMENTAL 185

CONCLUSIONES 229

Summary & Conclusions 231

ESPECTROS 237

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Esta introducción trata de encuadrar el tema de esta tesis doctoral en el panorama químico. Se comienza introduciendo la química de arinos, concretamente su generación y su reactividad. A continuación, se abordan las reacciones de cicloadición de tipo tándem. Un tercer apartado se dedica a tres familias de hidrocarburos policíclicos aromáticos relacionadas con los productos finales de este trabajo. En un siguiente apartado se comentan brevemente los nanotubos de carbono y su funcionalización. Por último, se explica la configuración, características, fabricación y funcionamiento de los transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs).

1 Arinos

Los arinos[1] 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 entre dos orbitales. El miembro principal de este grupo de compuestos es el *o*-bencino o 1,2-dideshidrobenceno (**1**), 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 (**3**) y el *p*-bencino (**4**), respectivamente.

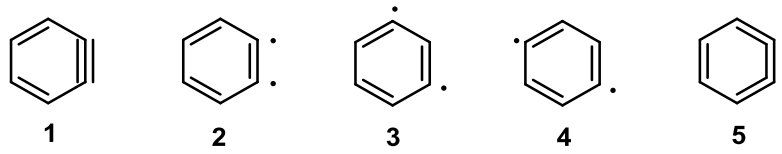


Figura 1. Representación estructural de los distintos isómeros y formas resonantes del bencino.

La existencia de un derivado del bencino ya había sido sugerida a finales del siglo XIX, pero fue en 1953 cuando Roberts confirmó la existencia del bencino mediante experimentos de marcaje isotópico.[2] El bencino, y los arinos en general, se

[1] a) Huisgen, R.; Sauer, J. *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 91. b) Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*; Academic Press: New York, 1967. c) Hoffmann, R. W. en *Chemistry of Acetylenes*; Viehe, H. G., Dekker, M., Eds.; New York, 1969; pág. 1063. d) Wenk, H. H.; Winkler, M.; Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 502. e) Pellissier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 701. f) Dyke, A. M.; Hester, A .J.; Lloyd-Jones, G. C. *Synthesis* **2006**, *24*, 4093. g) Sanz, R.; *Org. Prep. Proc. Int.* **2008**, *40*, 215. h) Sato, T.; Niino, H. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 1048.

[2] Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A.; Vaughaun, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.

caracterizan por poseer una extrema reactividad y tiempos de vida muy cortos en disolución, lo que complica enormemente su estudio. Por ejemplo, para su análisis espectroscópico ha sido necesario recurrir a su inmovilización en matrices criogénicas. En estas condiciones se ha podido registrar el espectro IR del bencino,[3] así como el espectro de ^{13}C RMN dipolar de 1,2-$^{13}C_2$-*o*-bencino.[4] Se han descrito también los espectros de microondas[5] y UV[6] en fase gaseosa. También se ha conseguido generar el bencino dentro de la cavidad de un hemicarcerando, lo que ha permitido obtener sus espectros de ^{1}H y ^{13}C RMN en disolución.[7] Además, se ha sugerido su formación en una reacción entre radicales etinilo deuterado (C_2D) con vinilacetileno (C_4H_4) en condiciones similares a las presentes en las proximidades de una estrella.[8]

Son numerosos los estudios teóricos realizados sobre la estructura del bencino que sugieren la estructura **1** (Figura 1), con un triple enlace formal, como contribución predominante de su estructura, aunque con cierto carácter dirradical **2**.[9] Estudios experimentales sugieren que el bencino podría tener cierto carácter cumulénico (**5**),[7] lo cual contradice los cálculos teóricos, que destacan una contribución poco significativa de esta forma resonante.[6,9h] Cálculos teóricos de los orbitales frontera del bencino han conducido a un valor de la energía del HOMO similar al de moléculas con un triple enlace lineal, mientras que el valor de la energía del LUMO es muy inferior, lo que confiere al bencino un marcado carácter electrófilo. Los estudios teóricos realizados atribuyen el descenso de la energía del LUMO del bencino a la distorsión de la geometría lineal.[10]

---

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

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

[5] Godfrey, P. D. *Aust. J. Chem*. **2010**, *63*, 1076.

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

[7] Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1347.

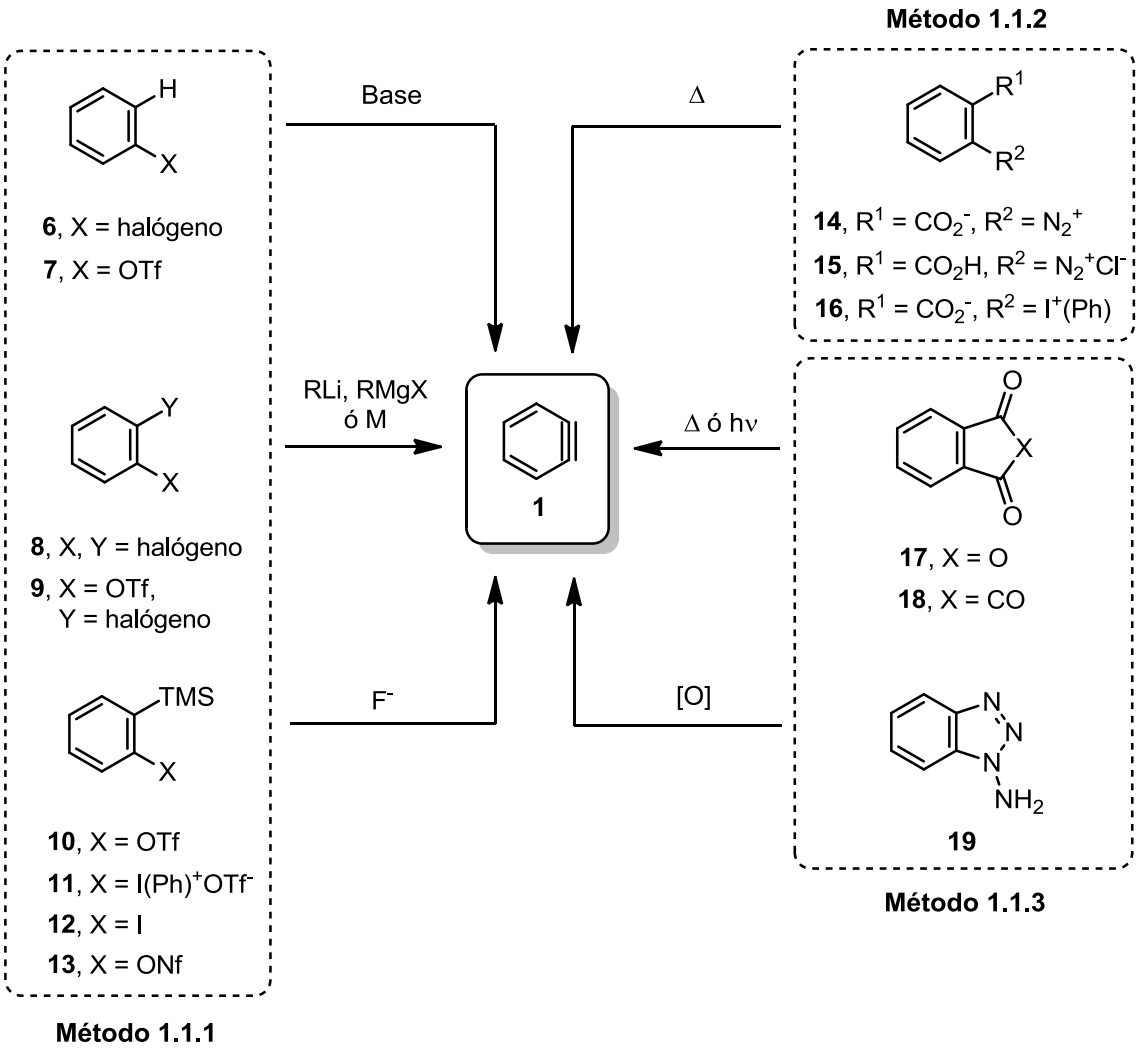
[8] Zhang, F.; Parker, D.; Kim, Y. S.; Kaiser, R. I.; Mebel, A. M. *Astrophys. J.* **2011**, *728*, 141.

[9] a) Maurin, P.; Ibrahim-Ouali, M.; Parrain, J.-L.; Santelli, M. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2003**, *637*, 91. b) Price, J. M.; Nizzi, K. E.; Campbell, J. L.; Kenttämaa, H. I.; Seierstad, M.; Cramer, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 131. c) Nelson, E. D.; Artau, A.; Price, J. M.; Tichy, S. E.; Jing, L.; Kenttämaa, H. I. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 10155. d) Clark, A. E.; Davidson, E. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10691. e) Taskinen, E. *Struct. Chem.* **2000**, *11*, 293. f) Cioslowski, J.; Piskorz, P.; Moncrieff, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1695. g) Beno, B. R.; Sheu, C.; Houk, K. N.; Warmuth, R.; Cram, D. *J. Chem. Commun.* **1998**, 301. h) Jiao, H.; Scheleyer, P. R.; Beno, B. R.; Houk, K. N.; Kendall, N.; Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2761. i) Cramer, C. J.; Nash, J. J.; Squires, R. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 311. j) Lindth, R.; Lee, T. J.; Behrnardsson, A.; Persson, B. J.; Karlstroin, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7186. k) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4929. l) Hinchliffe, A.; Soscún Machado, H. J. *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1994**, *313*, 265. m) Liu, R.; Zhou, X.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8336. n) Scheiner, A. C.; Schaefer, H. F. III; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3118.

[10] Rondan, N. G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3237.

1.1 Métodos de generación de arinos

Los arinos, debido a su extrema reactividad, han de ser generados en el medio de reacción a partir de los precursores aromáticos adecuados. En el Esquema 1 se representan los métodos más empleados para su generación.[11]



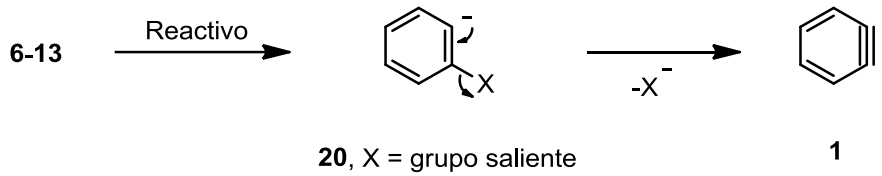
Esquema 1

La elección del método de generación de bencino puede estar limitada por las condiciones de reacción requeridas. Los principales métodos descritos a continuación para la formación del *o*-bencino (**1**), son aplicables también para la formación de otros arinos policíclicos.

[11] Kitamura, T. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 987.

1.1.1 Métodos de generación mediante aniones arílicos.

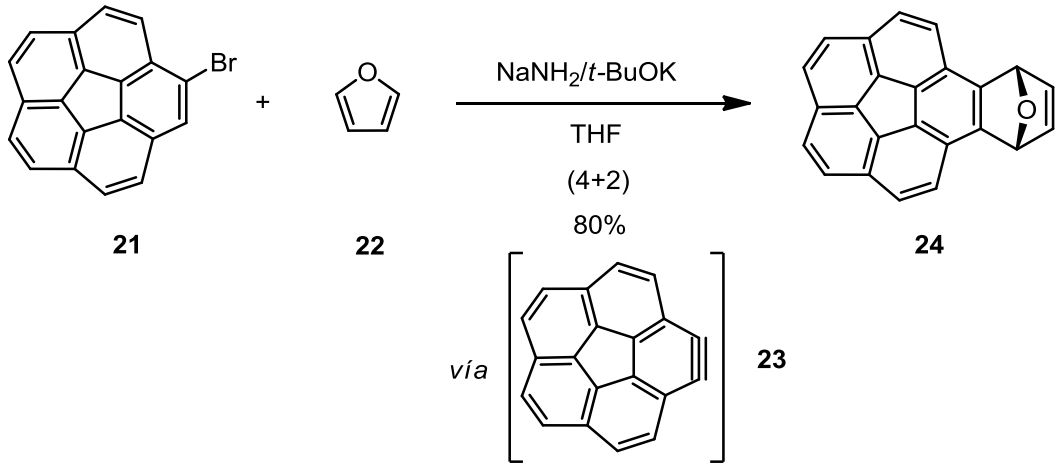
Uno de los métodos clásicos más utilizados para generar arinos es la eliminación de un grupo saliente situado en posición *orto* a un anión bencénico (**20**).



Esquema 2

La generación del anión bencénico se puede realizar por distintos métodos: mediante el tratamiento de compuestos bencénicos monohalogenados (**6**) o el triflato de fenilo (**7**) con bases fuertes, la reacción de *o*-dihalobencenos (**8**) o triflatos de *o*-halofenilo (**9**) con metales, o el tratamiento del triflato de *o*-(trimetisilil)fenilo (**10**) o análogos **11**-**13** con iones fluoruro.

El tratamiento de derivados bencénicos monohalogenados (**6**) con una base fuerte provoca la abstracción del hidrógeno en *orto* al halógeno, generando un carbanión que evoluciona dando lugar al bencino (**1**). Ejemplos clásicos de este método son el descrito por Roberts,[2] y aquellos en los que el clorobenceno o el bromobenceno se tratan con $NaNH_2$/*t*-BuOK.[12] Un ejemplo reciente del uso de este método se ilustra en la generación del coranulino (**23**) a partir de bromocoranuleno (**21**, Esquema 3), que en presencia de furano (**22**) da lugar al aducto resultado de una cicloadición (4+2) **24**.[13,14]



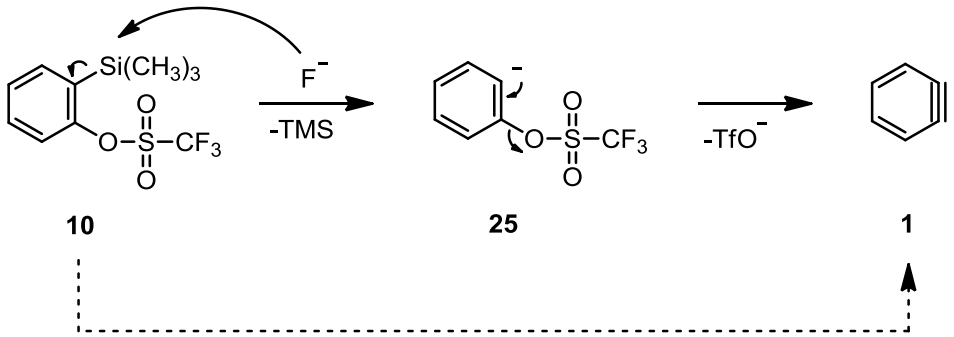
Esquema 3

[2] Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A.; Vaughaun, C. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.
[12] a) Wotiz, J. H.; Huba, F. *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 595. b) Bachelet, J.-P.; Caubère, P. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 234.
[13] Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4999.
[14] En la notación (*i*+*j*+...), *i* y *j* se refieren al número de átomos involucrados en la reacción de cicloadición. Se utiliza esta notación a lo largo de la memoria de esta tesis doctoral para definir las reacciones de cicloadición.

Este procedimiento de generación de arinos presenta el inconveniente de la presencia en el medio de reacción de una base fuerte, que puede actuar como nucleófilo frente al bencino. En parte, esto se puede evitar empleando bases voluminosas como el diisopropilamiduro de litio (LDA) o el 2,2,6,6-tetrametilpiperiduro de litio (LTMP). Este método de generación es aplicable también a triflatos de arilo (p. ej. **7**), aprovechando la excelente aptitud del triflato como grupo saliente. Además, estos precursores de arino presentan la ventaja de ser fácilmente preparados a partir de los correspondientes fenoles.

La generación de bencino a partir de los *o*-dihalobencenos (**8**) se basa en el intercambio metal-halógeno con metales (p. ej. Li, Mg), o reactivos organometálicos (p. ej. *n*-BuLi o reactivos de Grignard), para dar lugar a sales de 2-halofenillitio o magnesio, que evolucionan a través de la eliminación del grupo en *orto* al anión bencénico. La principal diferencia entre el triflato de *o*-halofenilo (**9**) y los derivados **8** es la mejor aptitud como grupo saliente del triflato en comparación con los iones haluro. Así, por ejemplo, los triflatos de 2-bromo y 2-yodofenilo generan bencino incluso a baja temperatura (-78 ºC) con el tratamiento de *n*-BuLi.[15]

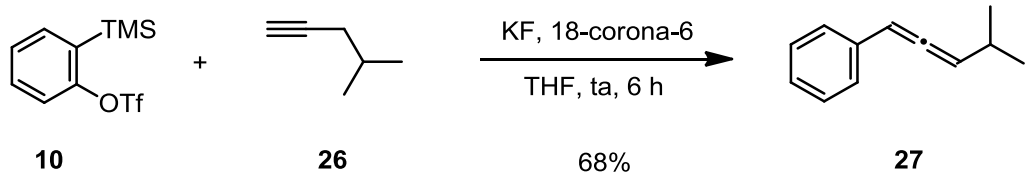
Durante la última década, el método más empleado para la generación de bencino es el tratamiento de triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**),[16] [o menos comúnmente, las sales de *o*-(trimetilsilil)fenilyodonio (**11**)],[17] con una fuente de iones fluoruro. En este caso el átomo de silicio del grupo trimetilsililo sufriría un ataque del anión fluoruro seguido de una eliminación del grupo triflato (o yodonio) en *orto*, generándose bencino (**1**) en unas condiciones suaves de reacción y en ausencia de bases fuertes (Esquema 4). Cabe la posibilidad de que la generación de bencino no ocurra vía anión arílico, sino mediante un mecanismo concertado.



Esquema 4

[15] a) Matsumoto, T.; Hosoya, T.; Katsuki, M.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6735. b) Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.;Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **1995**, 177.
[16] Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.
[17] a) Kitamura, T.; Yamane, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 983. b) Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11674. c) Ashok, G., Snowden, T. S. *Synlett* **2007**, 2227.

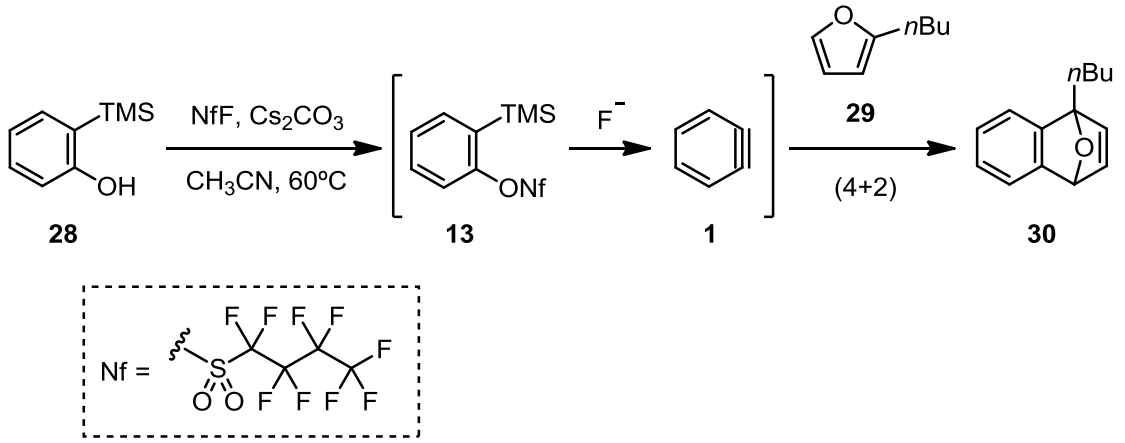
El control de la solubilidad del ion fluoruro mediante la elección del disolvente, o la presencia de aditivos como éteres corona, permite modular la velocidad de generación de bencino, como se muestra en la reacción énica del bencino con el alquino **26**.[18]



Esquema 5

Este método de generación de arinos es extensible a otros precursores de mayor complejidad estructural. Partiendo del correspondiente hidroxiareno, es posible introducir en *orto* el grupo trimetilsililo en el sustrato, convirtiendo el hidroxilo en grupo triflato en el mismo paso de reacción.[19]

En una variante reciente de este método de generación de bencino se emplea un nonaflato (ONf) como grupo saliente (Esquema 6). El tratamiento de *o*-(trimetilsilil)fenol **28** con fluoruro de nonafluorobutanosulfonilo (NfF) en presencia de una base da lugar al intermedio **13**. Este intermedio sufre la descomposición inducida por un ion fluoruro en el propio medio de reacción, generando bencino en un proceso tándem.[20]



Esquema 6

La ventaja de este método frente al basado en triflatos es que se evita el uso de anhídrido tríflico, inestable a la humedad del ambiente.

[18] Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, M.-J.; Chu, S.-Y.; Cheng, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2232.
[19] Peña, D.; Cobas, A.; Perez, D.; Guitian, E. *Synthesis* **2002**, 1454.
[20] Ikawa, T.; Nishiyama, T.; Nosaki, T.; Takagi, A.; Akai, S. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1730.

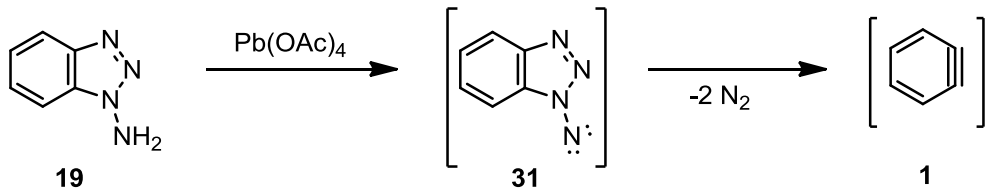
1.1.2 Métodos de generación a partir de especies zwiteriónicas.

El 2-carboxilato de bencenodiazonio (**14**, Esquema 1) genera bencino por descomposición térmica en disolventes orgánicos a una temperatura relativamente baja (40 ºC), mediante la pérdida de dióxido de carbono y nitrógeno. La sal **14** se obtiene a través de la diazotación del ácido *o*-aminobenzóico con nitritos orgánicos. Se puede utilizar generándola *in situ*, o aislada previamente en forma de suspensión. Su manejo presenta ciertos riesgos debido a que, en ausencia de disolvente, por calentamiento o fricción, es un compuesto explosivo. La sal **15**[21] presenta un comportamiento similar.[22] Una alternativa más segura a la sal **14** consiste en el uso del 2-carboxilato difenilyodonio (**16**), el cual es más estable pero que requiere temperaturas elevadas (~220 ºC) para su descomposición.[23]

1.1.3 Métodos de generación por fragmentación de sistemas cíclicos.

La formación de *o*-bencino (**1**) por fragmentación de sistemas cíclicos es favorable desde el punto de vista energético si los demás fragmentos formados son moléculas termodinámicamente muy estables. Sin embargo, la fragmentación de **17** y **18** (Esquema 1), a pesar de generar moléculas tan estables como CO y CO_2, requiere una energía considerable: altas temperaturas en fase gas, o mediante procesos fotoquímicos. Recientemente, se ha descrito la descomposición térmica asistida por microondas del compuesto **17** depositado sobre grafito, lo que permitió la utilización de temperaturas y tiempos menores de reacción.[24]

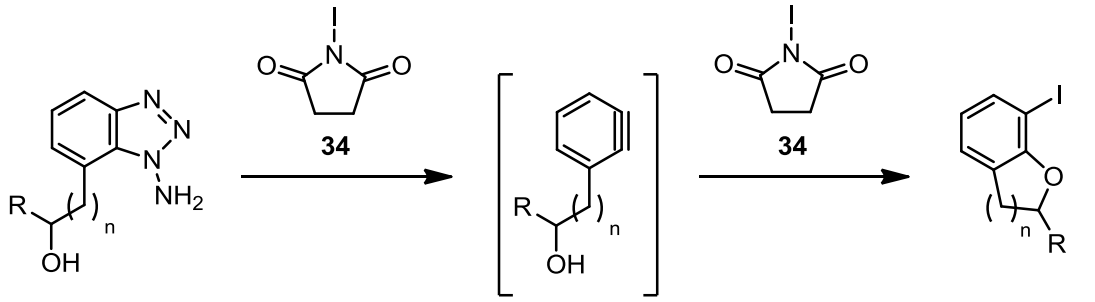
La oxidación del 1-aminobenzotriazol (**19**) con reactivos como $Pb(OAc)_4$ conduce también a la generación de bencino (Esquema 7).[25] Esta oxidación implica la generación de un nitreno intermedio **31**, seguida de la pérdida de dos moléculas de N_2.



Esquema 7

[21] La sal **15** no es una especie zwiteriónica, pero se engloba en este grupo debido a que genera bencino de forma similar a las especies zwiteriónicas relacionadas descritas en este apartado.
[22] a) Cava, M. P.; Mitchell, M. J.; en *Selected Experiments in Organic Chemistry*; Benjamin: New York, 1966; pág. 93. b) Hart, H.; Oku, A. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 4269.
[23] Fieser, L. F.; Haddadin, M. J. *Org. Synth.* **1966**, *46*, 107.
[24] Cho, H. Y.; Ajaz, A.; Prashant, D. H.; Waske, A.; Johnson, R. P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4137.
[25] Campbell C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc. C* **1969**, *5*, 742.

Los principales inconvenientes de este método radican en la dificultad de preparación de precursores sustituidos y en la presencia en el medio de reacción de un oxidante relativamente fuerte, como es el tetraacetato de plomo. Otros oxidantes como *N*-bromosuccinimida (NBS) o *N*-yodosuccinimida (NIS) se han utilizado con este propósito. Éste es el caso de los 1-aminobenzotriazoles **32** y **33** (Esquema 8), los cuales, al ser tratados con NIS (**34**), generan los arinos **35** y **36**, respectivamente. Estos arinos sufren una ciclación intramolecular promovida por el grupo hidroxilo, reaccionando con otra molécula de NIS (**34**), para dar lugar a la formación de dihidrobenzofuranos (**37**) y dihidrobenzopiranos (**38**) yodados.[26]



32, n = 1
33, n = 2

35, n = 1
36, n = 2

37, n = 1
38, n = 2

Esquema 8

1.2 Reactividad de arinos

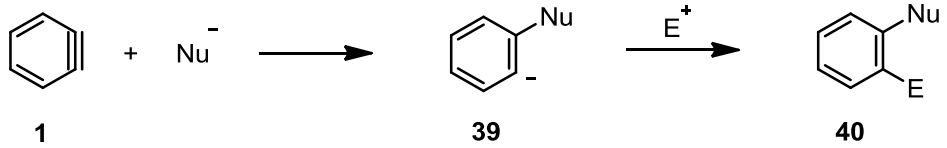
El bencino, y en general los arinos, poseen la reactividad que cabría esperar para un acetileno extraordinariamente reactivo y con marcado carácter electrófilo. La causante de la elevada reactividad y, por tanto, del tiempo de vida corto de estas especies es la tensión provocada por la distorsión de la linealidad característica de carbonos con hibridación *sp*, por encontrarse formando parte de un anillo aromático de seis miembros. La reactividad del bencino está dominada por la adición de nucleófilos al triple enlace formal y por su participación como dienófilo en cicloadiciones, especialmente en reacciones de tipo Diels-Alder.[1b,27,]

1.2.1 Adición de nucleófilos

El ataque de un nucleófilo al bencino conduce a la formación de un carbanión arílico **39** (Esquema 9), el cual puede evolucionar reaccionando con un electrófilo, dando

[26] Birkett, M. A.; Knight, D. W.; Little, P. B.; Mitchell, M. B. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1013.
[1b] Hoffmann, R. W. Dehydrobenzene and Cycloalkynes; Academic Press: New York, 1967.
[27] Heaney, H. *Chem. Rev*. **1962**, *62*, 81.

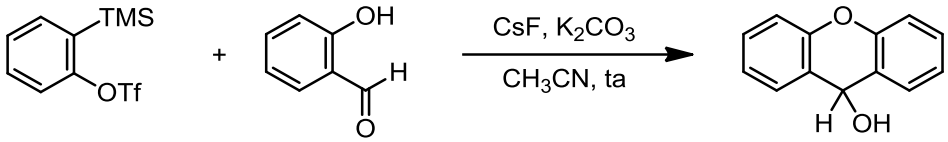
lugar a un compuesto aromático *orto* disustituido (**40**).[28]



1 **39** **40**

Esquema 9

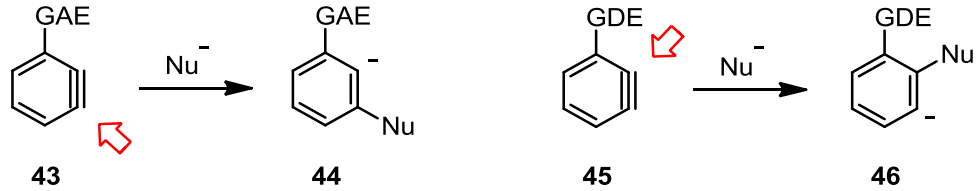
Los arinos pueden reaccionar con una gran variedad de nucleófilos (alcoholes, aminas, tioles, carbaniones, etc). Cuando dos de las tres especies participantes (bencino, nucleófilo, electrófilo) se encuentran formando parte de la misma molécula, la adición puede conducir a sistemas policíclicos (**42**).[29]



10 **41** 91% **42**

Esquema 10

En el caso de arinos sustituidos, cuando la posición contigua al triple enlace está sustituída con un grupo atrayente de electrones (GAE), el proceso transcurre de forma altamente regioselectiva dominado por un efecto inductivo (Esquema 11). La adición del nucleófilo es más favorable en la posición *meta*, para dar lugar al carbanión en *orto* con respecto al GAE. Un grupo dador de electrones (GDE) produce el efecto contrario, adicionándose el nucleófilo en la posición *orto*, si bien en este caso hay que considerar también los efectos estéricos.[30]



43 **44** **45** **46**

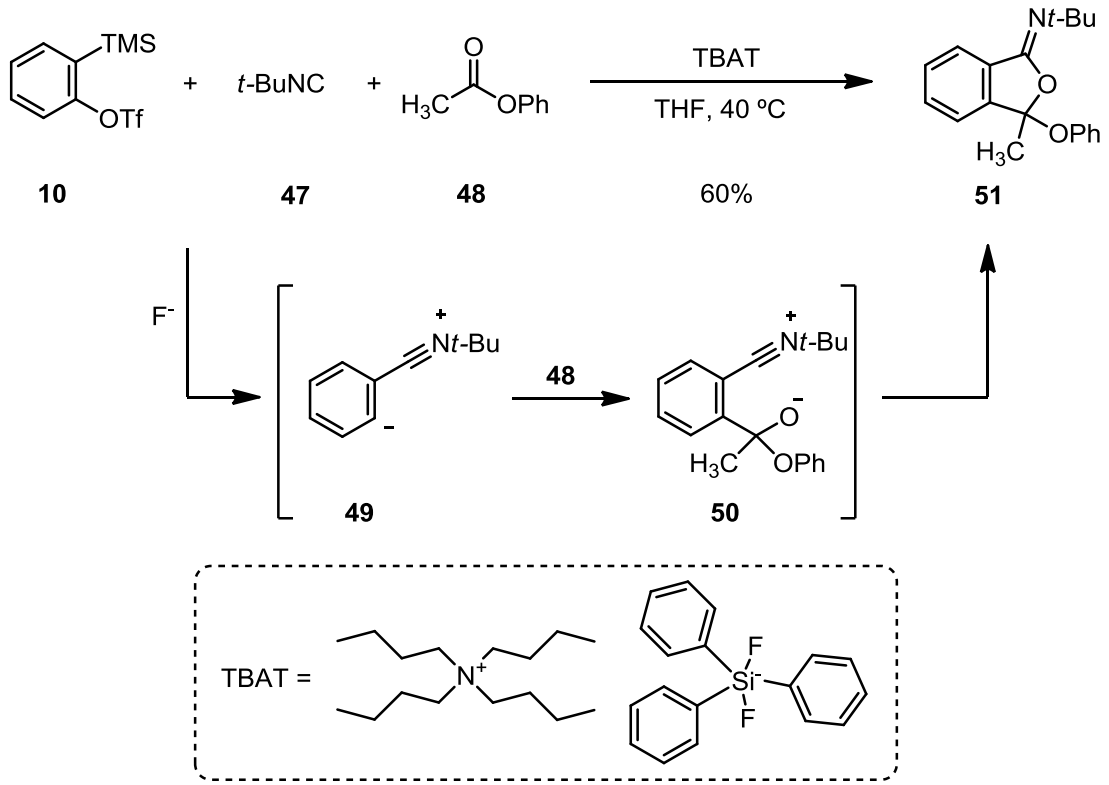
Esquema 11

[28] 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.

[29] Okuma, K.; Nojima, A.; Matsunaga, N.; Shioji, K. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 169.

[30] a) Hart, H. en *Arynes and Hetereoarynes Suppl. C2: The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*; Patai, S., Rappoport, Z., Eds.; Wiley: Chichester, 1994; Cap. 18, pág. 1017. b) Tadross, P. M.; Gilmore, C. D.; Bugga, P.; Scott, C.; Virgil, S. C.; Stoltz, B. M. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1224.

Recientemente, se ha descrito la participación del bencino en reacciones de tres componentes, arino / nucleófilo neutro / electrófilo, iniciadas por la adición de un isocianuro al bencino.[31] El proceso es una variante de la reacción de Passerini, en la que reaccionan un isocianuro, un aldehído (o cetona) y un ácido carboxílico.[32] En este caso se sustituye el aldehído por un arino. Un ejemplo representativo se muestra en el Esquema 12. En primer lugar, el bencino sufre la adición nucleofílica del *t*-butilisocianuro (**47**) para obtener la especie zwitteriónica **49**, la cual reacciona con el acetato de fenilo (**48**) para dar lugar a la especie **50**. Un ataque intramolecular del alcóxido sobre el catión nitrilo conduce a la formación del fenoxiiminoisobenzofurano **51**.[33]



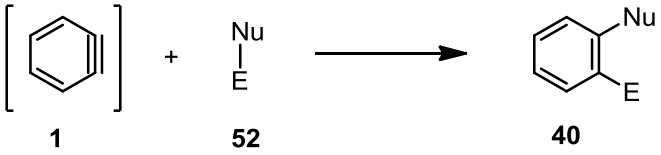
Esquema 12

La naturaleza de los componentes electrófilo neutro y nucleófilo que reaccionan con el arino puede ser de gran variedad. Por ejemplo, electrófilos como aldehídos, cetonas, CO_2, alquinos, sulfoniliminas u olefinas activadas, en combinación con nucleófilos como nitrilos, iminas, β–cetosulfonas o aminosilanos.[34]

[31] Yoshida, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 199.
[32] Banfi, L.; Riva, R. *Org. React*. **2005**, *65*, 1.
[33] Yoshida, H.; Asatsu, Y.; Mimura, Y.; Ito, Y.; Ohshita, J.; Takaki, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2011**, 50, 9676.
[34] a) Allan, K. M.; Gilmore, C. D.; Stoltz, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4488. b) Yoshida, H.; Fukushima, H.; Morishita, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 4793. c) Yoshida, H.;

1.2.2 Inserción formal de arinos en enlaces sigma

Como se ha descrito anteriormente en el Esquema 9 (pág. 13), la adición de un nucleófilo a una molécula de bencino conduce a la formación de un carbanión arílico que puede ser atrapado por un electrófilo. Si el nucleófilo y el electrófilo están unidos mediante un enlace σ, el resultado puede ser la inserción formal del arino en el enlace nucleófilo-electrófilo.



Esquema 13

El descubrimiento de métodos de generación de arinos bajo condiciones suaves de reacción ha alentado el desarrollo de este tipo de inserciones formales de arinos en enlaces σ. La síntesis de arenos complejos, disustituidos en *orto*, es viable mediante el empleo de esta metodología.[31,35] El bencino se puede insertar en una gran variedad de enlaces σ que podemos clasificar según la naturaleza de los átomos que lo forman: carbono-carbono, carbono-heteroátomo o heteroátomo-heteroátomo. Un ejemplo reciente de inserción de arinos en enlaces C-C es el mostrado en el Esquema 14. El bencino reacciona con la (trifluorometil)cetona **53**, para obtener el derivado bencénico *orto*-disustituido **57**. El mecanismo transcurre posiblemente como se muestra en el Esquema 14: el ion fluoruro induciría la formación del enolato **54**, que se adicionaría como nucleófilo al bencino (**1**) para dar lugar al intermedio **55**. El ataque intramolecular del carbanión arílico al carbonilo conduciría a la formación de un ciclo de cuatro miembros **56**. Este compuesto evolucionaría por ruptura del enlace carbono-carbono formándose el compuesto **57**.[36,37] Se han desarrollado inserciones similares de bencino en compuestos β–dicarbonílicos,[38] α-cianocarbonilos[39] y β–cetofosfonatos.[40]

Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 8659. d) Yoshida, H.; Morishita, T.; Ohshita, J. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3845.e) Morishita, T.; Fukushima, H.; Yoshida, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5452. f) Huang, X.; Xue, J. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3965.

[31] Yoshida, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2010**, *83*, 199.

[35] Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579.

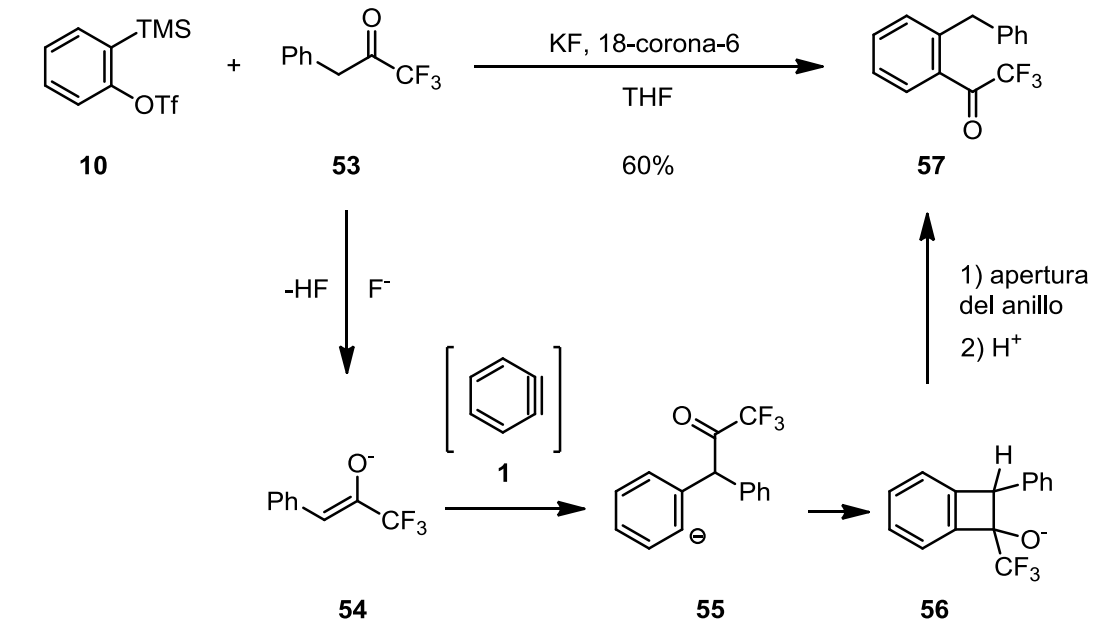
[36] Yoshida, H.; Ito, Y.; Yoshikawa, Y.; Oshita, J.; Takaki, K. *Chem Commun.* **2011**, *47*, 8664.

[37] El compuesto **56** se podría también formar mediante una cicloadición (2+2) entre el enolato **54** y el bencino.

[38] a) Tambar, U. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 5340. b) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun*. **2005**, 3292.

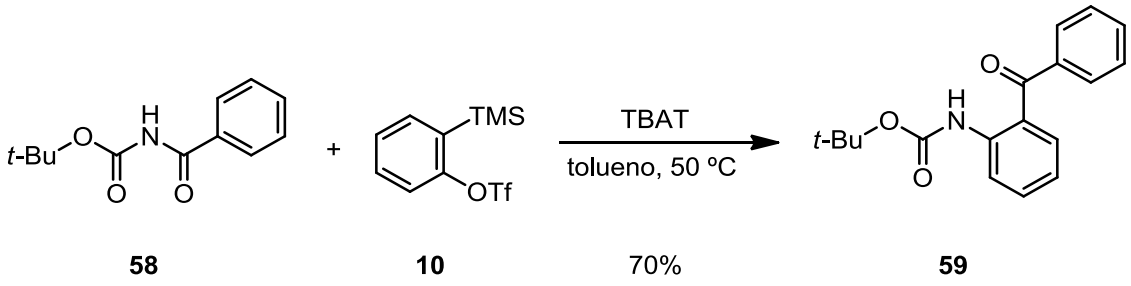
[39] Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6729.

[40] Liu, Y.-L.; Liang, Y.; Pi, S.-F.; Li, J.-H. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5691.



Esquema 14

El bencino también se puede insertar en enlaces carbono-heteroátomo. Un ejemplo reciente de este tipo es la inserción de arinos en enlaces C-N de arilamidas, como se muestra en el Esquema 15.[41] También se han descrito otras inserciones como las que tienen lugar en enlaces C-N de ureas[42] y trifluorometilamidas,[43] C-Cl de clorotriazinas[44] y cloruros de ácido,[45] C-O de ácidos carboxílicos,[46] y C-P de óxidos de cianometildifenilfosfinas.[47]

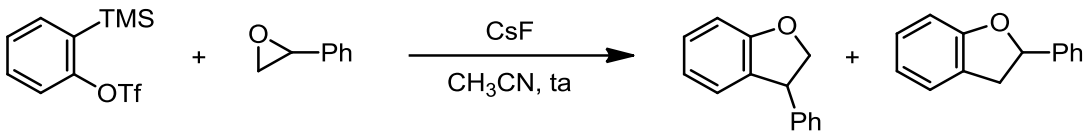


Esquema 15

En nuestro grupo de investigación, se ha estudiado la reacción de bencino (**1**), generado a partir del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**), con óxido de estireno,[48]

[41] Pintori, D. G.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 168.
[42] Yoshida, H.; Shirakawa, E.; Honda, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3247.
[43] Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 13112.
[44] Yoshida, H.; Mimura, Y.; Ohshita, J. *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 1132.
[45] Yoshida, H.; Mimura, Y.; Ohshita; Kunai, A. J *Chem. Commun*. **2007**, 2405.
[46] Dubrovskiy, A. V.; Larock, R. C. *Org. Lett*. **2010**, *12*, 3117.
[47] Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chemistry Letters* **2005**, *34*, 1538.
[48] Beltrán-Rodil, S.; Peña, D.; Guitián, E. *Synlett* **2007**, 1308.

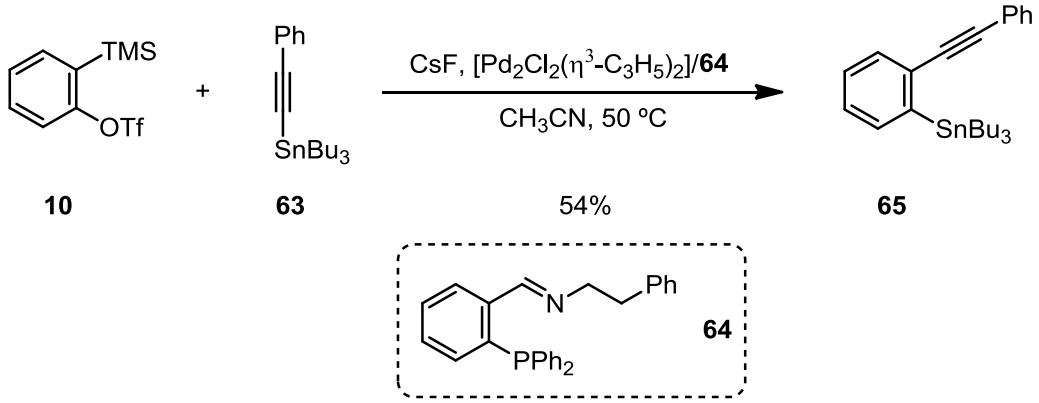
aislándose los compuestos **61** y **62** (Esquema 16). Cabe destacar que esta reacción constituye el primer ejemplo de inserción de arinos en el enlace σ de moléculas cíclicas tensionadas, en este caso una inserción formal en un enlace C-O de un epóxido.



10 **60** **61** **62**

Esquema 16

La participación de arinos en reacciones catalizadas por complejos de metales de transición ha permitido ampliar el número de reacciones de inserción de arinos. En 2001, Hiyama y colaboradores describieron la inserción de bencino en enlaces C-Sn catalizada por complejos de paladio, como se muestra en el Esquema 17 para la obtención del compuesto **65**.[49]

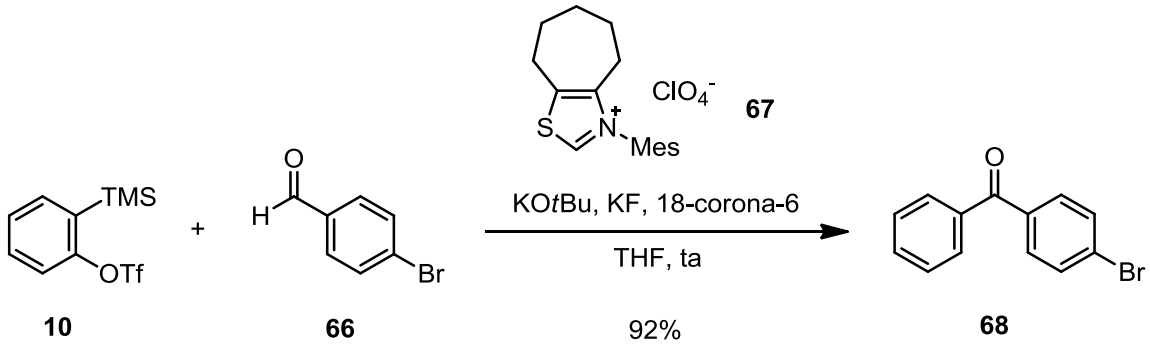


10 **63** 54% **65**

Esquema 17

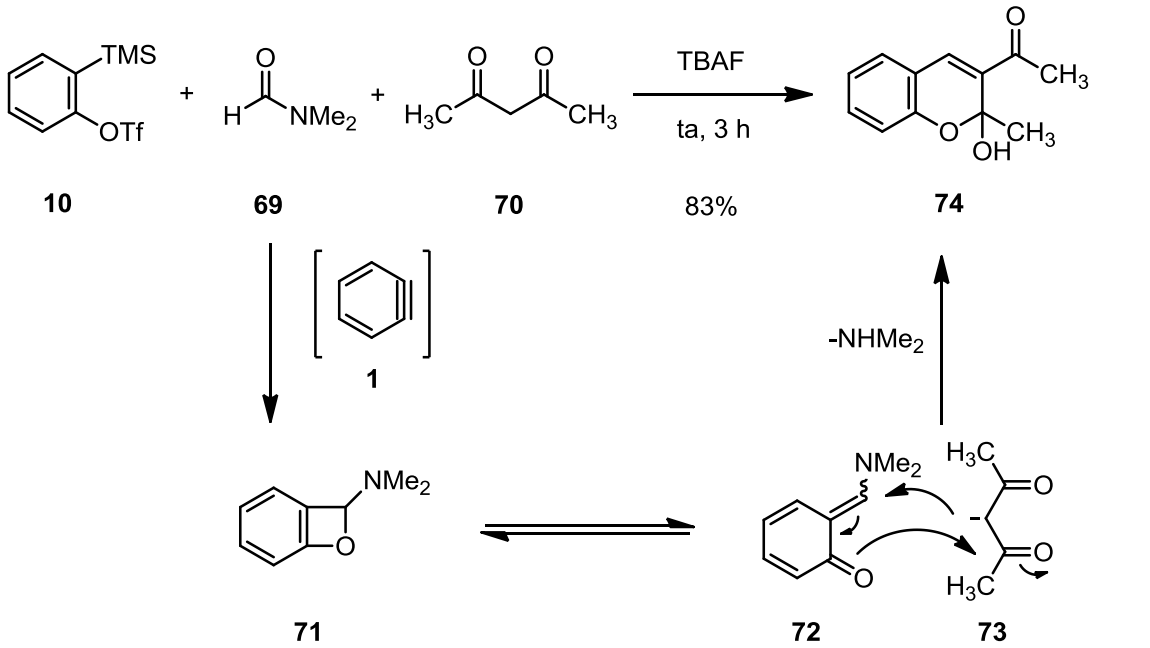
En el año 2010, Glorius y Akkattu describieron la primera inserción de bencino catalizada por un compuesto orgánico.[50] Concretamente, la inserción de bencino en enlaces C(O)-H de aldehídos como el compuesto **66**, catalizada por carbenos *N*-heterocíclicos (como el generado *in situ* a partir de **67**, Esquema 18). Esta reacción condujo a la formación de arilcetonas **68** con buenos rendimientos. Se trata de la única inserción de bencino en un enlace C(O)-H descrita hasta el momento.

[49] Yoshida, H.; Honda, Y.; Shirakawa, E.; Hiyama, T. *Chem. Commun.* **2001**, 1880.
[50] Akkattu, T.; Glorius, F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9761.



Esquema 18

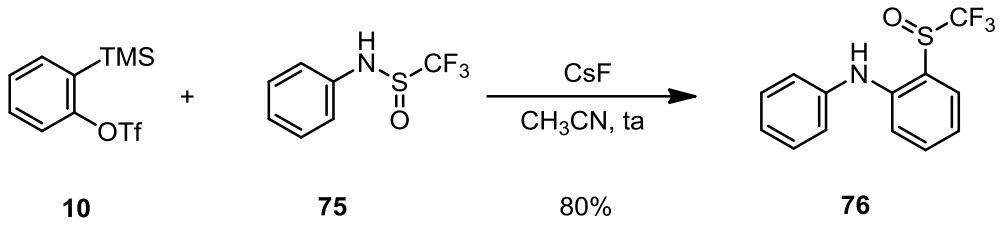
Por otro lado, las inserciones de arinos en enlaces múltiples constituyen ejemplos poco frecuentes. Formalmente estas inserciones transcurren vía cicloadición (2+2) seguida de la apertura del intermedio cíclico de cuatro miembros. Los primeros ejemplos descritos suponen la inserción en enlaces C=P[51] y C=C,[52] pero recientemente estas inserciones se han llevado a cabo en enlaces C=O de formamidas[53] y arilaldehídos,[54] enlaces C=S de tioureas,[55] y enlaces P=N de organofosforanos.[56] Por ejemplo, la reacción entre dimetilformamida (**69**) y bencino (**1**) en presencia de acetilacetona (**70**), da lugar a la formación de compuestos bicíclicos **74**, a través de una reacción de tres componentes que implica una inserción del arino en el enlace C=O de la formamida.[53b]



Esquema 19

[51] Zbiral, E. *Tetrahedron Lett.* **1964**, *5*, 3963.
[52] Miki, S.; Ema, T.; Shimizu, R.; Nakatsuji, H.; Yoshida, Z. *Tetrahedron Lett*. **1992**, *33*, 1619.
[53] a) Yoshioka, E.; Kohtani, S.; Miyabe, H. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1956. b) Yoshioka, E.; Kohtani, S.; Miyabe, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6638.
[54] Yoshida, H.; Watanabe, M.; Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4049.
[55] Biswa, K.; Greaney, M. F. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 4946.
[56] Alajarin, M.; Lopez-Leonardo, C.; Raja, R.; Orenes, R. A. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5668.

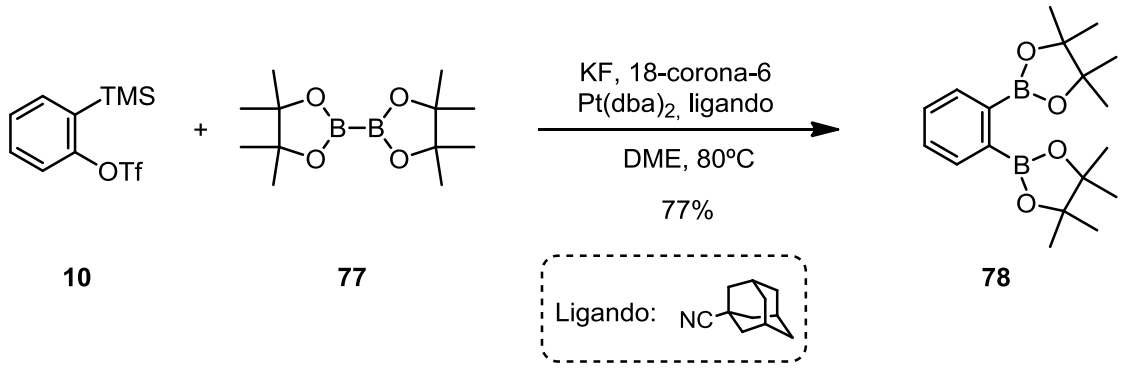
También se han desarrollado inserciones de bencino en una gran variedad de enlaces heteroátomo-heteroátomo. Un ejemplo es la inserción de bencino en el enlace N-S de las trifluorometanosulfinamidas (**75**, Esquema 20).[43] Cabe además destacar las inserciones de bencino en enlaces de N-Si[57] y S-Sn.[58]



10 **75** 80% **76**

Esquema 20

Además, se han descrito inserciones de arinos en enlaces heteroátomo-heteroátomo catalizadas por complejos de paladio, concretamente en enlaces Si-Si[59] y Sn-Sn.[60] En el Esquema 21 se muestra la formación de 1,2-diborilarenos (**78**), mediante la inserción de bencino en el enlace B-B del compuesto **77**, en un proceso catalizado por platino.[61]



10 **77** **78**

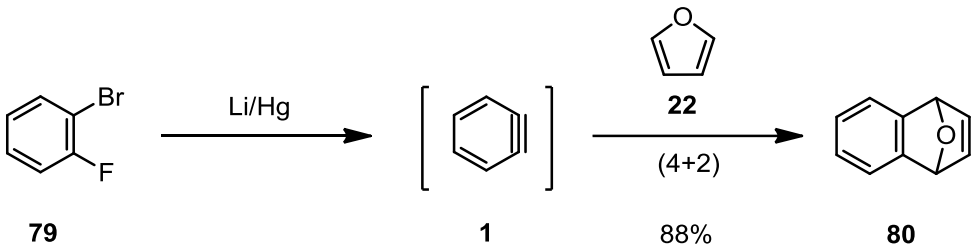
Esquema 21

1.2.3 Cicloadiciones de bencino

La primera cicloadición de arinos fue descrita por Wittig y Pohmer en 1955, al observar una cicloadición (4+2)[14] entre el *o*-bencino (**1**) y furano (**22**), para dar lugar

[43] Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 13112.
[57] Yoshida, H.; Minabe, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun*. **2005**, 3454.
[58] Yoshida, H.; Terayama, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun*. **2004**, 1980.
[59] a) Yoshida, H.; Ikadai, J.; Shudo, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6638. b) Yoshida, H.; Ikadai, J.; Shudo, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Organometallics* **2005**, *24*, 156.
[60] a) Yoshida, H.; Tanino, K.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2004**, *43*, 5052. b) Yoshida, H.; Tanino, K.; Ohshita; J.; Kunai, A. *Chem. Commun.* **2005**, 5678.
[61] Yoshida, H.; Okada, K.; Kawashima, S.; Tanino, K.; Ohshita, J. *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 1763.
[14] En la notación (*i*+*j*+...), *i* y *j* se refieren al número de átomos involucrados en la reacción de cicloadición. Se utiliza esta notación a lo largo de la memoria de esta tesis doctoral para definir las reacciones de cicloadición.

al 1,4-dihidronaftaleno-1,4-endóxido (**80**).[62]

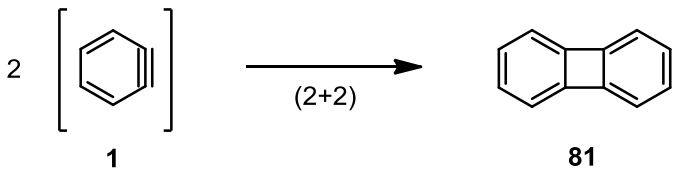


Esquema 22

Desde entonces, las reacciones de cicloadición han tenido un lugar destacado dentro de la química de arinos, desarrollándose especialmente las cicloadiciones (4+2).

1.2.3.1 Cicloadiciones (2+2)

Una cicloadicion [π2s+π2s][63] concertada es un proceso prohibido de acuerdo con las reglas de Woodward y Hoffmann,[64] por lo que las reacciones (2+2) de arinos deben transcurrir en varias etapas. En este tipo de reacciones se suelen proponer mecanismos iónicos, aunque no debe descartarse un mecanismo radicalario, especialmente en las reacciones de dimerizacion.[65] El ejemplo más común de un proceso que formalmente supone una cicloadicion (2+2) del bencino, es su dimerización para dar lugar al bifenileno (**81**).[66]

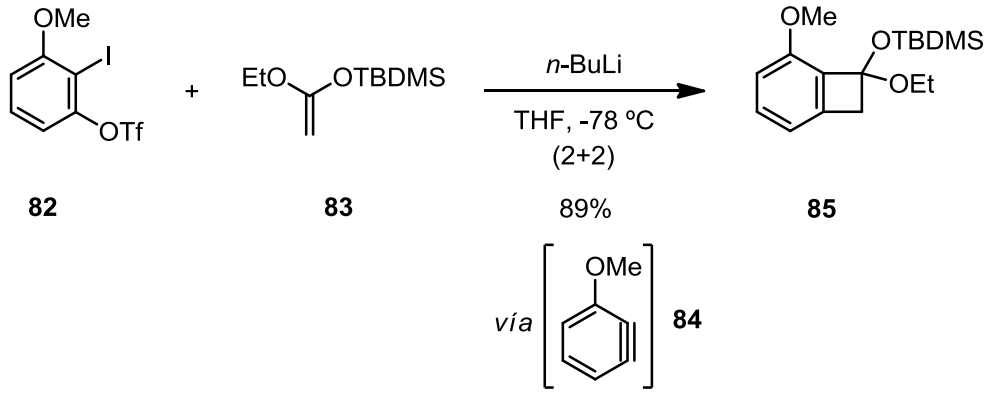


Esquema 23

El bencino reacciona con alquenos mediante cicloadiciones (2+2) para dar lugar a benzociclobutenos.[67] Así por ejemplo, la reacción de la olefina activada **83** con el 3-metoxibencino (**84**), generado a partir del triflato **82**, conduce a la formación regioselectiva del benzociclobuteno **85**.[15b]

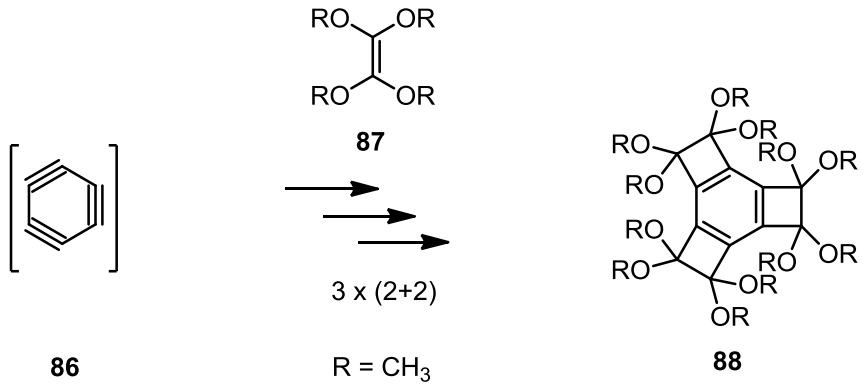
---

[62] Wittig, G.; Pohmer, L. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348.
[63] En la notación [*i* + *j* +...] para una cicloadición se refiere a los números *i*, *j*, ... de electrones en las unidades que participan en la transformación de los reactivos en productos.
[64] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 781.
[65] a) Jones, M.; Levin, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6411. b) Gassman, P. G.; Benecke, H. P. *Tetrahedron Lett.* **1969**, 1089.
[66] Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.
[67] a) Feltenberger, J. B.; Hayashi, R.; Tang, Y.; Babiash, E. C.; Hsung, R. P. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 3666. b) Wasserman, H. H.; Solodar, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4002.
[15b] Hosoya, T.; Hasegawa, T.; Kuriyama, Y.;Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Synlett* **1995**, 177.



Esquema 24

Mediante la utilización de secuencias de cicloadiciones (2+2) de bencino, ha sido posible preparar compuestos aromáticos con elevada complejidad estructural, como el compuesto **88**.[68]



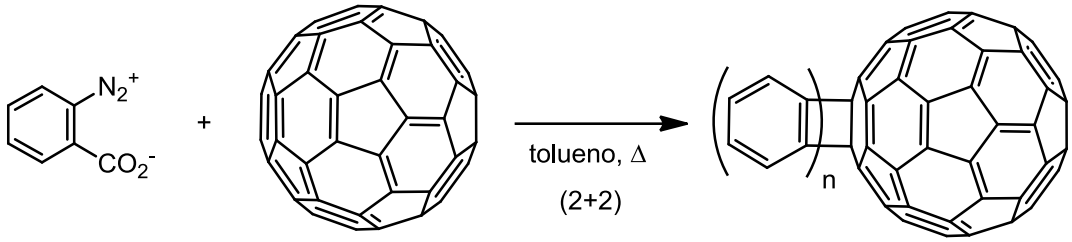
Esquema 25

Otro ejemplo de cicloadicion (2+2) del bencino es la reacción con fullerenos[69] y metalofullerenos.[70] Se observó que la reacción del C_{60} (**89**) con bencino conduce a la formación de los aductos [C_{60} + $(C_6H_4)_n$] (**90**, Esquema 26). Se comprobó que la cicloadición tenía lugar entre el bencino y los dobles enlaces situados entre dos anillos de seis miembros fusionados del fullereno.[69a]

[68] a) Hamura, T.; Ibusuki, Y.; Uekusa, H.; Matsumoto, T.; Siegel, J. S.; Baldridge, K. K; Suzuki, K. *J. Am. Chem. Soc* **2006**, *128*, 10032. b) Hamura, T.; Arisawa, T.; Matsumoto, T.; Suzuki, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2006**, *45*, 6842.

[69] 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.; Haddon, R. C.; Brock, C. P.; Lloyd, M. A.; Selegue, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2337. c) Nakamura, Y.; Takano, N.; Nishimura, T.; Yashima, E.; Sato, M.; Kudo, T.; Nishimura, J. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1193.

[70] a) Li, F.-F.; Pinzón, J. L.; Brandon, Q.; Mercado, B. Q.; Marilyn, M.; Olmstead, M. M.; Balch, A. L.; Echegoyen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 1563. b) Lu, X.; Nikawa, H.; Tsuchiya, T.; Akasaka, T.; Toki, M.; Sawa, H.; Mizorogi, N.; Nagase, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 594.

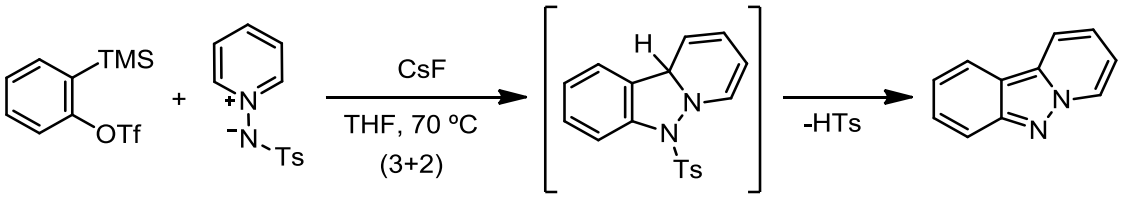


14 **89** **90**, n = 1-6

Esquema 26

1.2.3.2 Cicloadiciones (3+2)

Las cicloadiciones (3+2) con bencino son una herramienta sintética muy útil para la formación de heterociclos de cinco miembros fusionados a un anillo bencénico. Algunos de estos heterociclos, como los indazoles, indoles, triazoles o isoxazoles, son de gran interés por su actividad biológica. Por ejemplo, el bencino reacciona con *N*-tosilpiridinioimida (**91**) para formar el intermedio **92** (Esquema 27), el cual, después de la pérdida del grupo TsH, da lugar al piridinoindazol **93**.[71]

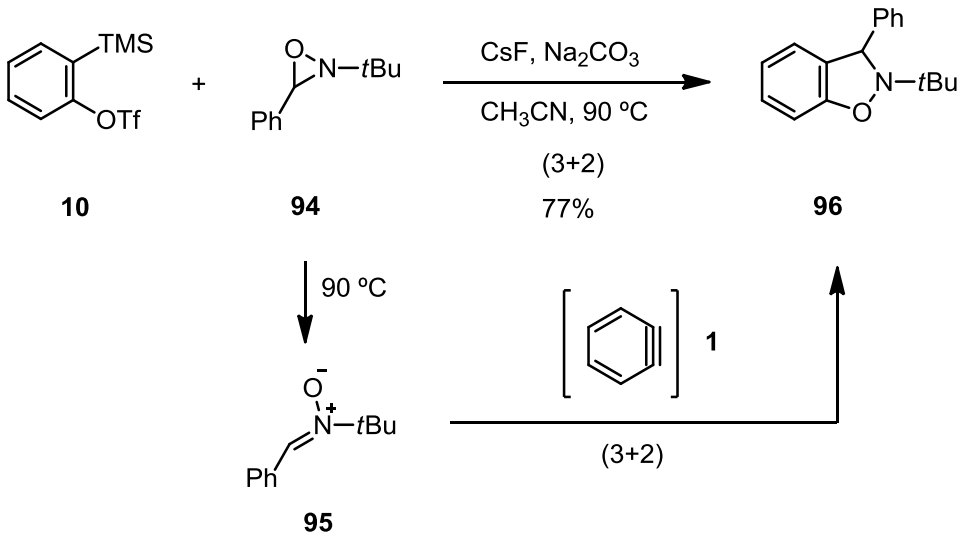


10 **91** **92** 85% **93**

Esquema 27

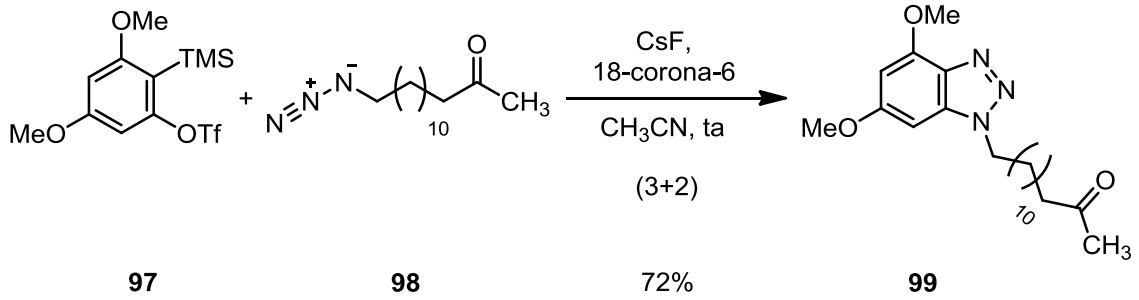
El bencino también puede reaccionar con diazocompuestos para formar derivados de indazoles.[72] La reacción de bencino con 2-azidoacrilatos[73] e indolizinas[74] da lugar a la formación de indoles. El bencino también experimenta reacciones de cicloadición (3+2) con nitronas,[75] y óxidos de nitrilo[76] para formar derivados de isoxazoles. La reacción de bencino con oxaziridinas **94** conduce a la obtención de dihidrobenzoisoxazoles **96**.[77,78]

[71] Zhao, J.; Wu, C.; Li, P.; Ai, W.; Chen, H.; Wang, C.; Larock, R. C.; Shi, F. *J. Org. Chem*. **2011**, *76*, 6837.
[72] a) Liu, Z.; Shi, F.; Martinez, P. D.; Raminelli, C.; Larock, R. C. *J. Org. Chem*, **2008**, *73*, 219. b) Fang, Y.; Wu, C.; Larock, R. C.; Feng, S. *J. Org. Chem*. **2011**, *76*, 8840.
[73] Hong, D.; Chen, Z.; Lin, X.; Wang, Y. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4608.
[74] Shen, Y.-M.; Grampp, G.; Leesakul, N.; Hu, H.-W.; Xu, J.-H. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3718.
[75] Dai, M.; Wang, Z.; Danishefsky, S. L. *Tetrahedron Lett*. **2008**, *49*, 6613.
[76] Dubrovskiy, A. V.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1180.
[77] Kivrak, A.; Larock, R. C. *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, 7381.



Esquema 28

El bencino reacciona con azidas para dar lugar a triazoles.[79] Un ejemplo es la reacción del arino generado a partir del triflato **97** con la azida **98**, que conduce a la formación regioselectiva del triazol **99**.[79a]



Esquema 29

1.2.3.3 Cicloadiciones (4+2)

Los arinos se comportan como dienófilos muy reactivos en reacciones de Diels-Alder.[1b,27] Ésta es una de las reacciones más importantes en la química de arinos, pudiendo producirse con un amplio rango de dienos. En el supuesto de que la reacción entre el bencino y el dieno fuese concertada, desde un punto de vista formal se requiere un estado de transición en el que solapen los orbitales del triple

[78] Formalmente en esta reacción se puede considerar como la inserción del bencino (**1**) en el enlace C-O de la oxaziridina **94**.

[79] a) Atkinson, J. D.; Sperry, J.; Brimble, A. M. *Synlett* **2011**, *1*, 99. b) Lin, Y.; Chen, Y.; Ma, X.; Xu, D.; Cao, W.; Chen, J. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 856. c) Ankati, H.; Biehl, E. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 4677. d) Shi, F.; Waldo, J. P.; Chen, Y.; Larock, R. C. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2409. e) Campbell-Verduyn, L.; Elsinga, P. H.; Mirfeizi, L.; Dierckx, R. A.; Feringa, B. L. *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 3461.

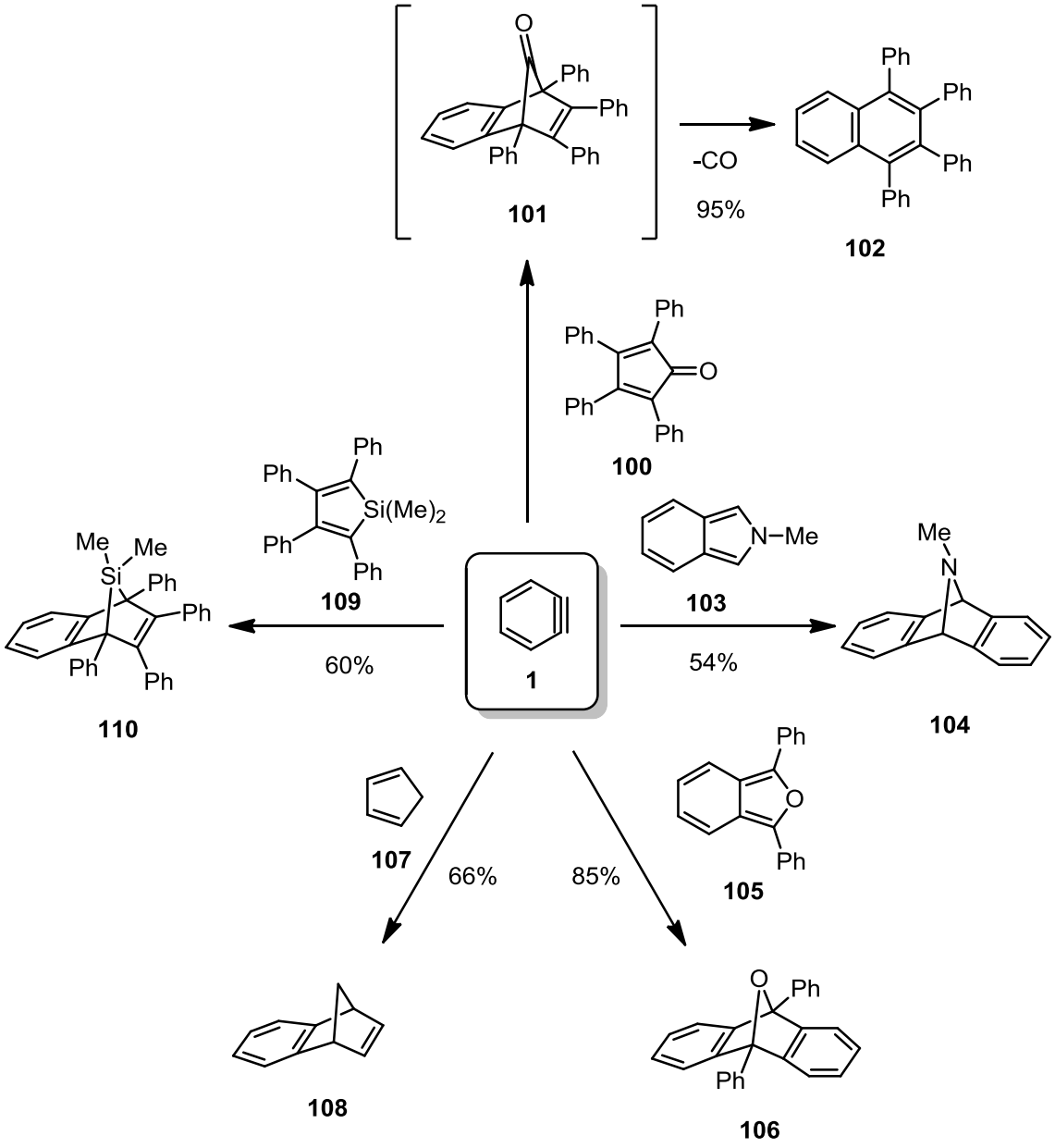
[1b] Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*; Academic Press: New York, 1967.

[27] Heaney, H. *Chem. Rev*. **1962**, *62*, 81.

enlace formal del bencino, situados en el plano del anillo aromático, y los lóbulos terminales del sistema π del dieno. La interacción más favorable se producirá generalmente entre el LUMO del bencino y el HOMO del dieno. La cicloadición de bencino con dienos cíclicos es particularmente favorable, especialmente con dienos de cinco miembros. El marcado carácter dienófilo de los arinos queda reflejado por el hecho de que reacciona incluso con dienos que forman parte de sistemas aromáticos.

En el Esquema 30, se muestran algunos de los dienos con los que reacciona el bencino (**1**). Por ejemplo, reacciona con dienonas como la 2,3,4,5-tetrafenilciclopenta-2,4-dienona (**100**), que conduce a la formación del aducto inestable **101**, el cual evoluciona por extrusión de CO para formar el tetrafenilnaftaleno **102**.[80] El bencino (**1**) también reacciona con otros ciclos de cinco miembros como isoindoles (**103**),[81] furanos (**105**),[62,82] ciclopentadienos (**107**),[83] o siloles (**109**)[84] entre otros dienos.

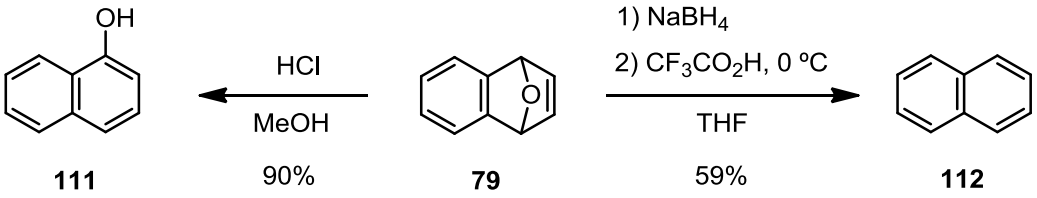
[80] Kitamura, T.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6611.
[81] Wittig, G.; Knauss, E.; Niethammer, K. *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *10*, 630.
[62] Wittig, G.; Pohmer, L. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 348.
[82] a) Wittig, G.; Ludwig, R. *Angew. Chem*. **1956**, *68*, 40. b) Müller, E.; Röscheisen, G. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1106.
[83] Wittig, G.; Knauss, E. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 895.
[84] Gilman, H.; Cottis, S. G.; Atwell, W. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1596.



Esquema 30

En general, las cicloadiciones (4+2) que dan lugar a aductos con unidades de biciclo[2.2.1]heptenos con un heteroátomo como puente en el biciclo, son una ruta sintética importante en la preparación de hidrocarburos aromáticos.[85] Por ejemplo, a partir del 1,4-dihidronaftaleno-1,4-endóxido (**79**, Esquema 31) se puede obtener el 1-naftol (**111**)[62] o el naftaleno (**112**) de forma sencilla.[86]

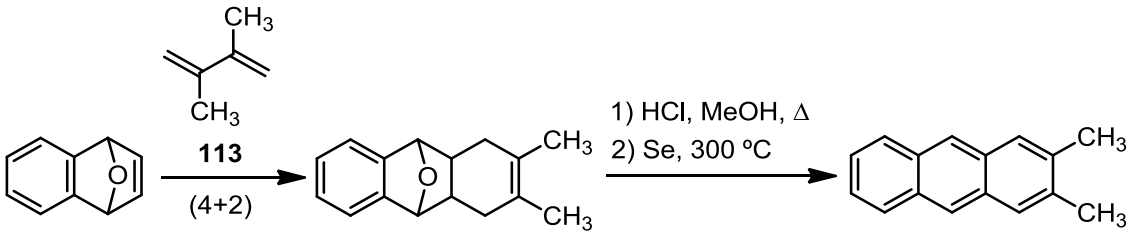
[85] Wong, H. N. C.; Ng, T. K.; Wong, T. Y. *Heterocycles* **1983**, *9*, 1815.
[86] Gribble, G. W.; Kelly, W. J.; Sibi, M. P. *Synthesis* **1982**, *2*, 143.



111 **79** **112**

Esquema 31

Estos endóxidos pueden comportarse a su vez como dienófilos. Por ejemplo, el aducto **79** reacciona con 2,3-dimetilbutadieno en una cicloadición (4+2) para obtener, tras la deshidratación y posterior deshidrogenación del aducto resultante, el derivado del antraceno sustituido **115**.[87]

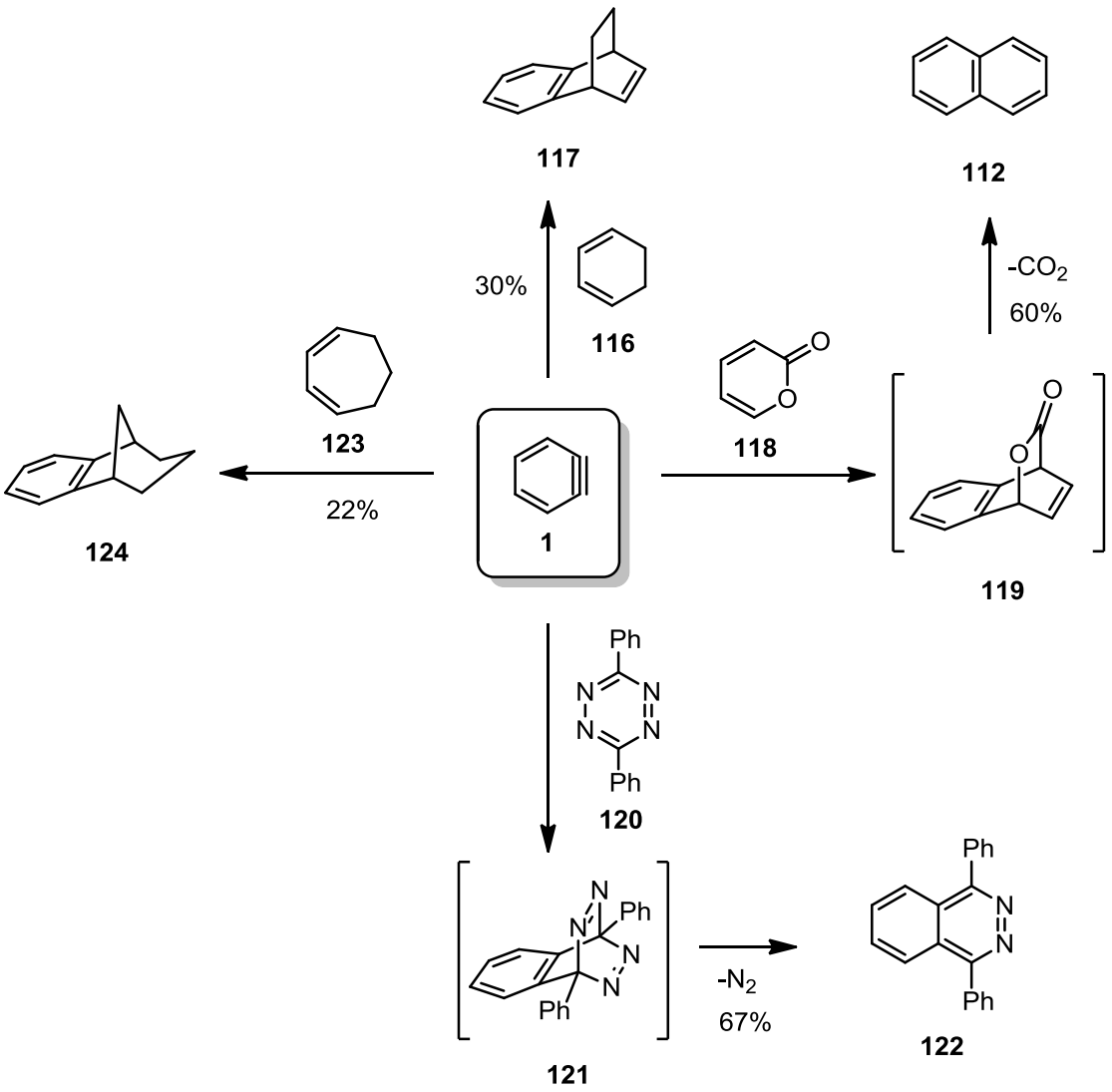


79 30 % **114** 51% **115**

Esquema 32

Por otro lado, el bencino (**1**) reacciona con dienos contenidos en anillos de seis miembros. El caso más simple es el ciclohexa-1,3-dieno (**116**) para formar el hidrocarburo **117** con rendimientos moderados (Esquema 33).[88] El bencino también reacciona con pironas (**118**)[89] o tetrazinas (**120**),[90] formando aductos que aromatizan por eliminación de CO_2 y N_2 respectivamente. Reacciones con ciclos de orden superior como el ciclohepta-1,3-dieno (**123**),[91] muestran un rendimiento inferior al de su análogo de seis miembros, posiblemente debido al peor solapamiento de los orbitales en el estado de transición.

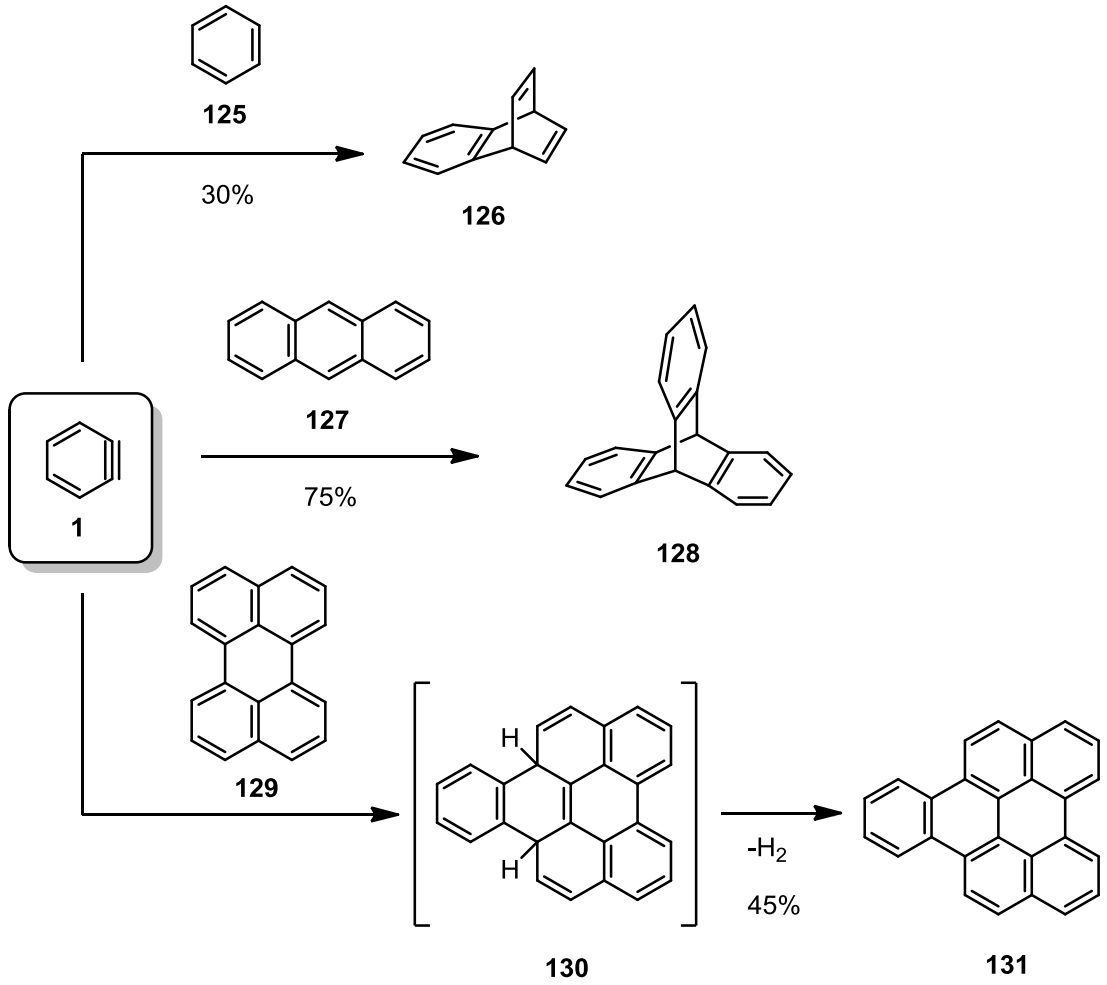
[87] Wolthuis, E. *J. Org. Chem*. **1961**, *26*, 2215.
[88] Simmons, H. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1657.
[89] Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Tetrahedron Lett*. **1997**, *38*, 5375.
[90] Sauer, J.; Heinrichs, G. *Tetrahedron Lett*. **1966**, *7*, 4979.
[91] Lombardo, L.; Wege, D. *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3945.



Esquema 33

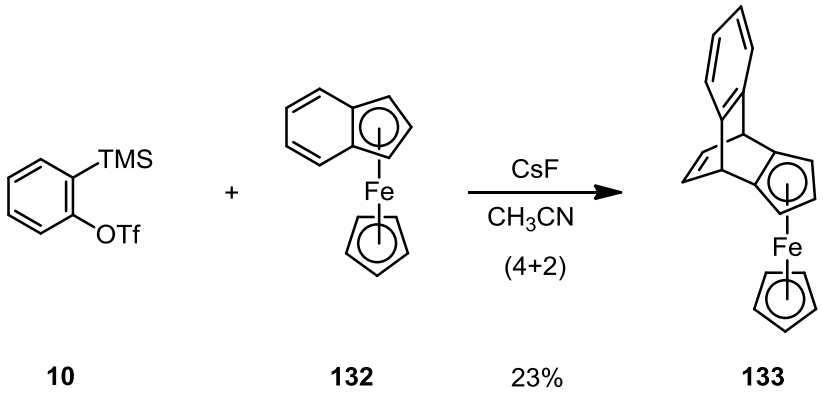
Como se comentó anteriormente, también son posibles las cicloadiciones entre el bencino (**1**) y compuestos aromáticos, dando lugar a aductos de difícil acceso por otras rutas sintéticas. Debido a su elevada reactividad, el bencino (**1**) es capaz de reaccionar con benceno (**125**) para dar el aducto **126** (Esquema 34), el cual, a temperaturas elevadas, conduce a la formación de una molécula de naftaleno mediante la extrusión de acetileno.[92] La adición de bencino (**1**) al anillo central de una molécula de antraceno (**127**) es el método general de preparación de derivados del tripticeno (**128**).[66] El bencino (**1**) también reacciona con perileno (**129**) en la zona bahía de la molécula, la cual posee una especial reactividad en cicloadiciones (4+2).[93]

[92] Miller, R. G.; Stiles, M. *J. Am. Chem. Soc*. **1963**, *85*, 1798.
[66] Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.
[93] Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051.



Esquema 34

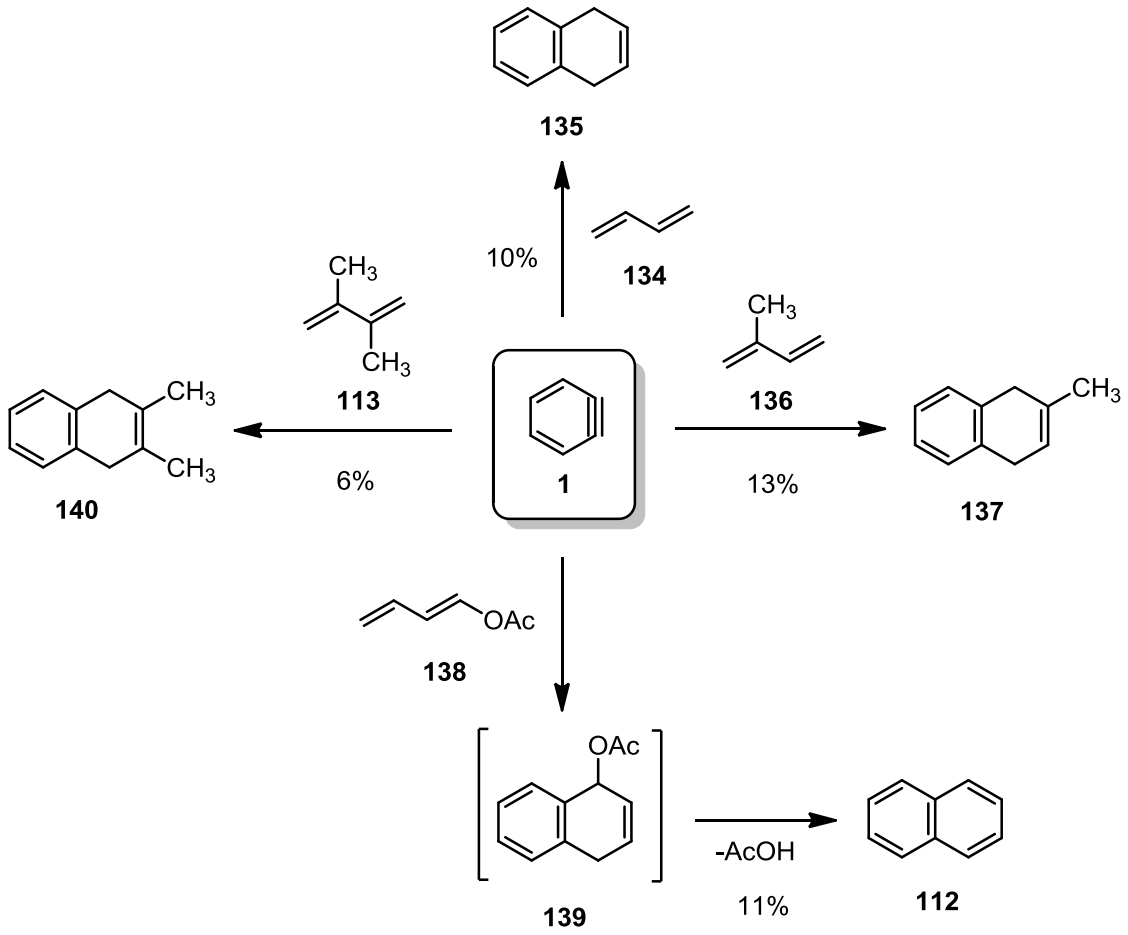
El bencino (**1**) reacciona con dienos que forman parte de complejos metálicos mediante cicloadiciones (4+2). La primera reacción de este tipo descrita en bibliografía ha sido con el derivado del ferroceno **132**, donde el bencino reacciona con el anillo de seis miembros contenido en el ligando indenilo para formar el compuesto **133**.[94]



Esquema 35

[94] Wang, B.; Mu, B.; Chen, D.; Xu, S.; Zhou, X. *Organometallics* **2004**, *23*, 6225.

El bencino (**1**) reacciona con dienos acíclicos como el 1,3-butadieno (**134**) y derivados (Esquema 36). Pero, en general, los rendimientos aislados son inferiores a los obtenidos con dienos cíclicos, debido probablemente a la libertad de giro del enlace sigma del dieno.[95]

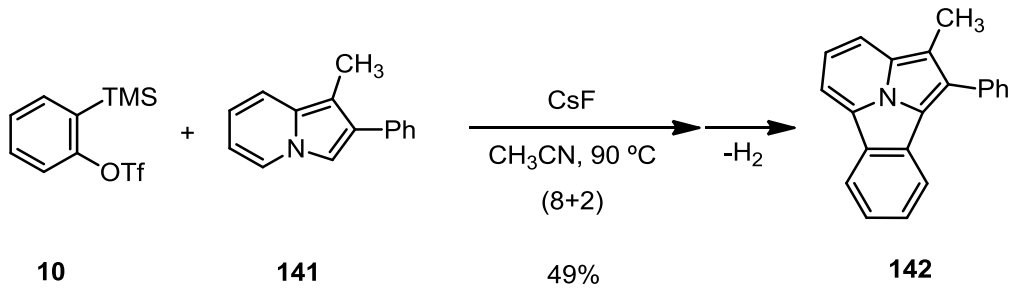


Esquema 36

Ademas de las cicloadiciones (2+2), (3+2) y (4+2) comentadas hasta el momento, se han descrito otras cicloadiciones de bencino que han sido menos empleadas en síntesis química.[96] Un ejemplo representativo es la preparación de indolizino[3,4,5-*ab*]isoindol (**142**, Esquema 37), mediante una cicloadición (8+2) de bencino con la indolicina **141**.[97a]

[95] a) Wittig, G.; Dürr, H. *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *672*, 55. b) Hill, R. K.; Carlson, R. M. *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2414.

[96] a) Shen, Y.-M.; Grampp, G.; Leesakul, N.; Hu, H.-W.; Xu, J. H. *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3718. b) Aginagalde, M.; Vara, Y.; Arrieta, A.; Zangi, R.; Cebolla, V. L.; Delgado-Camón, A.; Cossío, F. P. *J. Org. Chem*. **2010**, *75*, 2776.

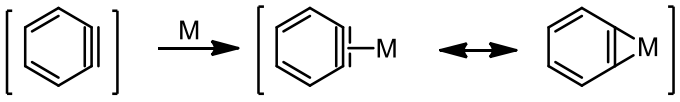


10 **141** 49% **142**

Esquema 37

1.2.4 Química organometálica de arinos

Los arinos, al igual que otras moléculas tensionadas como cicloalquinos o cumulenos, se pueden estabilizar por complejación con metales de transición (Esquema 38).[97] La coordinación de un metal a un alquino provoca una distorsión de la linealidad del triple enlace, que, en el caso de los arinos, es aprovechada para liberar parte de su tensión anular.



1 **143a** **143b**

Esquema 38

La coordinación del bencino al núcleo metálico se suele representar generalmente por las dos formas de resonancia extremas **143a** y **143b** (Esquema 38). Dependiendo del metal, de los ligandos y de los sustituyentes sobre el anillo bencénico, una u otra forma resonante puede describir mejor la estructura y la química de estos complejos. En general, para los metales de los primeros grupos de transición (por ejemplo Zr), la forma resonante de mayor contribución es **143b**, mientras que para los metales de los últimos grupos (por ejemplo Ni) la forma predominante es **143a**.[98]

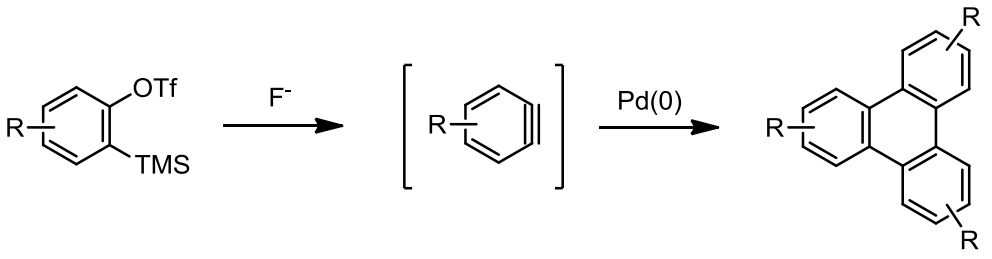
Hasta finales de los años 90, las investigaciones realizadas sobre los complejos bencino-metal se habían centrado en aspectos estructurales, debido en parte a que las aplicaciones sintéticas de estos complejos se veían limitadas por la falta de métodos generales y suaves de generación, y por la necesidad de utilización de cantidades estequiométricas del metal en las reacciones. Por otro lado, mientras los alquinos participan en gran número de transformaciones catalizadas o promovidas por metales (Pauson-Khand, cocicloadiciones (2+2+2), etc.), no se habían descrito transformaciones similares en las que interviniesen arinos.

---

[97] Jones, W. M.; Klosin, J. *Transition-Metal Complexes of Arynes*, *Strained Cyclic Alkynes and Strained Cyclic Cumulenes* en *Advances in Organometallic Chemistry*; Stones, F. G. A.; West, R. Eds.; Academic Press: San Diego, **1998**; *Vol. 42*, pág. 740.

[98] a) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1989**, *101*, 1349. b) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. *Chem. Rev*. **1988**, *88*, 1047.

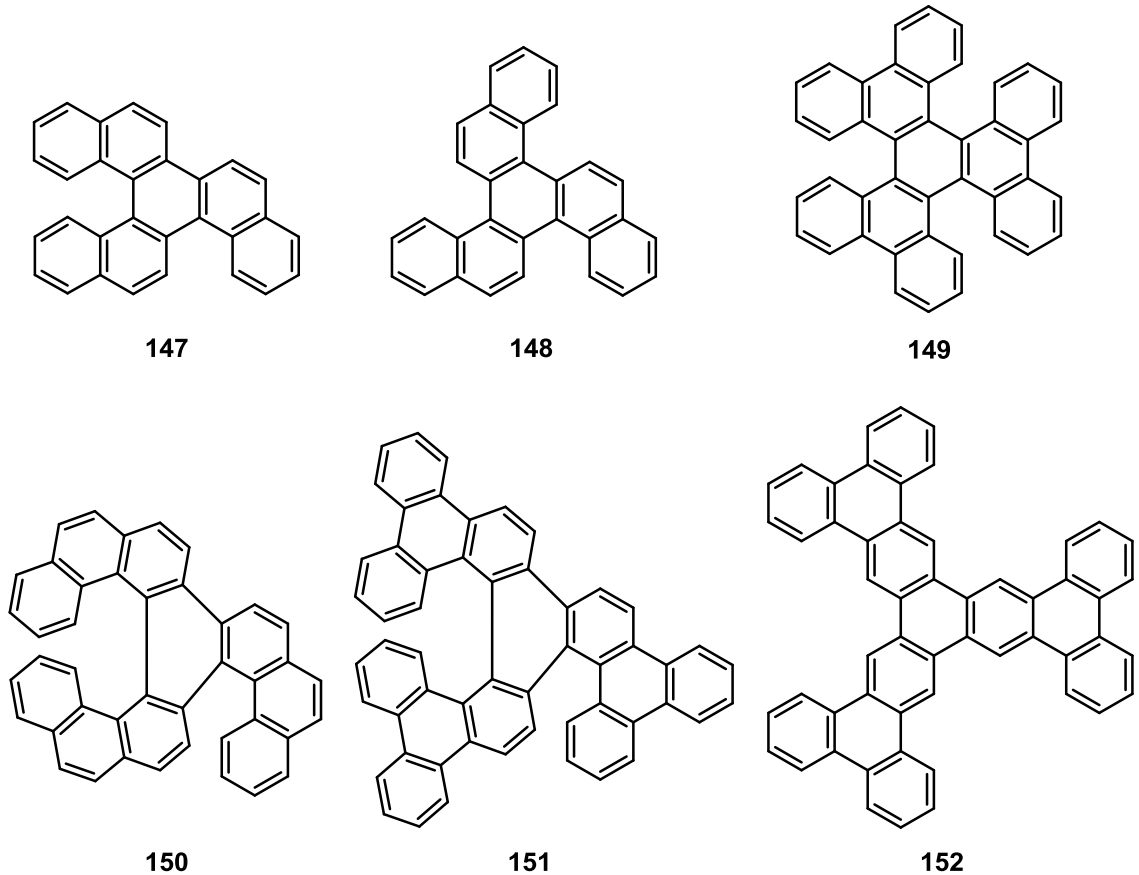
En 1998 nuestro grupo de investigación demostró que el bencino y sus derivados, generados por tratamiento de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **144** con una fuente de ion fluoruro, experimentan una ciclotrimerización en presencia de complejos de Pd(0), para dar lugar a los correspondientes trímeros de arino **146** (Esquema 39).[99]



144 **145** **146**

Esquema 39

Durante la última década, nuestro grupo de investigación ha empleado esta metodología para sintetizar un gran número de poliarenos con estructuras relativamente complejas, algunas de las cuales se muestran en la Figura 2.[100]



147 **148** **149**

150 **151** **152**

Figura 2. Poliarenos sintetizados en nuestro grupo de investigación mediante la metodología de ciclotrimerización de arinos.

[99] Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1998**, *37*, 2659.
[100] a) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2659. b) Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett*. **2004**, 6, 3557. c) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2006**, *12*, 5677. d) Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 7996.

Recientemente hemos empleado esta metodología para preparar el poliareno **153**, el mayor PAH *cata*-fusionado conocido hasta la fecha, con 16 anillos bencénicos condensados y 102 átomos de carbono sp^2.[101] Para este tipo de compuestos se ha propuesto el nombre trivial de *cloverphenes* (trebolfenos) por su similitud estructural con la hoja de trébol (Figura 3).

a) b)

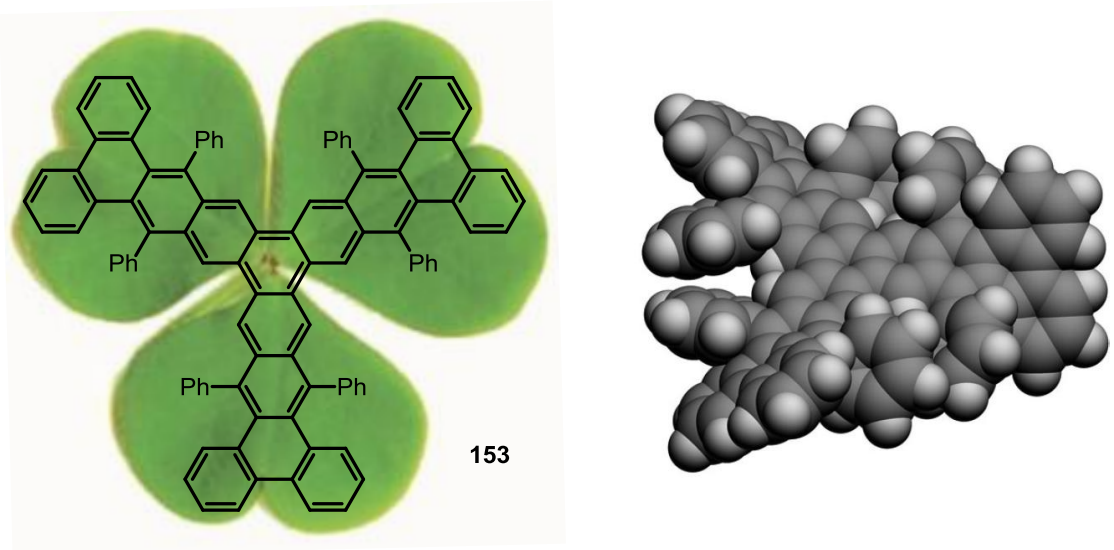
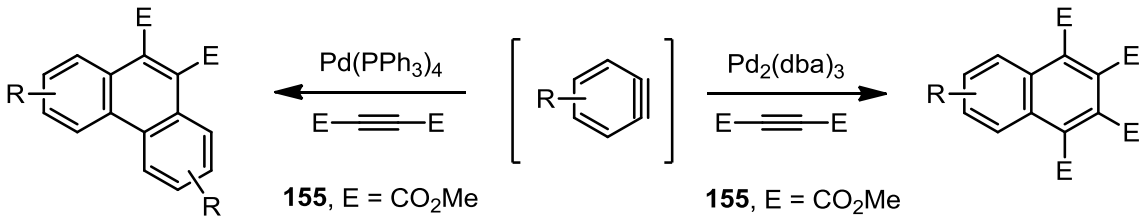


Figura 3. a) Estructura del [16]-*cloverphene* **153**. b) Geometría optimizada (MM2) del [16]-*cloverphene* **153** para una conformación con simetría D_3.[101]

Por otro lado, demostramos que en presencia de un alquino con deficiencia electrónica como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **155**), se pueden llevar a cabo cicloadiciones (2+2+2) quimioselectivas entre un alquino y un arino, para dar lugar a derivados del fenantreno **154** o del naftaleno **156** (Esquema 40).[102] De esta forma se desarrolló un nuevo método de síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos sustituidos, con buenos rendimientos y en condiciones suaves de reacción.[103]

[101] Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.
[102] Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc*. **1999**, *121*, 5827.
[103] Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6944.



154 **145** **156**

Esquema 40

Partiendo de estos ejemplos, en los últimos años se han descrito numerosas reacciones de arinos catalizadas por complejos metálicos.[35,104] Por ejemplo, se han desarrollado cicloadiciones de arinos con derivados alílicos catalizadas por paladio,[105] con CO en reacciones catalizadas por rodio o por cobalto,[106] con alenos en procesos promovidos por níquel,[107] con alquenos pobres en electrones en procesos catalizados por paladio,[108] y con alquenos bicíclicos mediante catálisis de paladio.[109]

[35] Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3579.
[104] Guitián, E.; Pérez, D.; Peña, D. *Palladium-catalyzed Cyloaddition Reactions of Arynes*. In: Tsuji, J. *Ed. Topics in Organometallic Chemistry*; Springer Verlag: Weinheim, **2005**; *vol 14*, pág. 109.
[105] Yoshikawa, E.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 173.
[106] Chatani, N; Kamitani, A.; Oshita, M.; Fukumoto, Y.; Murai, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12686.
[107] Hsieh, J.-C.; Rayabarapu, D. K.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.* **2004**, 532.
[108] Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett*. **2006**, *8*, 3347.
[109] Thiruvellore, T. J.; Masilamani, J.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8445.

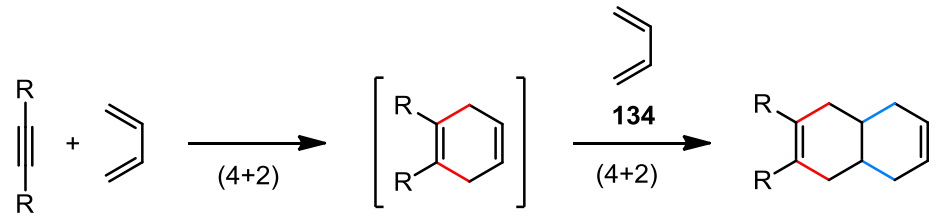
2 Reacciones de cicloadición tándem

La Real Academia Española de la Lengua define el término *tándem* como "conjunto de dos o más elementos que se complementan". En el contexto de las reacciones químicas, son varias las definiciones existentes.[110] La definición sugerida en un principio por Tiezte,[110c] y más tarde complementada por Denmark y Thorarensen,[110d] es la que se encuentra más extendida. Según esta definición un proceso químico tándem es aquel en el que una serie de reacciones ocurren una después de otra, de tal forma que en cada reacción se genera la funcionalidad necesaria para la siguiente reacción. Además, si el proceso implica la adición secuencial de reactivos, éstos deben estar incluidos en el producto final.[110d]

Conviene señalar que la construcción de múltiples enlaces carbono-carbono en un único paso sintético es una herramienta poderosa en la síntesis de compuestos estructuralmente complejos, además de su importancia desde el punto de vista de la economía atómica.

Si se tiene en cuenta la estabilidad de los intermedios, el aporte de agentes externos y los aditivos en el proceso tándem, se puede establecer la siguiente clasificación de este tipo de procesos:[111]

- Cicloadición tándem en *cascada*: No es necesario el aporte de ningún agente externo para que el proceso tándem evolucione (Esquema 41). Por tanto, generalmente el intermedio del proceso tándem no es aislable.

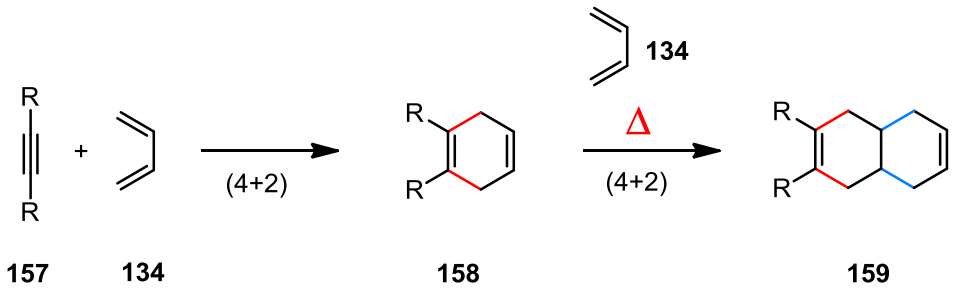


Esquema 41

- Cicloadición tándem *consecutiva*: el intermedio es aislable y es necesario el aporte de energía adicional para que transcurra la cicloadición tándem.

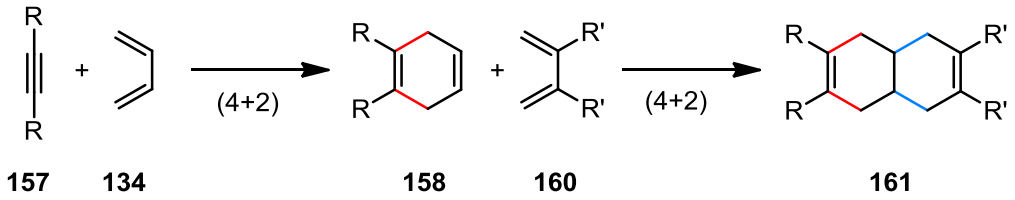
[110] a) Posner, G. H. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 831. b) Ho, T.-L. *Tandem Organic Reactions* Wiley Eds, Academic Press: New York, **1992**. c) Tietze, L. F.; Beifuss, U. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl*. **1993**, *32*, 131. d) Denmark, S. E.; Thorarensen, A. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 137.

[111] En esta introducción nos centraremos concretamente en las cicloadiciones (4+2)/(4+2) tándem, aunque las clasificaciones realizadas se pueden extender a cualquier reacción de cicloadición tándem.



Esquema 42

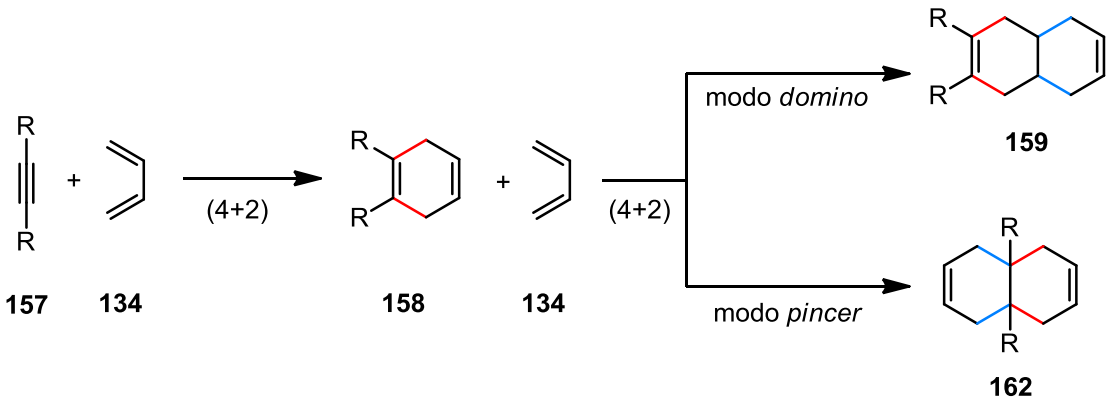
- Cicloadición tándem *secuencial*: algunos de los componentes que intervienen en la segunda cicloadición no se encuentran entre los reactivos iniciales (Esquema 43). Es, por tanto, necesaria la adición de algún reactivo durante el proceso para que éste se complete.



Esquema 43

Atendiendo al modo de reacción del dienófilo que interviene en la segunda transformación, en las cicloadiciones (4+2)/(4+2) tándem de alquinos se diferencian dos tipos (Esquema 44):

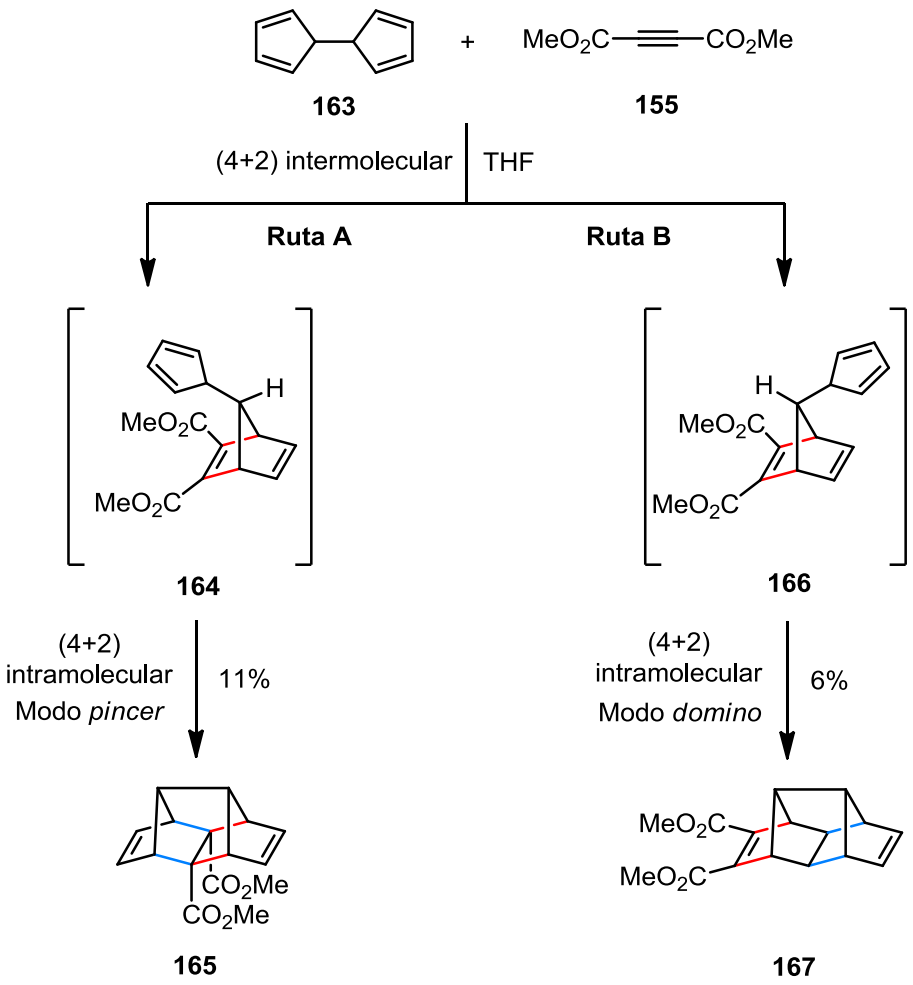
- Modo *domino*: el dienófilo que participa en la segunda cicloadición procede del dieno de partida.
- Modo *pincer*: el dienófilo que participa en la segunda cicloadición procede del alquino de partida.



Esquema 44

2.1 Cicloadiciones tándem en cascada

Las cicloadiciones tándem en cascada son reacciones que transcurren sin la necesidad de agentes externos (Esquema 41). Un ejemplo representativo son las reacciones de cicloadición (4+2)/(4+2) en cascada, que han sido estudiadas, entre otros, por el grupo de Leo Paquette.[112] En el Esquema 45 se muestra como ejemplo la reacción entre el bisdieno bicíclico 9,10-dihidrofulvaleno (**163**) y el DMAD (**155**) que conduce a la formación de los productos **165** y **167**.



Esquema 45

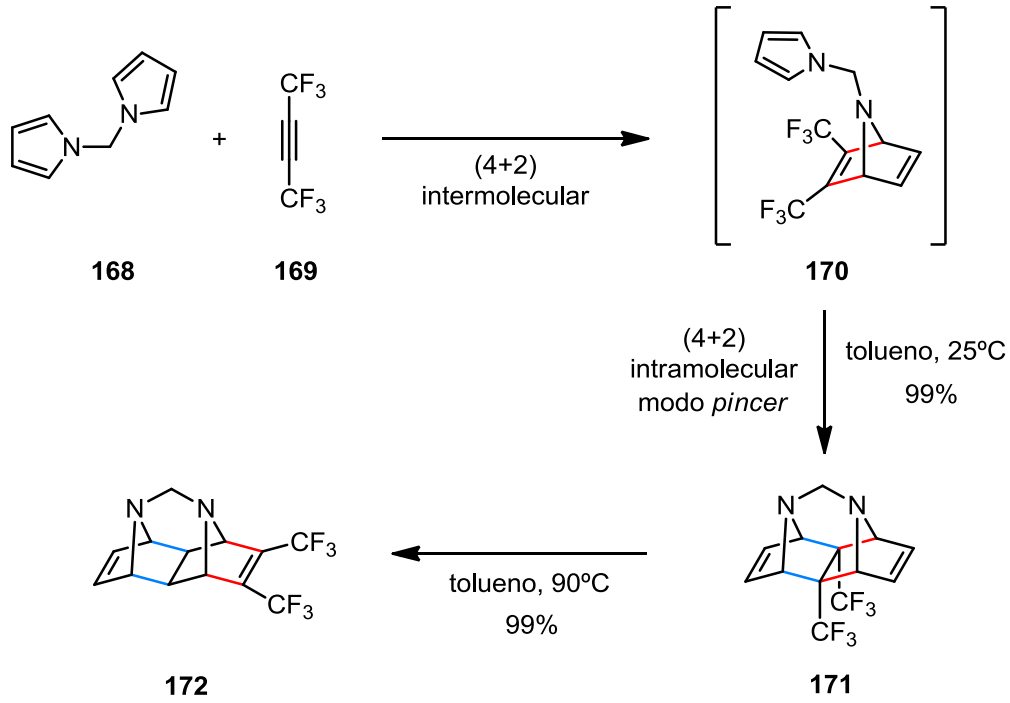
Para la obtención de los productos **165** y **167** se propusieron dos rutas sintéticas: La **Ruta A**, donde una unidad de 1,3-dieno del compuesto **163** reaccionaría con el dienófilo **155** a través de una cicloadición (4+2) intermolecular, para dar lugar al intermedio bisdienófilo **164**. Este intermedio poseería la orientación adecuada para que la otra unidad de 1,3-dieno reaccionase a través de una cicloadición (4+2)

[112] Paquette, L. A.; Matthew, J. W.; Berk, H. C.; Moerck, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5845.

intramolecular con la olefina procedente del DMAD, conduciendo así a la formación del compuesto **165**. A esta ruta se denomina modo *pincer*.

Pero la reacción también podría transcurrir siguiendo la **Ruta B**. El intermedio formado **166** tendría la orientación adecuada para que la segunda unidad de 1,3-dieno reaccione, en este caso, con la olefina formada en el fragmento que proviene del bisdieno **163**, conduciendo a la obtención de la especie **167**. Se denomina a esta ruta cicloadición Diels-Alder modo *domino*.

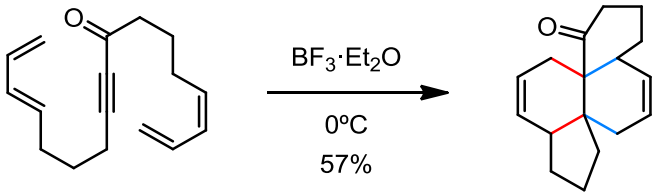
Un caso similar a éste es la reacción de *N,N'*-dipirrolilmetano (**168**) con el perfluorobut-2-ino **169** (Esquema 46).[113] En este caso el intermedio **170** evoluciona a través de una Diels-Alder intramolecular de la unidad de pirrol con la olefina con mayor carácter dienófilo, para dar lugar, como único producto, al aducto *pincer* **171** bajo un control cinético. El calentamiento prolongado del compuesto **171** conduce al producto termodinámico, el aducto *domino* **172**, lo que sugiere que la cicloadición intramolecular es reversible en estas condiciones de reacción.



Esquema 46

Una variante totalmente intramolecular de un proceso tándem en cascada modo *pincer* es el tratamiento del compuesto **173**, formado por dos unidades diénicas y un equivalente acetilénico bisdienófilo, que al ser tratado con BF_3·Et_2O conduce a la formación del sistema tetracíclico **174** con total regioselectividad.[114]

[113] Visnick, M.; Battiste, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, *22*, 1621.
[114] Goldberg, D. R.; Hansen, J. A.; Giguere, R. J. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 8003.

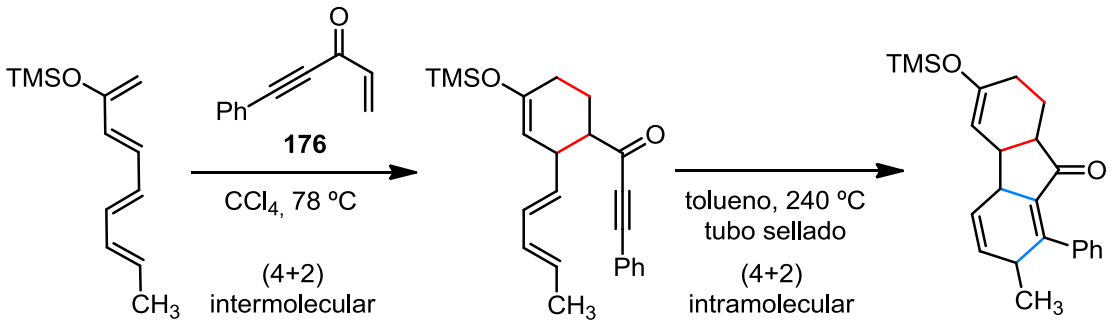


173 **174**

Esquema 47

2.2 Cicloadiciones tándem consecutivas

Las cicloadiciones tándem consecutivas transcurren a través de un intermedio que necesita un aporte de energía adicional para que la segunda cicloadición tenga lugar. La síntesis de núcleos de fluorenona descrita por Kraus y Taschner es un claro ejemplo, donde el bisdieno acíclico nona-1,3,6,8-tetraeno **175** reacciona con la alquinilvinilcetona **176** para dar lugar al compuesto **177** (Esquema 48).[115] Esta molécula evoluciona por tratamiento térmico a través de una cicloadición (4+2) intramolecular para formar el compuesto tricíclico **178**.



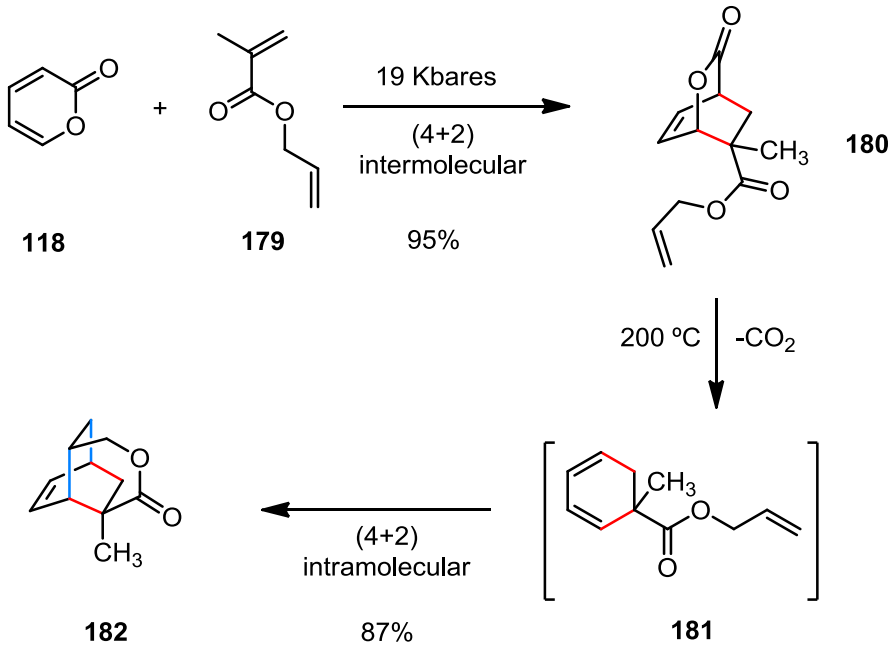
175 **177** **178**

Esquema 48

Se pueden considerar cicloadiciones tándem consecutivas aquellos procesos donde el intermedio formado es un dieno o un dienófilo enmascarado, el cual, mediante un aporte de energía, experimenta una reacción de eliminación o extrusión de una molécula de pequeño tamaño (SO_2, CO, CO_2), originando así la segunda unidad de dieno o dienófilo.[116] En la reacción descrita por Marko y colaboradores se muestra un ejemplo de dieno enmascarado (Esquema 49).[117] Este grupo observó que la reacción de la α-pirona (**118**) con el dieno α,ω-sustituido **179** bajo alta presión conduce a la

[115] Kraus, G.; Taschner, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1974.
[116] Winkler, J. D. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167.
[117] a) Swarbrick, T.; Marko, I.; Kennard, L. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2549. b) Markó, I. E.; Seres, P.; Swabrick, T.; Staton, I.; Adams, H. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5649.

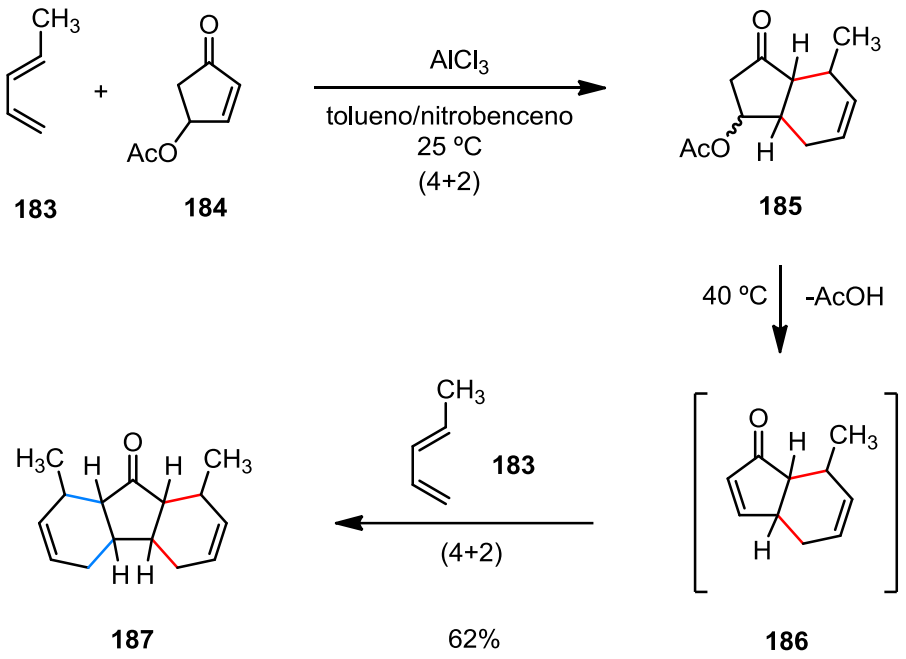
formación del aducto estable **180**. El calentamiento a altas temperaturas de **180** da lugar a la extrusión de CO_2, para formar el dieno **181**, el cual evoluciona mediante una reacción de cicloadición (4+2) intramolecular.



Esquema 49

Un ejemplo representativo del uso de un dienófilo enmascarado es la síntesis de la hidrofluorenona **187** a partir del dieno **183** y la 4-acetoxiciclopentenona (**184**, Esquema 50). La primera cicloadición (4+2) conduce a la formación del intermedio **185**, térmicamente inestable, el cual mediante el aporte de calor sufre una eliminación de un equivalente de ácido acético para formar una unidad de dienófilo en **186**, la cual reacciona con una segunda molécula del dieno **184** para conducir a la formación del compuesto tricíclico **187**.[118]

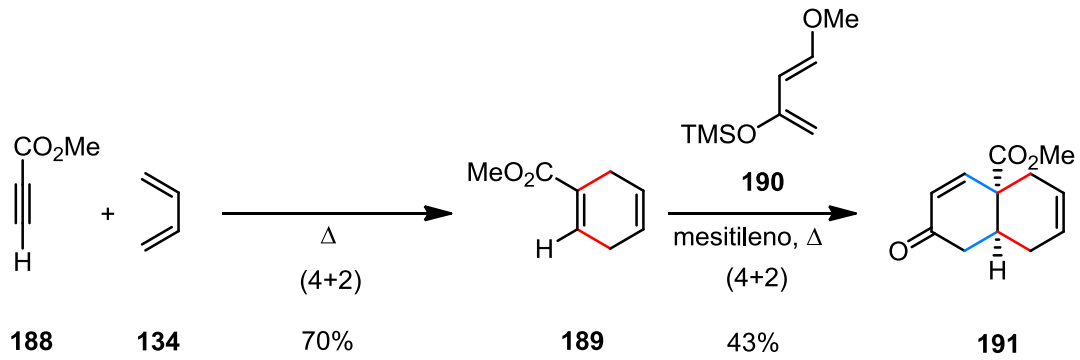
[118] Minuti, L.; Selvaggi, R.; Taticchi, A.; Sandor, P. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1071.



Esquema 50

2.3 Cicloadiciones tándem secuenciales

Esta cicloadición tándem difiere de las anteriores en que algunos de los componentes que intervienen en la segunda cicloadición no se encuentran entre los reactivos de partida, siendo necesaria su adición en un paso diferenciado. Esta aproximación se ilustra en el Esquema 51 para la síntesis del biciclo **191**, precursor de diferentes compuestos con actividad biológica.[119]



Esquema 51

[119] Danishefsky, S.; Schuda, P. F.; Kitahara, T.; Etheredge, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6066.

3 Hidrocarburos policíclicos aromáticos

En la actualidad, una gran cantidad de estudios centran su atención en la síntesis y caracterización de nuevos materiales electrónicos basados en el carbono, como el grafeno, los fullerenos o los nanotubos de carbono.[120] Sin embargo, la explotación del potencial de estos sistemas tiene algunas limitaciones debido a que sus métodos de obtención y funcionalización son poco selectivos y, además, su manipulación se ve obstaculizada por la baja solubilidad y elevada masa molecular.

Por otra parte, la química de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs) ofrece la posibilidad de trabajar con materiales basados en el carbono más fácilmente manipulables. Sin embargo, sólo un limitado número de estructuras han sido estudiadas sistemáticamente en el campo de la electrónica molecular. Un ejemplo son los acenos, y en particular los derivados del pentaceno (**192**, Figura 4), compuestos relevantes en este campo debido a sus excelentes propiedades como semiconductores. Los rilenos, en concreto derivados del perileno (**129**, Figura 4), también han sido ampliamente estudiados como componentes en diodos emisores de luz (LEDs) y células fotovoltaicas entre otros dispositivos electrónicos.[120i]

Dado que los PAHs son hidrocarburos constituidos por la fusión de varios anillos aromáticos, se puede establecer una clasificación estructural de estos compuestos en función del tipo de fusión. Cuando, como resultado de esta fusión, todos los carbonos se encuentran en el perímetro de la estructura, el PAH se denomina *cata*-fusionado. Por el contrario, se definen los PAHs *peri*-fusionados, como aquellos que poseen átomos de carbono compartidos por tres anillos bencénicos fusionados, es decir, no todos los átomos de carbono se encuentran en el perímetro de la molécula. Esta distinción es importante porque el tipo de fusión marca la topología molecular del PAH, la cual está relacionada con las propiedades electrónicas de la molécula. En la Figura 4 se puede ver esta relación a modo de ejemplo en tres compuestos aromáticos formados por cinco anillos bencénicos fusionados.

[120] a) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *117*, 5732. b) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 718. c) Müllen, K.; Rabe, J. P. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 511. d) Delgado, J. L.; Herranz, M. A.; Martín, N. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1417. e) Zhi, L.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 1472. f) Geim, A. K. *Science* **2009**, *324*, 1530. g) Hoheisel, T. N.; Schrettl, S.; Szilluweit, R.; Frauenrath, H. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 6496. h) Jiang, H. *Small* **2011**, *7*, 2413. i) Burghard, M.; Klauk, H.; Kern, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2586. j) Coropceanu, V.; Filho, A. S.; Olivier, Y.; Silbey, R.; Brédas, J.-L. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.

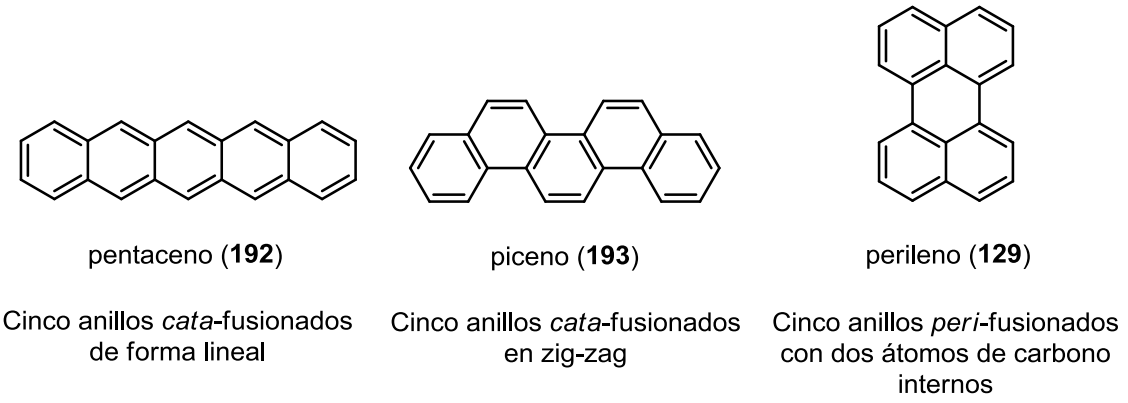


Figura 4. PAHs formados por cinco anillos bencénicos fusionados.

El pentaceno (**192**) es un PAH *cata*-fusionado de forma lineal, de fórmula $C_{22}H_{14}$, y uno de los más importantes semiconductores orgánicos estudiados hasta la fecha. Es un compuesto que reacciona fácilmente con el oxígeno molecular, por lo que es inestable en condiciones ambientales. Por el contrario, el piceno (**193**) es un PAH *cata*-fusionado en zig-zag, y es perfectamente estable. Recientemente, se ha comprobado que este compuesto, dopado con un metal alcalino, se comporta como superconductor.[121] Por último, el perileno (**129**) que posee sus cinco anillos *peri*-fusionados con dos carbonos internos, de fórmula $C_{20}H_{12}$, es destacable debido a sus propiedades fluorescentes.[122]

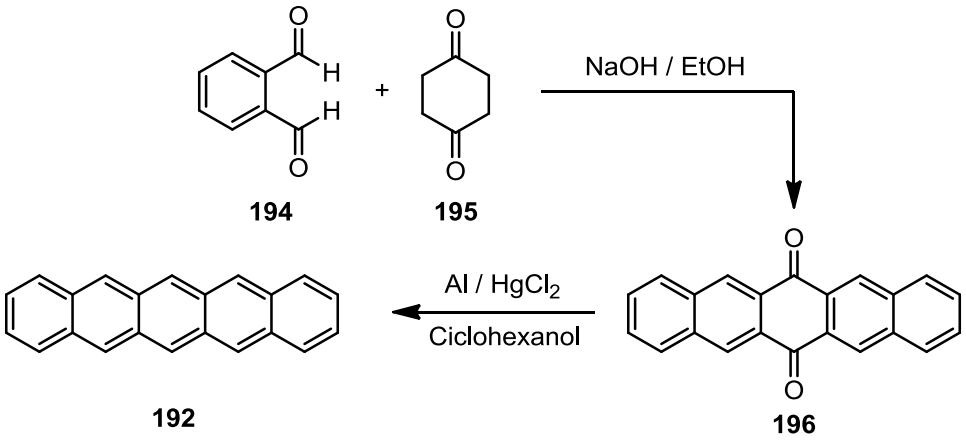
A continuación se tratarán dos familias de PAHs importantes en el ámbito de esta tesis doctoral: los acenos y los rilenos. Además, se comentarán brevemente los nanografenos, PAHs de tamaño nanométrico.

3.1 Acenos

Los acenos son PAHs formados por anillos bencénicos *cata*-fusionados de manera lineal. Han sido objeto de amplios estudios debido a sus posibles aplicaciones en el campo de la electrónica molecular, principalmente como semiconductores orgánicos (para la definición de *semiconductor orgánico* ver apartado 5 pág 80).[123] Sus propiedades electrónicas se ven afectadas drásticamente al aumentar la longitud del aceno. Así, por ejemplo, la diferencia energética entre HOMO y LUMO (*gap*) del aceno disminuye notablemente con el aumento del número de anillos bencénicos fusionados. Desafortunadamente, esto a su vez conlleva la disminución de su estabilidad, lo que dificulta el estudio de acenos superiores al pentaceno (**192**). Concretamente, el pentaceno (**192**) ha sido ampliamente estudiado en los OFETs

[121] Mitsuhashi, R.; Suzuki, Y.; Yamanari, Y.; Mitamura, H.; Kambe, T.; Ikeda, N.; Okamoto, H.; Fujiwara, A.; Yamaji, M.; Kawasaki1, N.; Maniwa, Y.; Kubozono, Y. *Nature* **2009**, *464*, 76
[122] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press: London and New York, **1964**, Vol. I/II.
[123] a) Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452. b) Anthony, J. E. *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 5028. c) Pascal, R. A., Jr. *Chem Rev*. **2006**, *106*, 5028.

como semiconductor tipo *p*,[124] debido a su alta movilidad de carga, superior a 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$.[125] El método habitual de síntesis del pentaceno (**192**) se basa en la reducción de la 6,13-pentacenoquinona (**196**, Esquema 52),[126] preparada a su vez a partir del ftalaldehído (**194**) y la 1,4-ciclohexanodiona (**195**).[127]



Esquema 52

En 2009 investigadores de IBM emplearon el pentaceno (**192**) adsorbido sobre un sustrato de bicapas de NaCl depositadas sobre Cu (111), para obtener la imagen molecular de mayor resolución obtenida hasta la fecha (Figura 5), mediante la utilización de un microscopio de fuerza atómica (AFM) con una punta modificada con una única molécula de CO.[128]

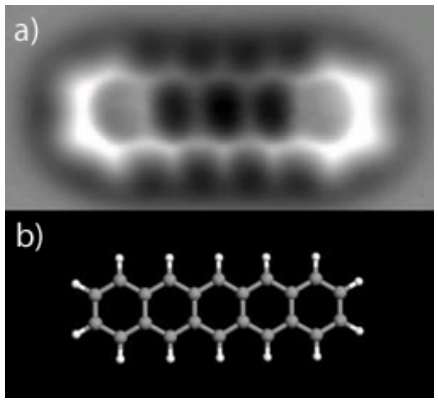


Figura 5. a) Imagen AFM de una molécula de pentaceno (**192**) sobre substrato de NaCl/Cu (111). b) Modelo de una molécula de pentaceno (**192**).[128]

[124] a) Murphy, A. R.; Fréchet, J. M. J. *Chem. Rev*. **2007,** *107*, 1066. b) Bendikov, M.; Wudl, F. *Chem. Rev*. **2004,** *104*, 4891. c) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, P. R. *Adv. Mater*. **2002**, *14*, 99.
[125] a) Lin, Y. Y.; Gundlach, D. J.; Nelson, S.; Jackson, T. N. *IEEE Trans. Electron Devices* **1997**, *44*, 1325. b) Dimitrakopoulos, C. D.; Brown, A. R.; Pomp, A. *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2501. c) Lin, Y.; Gundlach, D. J.; Jackson, T. N. *Ann. Dev. Res. Conf. Dig*. **1996**, 80. d) Horowitz, G.; Fichou, D.; Peng, X.; Garnier, F. *Synth. Met*. **1991**, *41*, 1127. e) Horowitz, G.; Peng, X. Z.; Fichou, D.; Garnier, F. *Synth. Met.* **1992**, *51*, 419.
[126] Goodings, E. P.; Mitchard, D. A.; Owen, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 1310.
[127] Reid, W.; Anthöfer, F. *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 604.
[128] Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G. *Science* **2009**, *325*, 1110.

Las aplicaciones prácticas del pentaceno (**192**) están limitadas por su baja solubilidad en disolventes orgánicos comunes, y su apilamiento en estado cristalino tipo *herringbone*. En este tipo de empaquetamiento (Figura 6), la cara de una molécula de pentaceno interacciona con el borde de otra molécula vecina, formando un determinado ángulo θ (ángulo *herringbone*). Consecuentemente, las interacciones de los orbitales moleculares no son muy favorables, al contrario que sucede en las interacciones π.[120i,129]

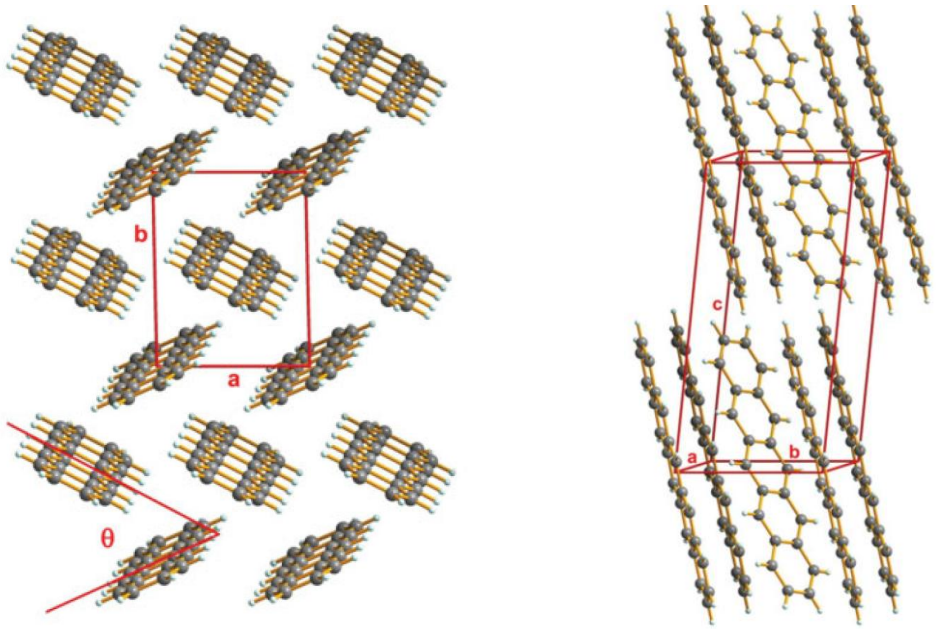
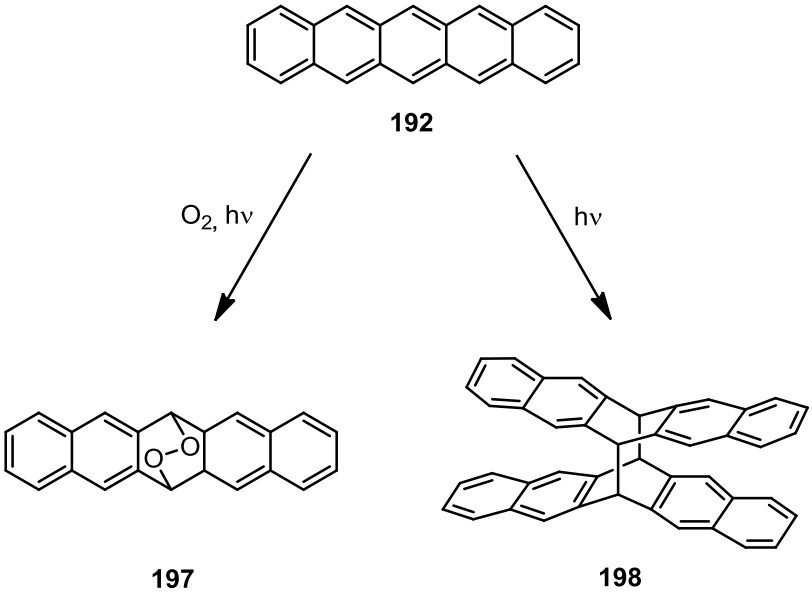


Figura 6. Empaquetamiento *herringbone* del pentaceno (**192**), a = 5.96 Å, b = 7.60 Å, c = 15.71 Å, θ = 55-60º.[120i]

La reactividad del pentaceno (**192**) también es una gran limitación para su aplicación como semiconductor. Generalmente, el pentaceno (**192**) se degrada mediante una reacción de fotooxidación (Esquema 53), donde el anillo central reacciona con el oxígeno en estado singlete para dar el endoperóxido **197**,[130] con un tiempo de vida media estimado de 7.5 min en disolución.[131] Pero, incluso en ausencia de oxígeno, el pentaceno (**192**) en disolución es inestable, ya que puede dimerizar para formar el dímero **198**.[132]

[120i] Burghard, M.; Klauk, H.; Kern, K. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2586.
[129] Allard, S.; Forster, M.; Souharce, B.; Thiem, H.; Scherf, U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070.
[130] Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179.
[131] 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.
[132] Berg, O.; Chronister, E. L.; Yamashita, T.; Scott, G. W.; Sweet, R. M.; Calabrese, J. *J. Phys. Chem. A.* **1999**, *103*, 2451.



Esquema 53

Numerosos estudios se han centrado en la obtención de derivados del pentaceno que eviten las limitaciones mencionadas, mediante la introducción de sustituyentes en el núcleo aromático. Los pentacenos funcionalizados en el anillo central (posiciones 6, 13, Figura 7) y los anillos vecinales (posiciones 5, 7, 12, 14) son, en general, más solubles y estables cinéticamente debido a que la sustitución se produce en las posiciones más reactivas del aceno. La utilización de sustituyentes voluminosos aumenta la estabilidad por efectos estéricos, además de modificar las interacciones intermoleculares que pueden cambiar su empaquetamiento en estado sólido. La funcionalización en los anillos terminales (posiciones 1-4 y 8-11), tiene, por lo general, como único objetivo modificar las propiedades electrónicas de la molécula. Concretamente, mediante la introducción de grupos atrayentes o dadores de carga se puede modificar la energía de los orbitales HOMO y LUMO, y así facilitar la inyección de carga en la capa orgánica que forma en el dispositivo.[132]

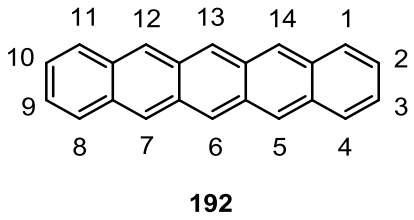
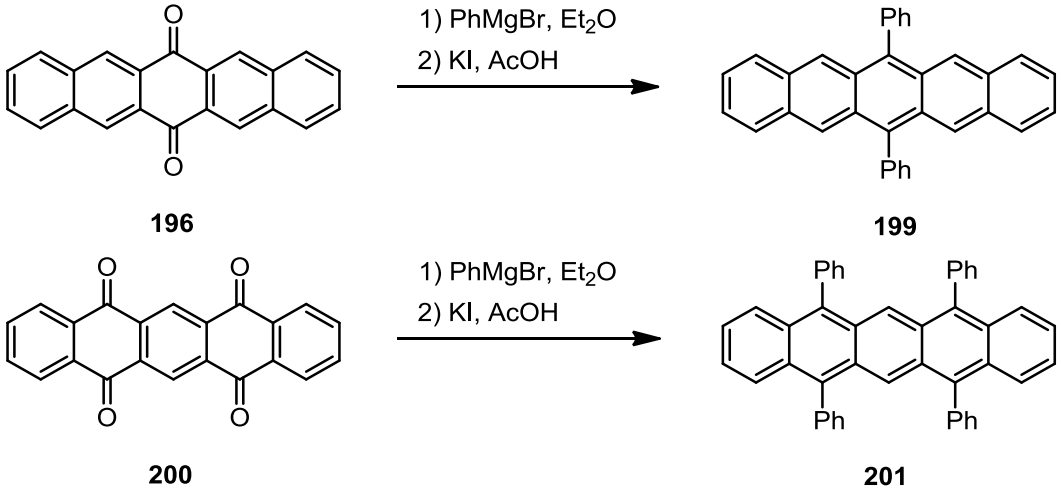


Figura 7. Numeración de las posiciones del pentaceno (**192**) sobre su estructura.

Los derivados del pentaceno más estudiados son los siguientes:

- *Arilpentacenos*
- *Alquilpentacenos*
- *Halopentacenos*
- *Sililetinilpentacenos*

Los *arilpentacenos* han sido los primeros derivados de pentaceno sintetizados. En 1942 Allen y Bell describieron la síntesis del 6,13-difenilpentaceno (**199**) y del 5,7,12,14-tetrafenilpentaceno (**201**, Esquema 54).[133] Estos derivados son más solubles y estables que el pentaceno no sustituido debido a que los sustituyentes fenilo se encuentran en una orientación ortogonal respecto al plano del aceno, generando un impedimento estérico que evita su reacción con oxígeno o la fotodimerización.



Esquema 54

Un gran número de diaril y tetraarilpentacenos han sido sintetizados a partir de pentacenoquinonas con los reactivos organometalicos correspondientes.[134] Estos compuestos actúan como dienos eficientes en reacciones de cicloadición,[135] y se emplean como dopantes en diodos emisores de luz (OLEDs).[136] Mediante la sustitución adecuada se consiguió modular su empaquetamiento, y por tanto su comportamiento como semiconductor. Por ejemplo, el derivado del pentaceno **199** adopta un empaquetamiento en estado sólido donde las interacciones π son mínimas (Figura 8b). Por el contrario, el derivado **202** posee un empaquetamiento

[133] Allen, C. F. H.; Bell, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1253.
[134] a) Vets, N.; Smet, M.; Dehaen, W. *Synlett* **2005**, *9*, 217. b) Vets, N.; Diliën, H.; Toppet, S.; Dehaen, W. *Synlett* **2006**, *9*, 1359.
[135] Miller, G. P.; Mack, J.; Briggs, J. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3983.
[136] a) Picciolo, L. C.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 2378. b) Wolak, M. A.; Jang, B.-B.; Palilis, L. C.; Kafafi, Z. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5492. c) Jang, B.-B.; Lee, S.-H.; Kafafi, Z. H. *Chem. Mater*. **2006**, *18*, 449.

donde las interacciones π sí son favorables para el transporte de carga, como se puede observar en la Figura 8c. Esto posibilita la utilización del compuesto **202** como semiconductor en OFETs, mostrando movilidades especialmente altas.[137]

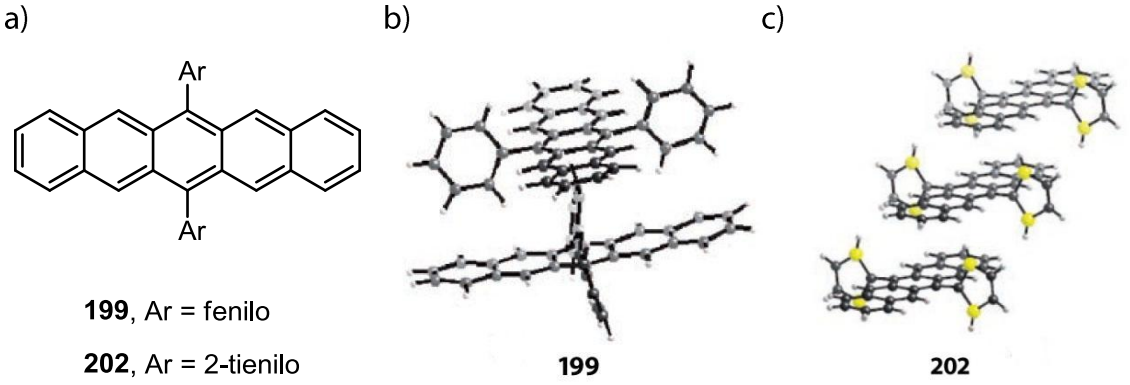
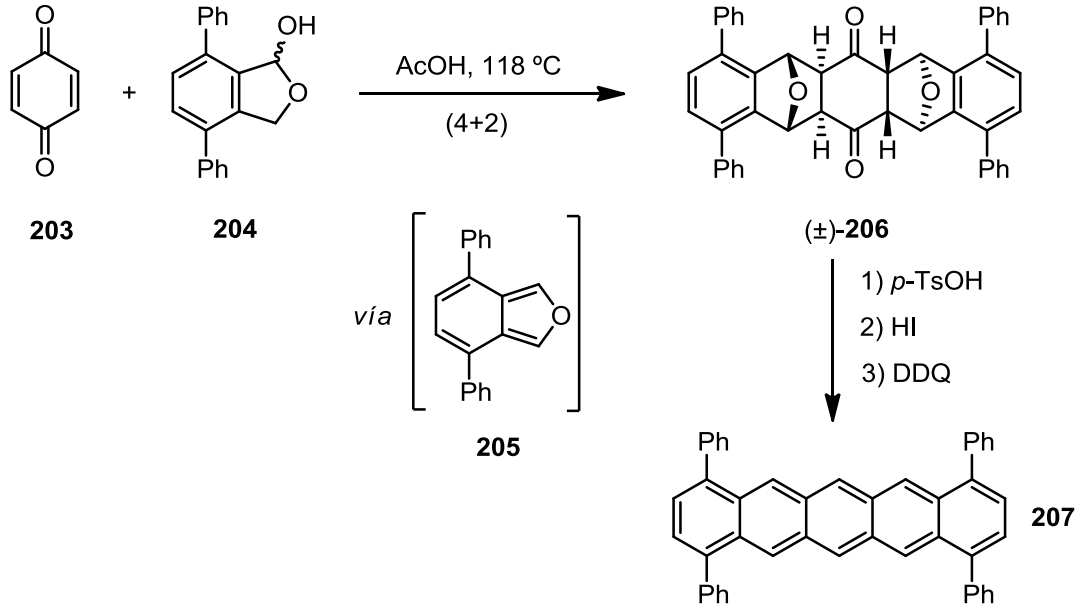


Figura 8. a) Derivados de pentaceno sustituidos con grupos arilo en las posiciones 6 y 13. b)-c) Empaquetamiento en estado cristalino de **199** y **202**.[137]

Se han conseguido preparar arilpentacenos funcionalizados en las posiciones 1, 4, 8, y 11, correspondientes a los anillos terminales, mediante las cicloadiciones Diels-Alder entre la *p*-benzoquinona (**203**) y dos moléculas del el isobenzofurano **205**, generado *in situ* (Esquema 55). Este tetrafenilpentaceno **207** actúa como excelente dieno en reacciones Diels-Alder.[138]

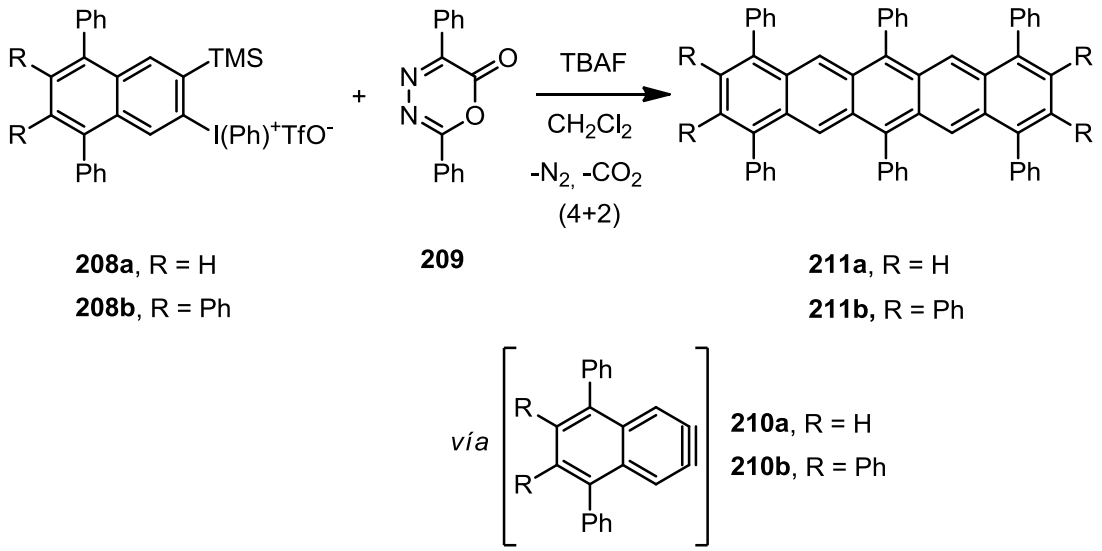


Esquema 55

Arilpentacenos con un mayor grado de funcionalización como son el 1,4,6,8,11,13-hexafenilpentaceno (**211a**) y el 1,2,3,4,6,8,9,10,11,13-decafenilpentaceno (**211b**,

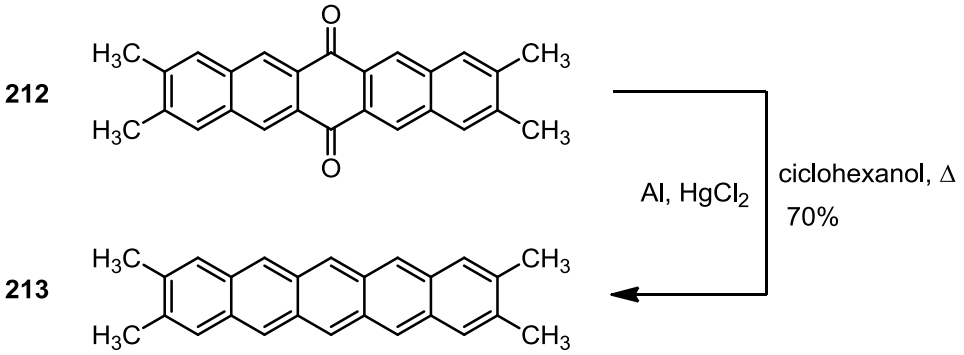
[137] Miao, Q.; Chi, X.; Xiao, S.; Zeis, R.; Lefenfeld, M.; Siegrist, T.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1340.
[138] Rainbolt, E. J.; Miller, G. P. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 3020.

Esquema 56), han sido sintetizados mediante reacciones de cicloadición de los arinos **210a-b** en cascada con el compuesto **209**.[137]



Esquema 56

Otros derivados de interés son los *alquilpentacenos*. La introducción de grupos alquilo en el núcleo aromático tiende a desestabilizar el orbital HOMO, lo que les convierte en compuestos poco estables. Uno de los pocos ejemplos de este tipo de derivados del pentaceno es el 2,3,9,10-tetrametilpentaceno (**213**), sintetizado mediante la reducción de la 2,3,9,10-tetrametilpentaceno-6,13-diona (**212**, Esquema 57).[139] Este derivado del pentaceno presenta un empaquetamiento cristalino *herringbone* y, a pesar de ello, se comporta como semiconductor tipo *p* en OFETs con movilidades altas (0.3 $cm^2V^{-1}s^{-1}$).

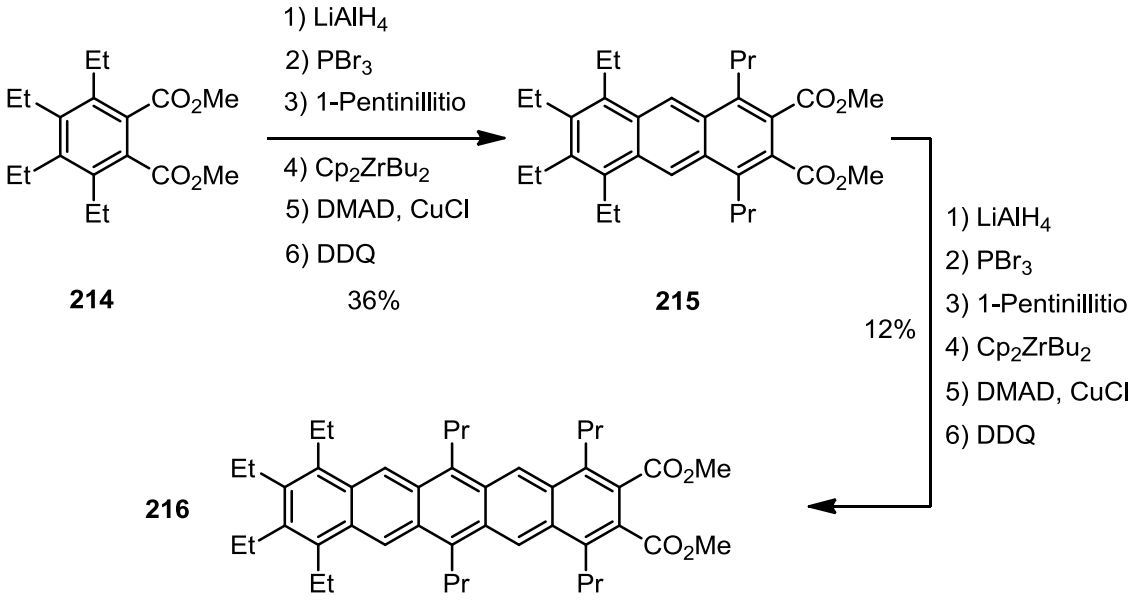


Esquema 57

El alquilpentaceno sustituido **216** es un derivado asimétrico sintetizado mediante un

[137] Miao, Q.; Chi, X.; Xiao, S.; Zeis, R.; Lefenfeld, M.; Siegrist, T.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1340.
[139] Meng, H.; Bendikov, M.; Mitchell, G.; Helgeson, R.; Wudl, F.; Bao, Z.; Siegrist, T.; Kloc, C.; Chen, C.-H. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1090.

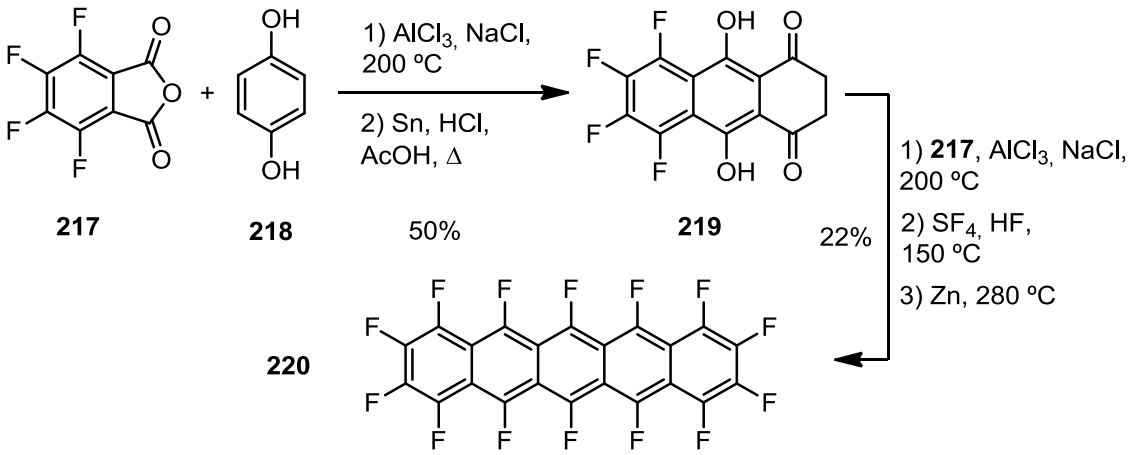
método iterativo de ciclaciones de zirconaciclopentadienos procedentes del diéster ftalato **214** (Esquema 58).[140] Este método permite la preparación derivados asimétricos, poco comunes en la bibliografía. El compuesto **216** posee un empaquetamiento donde las moléculas se disponen de forma paralela debido a las cadenas propilo, que impiden el empaquetamiento *herringbone*. Además los grupos aceptores de carga, los carboxilatos de metilo, modifican las propiedades electrónicas del aceno.



Esquema 58

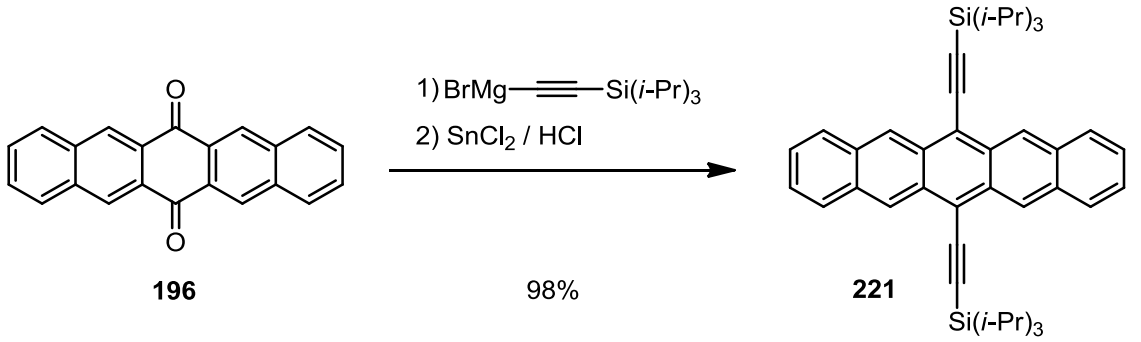
En la búsqueda de nuevos materiales orgánicos derivados del pentaceno para su uso en OFETs, también se han sintetizado *halopentacenos*. Un ejemplo representativo es el perfluoropentaceno (**220**), obtenido a partir del anhídrido del ácido tetrafluoroftálico (**217**) y la hidroquinona (**218**, Esquema 59).[141] Mediante la introducción de los átomos de flúor, se ha conseguido variar en gran medida las propiedades electrónicas del núcleo del pentaceno. Se han fabricado transistores con perfluoropentaceno (**220**), en los cuales se observa un comportamiento como semiconductor tipo *n*, al contrario que el pentaceno (**192**), con movilidades de carga elevadas (0.22 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$).

[140] Takahashi, T.; Li, S.; Huang, W.; Kong, F.; Nakajima, K.; Shen, B.; Ohe, T.; Kanno, K. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7967.
[141] Sakamoto, Y.; Suzuki, T.; Kobayashi, M.; Gao, Y.; Fukai, Y.; Inoue, Y.; Sato, F.; Tokito, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8138.



Esquema 59

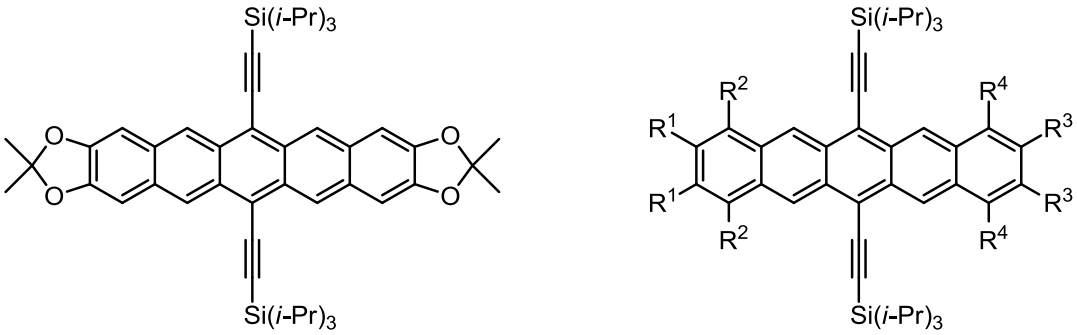
Los *sililetinilpentacenos* son los derivados más estudiados en los últimos años. Constituyen una de las clases sintéticamente más accesibles de pentacenos funcionalizados. El uso de grupos (trialquilsilil)etinilo como sustituyentes permite un control sobre la disposición en estado sólido de las moléculas de pentaceno, junto con un aumento espectacular en la estabilidad y solubilidad de los correspondientes acenos. Un ejemplo representativo es el 6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno (**221**), sintetizado mediante el tratamiento de la pentacenoquinona **196** con el bromuro de [(triisopropilsilil)etinil]magnesio, seguido de la aromatización del diol formado (Esquema 60).[142] El pentaceno **221** es un compuesto relativamente estable, con un tiempo de vida media de 500 min en disolución,[131] que ha sido utilizado en la fabricación de distintos dispositivos electrónicos mostrando excelentes resultados.[143,] Por ejemplo, como semiconductor tipo *p* en OFETs ha demostrado tener una elevada movilidad de carga (1.5 $cm^2V^{-1}s^{-1}$).[144]



Esquema 60

[142] Anthony, J. E.; Eaton, D. L.; Parkin, S. R. *Org. Lett.* **2002**, *1*, 15.
[131] 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.
[143] a) Park, S. K.; Jackson, T. N.; Anthony, J. E.; Mourey, D. A. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 063514. b) Kim, D. H.; Lee, D. Y.; Lee, H. S.; Lee, W. H.; Kim, Y. H.; Han, J. I.; Cho, K. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 678.
[144] Lloyd, M. T.; Mayer, A. C.; Tayi, A. S.; Bowen, A. M.; Kasen, T. G.; Herman, D. J.; Mourey, D. A.; Anthony, J. E.; Malliaras, G. G. *Org. Electron.* **2006**, *7*, 243.

Para mejorar aún más las características de los 6,13-disilietinilpentacenos, se exploró su funcionalización adicional. Mediante la sustitución de estos derivados en las posiciones 2,3,9,10 con grupos adicionales como sustituyentes etinilo,[145] se ha conseguido alterar sus propiedades electrónicas, aunque hasta la fecha no se han estudiado los correspondientes dispositivos. Con el objetivo de aprovechar el carácter dador de carga de sustituyentes de oxígeno, se prepararon derivados del pentaceno **222** con grupos alcóxido. El derivado **222** ha resultado ser un compuesto estable con bajos potenciales de oxidación, presentando aplicaciones como dopante en OLEDs.[146] En la búsqueda de derivados del pentaceno tipo *n* se prepararon derivados de **221** con grupos aceptores de carga. Concretamente, la introducción de grupos nitrilo (**223a-b**) y átomos de flúor (**223c-d**) condujo a un gran aumento en los potenciales de reducción y oxidación.[147]



222

223a; R^1= CN; R^2 = R^3 = R^4 = H

223b; R^1= R^3 = CN, R^3 = R^4 = H

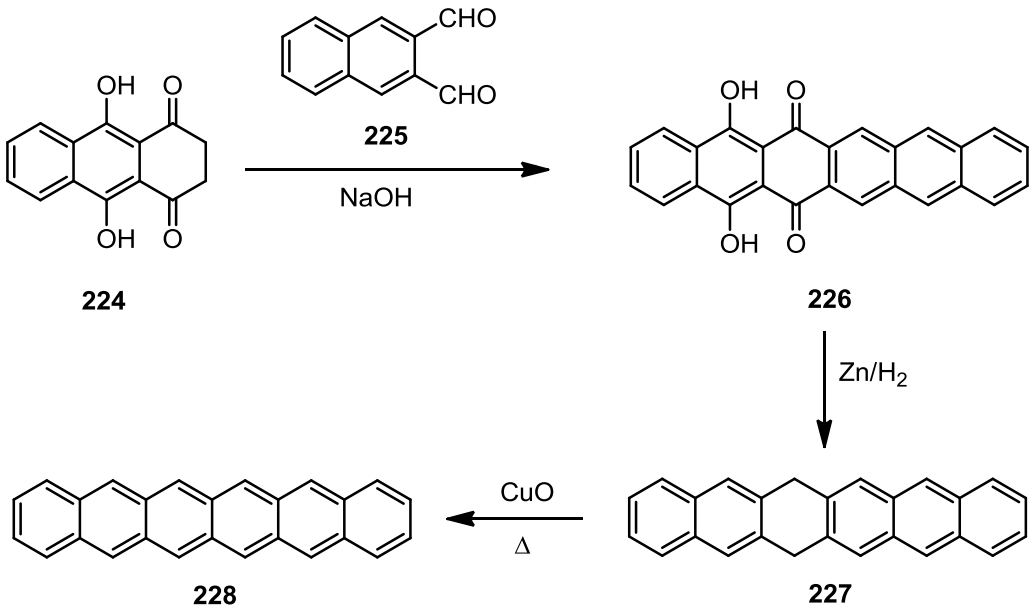
223c; R^1= R^2 = F, R^3 = R^4 = H

223d; R^1= R^2 = R^3 = R^4 = F

Figura 9. Derivados de 6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno (**221**).

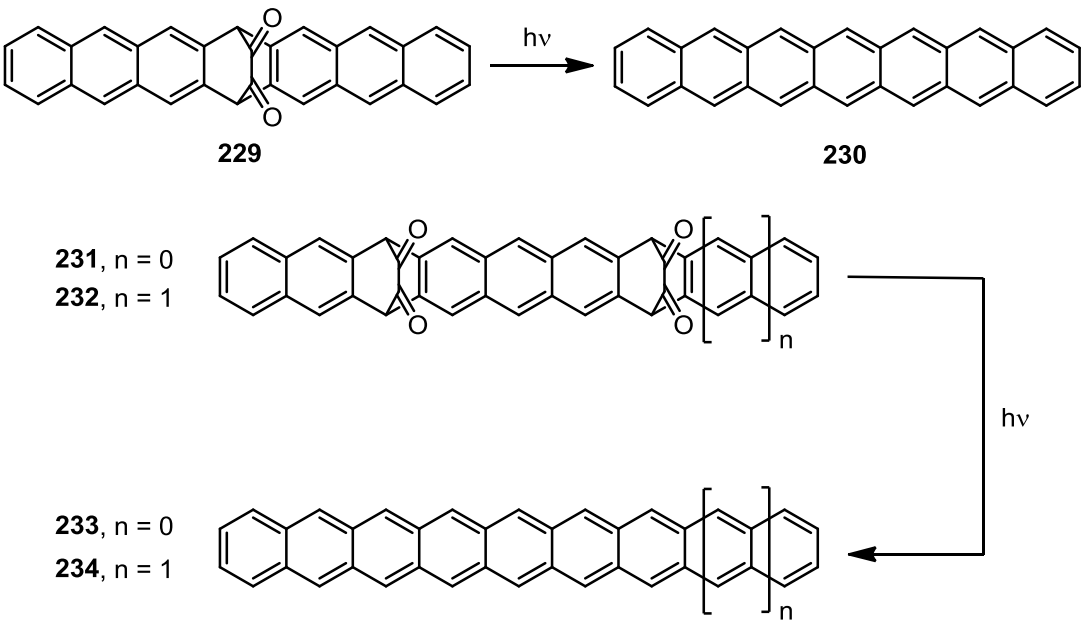
La síntesis, caracterización y aplicaciones de acenos mayores que el pentaceno (**192**) están limitadas por la baja solubilidad y estabilidad de los acenos. El hexaceno (**228**), formado por la *cata*-fusión de seis anillos bencénicos, puede ser sintetizado por diferentes métodos.[148] La síntesis más reciente se basa en la condensación del análogo de quinizarina **224** con el naftaleno-2,3-dicarboxaldehido (**225**) para producir la dihidroxihexacenoquinona **226** (Esquema 61). La reducción y posterior deshidrogenación de este compuesto da lugar al hexaceno (**228**).[149]

[145] Jiang, J.; Kaafarani, B. R.; Neckers, D. C. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2155.
[146] Payne, M. M.; Delcamp, J. H.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1609.
[147] Swartz, C. R.; Parkin, S. R.; Bullock, J. E.; Anthony, J. E.; Mayer, A. C.; Malliaras, G. G. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3163.
[148] a) Marschalk, *C. Bull. Soc. Chim. Fr.* **1939**, *6*, 1112. b) Clar, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, *72*, 2137. c) Bailey, W. J.; Liao, C.-W. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 992.
[149] Satchell, M. P.; Stacey, B. E. *J. Chem. Soc. C* **1971**, 468.



Esquema 61

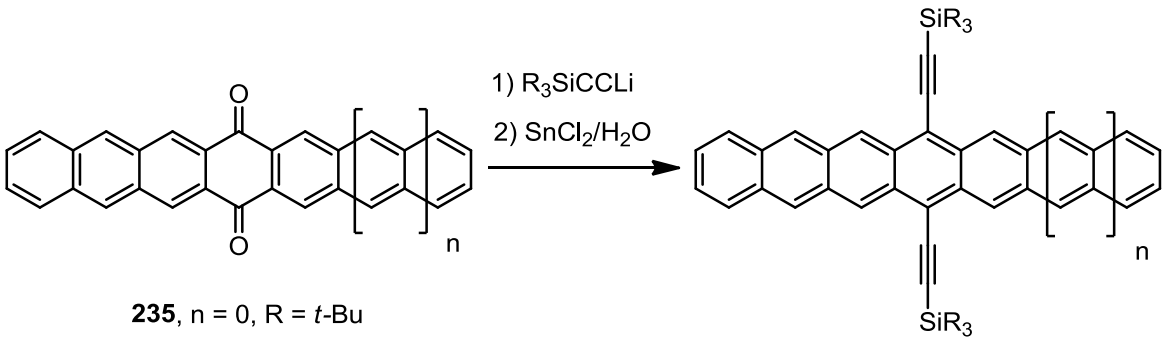
Acenos mayores que el hexaceno (**228**) sin sustituir han sido muy difíciles de obtener debido a la gran reactividad de estos compuestos.[150] Concretamente, se ha sintetizado el heptaceno (**230**),[151] el octaceno (**233**) y el nonaceno (**234**)[152] mediante fotodescarboxilación a bajas temperaturas en una matriz polimérica, a partir de los precursores **229**, **231** y **232**, respectivamente.



Esquema 62

[150] Zade, S. S.; Bendikov, M. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 4012.
[151] Mondal, R.; Shah, B. K.; Neckers, D. C. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 9612.
[152] Tönshoff, C.; Bettinger, H. F. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 4125.

De forma análoga a la síntesis de derivados del pentaceno, las acenoquinonas han sido utilizadas como precursores para la obtención de derivados de acenos de mayor tamaño. La evidencia de los sililetinilpentacenos como derivados estables y sintéticamente accesibles, llevó a utilizar la misma estrategia para obtener derivados de hexaceno (**237**) y heptaceno (**238a-b**, Esquema 63), de mayor estabilidad que sus análogos no sustituidos.[153]



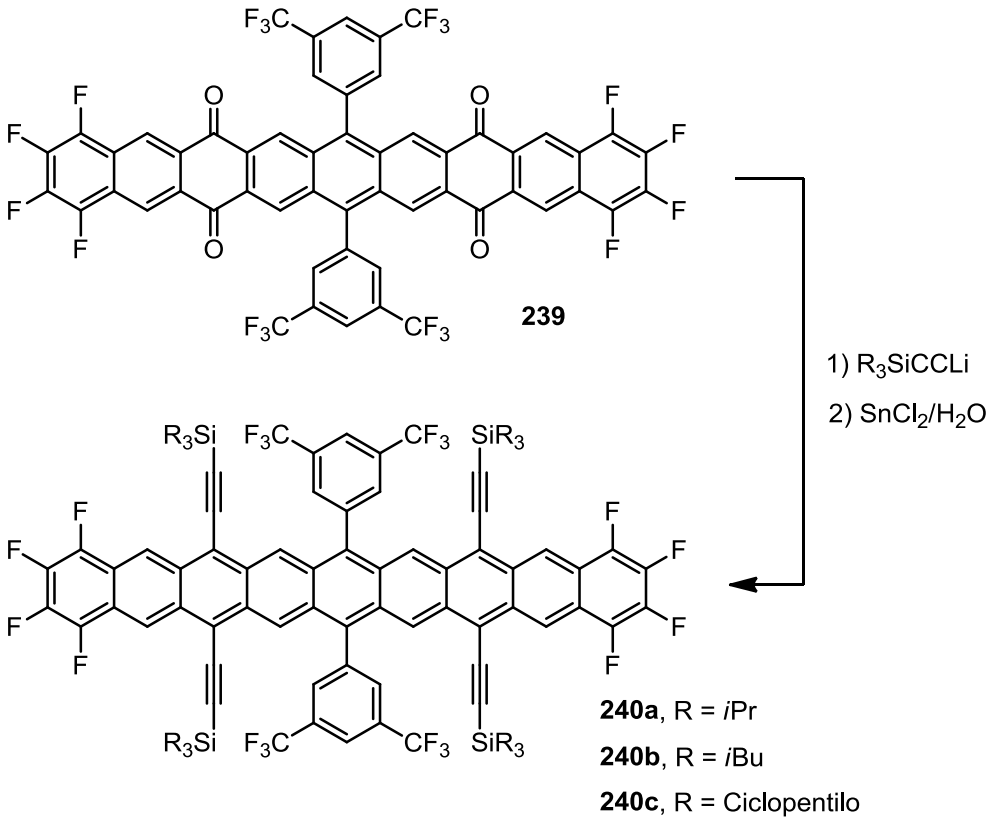
235, n = 0, R = *t*-Bu
236a, n = 1, R = *t*-Bu
236b, n = 1, R = Me

237, n = 0, R = *t*-Bu
238a, n = 1, R = *t*-Bu
238b, n = 1, R = Me

Esquema 63

Recientemente, mediante esta estrategia de síntesis se han conseguido preparar derivados de nonaceno (**240a-c**), sustituidos con grupos sililetinilo y grupos aceptores de carga que aumentan significativamente su estabilidad.[154]

[153] Payne, M. M.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028.
[154] Purushothaman, B.; Bruzek, M.; Parkin, S. R.; Miller, A.-F.; Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013.



Esquema 64

3.2 Rilenos

Los *peri*-naftalenos, también conocidos como rilenos según la nomenclatura de Erich Clar,[155] son PAHs con una fusión *peri* de sus anillos bencénicos, cuya fórmula general se muestra en la Figura 10. Los miembros principales de la familia de los rilenos son el perileno (**129**, n = 0), el terrileno (**241**, n = 1) y el cuaterrileno (**242**, n = 2).

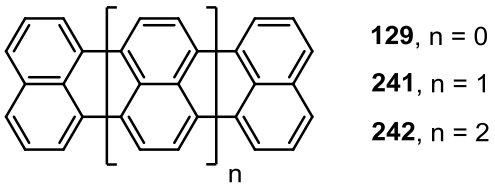


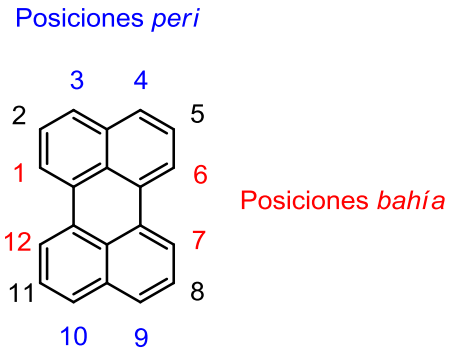
Figura 10. Estructura química de los rilenos: perileno (**129**), terrileno (**241**) y cuaterrileno (**242**).

El perileno (**129**) y sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a su accesibilidad sintética y a sus interesantes propiedades electrónicas. El estudio de homólogos superiores, como el terrileno (**241**) y quaterrileno (**242**), sigue siendo un reto debido a las complicaciones derivadas de su baja solubilidad.

El perileno (**129**) es un PAH de fórmula $C_{20}H_{12}$ formado por cinco anillos bencénicos *peri*-fusionados con dos átomos de carbono internos, es decir, dos carbonos que no

[155] Clar, E. *Chem. Ber.*, **1948**, *81*, 52.

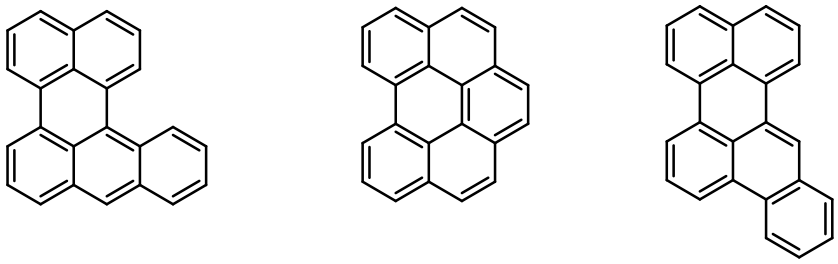
se encuentran en el perímetro de la molécula.[122] Existen distintos métodos para su preparación,[156] aunque para usos industriales se suele aislar de fracciones del alquitrán de hulla.[157] La funcionalización del perileno se produce mayoritariamente en dos zonas del núcleo aromático: las posiciones *peri*, correspondientes a las posiciones 3, 4, 9 y 10, y las posiciones *bahía*: 1, 6, 7 y 12 (Figura 11).



129

Figura 11. Numeración de las posiciones de la molécula de perileno (**129**).

Centrándonos en los benzoderivados del perileno, existen tres posibles compuestos formados por la fusión de seis anillos bencénicos que se muestran a continuación.



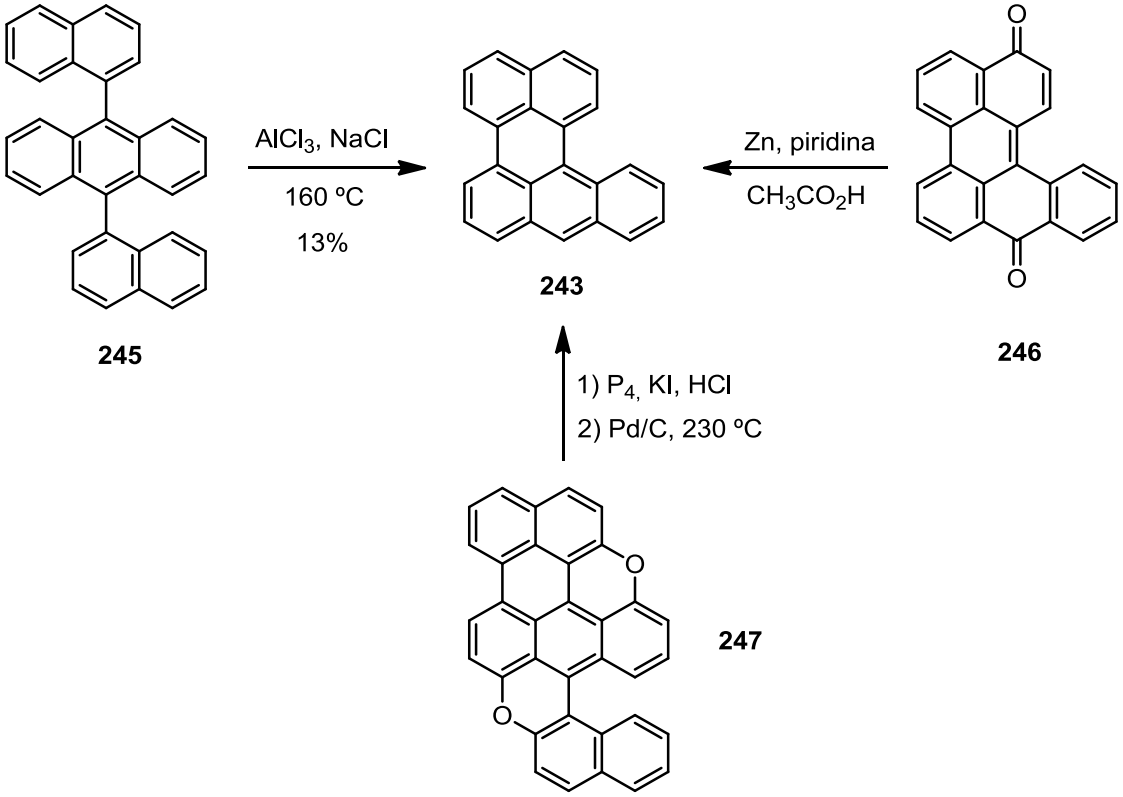
243 **244** **245**

Figura 12. Benzoperilenos formados por la fusión de seis anillos bencénicos.

El benzo[*a*]perileno (**243**) fue sintetizado por Clar y colaboradores mediante complejos e ineficientes métodos de preparación (Esquema 65).[158] El calentamiento del derivado del antraceno **245** con una mezcla de cloruro sódico y cloruro de aluminio fundido, condujo a la formación del PAH **243**, con un rendimiento del 13%. Otro método descrito por Clar, se basa en la reducción de la dicetona **246**, aunque

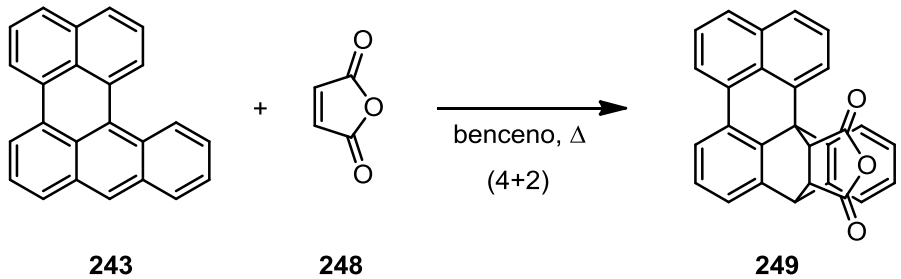
[122] Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press: London and New York, **1964**, Vol. I/II.
[156] a) Marschalk, C. *Bull. Soc. Chim. Fr*. **1928**, *43*, 1388. b) Cook, J. W. *J. Chem. Soc*. **1931**, 488. c) Weinmayr, V. *J. Am. Chem. Soc*. **1939**, *61*, 949.
[157] a) Cook, J. W.; Hewett, C. L.; Hieger, I. *J. Chem. Soc.* **1933**, 396. b) Cook, F. W.; Carruthers, W. *J. Chem. Soc*. **1954**, 2047.
[158] a) Clar, E.; Frommel, H. *Chem. Ber*. **1949**, *82*, 46. b) Clar, E.; Kelly, W.; Stewart, D. G.; Wright, J. W. *J. Chem. Soc*. **1956**, 2652.

no se detalla el rendimiento aislado de **243**. La reducción del compuesto aromático **247** y posterior deshidrogenación del crudo de reacción, dio lugar a la formación del derivado del perileno **243** también con rendimiento desconocido. El benzo[*a*]perileno (**243**) se describió como un compuesto fácilmente fotooxidable en disolución, posiblemente debido a la presencia de un orbital HOMO de alta energía, algo típico en la química de acenos.



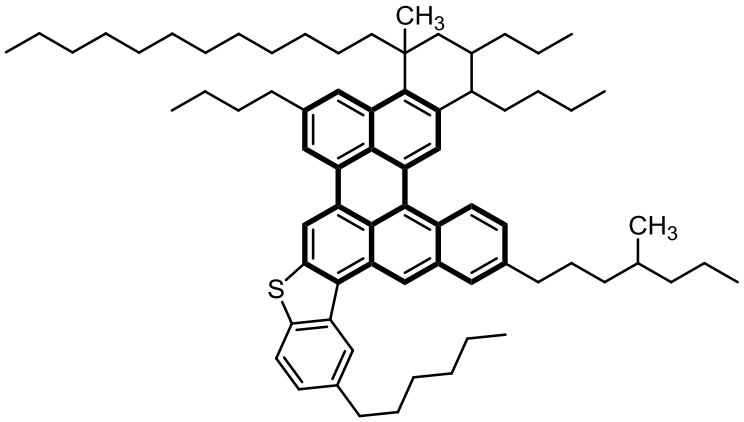
Esquema 65

En cuanto a la reactividad del benzo[*a*]perileno (**243**), Clar estudió la reacción con el anhídrido maleico (**248**), observando la formación del aducto **249** resultado de una cicloadición (4+2) (Esquema 66).[158b] En vista del resultado de esta reacción, probablemente, en el proceso de fotodegradación el derivado del perileno **243** reacciona con el oxígeno en estado singlete ($^1O_2$) en la misma posición.



Esquema 66

Cabe destacar la similitud estructural del compuesto **243** con el núcleo aromático de algunas de las moléculas de asfaltenos que han sido identificados (**250**, Figura 13).[159] Los asfaltenos son una familia de compuestos obtenidos como residuo de la destilación fraccionada del crudo de petróleo. Representan la familia de compuestos más pesados del petróleo, y son parcialmente solubles en tolueno pero insolubles en heptano. Estos compuestos son fundamentales en todos los aspectos del uso del petróleo, incluyendo la producción, transporte, refinado, mejora y uso final en pavimentos y materiales de recubrimiento. Aunque su estructura está sujeta a una antigua controversia, se ha comprobado que son compuestos con cadenas alifáticas y un núcleo aromático relativamente grande.[160] El benzo[*a*]perileno es el núcleo aromático de varios asfaltenos con estructura conocida.

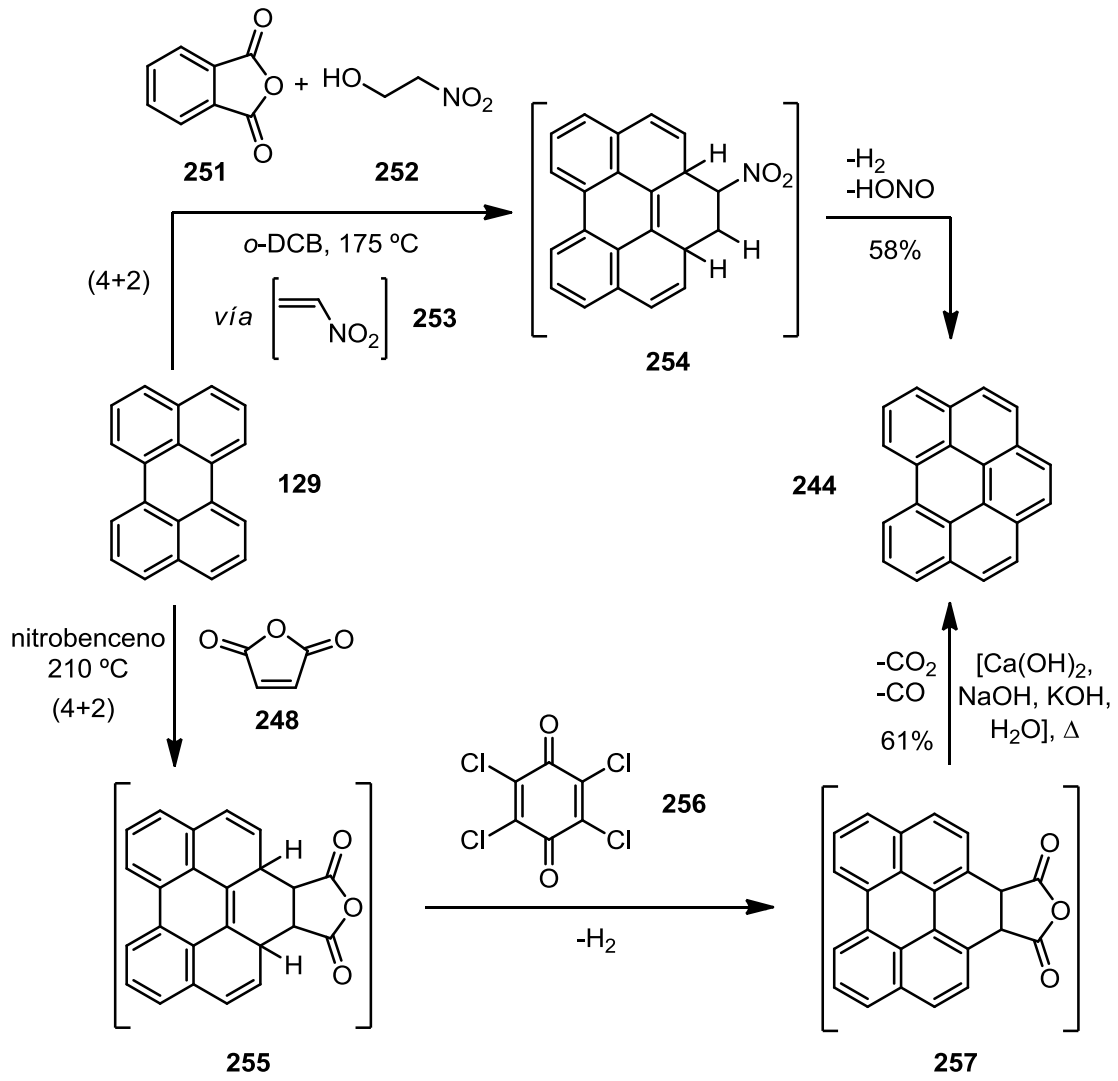


250

Figura 13. Estructura del asfalteno **250** con una unidad de benzo[*a*]perileno como núcleo aromático.

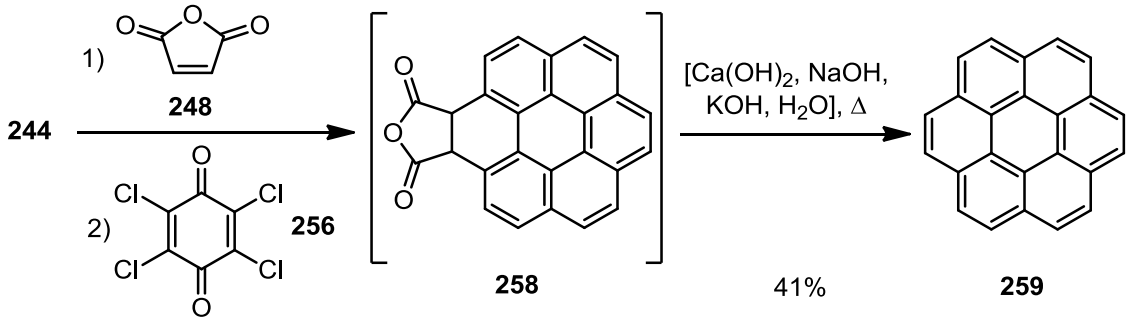
El benzo[*ghi*]perileno (**244**) ha sido sintetizado mediante diversas rutas sintéticas.[161] Cabe destacar su síntesis a partir del perileno (**129**) mediante reacciones Diels-Alder en la zona *bahía*. Por ejemplo, mediante la reacción con el dienófilo **253**, generado *in situ*, para dar lugar al intermedio inestable **254** (Esquema 67). Este intermedio evoluciona mediante la pérdida de H_2 y HNO_2 para dar lugar al benzoperileno **244**.[161b] Otro ejemplo es el tratamiento del perileno (**129**) con anhídrido maléico (**248**), para dar lugar al intermedio **255**. El tratamiento de este compuesto con el agente oxidante **256** y posterior pérdida de CO y CO_2, conduce a la obtención de **244**.[161c]

[159] Ruiz-Morales, Y. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11283.
[160] Arnaud, C. H. *Chem. Eng. News* **2009**, *87*, 12.
[161] a) Xue, X.; Scott, L. T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3937. b) Fort, E. H.; Scott, L. T. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 6626. c) Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616. d) Van Dijk, J. T. M.; Hartwijk, A.; Bleeker, A. C.; Lugtenburg, J.; Cornelisse, J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1136. e) Shen, H.-C.; Tang, J.-M; Chang, H.-K.; Yang, C.-W.; Liu, R.-S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 10113.



Esquema 67

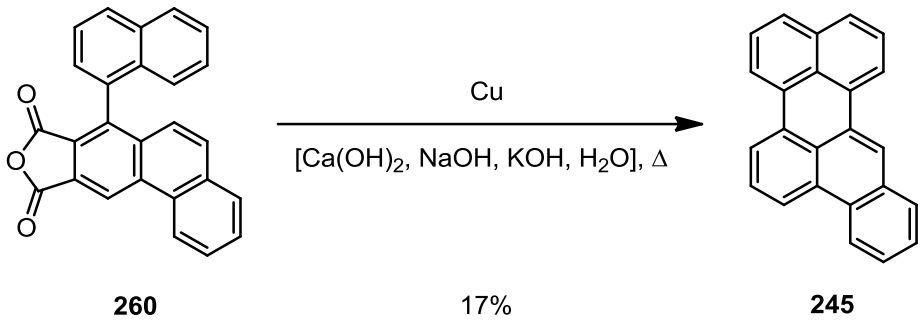
En cuanto a la reactividad del benzo[*ghi*]perileno (**244**), se ha utilizado como precursor en la síntesis de coroneno (**259**).[161c-d] Por ejemplo, mediante el tratamiento de **244** con anhídrido maleico (**248**) y **256** (Esquema 68), en unas condiciones similares a las expuestas en el Esquema 67.



Esquema 68

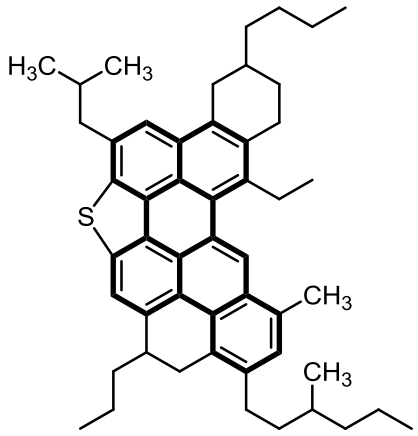
[161] c) Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4616. d) Van Dijk, J. T. M.; Hartwijk, A.; Bleeker, A. C.; Lugtenburg, J.; Cornelisse, J. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1136.

El benzo[*b*]perileno (**245**), un compuesto amarillo en estado sólido, presenta una mayor estabilidad que **243**. Se ha conseguido sintetizar mediante la pérdida de CO y CO_2 y ciclodeshidrogenación del compuesto aromático **260**, con un rendimiento moderado.[162]



Esquema 69

Al igual que el derivado del perileno **243**, el benzo[*b*]perileno (**245**) también forma parte, como núcleo aromático, del asfalteno con estructura conocida **261**.[163]



261

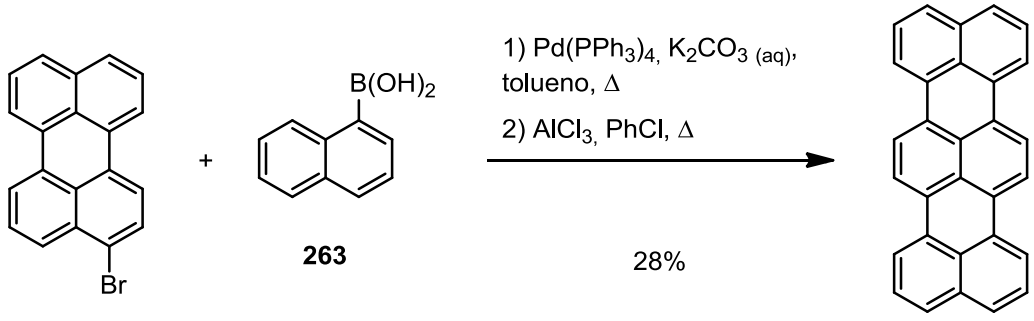
Figura 14. Estructura del asfalteno **261** con una unidad de benzo[*b*]perileno como núcleo aromático.

Se puede estimar de forma cualitativa la estabilidad relativa de los tres benzoperilenos **243**, **244** y **245** analizando sus estructuras mediante la teoría del sexteto de Clar.[164] En este ámbito, un sexteto consiste en un grupo de seis electrones π que se disponen en un anillo de seis átomos de carbono sp^2, lo que confiere estabilidad al sistema debido al carácter aromático. Cuanto mayor es el número de sextetos de un PAH, menor es la reactividad de la molécula. De hecho, aquellos PAHs donde todos los electrones π se encuentran formando parte de algún sexteto se

[162] a) Campbell, A. D. *J. Chem. Soc.* **1954**, 3659. b) West, B. L. *J. Am. Chem. Soc*. **1920**, *42*, 1656.
[163] Mullins, O. *Energy & Fuels* **2010**, *24*, 2179.
[164] Clar, E. *The Aromatic Sextet*, Wiley-VCH: London, 1972.

denominan bencenoides, y son especialmente estables (p. ej. trifenileno). Por tanto, y de acuerdo con esta teoría, el derivado del perileno **243** será el más reactivo de los tres benzoperilenos, ya que únicamente presenta dos sextetos de Clar frente a los tres de los compuestos **244** y **245** (Figura 12, pág. 55).

En cuanto a los homólogos superiores de la familia de los rilenos, el terrileno (**241**) tiene interesantes propiedades fotoelectrónicas. Concretamente la alta fotoestabilidad,[165] semiconductividad,[166] y un alto rendimiento cuántico de fluorescencia,[167] características que lo hacen un candidato prometedor para ciertas aplicaciones tecnológicas, como los OLEDs y los OFETs.[167] La síntesis del terrileno (**241**) ha sido descrita a partir de precursores parcialmente hidrogenados,[155,168] mediante pirólisis del naftaleno,[169] o por acoplamiento del perileno y un bromonaftaleno.[170] En todos estos casos con rendimientos moderados. Recientemente, Müllen y colaboradores han descrito un método más eficaz mediante acoplamiento de Suzuki del 3-bromoperileno (**262**) y el ácido borónico **263**, seguido de una ciclodeshidrogenación promovida por $AlCl_3$.[171]



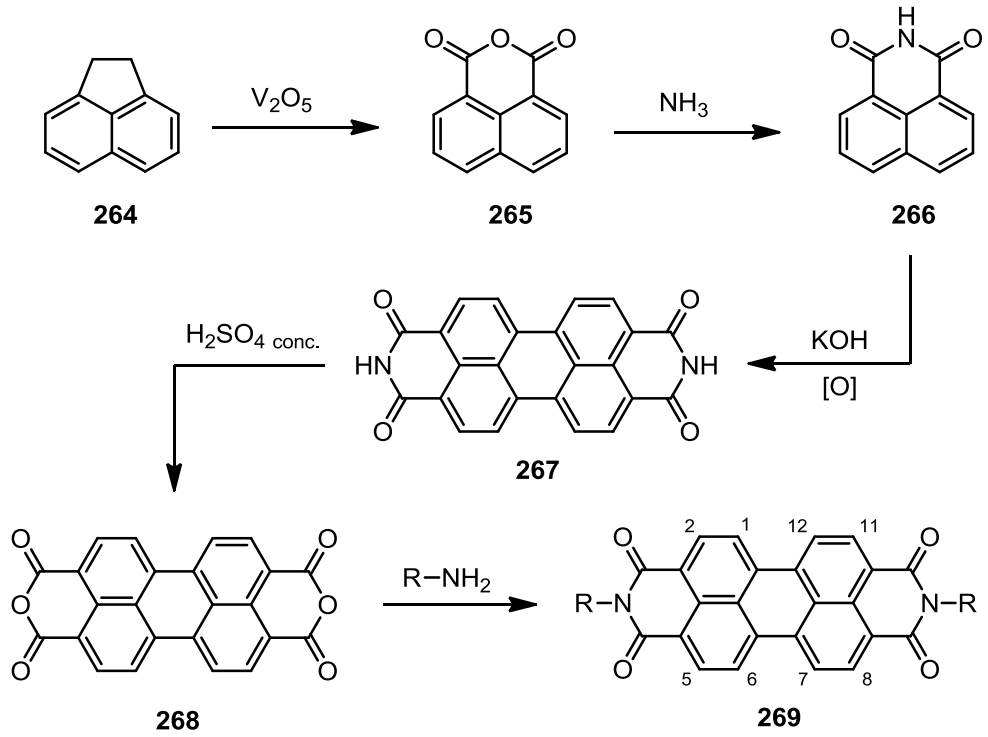
262 **263** **241**

Esquema 70

Probablemente, los derivados del perileno más estudiados son las 3,4,9,10-tetracarboxilperilenodiimidas, también llamadas diimidas derivadas del perileno (PDIs, **269**, Esquema 71).[172] Son compuestos coloreados y térmicamente estables que, desde su descubrimiento, han sido ampliamente utilizados como pigmentos industriales.[173] Sin embargo, las PDIs también presentan otras propiedades

[165] Kulzer, F.; Koberling, F.; Christ, T.; Mews, A.; Basche, T. *Chem. Phys.* **1999**, *247*, 23.
[166] Stallinga, P.; Gomes, H. L.; Murgia, M.; Müllen, K. *Org. Electron.* **2002**, *3*, 43.
[167] Deperasinska, I.; Kozankiewicz, B.; Buktchantaev, I.; Sepiol, J. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 810.
[168] a) Clar, E.; Kelly, W.; Laird, R. M. *Monatsh. Chem.* **1956**, *87*, 391. b) Clar, E. *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 495.
[155] Clar, E. *Chem. Ber.*, **1948**, *81*, 52.
[169] Lang, K. F.; Buffleb, H.; Kalowy, J. *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2888.
[170] Zinke,A.; Nussmueller, H.; Ott, R. *Monatsh. Chem.* **1955**, *86*, 853.
[171] Avlasevich, Y.; Kohl, C.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1053.
[172] a) Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386. b) Würthner, F. *Chem. Commun.* **2004**, 1564.
[173] Nagao, Y. *Prog. Org. Coat.* **1997**, *31*, 43.

interesantes, tales como los elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia, la elevada estabilidad fotoquímica, y las elevadas movilidades de carga, que les convierte en excelentes semiconductores tipo *n*. Debido a ello, estos compuestos son empleados en dispositivos fotovoltaicos[174] y en OFETs.[175] El principal método de síntesis de diimidas derivadas del perileno (**269**) se basa en la reacción de condensación entre el dianhídrido del ácido 3,4,9,10-tetracarboxilperileno (**268**) y una amina primaria, por lo general, con un alto rendimiento.[176]

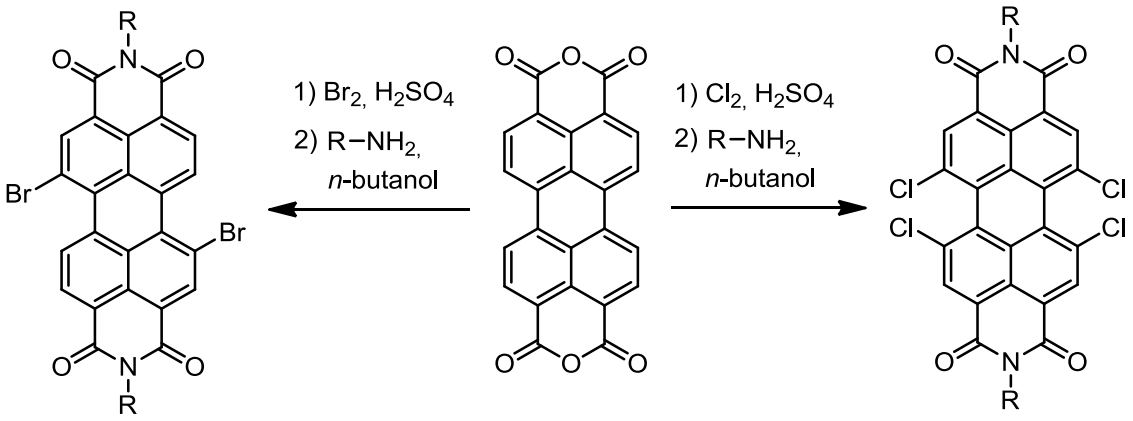


Esquema 71

Mediante la funcionalización de las PDIs se pueden modificar sus propiedades tanto químicas como físicas. Por lo general, dicha funcionalización se lleva a cabo en dos zonas distintas de estos compuestos: en la zona bahía del núcleo aromático o en los grupos imida. La introducción de sustituyentes en la zona *bahía*, es decir, en las posiciones 1, 6, 7, y 12 (Esquema 71), se realiza con el objetivo de modificar principalmente sus propiedades ópticas y electrónicas. Estos cambios son debidos al

[174] a) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science* **2001**, *293*, 1119. b) Anthony, J. E. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 583.
[175] a) Ahrens, M. J.; Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684. b) Zhan, X.; Tan, Z. A.; Domercq, B.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Li, Y.; Zhu, D.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7246. c) Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363. d) Jiménez, A. J.; Spänig, F.; Rodríguez-Morgade, M. S.; Cai, S.; Fukuzumi, S.; Guldi, D. M.; Torres, T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2481. e) Chen, H. Z.; Ling, M. M.; Mo, X.; Shi, M. M.; Wang, M.; Bao, Z. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 816. f) Jung, B. J.; Tremblay, N. J.; Yeh, M.-L.; Katz, H. E. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 568. g) Zhan, X. W.; Facchetti, A.; Barlow, S.; Marks, T. J.; Ratner, M. A.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
[176] Herbst, W.; Hunger, K. *Industrial Organic Pigments*, 2nd Ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1997.

efecto de los sustituyentes en los orbitales frontera, los cuales poseen coeficientes significativos en los átomos de carbono de dichas posiciones. La incorporación de grupos voluminosos en estas posiciones también puede aumentar la solubilidad en varios órdenes de magnitud. Los derivados halogenados **270** y **271** se pueden preparar de forma sencilla a partir del anhídrido **268**, como se indica en el Esquema 72.[172a]

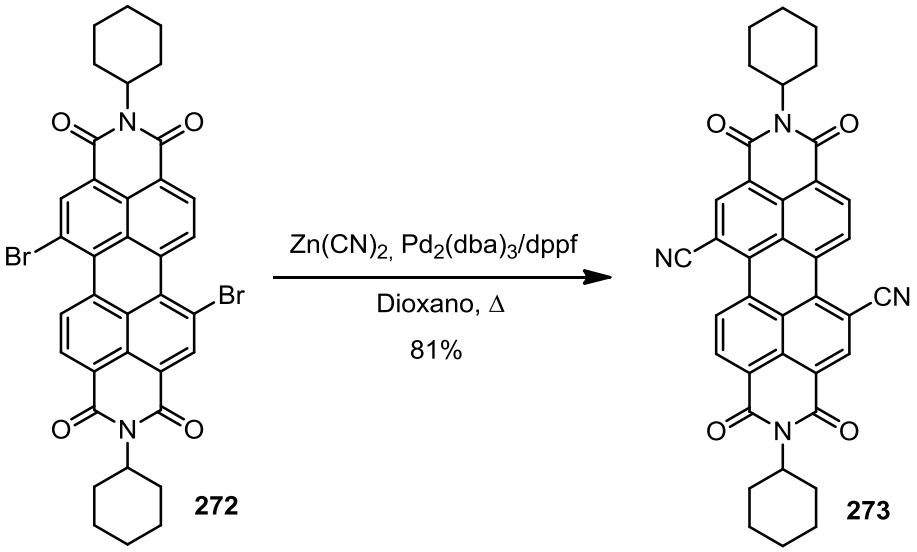


270 **268** **271**

Esquema 72

Los derivados halogenados permiten ampliar la diversidad estructural de las PDIs. Por ejemplo, el tratamiento de estos derivados halogenados con fluoruro,[177] cianuro,[175c,178] fenol,[179] y aminas da lugar a los correspondientes derivados.[180] Un ejemplo concreto son las dicianoperilenbismidas (**273**, Esquema 73), que han sido ampliamente estudiadas como semiconductores tipo *n* en OFETs, registrándose elevadas movilidades de carga en los correspondientes dispositivos.[175c]

[172a] Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386.
[177] Schmidt, R.; Ling, M. M.; Oh, J. H.; Winkler, M.; Könemann, M.; Bao, Z.; Würthner, F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3692.
[178] Ahrens, M. J.; Fuller, M. J.; Wasielewski, M. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2684.
[179] Langhals, H. *Heterocycles* **1995**, *40*, 477.
[180] Zhao, Y.;Wasielewski, M. R. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 7047.
[175c] Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363.



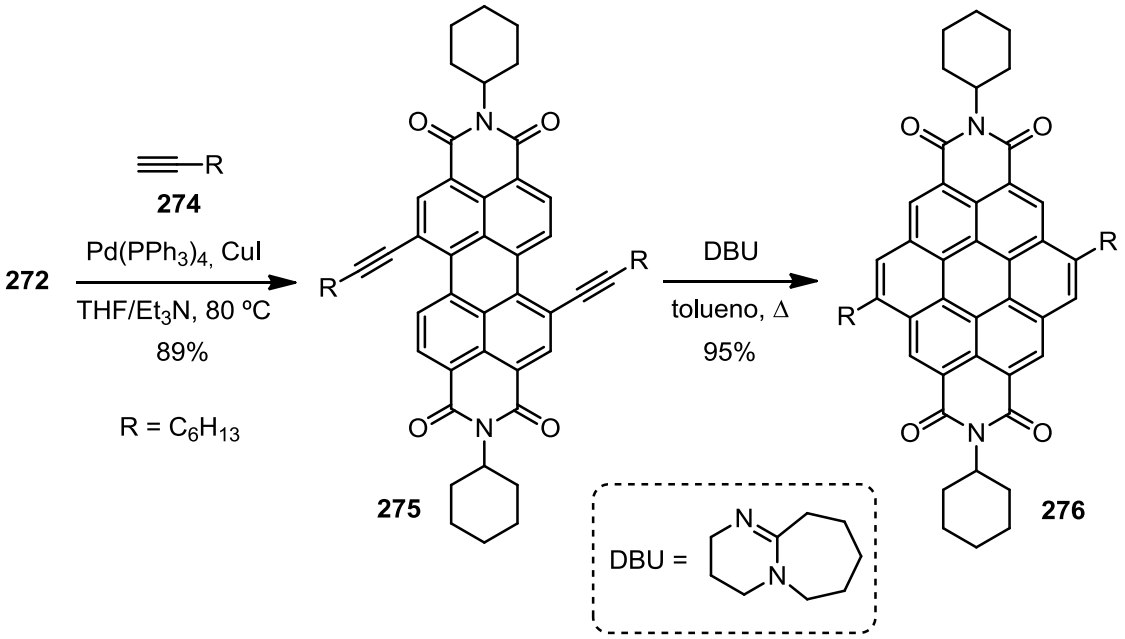
Esquema 73

Por otra parte, el compuesto **272** también se ha utilizado en acoplamientos carbono-carbono catalizados por metales de transición. Concretamente en reacciones de tipo Suzuki,[181] Stille[182] y Sonogashira,[183] para obtener diferentes derivados con sustituyentes arilos, heteroarilos, y alquinilos funcionalizados. Algunos de estos derivados han permitido extender el núcleo aromático de las PDIs, como se muestra en el Esquema 74. A partir de la 1,7-dialquinilperilenbismida **275**, sintetizada por acoplamientos de Sonogashira sobre el compuesto **272**, se obtiene el derivado del coroneno **276** mediante ciclaciones catalizadas por una base.[183b-c]

[181] a) Sivamurugan, V.; Kazlauskas, K.; Jursenas, S.; Gruodis, A.; Simokaitiene, J.; Grazulevicius, J. V.; Valiyaveettil, S. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 1782. b) Qiu, W.-F.; Chen, S.-Y.; Sun, X.-B.; Liu, Y.-Q.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 867.

[182] Zhan, X.; Tan, Z. A.; Zhou, E.; Li, Y.; Misra, R.; Grant, A.; Domercq, B.; Zhang, X.-H.; An, Z.; Zhang, X.; Barlow, S.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 5794.

[183] a) An, Z. S.; Odom, S. A.; Kelley, R. F.; Huang, C.; Zhang, X.; Barlow, S.; Padilha, L. A.; Fu, J.; Webster, S.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W.; Wasielewski, M. R.; Marder, S. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5585. b) Rohr, U.; Kohl, C.; Müllen, K.; Van de Craats, A.; Warman, J. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1789. c) Rohr, U.; Schlichting, P.; Böhm, A.; Gross, M.; Meerholz, K.; Bräuchle, C.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1434. d) An, Z.; Yu, J.; Jones, S. C.; Barlow, S.; Domercq, B.; Kippelen, B.; Marder, S. R. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6688.



Esquema 74

Por otro lado, la introducción de sustituyentes en los grupos imida conduce a cambios poco significativos en las propiedades optoelectrónicas, aunque sí se afecta drásticamente su solubilidad y agregación. Generalmente, esta funcionalización se realiza mediante reacciones de condensación del dianhídrido del ácido 3,4,9,10-tetracarboxilperileno (**268**) con anilinas y aminas alifáticas primarias a altas temperaturas (Esquema 71, pág. 61).[172a]

La funcionalización de PDIs en las posiciones 2, 5, 8 y 11 (Esquema 71) ha sido descrita recientemente.[172a] La activación de enlaces carbono-hidrógeno catalizada por rutenio permite la alquilación[184] y arilación[185] directa en dichas posiciones. La introducción de estos grupos puede modificar de forma significativa las propiedades de estos compuestos, además de lograr una mejora de la solubilidad en disolventes orgánicos. A diferencia de la sustitución en la zona *bahía*, este tipo de sustitución no supone la distorsión de la planaridad de los núcleos aromáticos, lo que puede ser beneficioso para mantener su empaquetamiento basado en interacciones π en estado sólido, un factor beneficioso para sus aplicaciones electrónicas.

3.3 Nanografenos

El grafeno es un conjunto de átomos de carbono con hibridación sp^2 empaquetados

[172a] Huang, C.; Barlow, S.; Marder, S. R. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2386.
[184] Nakazono, S.; Imazaki, Y.; Yoo, H.; Yang, J.; Sasamori, T.; Tokitoh, N.; Cedric, T.; Kageyama, H.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 7530.
[185] Nakazono, S.; Easwaramoorthi, S.; Kim, D.; Shinokubo, H.; Osuka, A. *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5426.

en estructuras hexagonales fusionadas (Figura 15).[186] En los últimos años este material ha suscitado un gran interés debido a sus propiedades únicas, como su elevada conductividad eléctrica y su gran elasticidad y dureza.[187] Además, es el primer material en el cual se observa que el electrón se comporta como una partícula sin masa.[188] Un indicativo que demuestra el gran impacto que ha tenido recientemente, es la concesión del Premio Nobel de Física en 2010 a sus descubridores Novoselov y Geim. Cabe resaltar el número de citas de su trabajo original del año 2004,[186a] citado más de 9100 veces hasta la fecha (consultado el 22/01/2013). En este trabajo se describe la obtención del grafeno mediante exfoliación micromecánica de grafito empleando cinta adhesiva. Desde entonces se han desarrollado distintos métodos para producir grafeno, como la grafitización a vacío de carburo de silicio,[189] la reducción de óxido de grafito,[190] la apertura de nanotubos de carbono[191] o la sonicación de grafito en un disolvente adecuado.[192]

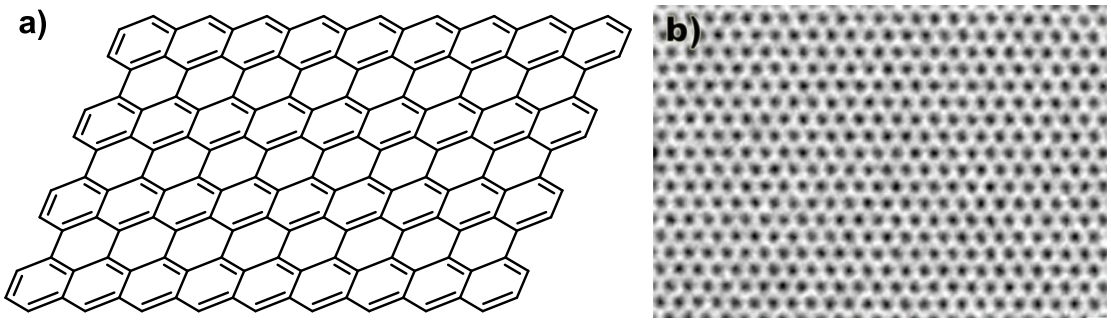


Figura 15. a) Estructura del grafeno. b) Imagen de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM) del grafeno.[186f]

[186] 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.; Joung, D.; Zhai, L.; Das, S.; Khondaker, S. I.; Seal, S. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1178. f) Meyer, J. C.; Kisielowski, C.; Erni, R.; Rossell, M. D.; Crommie, M. F.; Zettl, A. *Nano Lett.* **2008**; *8*, 3582.

[187] 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.

[188] Heersche, H. B.; Jarillo-Herrero, P.; Oostinga, J. B.; Vandersypen, L. M.; Morpurgo, A. F. *Nature* **2007**, *446*, 56.

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

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

[191] a) Jiao, L.; Wang, X.; Diankov, G.; Wang, H.; Dai, H. *Nat. Nanotechnol*. **2010**, *5*, 321; b) Kosynkin, D. V.; Higginbotham, A. L.; Sinitskii, A.; Lomeda, J. R.; Dimiev, A.; Price, B. K.; Tour, J. M. *Nature* **2009**, *458*, 872.

[192] Li, X.; Wang, X.; Zhang, L.; Lee, S.; Dai, H. *Science* **2008**, *319*, 1129.

La mayoría de los métodos descritos hasta el momento para la preparación de grafeno son aproximaciones sintéticas *top-down* (descendentes). El mayor inconveniente es que estos métodos no permiten el control del tamaño ni de la forma del grafeno obtenido, algo crucial para el control de sus propiedades. Por ello, en los últimos años los químicos sintéticos se han esforzado en desarrollar métodos *bottom-up* (ascendentes) para obtener grafenos de tamaño nanométrico, denominados nanografenos, con un control preciso del tamaño y de la forma de este material. Müllen y colaboradores han definido el término *nanografeno* en función de su tamaño (Figura 16).[193] Según esta definición, *nanografeno* se define como un fragmento de grafeno con un tamaño comprendido entre 1-100 nm. Dentro de este término, se definen las *moléculas grafénicas* como PAHs de un tamaño entre 1-5 nm. Cuando la red hexagonal de carbonos sp^2 excede el tamaño de 100 nm, estos autores proponen emplear el término *grafeno*.

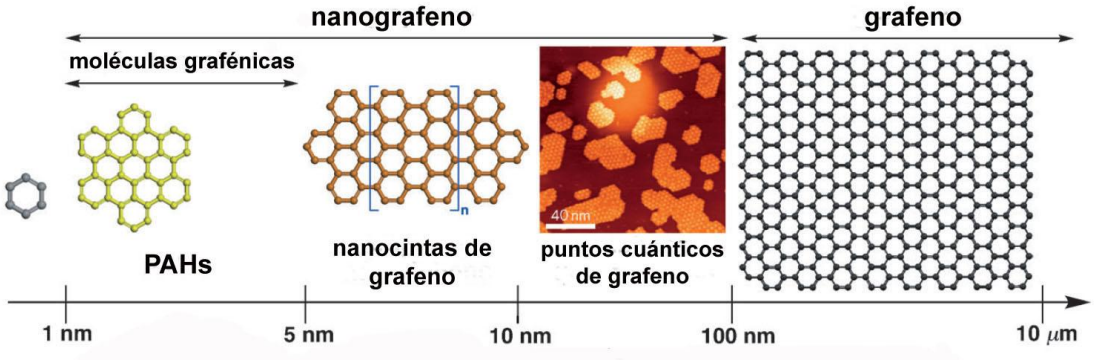
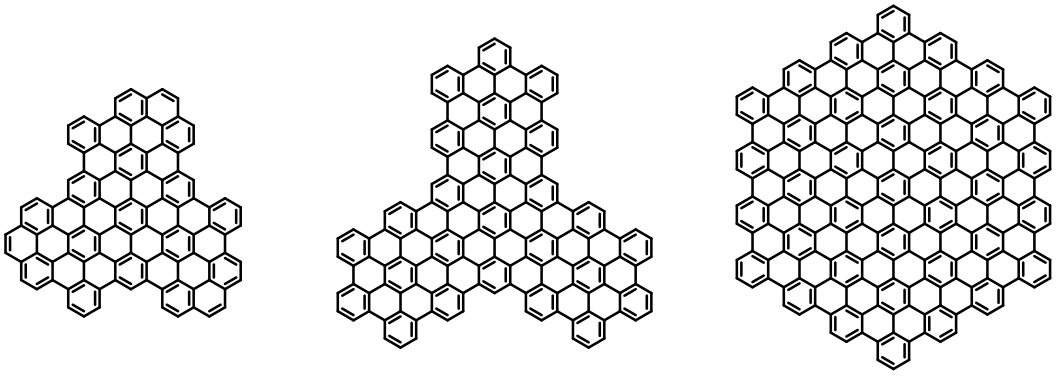


Figura 16. Representación esquemática de la definición de derivados de grafeno en función del tamaño.[194]

Müllen y colaboradores han trabajado ampliamente en la síntesis de nanografenos, obteniendo resultados sobresalientes.[194] En la Figura 17 se muestran algunos ejemplos de nanografenos sintetizados por este grupo. Todos ellos poseen anillos bencénicos *peri*-fusionados y más de 100 átomos de carbono en sus núcleos aromáticos. Han sido obtenidos mediante la ciclodeshidrogenación de los precursores polifenilénicos adecuados. Cabe destacar el disco de nanografeno **279**, formado por 91 anillos bencénicos *peri*-fusionados y 222 átomos de carbono, siendo el PAH sintetizado en disolución más grande hasta la fecha.

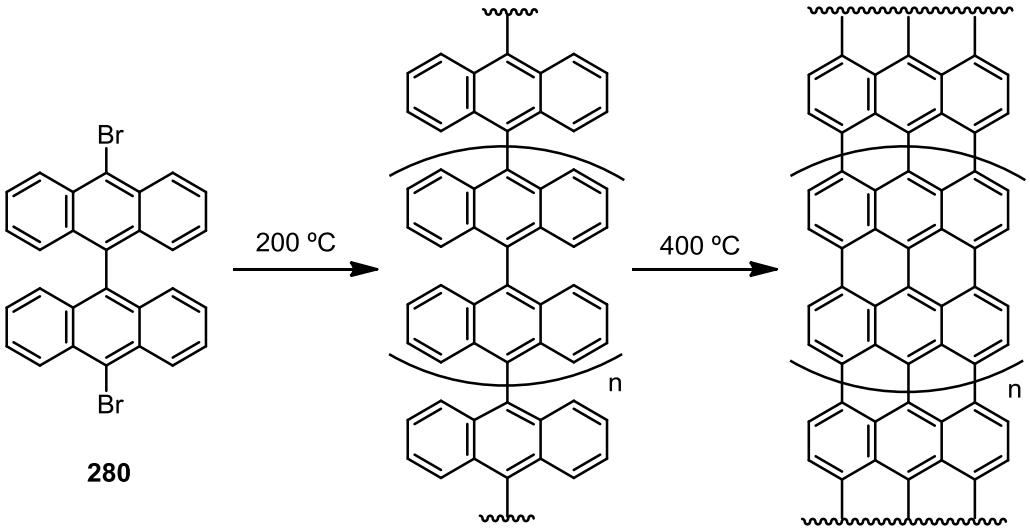
[193] Chen, L.; Hernández, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2012**, *51*, 7640.
[194] a) Wu, J.; Tomovic, Z.; Kastler, M.; Pretsch, R.; Negri, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 7794. b) Kastler, M.; Schmidt, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc*. **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.



277 **278** **279**

Figura 17. Ejemplos de nanografenos con anillos bencénicos *peri*-fusionados sintetizados por Müllen y colaboradores.

Müllen y colaboradores también han descrito la preparación de nanocintas de grafeno.[195] Recientemente, han preparado estas nanocintas de grafeno **282** (Esquema 75), mediante un proceso de polimerización del monómero dibromado **280**, depositado sobre un sustrato de Au (111) a altas temperaturas, seguida de la correspondiente policiclodeshidrogenación del polímero **281**.[195b]



280 **281** **282**

Esquema 75

Se han llegado a obtener nanocintas de varios nanómetros de longitud, como se observa en la imagen de microscopía de efecto túnel (STM) de la Figura 18.

[195] a) Dössel, L.; Gherghel, L.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2540. b) 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. c) Yang, X.; Dou, X.; Rouhanipour, A.; Zhi, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4216.

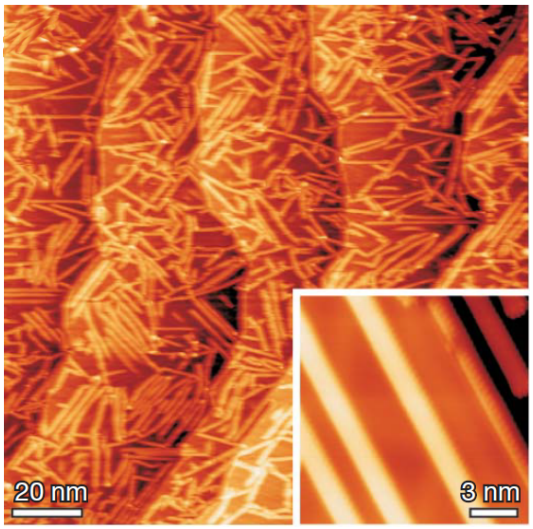


Figura 18. Imagen STM de las nanocintas de grafeno (**282**).[195b]

Por otro lado, no abundan ejemplos de nanografenos formados exclusivamente por anillos bencénicos *cata*-fusionados, probablemente debido a su baja estabilidad, aunque este tipo de condensación influye notablemente en sus propiedades electrónicas.[123] Dependiendo del número de anillos y del modo de condensación de los nanografenos *cata*-fusionados, su estabilidad varía notablemente. Como se ha mencionado anteriormente en la página 42, los PAH *cata*-fusionados de forma lineal superiores al pentaceno son inestables en condiciones ambientales. En cambio, a diferencia de los PAH *cata*-fusionados de forma lineal, el poliareno **153** (Figura 3, pág. 32), formado por la fusión de 16 anillos bencénicos y 102 átomos carbonos sp^2, ha sido aislado en condiciones ambientales, con un tiempo de vida media superior a los 25 min. Cabe decir que el compuesto **153** es el nanografeno *cata*-fusionado más grande sintetizado hasta la fecha.[101]

[123] a) Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452. b) Anthony, J. E. *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 5028. c) Pascal, R. A., Jr. *Chem Rev*. **2006**, *106*, 5028.
[101] Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

4 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNTs) fueron descubiertos en 1991 por S. Iijima.[196] Son alótropos de carbono, constituidos por redes hexagonales de carbono (láminas de grafeno) curvadas y cerradas, formando tubos nanométricos. Se puede considerar la estructura bidimensional del grafeno como el elemento básico para la construcción de las formas alotrópicas tridimensionales del carbono (Figura 19): si una lámina de grafeno se envuelve en 0 dimensiones se obtiene el fullereno, si se enrolla en 1 dimensión da lugar a un nanotubo de carbono, y mediante el apilamiento de láminas de grafeno se obtiene grafito.[186d]

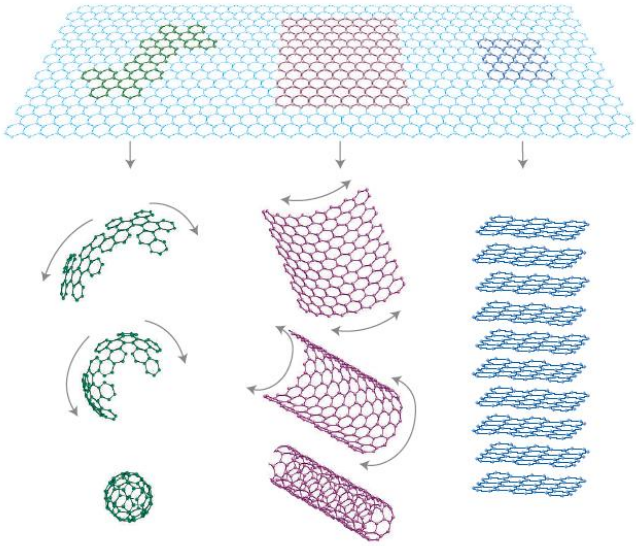


Figura 19. Representación esquemática de la formación de estructuras tridimensionales basadas en el carbono a partir de grafeno.[186d]

Los nanotubos poseen una serie de propiedades únicas con potenciales aplicaciones tecnológicas, como el reforzamiento de materiales[197] o como componentes nanoelectrónicos.[198] Los CNTs son materiales ligeros y huecos con una dureza y resistencia extraordinariamente alta. Pueden actuar como semiconductores o conductores metálicos dependiendo de su estructura, y son, a su vez, conductores térmicos. Pueden encontrarse abiertos en sus extremos o estar cerrados por medio de un fragmento de fullereno. Los CNTs presentan una solubilidad extremadamente baja debido a su tendencia a la agregación en un empaquetamiento hexagonal (Figura 20a), dando lugar a unas estructuras denominadas *bundles*.

[196] Iijima, S. *Nature* **1991**, *354*, 56.
[186d] Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.
[197] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899.
[198] a) Sgobba, V.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 165. b) Guldi , D.M.; Rahman, G. M. A.; Ehli, C.; Sgobba, V. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 47.

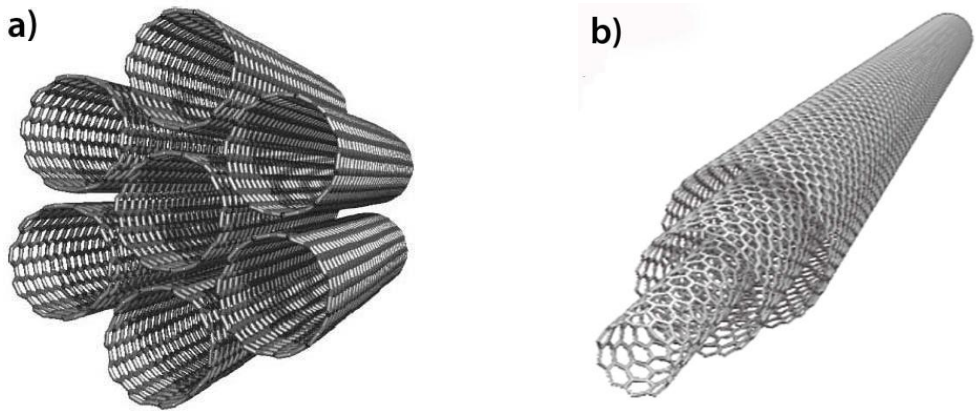


Figura 20. a) Representación idealizada de un *bundle* formado por (10,10) SWCNTs.[199] b) Representación estructural de un MWCNT.[200]

Existen nanotubos monocapa (un sólo tubo) y multicapa (varios tubos dispuestos uno dentro de otro, Figura 20b). Los nanotubos de una sola capa se denominan SWCNTs y están formados exclusivamente por una capa de átomos de carbono. Se caracterizan por su longitud (miles de nanómetros de longitud) y estrechez (aproximadamente un nanómetro de diámetro). Como se ha mencionado anteriormente, la estructura de un SWCNT se puede obtener formalmente envolviendo una capa de grafeno en forma de un cilindro (Figura 19). La dirección en que se envuelve dicha capa puede ser representada por el vector C_h (Figura 21), definido por los índices (*n*, *m*), donde a_1 y a_2 son los vectores de red. El vector *T*, perpendicular a *Ch*, indica la dirección del eje del tubo.

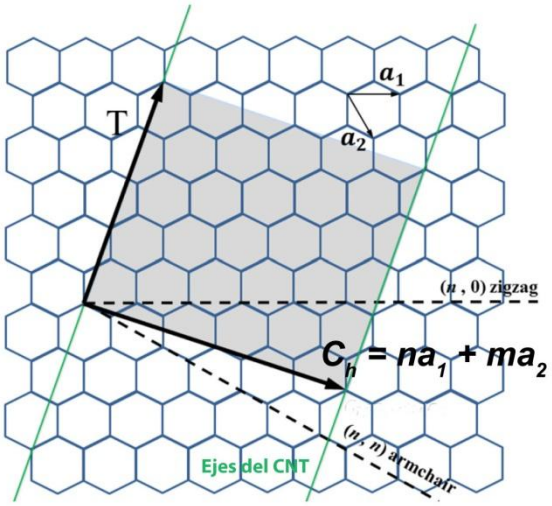


Figura 21. Representación esquemática de la construcción de un CNT a partir de una lámina de grafeno por plegamiento en la dirección del vector quiral C_h.[201]

[199] Hirsch, A. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2002**, *41*, 1853

[200] Gajewicz, A.; Rasulev, B.; Dinadayalane, T. C.; Urbaszek, P.; Tomasz Puzyn, T.; Leszczynska, D.; Leszczynski, J. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, *64*, 1663.

[201] Fakhrabadi, M. M. S.; Samadzadeh, M.; Rastgoo, A.; Yazdi, M. H.; Mashhadi, M. M. *Physica E* **2011**, *44*, 565.

Los números enteros *n* y *m* denotan el número de los vectores unidad a lo largo de dos direcciones en el enrejado de carbono. Según los valores de estos índices podemos distinguir entre tres tipos de SWCNTs mostrados en la Figura 22.

- Si $n = m$, los nanotubos se denominan *armchair*.
- Si $m = 0$, los nanotubos se denominan *zig-zag*.
- En el resto de los casos, se obtienen nanotubos *quirales*.

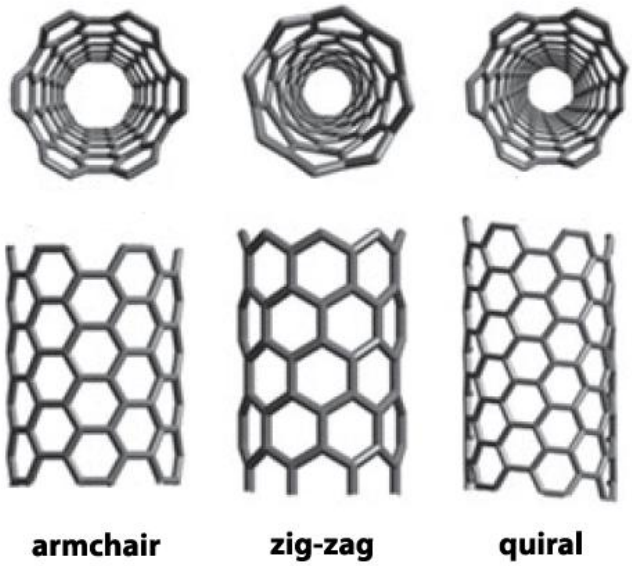


Figura 22. Representación estructural de los tipos de SWCNTs.[202]

Los nanotubos de pared múltiple, denominados MWCNTs, están formados por varias capas de grafeno enrolladas para formar el tubo (Figura 20b). Se agrupan en dos tipos:

- Un modelo *muñeca rusa*, formado por cilindros de distintos tamaños concéntricos, por ejemplo el (8, 0) SWCNT dentro del (10, 0) SWCNT.
- Un modelo *pergamino*, donde una sola hoja de grafeno se enrolla sobre sí misma.

Las propiedades electrónicas de los nanotubos dependen de su estructura. Los SWCNTs *armchair* tienen un comportamiento metálico, mientras que los *zig-zag* y quirales pueden ser semiconductores o presentar conductividad metálica.[203] Los MWCNTs son conductores metálicos. En general, los SWCNTs se obtienen como una mezcla de nanotubos metálicos y semiconductores, lo cual dificulta su empleo en aplicaciones electrónicas. Actualmente, se han desarrollado varios métodos que permiten la separación de SWCNTs metálicos y semiconductores, aunque se trata de métodos laboriosos que encarecen el material.

[202] Zhang, H.; Wu, B.; Hu, W.; Liu, Y.; Wu, B. *Chem Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1324.
[203] a) Avouris, P. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1026. b) Odom, T. W.; Huang, J.-L.; Kim, P.; Lieber, C. M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2794.

Los principales métodos de síntesis de nanotubos son los siguientes:

- Descarga en arco de carbono (CA)[204]
- Ablación láser (LA)[205]
- Deposición química de vapor (CVD)[206,198]
- Pirólisis de llama (FP)[207]

Las técnicas de preparación de alta temperatura (> 1000 ºC), tales como descarga de arco (CA) o ablación con láser (LA), se utilizaron en un primer momento para producir nanotubos de carbono. En la actualidad estos métodos han sido reemplazados por técnicas de menor temperatura (< 800 ºC), como la deposición química de vapor (CVD), con sus variantes de deposición química de vapor asistida por plasma (PECVD),[206b] y la deposición química de vapor catalizada, generalmente, por metales de transición (CCVD).[206c] De esta forma la orientación, alineación, longitud, diámetro, pureza y densidad de los nanotubos pueden ser controlados con mayor precisión. Otra técnica utilizada es la pirólisis de llama (FP), desarrollada por el grupo de Liu. Este método permite obtener CNTs con una elevada pureza y rendimiento, utilizando CO como fuente de carbono. Para la separación de los nanotubos de carbono de otros compuestos producidos durante la síntesis (fullerenos, carbono amorfo, metales, etc.) se puede utilizar procedimientos químicos (como la oxidación y el tratamiento con ácidos) o procedimientos físicos (el filtrado o la centrifugación). Debido a las limitaciones de las técnicas anteriores, el desarrollo de métodos de síntesis por aproximación ascendente (*bottom-up*) tiene un gran interés, ya que permitiría obtener nanotubos de carbono homogéneos y con estructuras bien definidas.[93,161b, 208]

[204] a) Prasek, J.; Drbohlavova, J.; Chomoucka, J.; Hubalek, J.; Jasek, O.; Kizek, R. *J. Mater. Chem*. **2011**, *21*, 15872. b) Ebbesen, T. W.; Ajayan, P. M. *Nature* **1992**, *358*, 220. c) Tsai, Y. Y.; Su, J. S.; Su C. Y.; He, W. H. *J. Mater. Process. Technol*. **2009**, *209*, 4413.
[205] a) Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49. b) Bonaccorso, F.; Bongiorno, C.; Fazio, B.; Gucciardi, P. G.; Marago, O. M.; Morone, A.; Spinella, C. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 1260. c) Marchiori, R.; Braga, W. F.; Mantelli, M. B. H.; Lago, A. *J. Mater. Sci.* **2010**, *45*, 1495.
[206] a) Hata, K.; Futaba, D. N.; Mizuno, K.; Namai, T.; Yumura, M.; Iijima, S. *Science* **2004**, *306*, 1362. b) Lim, S. H.; Luo, Z. Q.; Shen, Z. X.; Lin, J. Y. *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, *5*, 1377. c) Steiner, S. A.; Baumann, T. F.; Bayer, B. C.; Blume, R.; Worsley, M. A.; MoberlyChan, W. J.; Shaw, E. L.; Schlogl, R.; Hart, A. J.; Hofmann, S.; Wardle, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12144.
[198] Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 1899.
[207] a) Liu, Y. C.; Sun, B. M.; Ding, Z. Y. *Advanced Polymer Science and Engineering* ed. Wang, C. H.; Ma, L. X.; Yang, W. **2011**, pág. 235. b) Liu, Y. C.; Sun, B. M.; Ding, Z. Y. *Advanced Polymer Science and Engineering* Wang, ed. C. H.; Ma, L. X.; Yang, W., **2011**, pág. 540. c) Liu, Y. C.; Sun, B. M.; Ding, Z. Y. *Advanced Polymer Science and Engineering* ed Wang, C. H.; Ma, L. X.; Yang, W., **2011**, pág. 545.
[93] Fort, E. H.; Scott, L. T. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2051.
[161b] Fort, E. H.; Scott, L. T. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2010**, *49*, 6626.
[208] a) Jasti, R. B.; Carolyn, R. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *494*, 1. b) Fort, E. H.; Scott, L. T. *Org. Biomol. Chem*. **2012**, *10*, 5747.

4.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

Los nanotubos están formados por átomos de carbono con hibridación sp^2 que, debido a la curvatura impuesta por la geometría, presentan cierta piramidalización y, por tanto, cierta reactividad. Además, aunque los nanotubos están principalmente constituidos por anillos de átomos de carbono de seis miembros, pueden presentar defectos, como anillos de cinco o siete miembros. Estos defectos se suelen producir en los momentos iniciales de la formación del nanotubo y presentan interés para su posible funcionalización, ya que provocan una mayor curvatura en el CNT y, por tanto, son zonas más reactivas.

Por otro lado, la baja solubilidad de los nanotubos de carbono dificulta su manipulación siendo una gran limitación para su uso. Existe por ello un gran interés en la funcionalización de los CNTs con el fin de aumentar su solubilidad y mejorar sus propiedades.[209] Podemos diferenciar dos tipos de funcionalización: *covalente* y *no covalente*.

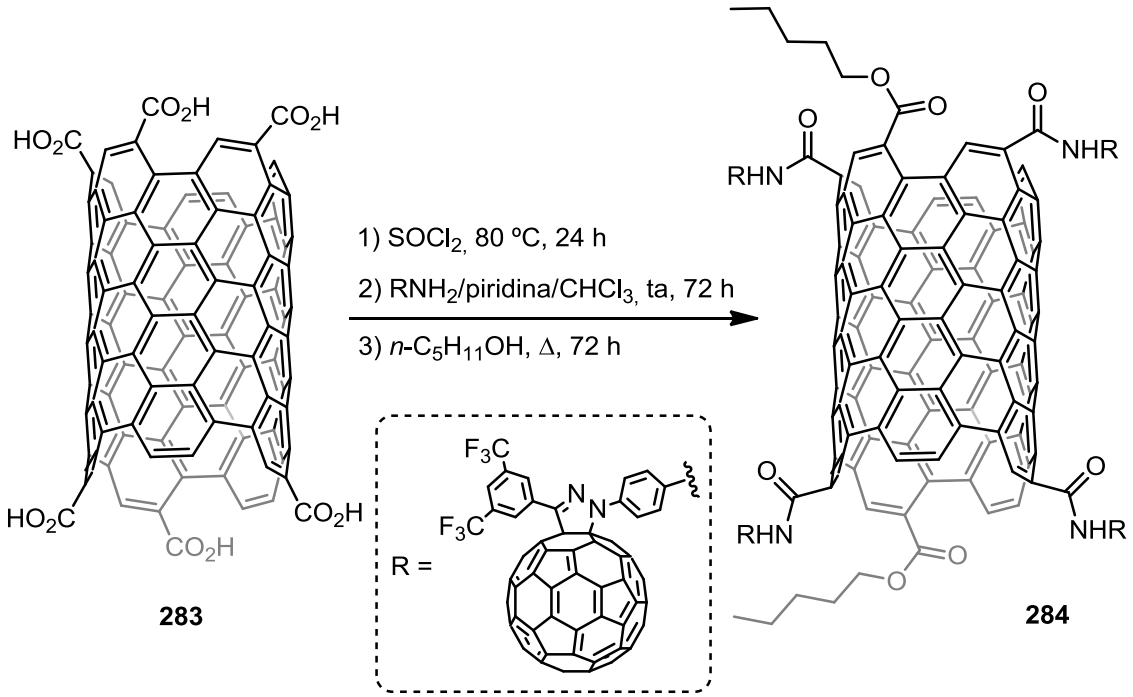
En cuanto a la funcionalización *covalente*, la oxidación de los CNTs es, probablemente, la reacción más estudiada. El tratamiento de los nanotubos con ácidos oxidantes introduce grupos carboxilato, que aumentan la solubilidad en disolventes polares debido a la interacción electrostática.[210] Por ejemplo, la reacción de un oxidante fuerte como el HNO_3 con el nanotubo genera grupos carboxilo en las zonas terminales abiertas o en los defectos saturados de la pared.[210a-c] A partir de los nanotubos carboxilados se pueden obtener otros derivados como nanotubos funcionalizados con amidas o ésteres, los cuales pueden ser solubles en disolventes orgánicos. Los CNTs carboxilados pueden ser convertidos en los correspondientes cloruros de ácido mediante el tratamiento con cloruro de tionilo u oxalilo. Una posterior adición de la amina o el alcohol apropiado conduce a la formación de amidas y ésteres, respectivamente. Este procedimiento ha permitido unir a los nanotubos de carbono un gran número de moléculas orgánicas, incluyendo biomoléculas, polímeros, o compuestos fotosensibles.[211] Un ejemplo representativo

[209] a) Karousis, N.; Tagmatarchis, N. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5387. b) Giordani, S.; Bonifazi, D.; Singh, P.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Soc. Rev*. **2009**, *38*, 2214. c) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105.

[210] a) Avilés, F.; Cauich-Rodriguez, J. V.; Moo-Tah, L.; May-Pat, A.; Vargas-Coronado, R. *Carbon* **2009**, *47*, 2970. b) Park, K. C.; Hayashi, T.; Tomiyasu, H.; Dresselhaus, M. S. *J. Mater. Chem*. **2005**, *15*, 407. c) Datsyuk, V.; Kalyva, M.; Papagelis, K.; Parthenios, J.; Tasis, D.; Siokou, A.; Kallitsis, I.¸ Galiotis, C. *Carbon* **2008**, *46*, 833. d) Xing, Y.; Li, L.; Chusuei, C. C.; Hull, R. V. *Langmuir* **2005**, *21*, 4185. e) Chen, Z.; Kobashi, K.; Rauwald, U.; Booker, R.; Fan, H.; Hwang, W.-F.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10568. f) Marega, R.; Accorsi, G.; Meneghetti, M.; Parisini, A.; Prato, M.; Bonifazi, D. *Carbon* **2009**, *47*, 675. g) Miyata, Y.; Maniwa, Y.; Kataura, H. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25.

[211] a) He, P.; Urban, M. W. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2455. b) Wu, Z.; Feng, W.; Feng, Y.; Liu, Q.; Xu, X.; Sekino, T.; Fujii, A.; Ozaki, M. *Carbon* **2007**, *45*, 1212. c) Deng, X.; Jia, G.; Wang, H.; Sun, H.; Wang, X.; Yang, S.; Wang, T.; Liu, Y. *Carbon* **2007**, *45*, 1419. d) Malarkey, E. B.; Reyes, R. C.; Zhao, B.; Haddon, R. C.; Parpura, V. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3538. e) Fagnoni, M.; Profumo, A.; Merli, D.; Dondi,

es la síntesis del híbrido SWCNT-C_{60} **284**, donde las unidades de fullereno están unidas al nanotubo mediante enlaces amida (Esquema 76).[212] Las reacciones de amidación y esterificación también han sido utilizadas para obtener nanotubos funcionalizados solubles en líquidos iónicos.[213] Por otro lado, los CNTs carboxilados pueden dar lugar a complejos metálicos, una nueva estrategia para la construcción de nanomateriales con potenciales aplicaciones en el campo de la electrónica molecular.[214]



Esquema 76

También se ha conseguido desarrollar la halogenación de los CNTs.[215] El tratamiento con flúor a elevadas temperaturas conduce a la fluoración de SWCNTs y MWCNTs en un grado de funcionalización del 0.1-1.0% (Esquema 77).[215b] El tratamiento de estos nanotubos con hidrazina produce su desfluoración.[216] Los SWCNTs fluorados (**285**)

D.; Mustarelli, P.; Quartarone, E. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1761. f) Andersson, C.-H.; Grennberg, H. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 4421.

[212] Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Urbina, A.; López Navarrete, J. T.; Casado, J.; Langa, F. *Carbon* **2007**, *45*, 2250.

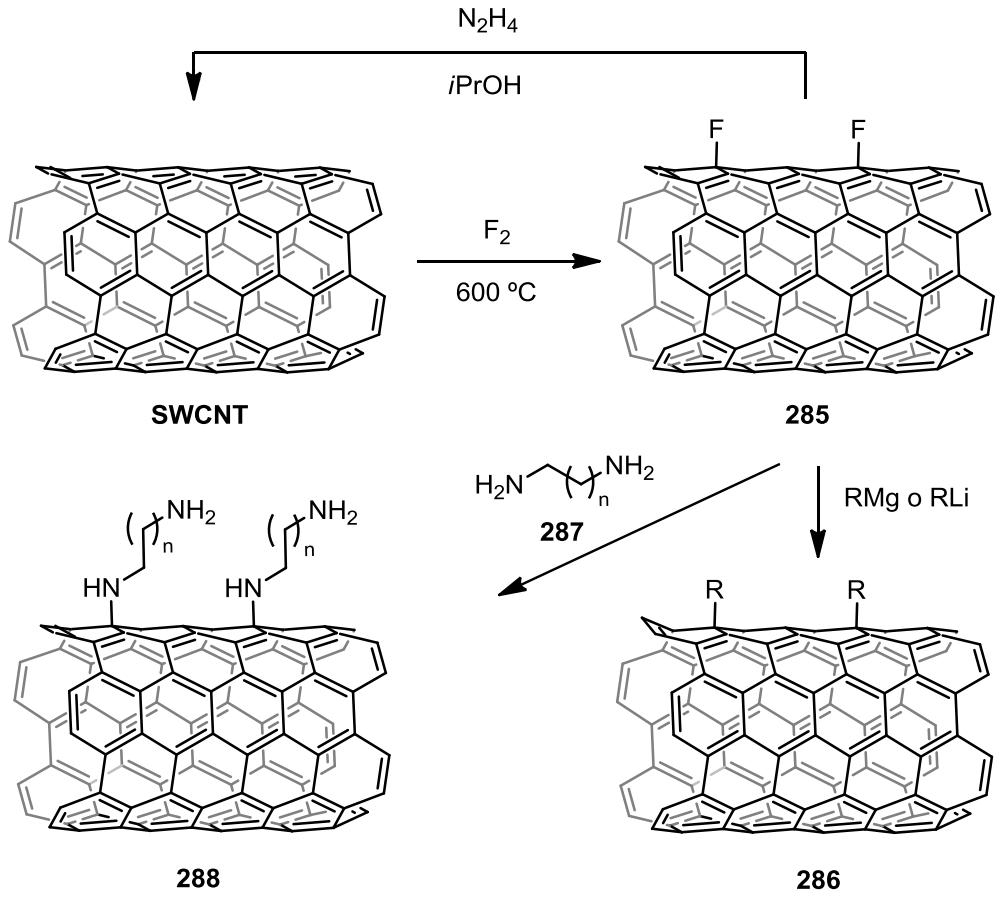
[213] a) Yu, B.; Zhou, F.; Liu, G.; Liang, Y.; Huckc, W.; Liu, W. *Chem. Commun.* **2006**, 2356. b) Park, M. J.; Lee, J. K.; Lee, B. S.; Lee, Y.-W.; Choi, I. S.; Lee, S. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1546. c) Wang, Z.; Zhang, Q.; Kuehnera, D.; Xua, X.; Ivaska, A.; Niu, L. *Carbon* **2008**, *46*, 1687.

[214] a) Wang, P.; Moorefield, C. N.; Li, S.; Hwang, S.-H.; Shreiner, C. D.; Newkome, G. R. *Chem. Commun.* **2006**, 1091. b) Hwang, S. H.; Moorefield, C. N.; Dai, L.; Newkome, G. R. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4019. c) Wang, P.; Moorefield, C. N.; Li, S.; Manríquez, J.; Shreiner, C. D.; Bustos, E.; Hartley, A. L.; Godinez, L. A.; Newkome, G. R. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3023.

[215] a) Coleman, K. S.; Chakraborty, A. K.; Bailey, S. R.; Sloan, J.; Alexander, M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1076. b) Mickelson, E. T.; Huffman, C. B. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *296*, 188.

[216] Marcoux, P. R.; Schreiber, J.; Batail, P.; Lefrant, S.; Renouard, J.; Jacob, G.; Albertini, D.; Mevellec, J.-Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2278.

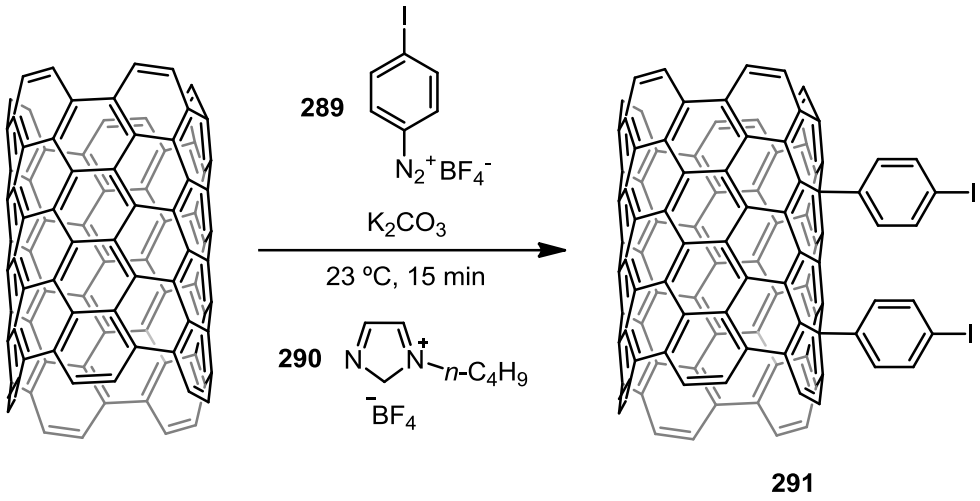
presentan cambios drásticos en sus propiedades eléctricas y se comportan como aislantes a temperaturas superiores a 250 ºC. Además, pueden disolverse parcialmente en alcoholes.[217] Por otro lado, se puede conseguir la sustitución de los átomos de flúor por grupos alquilo, por tratamiento con un alquil-litio[218] o un reactivo de Grignard,[219] obteniéndose grados de alquilación del 0.1%. Estos nanotubos alquilados (**286**) son parcialmente solubles en cloroformo. También se ha descrito la sustitución de los nanotubos fluorados con dioles[220] y diaminas para obtener derivados como el compuesto **288.**[221]



Esquema 77

[217] Mickelson, E. T.; Chiang, I. W.; Zimmerman, J. L.; Boul, P.; Lozano, J.; Liu, J.; Smalley, R. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 4318.
[218] Saini, R. K.; Chiang, I. W.; Peng, H.; Smalley, R. E.; Billups, W. E.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3617.
[219] Boul, P. J.; Liu, J.; Mickelson, E. T.; Huffman, C. B.; Ericson, L. M.; Chiang, I. W.; Smith, K. A.; Colbert, D. T.; Hauge, R. H.; Margrave, J. L.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *310*, 367
[220] Zhang, L.; Kiny, V. U.; Peng, H.; Zhu, J.; Lobo, R. F. M.; Margrave, J. L.; Khabashesku, V. N. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 2055.
[221] Stevens, J. L.; Huang, A. Y.; Peng, H.; Chiang, I. W.; Khabashesku, V. N.; Margrave, J. L. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 331.

Una funcionalización directa de los CNTs también es posible mediante adiciones radicalarias,[222] electrófilas[223] y nucleófilas[224] y cicloadiciones.[225-227] La gran mayoría de las adiciones radicalarias se llevan a cabo con sales de diazonio. Un ejemplo es la reacción con la sal **289** en unas condiciones muy suaves, usando como disolvente el líquido iónico **290** (Esquema 78).[222a] Los nanotubos funcionalizados con grupos *p*-yodofenilo (**291**) son utilizados en acoplamientos de Suzuki[228] y Heck.[229]



Esquema 78

Las paredes de los nanotubos también pueden experimentar reacciones de cicloadición. Los CNTs reaccionan con carbenos y nitrenos mediante cicloadiciones

[222] a) Price, B. K.; Hudson, J. L.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14867. b) Doyle, C. D.; Tour, J. M. *Carbon* **2009**, *47*, 3215. c) Palacin, T.; Khanh, H. L.; Jousselme, B.; Jegou, P.; Filoramo, A.; Ehli, C.; Guldi, D. M.; Campidelli, S. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 15394. d) Vigolo, B.; Mamane, V.; Valsaque, F.; Le, T. N. H.; Thabit, J.; Ghanbaja, J.; Aranda, L.; Fort, Y.; McRae, E. *Carbon* **2009**, *47*, 411.

[223] a) Tessonnier, J.-P.; Villa, A.; Majoulet, O.; Su, D. S.; Schlogl, R. *Angew. Chem., Int. Ed*. **2009**, *48*, 6543. b) Balaban, T. S.; Balaban, M. C.; Malik, S.; Hennrich, F.; Fischer, R.; Rösner, H.; Kappes, M. M. *Adv. Mater*. **2006**, *18*, 2763.

[224] a) Wunderlich, D.; Hauke, F.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J*. **2008**, *14*, 1607. b) Syrgiannis, Z.; Hauke, F.; Röhrl, J.; Hundhausen, M.; Graupner, R.; Elemes, Y.; Hirsch, A. *Eur. J. Org. Chem*. **2008**, 2544.

[225] a) Hu, H.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14893. b) Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Hu, H.; Zhao, B.; Haddon, R. C. *Science* **2003**, *301*, 1501. c) Holzinger, M.; Abraham, J.; Whelan, P.; Graupner, R.; Ley, L.; Hennrich, F.; Kappes, M.; Hirsch, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *128*, 8566. d) Pastine, S. J.; Okawa, D.; Kessler, B.; Rolandi, M.; Llorente, M.; Zettl, A.; Fre, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4238.

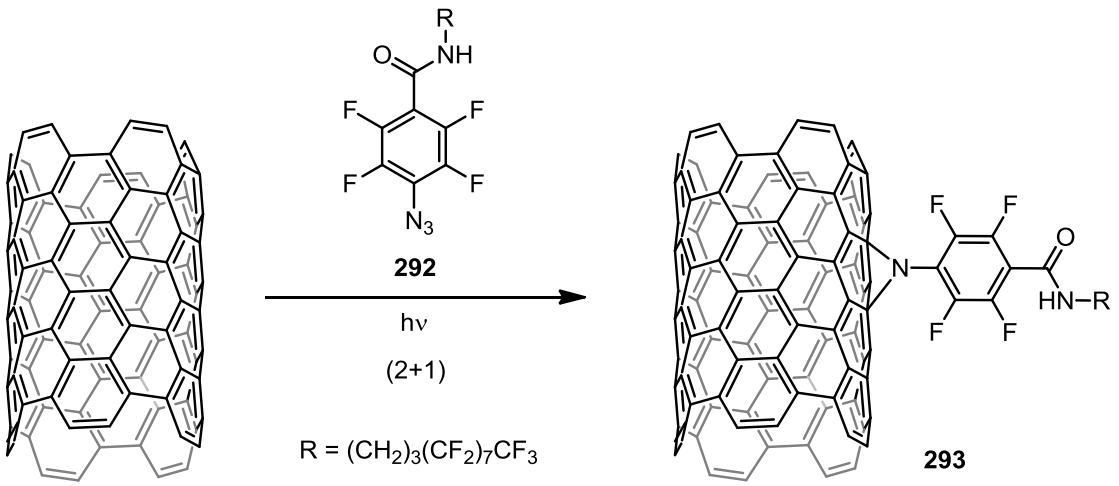
[226] a) Conceic, M.; Simon, F.; Novais, R. M.; Proenc, M. F. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7379. b) Georgakilas, V.; Bourlinos, A.; Gournis, D.; Tsoufis, T.; Trapalis, C.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8733. c) Brunetti, F. G.; Herrero, M. A.; Muñoz, J. M.; Giordani, S.; Díaz-Ortiz, A.; Filippone, S.; Ruaro, G.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Vázquez, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14580. d) Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D.; Vázquez, E.; Prato, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4206.

[227] a) Zhang, L.; Yang, J.; Edwards, C. L.; Alemany, L. B.; Khabashesku, V. N.; Barron, A. R. *Chem. Commun*. **2005**, 3265. b) Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; López Navarrete, J. T. *Chem. Commun.* **2004**, 1734.

[228] Cheng, F.; Adronov, A. *Chem. Mater*. **2006**, *18*, 5389.

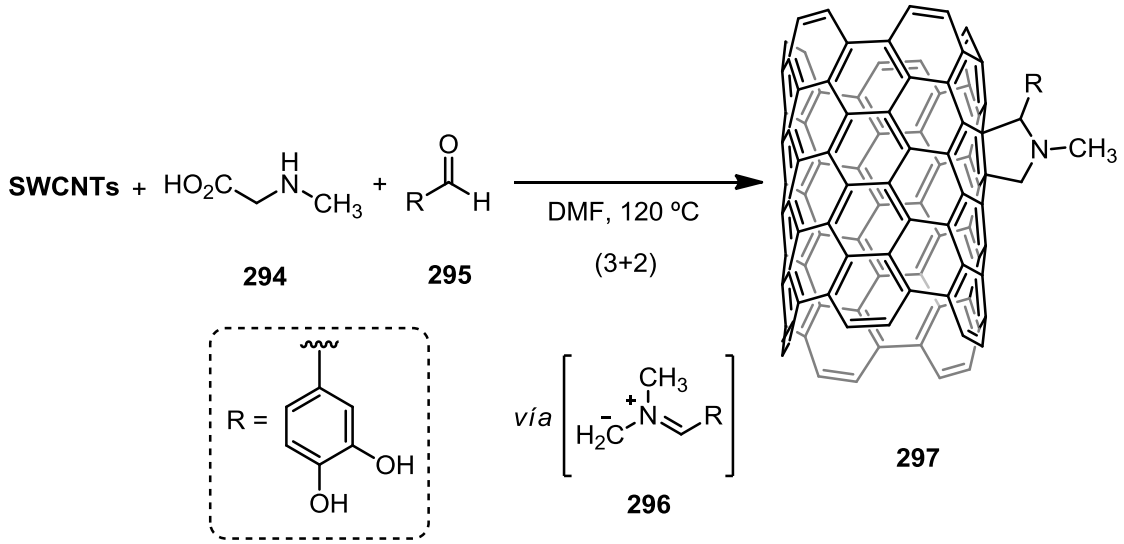
[229] Gómez-Escalonilla, M. J.; Atienzar, P.; Garcia Fierro, J. L.; García, H.; Langa, F. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1592.

(2+1).[225] Así, por ejemplo, una reacción de cicloadición con el nitreno derivado de la azida **292**, da lugar a perfluorobenzo-SWCNTs **293**, un tipo de nanotubo utilizado para la formación de superficies superhidrofóbicas.[225d]



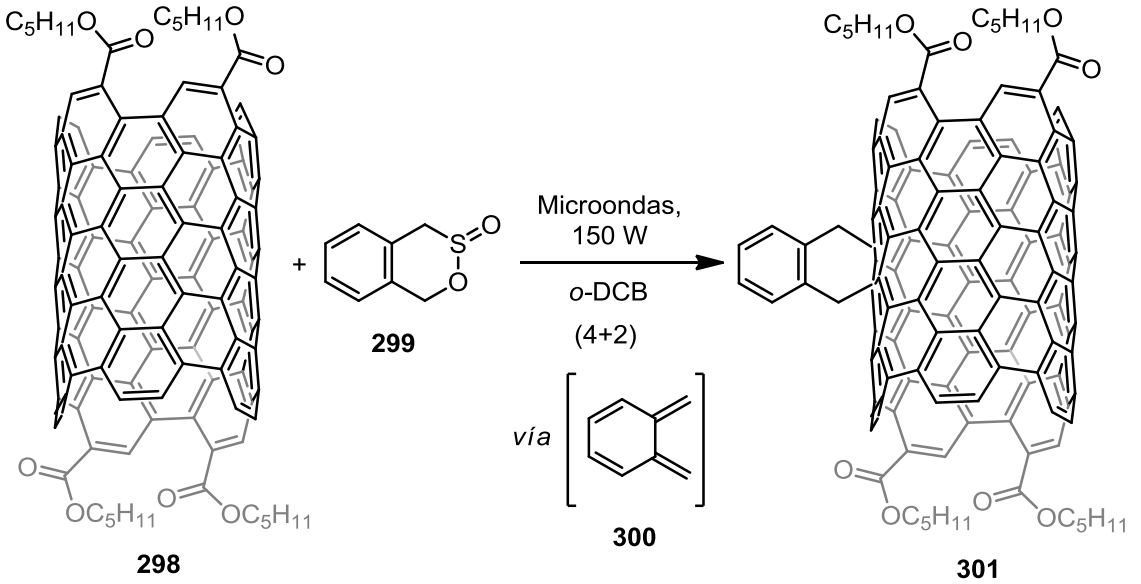
Esquema 79

Por otro lado, los iluros de azometino reaccionan con la pared de los nanotubos de carbono a través de una cicloadición (3+2).[226] Esta reacción, conocida como la reacción de Prato, es muy utilizada debido a que el anillo de pirrolidina formado puede portar un gran número de grupos funcionales. En el Esquema 80 se muestra la reacción de SWCNTs con el iluro de azometino **296**, derivado de la *N*-metilglicina (**294**) y el 3,4-dihidroxibenzaldehido (**295**), para formar el dihidroxi-SWCNTs **297**. Estos nanotubos forman dispersiones estables en una gran variedad de disolventes polares como el agua.[226b]



Esquema 80

Los nanotubos de carbono experimentan también cicloadiciones (4+2) aunque, en general, no representan un método adecuado de funcionalización debido a la fácil reversibilidad de esta reacción.[227] Los SWCNTs fluorados reaccionan con un gran número de dienos debido a la activación de los dobles enlaces de la pared del nanotubo por parte de los átomos de fluor.[227a] Langa y colaboradores describieron la funcionalización de nanotubos esterificados con pentanol (**298**, Esquema 81), mediante una cicloadición de Diels-Alder con *o*-quinodimetano (**300**), generado *in situ* a partir de **299**.[227b]



Esquema 81

La funcionalización *covalente* genera carbonos con hibridación sp^3 que perturban la aromaticidad del nanotubo y, por tanto, se modifican sus propiedades electrónicas. Un método para obtener CNTs funcionalizados sin distorsionar la red de carbonos sp^2, es mediante la formación de interacciones *no covalentes* con la superficie del nanotubo. Con este fin se han empleado compuestos aromáticos polinucleares, surfactantes, polímeros o biomoléculas. Concretamente, los derivados aromáticos pueden interaccionar con la pared del nanotubo mediante interacciones π–π. Si además poseen un resto hidrofílico o hidrofóbico pueden disolver CNTs en medio acuoso u orgánico, respectivamente.[230] La formación de agregados de moléculas anfifílicas (surfactantes), con la superficie de nanotubo permite la solubilización de los nanotubos. La parte hidrofílica de la molécula anfifílica interactúa con el disolvente, mientras la parte hidrofóbica es adsorbida en la superficie del nanotubo,

[227] a) Zhang, L.; Yang, J.; Edwards, C. L.; Alemany, L. B.; Khabashesku, V. N.; Barron, A. R. *Chem. Commun*. **2005**, 3265. b) Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; López Navarrete, J. T. *Chem. Commun.* **2004**, 1734..
[230] Tomonari, Y.; Murakami, H.; Nakashima, N. *Chem. Eur. J*. **2006**, *12*, 4027.

evitando la agregación formando *bundles* (Figura 20).[231] Determinados polímeros también son usados para obtener complejos supramoleculares de SWCNTs. De este modo, una suspensión de nanotubos en presencia de determinados polímeros en un disolvente orgánico, como por ejemplo ciertas poliamidas en *N,N'*-dimetilacetamida, conducen a la formación de complejos donde los polímeros se encuentran enrollados sobre los nanotubos.[232] Las propiedades de estos complejos supramoleculares son notablemente diferentes a las de los componentes individuales, por ejemplo mostrando conductividades mayores que las del polímero inicial. La cavidad interior de los SWCNTs también es susceptible de funcionalización. Por ejemplo, se ha conseguido la incorporación de fullerenos en el interior de los CNTs.[231a,233]

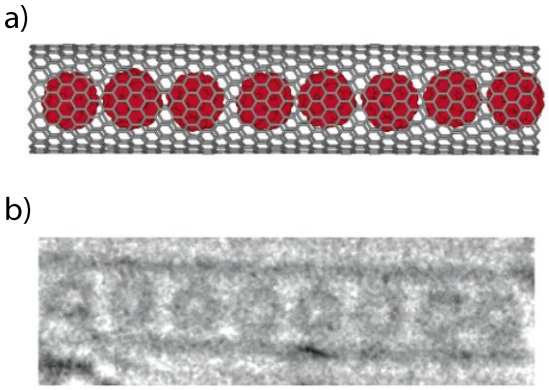


Figura 23. Representación estructural (a) e imagen de HR-TEM (b) de C_{60}@SWCNT.[233]

[231] a) Britz, D. A.; Khlobystov, A. N. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 637. b) White, B.; Banerjee, S.; O'Brien, S.; Turro, N. J.; Herman, I. P. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13684. c) Ding, K.; Hu, B.; Xie, Y.; An, G.; Tao, R.; Zhang, H.; Liu, Z. *J. Mater. Chem*. **2009**, *19*, 3725.
[232] Yuan, W.; Che, J.; Chan-Park, M. B. *Chem. Mater*. **2011**, *23*, 4149.
[233] Khlobystov, A. N.; Britz, D. A.; Briggs, G. A. D. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 901.

5 Dispositivos electrónicos con moléculas orgánicas: transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs)

La posibilidad de utilizar pequeñas moléculas orgánicas y polímeros con propiedades semiconductoras para aplicaciones electrónicas, tiene un gran interés científico y tecnológico. En general, los materiales orgánicos son de fácil procesamiento y se pueden obtener películas delgadas de semiconductores mediante distintas técnicas como, por ejemplo, procesos basados en centrifugación y sublimación a alto vacío.[234] Además la posibilidad de manipulación estructural con el fin de modular las propiedades electrónicas confiere una ventaja frente a otros materiales. Los dispositivos más representativos en los que se han empleado materiales orgánicos semiconductores son los OFETs, los OLEDs, las células solares y los sensores.[235]

Un material puede ser caracterizado de acuerdo con su conductividad eléctrica como aislante, semiconductor o conductor. En general, los compuestos orgánicos son aislantes. Sin embargo, algunos compuestos orgánicos que contienen enlaces π conjugados pueden comportarse en fase sólida como semiconductores. Para ello se requiere cierta movilidad electrónica intramolecular y la existencia de interacciones intermoleculares que dan lugar a bandas de conducción y valencia. La diferencia energética entre estas bandas, denominada *band gap,* dependerá por tanto del *gap* HOMO-LUMO. Dependiendo del tipo de conducción, se puede establecer la siguiente clasificación de semiconductores:

- *Semiconductor tipo p*: la conducción es debida al movimiento de cargas positivas (huecos, h^+).
- *Semiconductor tipo n*: la conducción es debida al movimiento de cargas negativas (electrones, e^-).

Son varios los factores determinantes para el desarrollo de semiconductores orgánicos, como por ejemplo las energías de los orbitales frontera (E_{HOMO}, E_{LUMO}), la diferencia energética entre dichos orbitales (*gap* o E_{gap}), el empaquetamiento en estado sólido, la morfología del film y su estabilidad. Los niveles de energía HOMO y LUMO se pueden obtener mediante voltametría cíclica. El *gap* se puede estimar a partir de la absorción de menor energía en el espectro UV-visible.

En las últimas décadas el desarrollo de nuevos semiconductores orgánicos ha sido el

[234] a) Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28. b) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Demetrio, D. F.; Filho, A. S.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 4436. c) Dimitrakopoulos, C. D.; Malenfant, R. L. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. d) Ortiz, R. P.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2010,** *110*, 205. e) Murphy, A. R.; Frechét, J. M. J. *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 1066. f) Usta, H.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Acc. Chem. Res*. **2011**, *44*, 501.

[235] a) Figueira-Duarte, T. M.; Müllen, K. *Chem Rev*. **2011**, *111*, 7260. b) Beaujuge, P. M.; Fréchet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20009. c) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595. d) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.

tema principal de numerosos trabajos sobre dispositivos electrónicos. Posiblemente los transistores son los dispositivos electrónicos más prometedores en electrónica orgánica. Los transistores son dispositivos que actúan como amplificadores, moduladores de señales o como interruptores electrónicos en los equipos electrónicos. Dentro de la familia de los transistores, uno de los más interesantes y utilizados, es el FET. Éste se basa en el control de la conductividad de un canal de un material semiconductor mediante un campo eléctrico. El concepto de efecto campo en semiconductores orgánicos se formuló en 1970,[236] pero no fue hasta 1986 cuando se describió el primero basado en una molécula orgánica (OFET), concretamente empleando politiofeno.[237] Las principales ventajas que presentan los OFETs en comparación con transistores a base de silicio amorfo, son el coste, la procesabilidad y la compatibilidad con sustratos flexibles. Los parámetros más importantes para el desarrollo de OFETs son: la relación de la intensidad de corriente encendido/apagado ($I_{on}/I_{off} \geq 10^6$), la movilidad electrónica ($\mu = 0.1\text{-}1\ cm^2\ V^{-1}\ s^{-1}$), voltaje umbral ($V_T \approx 0$), y la estabilidad del dispositivo.

5.1 Características de los compuestos orgánicos semiconductores

Para el diseño y utilización de un material orgánico como semiconductor en un OFET, existen varios factores que se deben tener en cuenta.[175c,234b,238]

- *Valores energéticos de HOMO y LUMO.* Estos valores deben ser óptimos para que no exista una barrera de inyección de carga desde los electrodos al semiconductor. Teniendo en cuenta que el valor del nivel de Fermi[239] para el oro es aproximadamente -5.0 eV, un semiconductor tipo *p* debe poseer un HOMO próximo a ese valor. En el caso de un semiconductor tipo *n* el LUMO deberá encontrarse entre -3.0 y -4.0 eV.
- *Transporte intermolecular.* Las moléculas del semiconductor orgánico deben empaquetarse en estado sólido de forma que se permita el transporte de carga entre moléculas. En una situación ideal, deben estar orientadas de forma que las direcciones de transporte de carga sean paralelas al dieléctrico.

[236] Barbe, D. F.; Westgate, C. R. *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 2679.
[237] Tsumura, A.; Koezuka, H.; Ando, T. *App. Phys. Lett.* **1986**, *49*, 1210.
[238] a) Facchetti, A.; Mushrush, M.; Yoon, M.-H.; Hutchison, G. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 13859. b) Facchetti, A.; Letizia, J.; Yoon, M.-H.; Mushrush, M.; Katz, H. E.; Marks, T. J. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 4715.
[175c] Jones, B. A.; Ahrens, M. J.; Yoon, M.-H.; Facchetti, A.; Marks, T. J.; Wasielewski, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 6363.
[239] El nivel de Fermi es el nivel energético más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero. Para los metales, el nivel de Fermi se encuentra en la banda de conducción, lo que indica que la banda está parcialmente llena [Hlawiczka, P. *Introduction to Quantum Electronics* Academic Press Inc. (London) Ltd., 1971].

- *Morfología de la película semiconductora*. La película del material orgánico debe ser continua y con una organización molecular definida para permitir el transporte eficiente de cargas. En un material con buena cristalinidad pero con mala morfología de la película semiconductora, las cargas pueden quedar atrapadas en el borde de los granos.
- *Estabilidad y pureza*. Los semiconductores orgánicos suelen ser compuestos susceptibles a la degradación, especialmente frente al oxígeno y humedad del aire. Por otra parte, las impurezas pueden dar lugar a trampas en el transporte de carga, es decir, pueden eliminar y atrapar cargas móviles. Por tanto, la pureza debe de ser elevada.

5.2 Métodos de preparación de películas orgánicas

La formación de películas semiconductoras delgadas (30-50 nm) de pequeñas moléculas orgánicas y polímeros con propiedades semiconductoras se realiza mediante distintas técnicas, generalmente, desde disolución o mediante sublimación.[240] Los procesos de deposición de compuestos orgánicos desde disolución son normalmente de bajo coste, pero presenta el inconveniente de que requieren compuestos orgánicos con elevada solubilidad en disolventes volátiles. Entre ellos destacan*:*

- *Drop casting*. El procedimiento consiste en añadir sobre el sustrato una disolución del compuesto previamente filtrada. A continuación, se espera el tiempo necesario hasta la completa evaporación del disolvente. Por lo general conduce a la obtención de películas relativamente gruesas, poco homogéneas y reproducibles. Presenta como ventaja que no precisa de ninguna instrumentación y que destaca por su sencillez.
- *Spin coating*. Se basa en la deposición de la disolución del material orgánico sobre el sustrato que se encuentra rotando a alta velocidad. La rotación contínua produce la eliminación del disolvente por fuerza centrífuga y deposición del material en cuestión. El espesor de las láminas sólo puede ser controlado mediante la concentración de la disolución de partida y la velocidad de rotación. Esta técnica produce películas delgadas con buena uniformidad. Se realiza en un instrumento llamado *spin-coater*.

Las técnicas basadas en la sublimación son más costosas que las anteriores. A nivel de laboratorio la más destacada es la sublimación a ultra-alto vacío:

- *Sublimación a ultra-alto vacío*: Es una técnica lenta, de mayor coste que las anteriores debido a la instrumentación. La muestra se calienta a temperatura

[240] Shinar, J. *Organic Light-Emitting Devices: A Survey* Springer-Verlag: New York, 2004, pág 10.

de sublimación en una cámara a ultra-alto vacío (~10^{-6} Torr, Figura 24). Es posible controlar la temperatura del sustrato y la velocidad de deposición, lo que permite obtener películas de diferente espesor y altamente ordenadas. Este método da lugar a películas semiconductoras de elevada eficiencia.

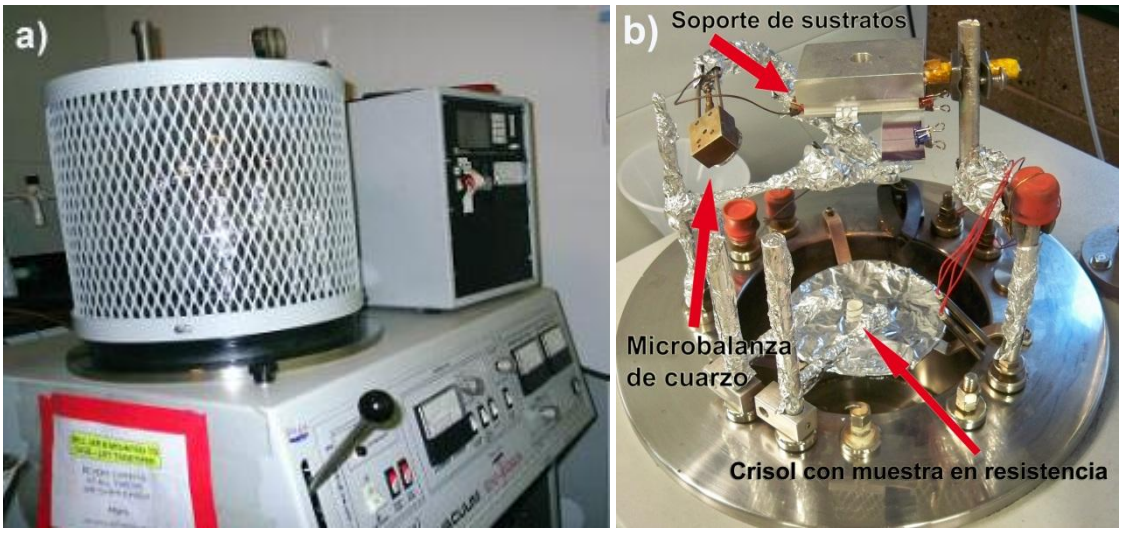


Figura 24. a) Evaporador de ultra-alto vacío para la formación de películas orgánicas. b) Vista interior de la cámara de ultra-alto vacío.

5.3 Configuración de un OFET

Un OFET típico esta formado por los elementos que se muestran en la Figura 25: tres electrodos denominados *source*, *drain* y *gate*,[241] un dieléctrico, una película semiconductora formada por el material orgánico de interés, y un sustrato sobre el que se depositan los componentes anteriores. Para estudiar el comportamiento de un semiconductor como sustrato y a la vez como electrodo *gate* se emplea un metal o un semiconductor altamente dopado, recubierto con un óxido aislante que actúa como dieléctrico. Normalmente se utiliza silicio recubierto con una película de 200-400 nm de SiO_2. *Source* y *drain* están formados de un metal conductor, por lo general oro.

[241] La traducción al español de los términos en inglés es la siguiente. *Source*: fuente; *drain*: drenaje o sumidero; *gate*: puerta.

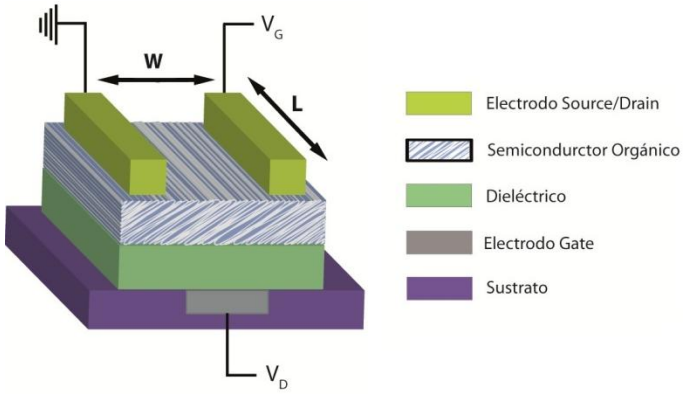


Figura 25. Esquema general de un OFET, donde *L* es la longitud del canal, *W* la anchura del canal, V_D es el voltaje entre los electrodos *source* y *drain*, y V_G es el voltaje entre los electrodos *source* y *gate*.

Se distinguen tres configuraciones de dispositivos OFETs (Figura 26). Cuando el electrodo *gate* se encuentra en la parte inferior del dispositivo (*bottom-gate*) existen, a su vez, dos configuraciones distintas. En la primera configuración los electrodos *source* y *drain* se depositan sobre el semiconductor (*top-contact*, Figura 26a). Alternativamente, el semiconductor se puede depositar sobre dichos electrodos (*bottom-contact*, Figura 26b). En la tercera configuración el *gate* se encuentra en la parte superior del dispositivo sobre el dieléctrico (*top-gate*, *bottom-contact*, Figura 26c).[234a]

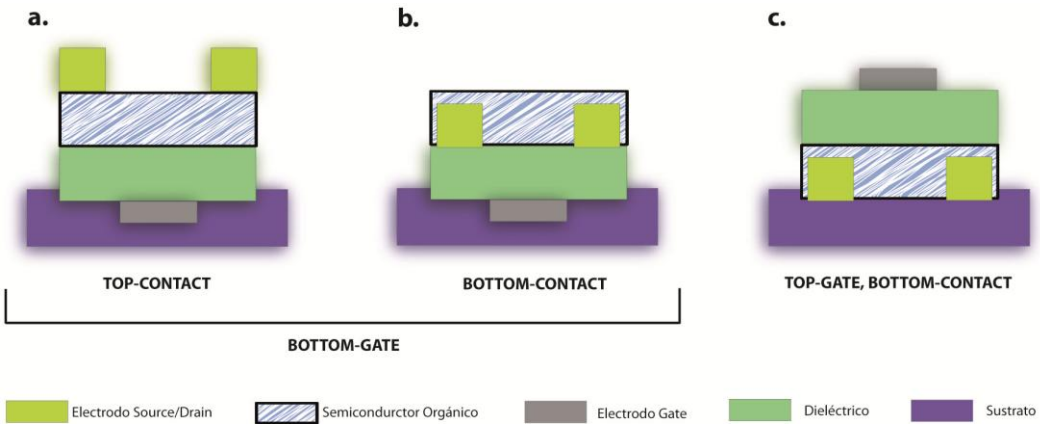


Figura 26. Representación esquemática de las tres configuraciones de un OFET.

5.4 Funcionamiento y caracterización de un OFET

El efecto campo en un OFET se puede describir mediante un diagrama de niveles de energía simplificado para el nivel de Fermi del metal que forma los electrodos *source* y *drain*, y los niveles HOMO y LUMO del semiconductor (Figura 27). La Figura 27a muestra la posición de dichos orbitales HOMO y LUMO con respecto al nivel de Fermi

[234] a) Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28. b) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Demetrio, D. F.; Filho, A. S.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 4436.

cuando no se aplica ningún voltaje en los electrodos *gate* y *source*, conectados de forma capacitativa ($V_G = 0$). No habrá ninguna conducción al no existir cargas móviles en el semiconductor. La aplicación de un voltaje positivo entre *source* y *gate* ($V_G > 0$) produce un gran campo eléctrico en la interfase semiconductor/dieléctrico. Dicho campo da lugar a un descenso energético de los niveles HOMO y LUMO en el semiconductor con respecto a los niveles de Fermi del metal que permanecen fijos, ya que sus potenciales son controlados externamente. Si el campo es lo suficientemente grande, el nivel LUMO estará en resonancia con los niveles de Fermi, pudiendo entonces fluir los electrones desde los electrodos al LUMO (Figura 27b). Ahora bien, al existir electrones móviles en la interfase semiconductor/dieléctrico, tras la aplicación de un voltaje positivo entre *source* y *drain* ($V_D > 0$), se produce una corriente eléctrica entre dichos electrodos (Figura 27c). Éste sería el caso de los semiconductores orgánicos con capacidad para transportar cargas negativas, a los que se les denomina semiconductores tipo *n*. Un razonamiento similar se puede aplicar en el caso de $V_G < 0$. En este caso el potencial aplicado produce un aumento energético de los orbitales HOMO y LUMO, de tal forma que el HOMO entra en resonancia con el nivel de Fermi pudiendo fluir cargas positivas entre los electrodos (Figura 27d). Estas cargas positivas, o huecos, son ahora cargas móviles que fluyen en respuesta a un voltaje aplicado entre *source* y *drain* (Figura 27e). Estos semiconductores orgánicos, con capacidad para transportar cargas positivas, se denominan semiconductores tipo *p*.[234b]

[234b] Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Demetrio, D. F.; Filho, A. S.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 4436.

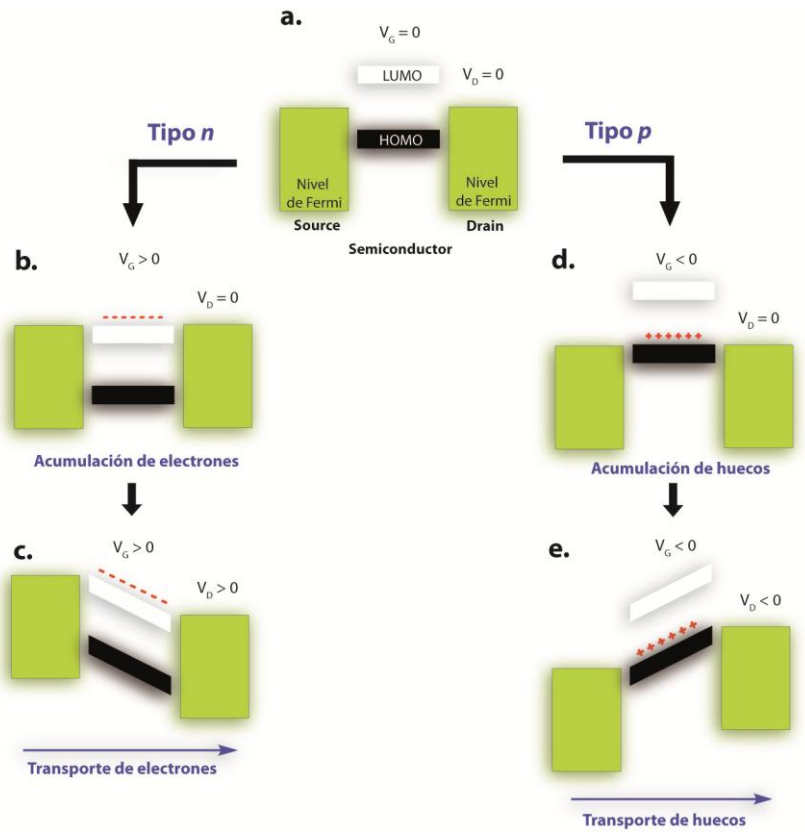


Figura 27. Diagrama de niveles de energía de un OFET en función del V_G y V_D aplicado.

Las relaciones básicas entre intensidad y voltaje para un OFET vienen dadas por las ecuaciones 1 y 2 que se muestran en la Figura 28, donde μ es la movilidad de carga del semiconductor, W el ancho del canal, L la longitud del canal, C_i la capacitancia por unidad de área del material dieléctrico, V_T el voltaje umbral,[242] V_D el voltaje entre *source* y *drain*, V_G el voltaje entre *source* y *gate*. A voltajes bajos de *drain* ($V_D < V_G$), la intensidad de corriente sigue la ley de Ohm, un régimen lineal proporcional a V_D (*Ecuación 1*). Cuando el voltaje en *drain* excede al voltaje en *gate* ($V_D > V_G$) se obtiene un régimen de saturación (*Ecuación 2*). Este último es el régimen en el que se opera para hallar los parámetros que caracterizan al OFET, como la movilidad de carga del semiconductor.[234a]

$$I_D = \frac{\mu W C_i L}{L}\left[(V_G - V_T) - \frac{V_D}{2}\right] V_D \qquad \textit{Ecuación 1}$$

$$I_D = \frac{\mu W C_i}{2L}(V_G - V_T)^2 \qquad \textit{Ecuación 2}$$

Figura 28. Ecuaciones que describen el funcionamiento de un OFET. *Ecuación 1*: régimen lineal; *ecuación 2*: régimen de saturación.

[242] El voltaje en que se introducen las cargas móviles en el semiconductor no se corresponde con V_G=0 debido a presencia de impurezas o a desajustes entre los niveles energéticos. Por ello, se define el voltaje umbral (V_T), necesario para inducir cargas móviles.

[234] a) Facchetti, A. *Mater. Today* **2007**, *10*, 28. b) Newman, C. R.; Frisbie, C. D.; Demetrio, D. F.; Filho, A. S.; Brédas, J.-L.; Ewbank, P. C.; Mann, K. R. *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 4436.

La respuesta eléctrica de los OFETs se puede caracterizar de dos formas distintas (Figura 29):[234b]

- Curvas *output* (de salida, I_D/V_D): se registra la variación de la intensidad de corriente entre los electrodos *source* y *drain* (I_D) para distintos valores del potencial entre *source* y *drain* (V_D), manteniendo el potencial entre los electrodos *source* y *gate* (V_G) constante (Figura 29a).
- Curvas *transfer* (de transferencia, I_D/V_G): se registra la variación de I_D para distintos valores de V_G, manteniendo V_D constante (Figura 29b). Teniendo en cuenta la ecuación que describe el comportamiento de un OFET en régimen de saturación (*Ecuación 2*, Figura 28), la utilización de curvas $(I_D)^{1/2}/V_G$ permiten calcular fácilmente los parámetros que caracterizan al transistor (μ, V_T).

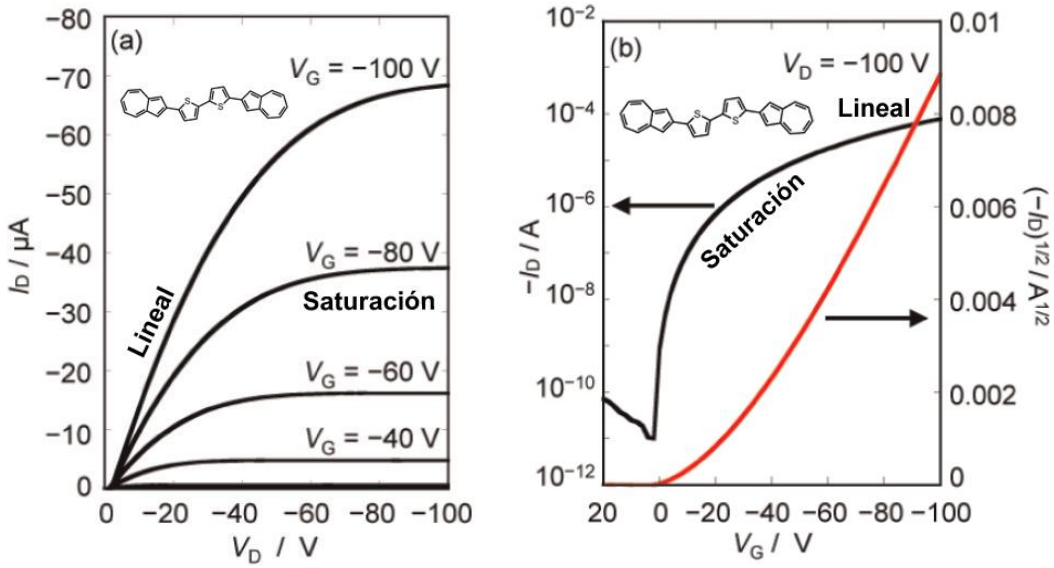


Figura 29. Gráficas correspondientes a las curvas: a) I_D/V_D y b) $-I_D/V_G$ en ejes semilogarítmicos, con la curva $(-I_D)1^{/2}/V_G$, para un semiconductor orgánico tipo *p* derivado de un ditiofeno.[243]

[243] Yamaguchi, Y.; Maruya, Y.; Katagiri, H.; Nakayama, K.; Ohba, Y. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2316.

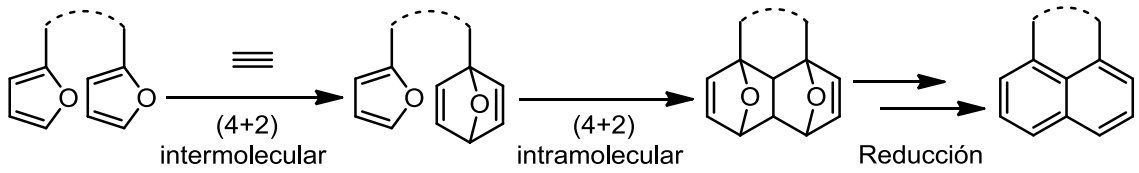
TRABAJO REALIZADO

TRABAJO REALIZADO

Se han planteado como objetivos de esta Tesis Doctoral la construcción de nanoestructuras orgánicas mediante reacciones de cicloadición. Por un lado, el trabajo se ha centrado en la síntesis de derivados del perileno a partir de oligofuranos mediante cicloadiciones tándem con arinos y moléculas relacionadas. Otro objetivo ha sido la funcionalización de nanotubos de carbono de pared simple (*single wall carbon nanotubes*, SWCNTs) mediante reacciones de cicloadición con distintos arinos.

1 Síntesis de derivados del perileno mediante reacciones de cicloadición tándem con arinos[244]

Uno de los objetivos de este proyecto fue el estudio de las reacciones de cicloadición (4+2) en cascada de furanos con alquinos y moléculas relacionadas, como método de construcción de sistemas policílicos. En el Esquema 82 se resume el punto de partida de esta aproximación.

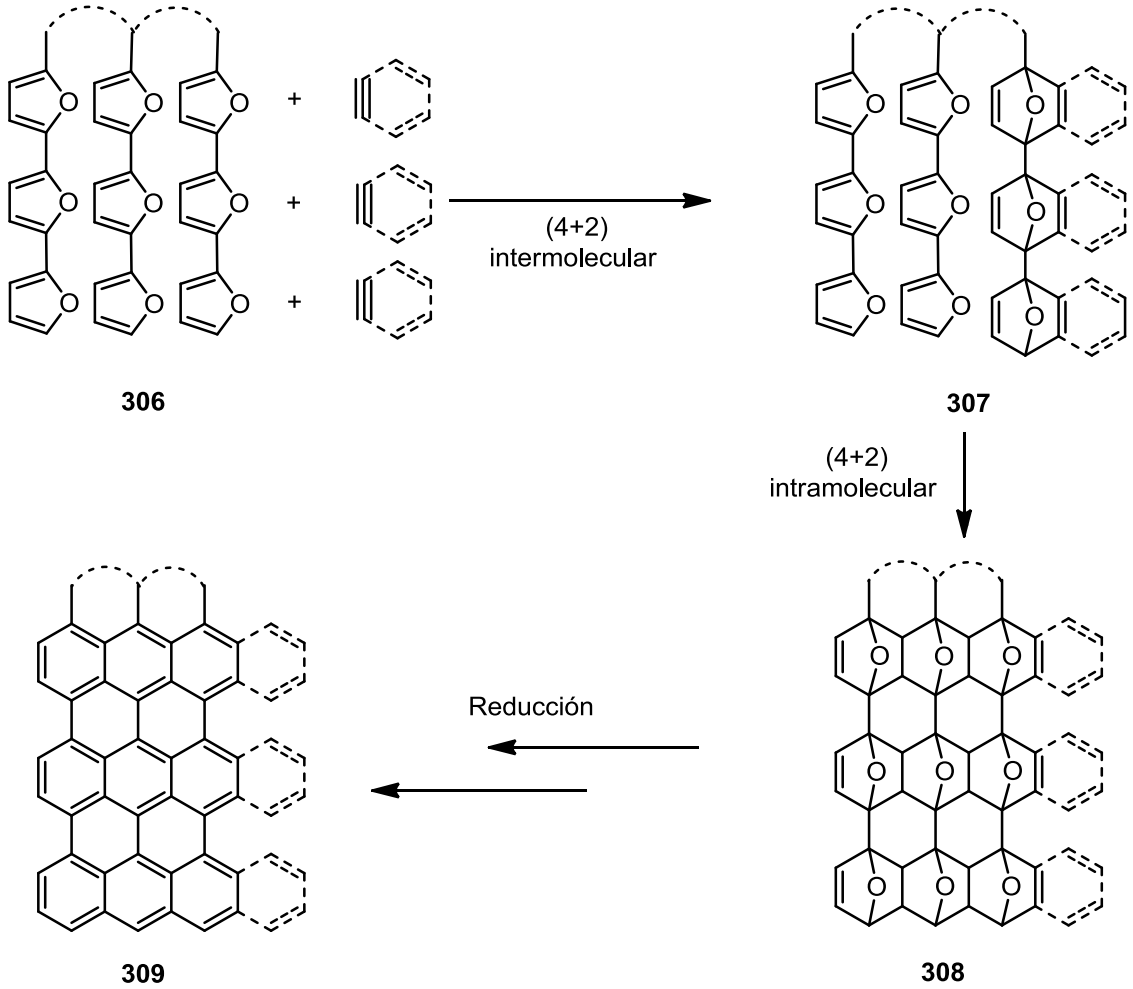


302 **303** **304** **305**

Esquema 82

Tras la cascada de reacciones de Diels-Alder, la reducción posterior daría lugar a un sistema policíclico aromático. En un sistema formado por cadenas oligoméricas de furanos, esta cascada de reacciones podría conducir a la formación de nanografenos (Esquema 83). La serie de cicloadiciones paralelas (4+2) en cascada permitiría obtener óxido de grafeno (**308**), el cual se transformaría en nanografeno (**309**) mediante un proceso de reducción. Esta posibilidad es especialmente interesante, ya que los métodos actuales de preparación de grafenos emplean condiciones drásticas de reacción y, por tanto, son poco selectivos, obteniéndose mezclas de nanoestructuras con una gran diversidad de tamaños y formas.

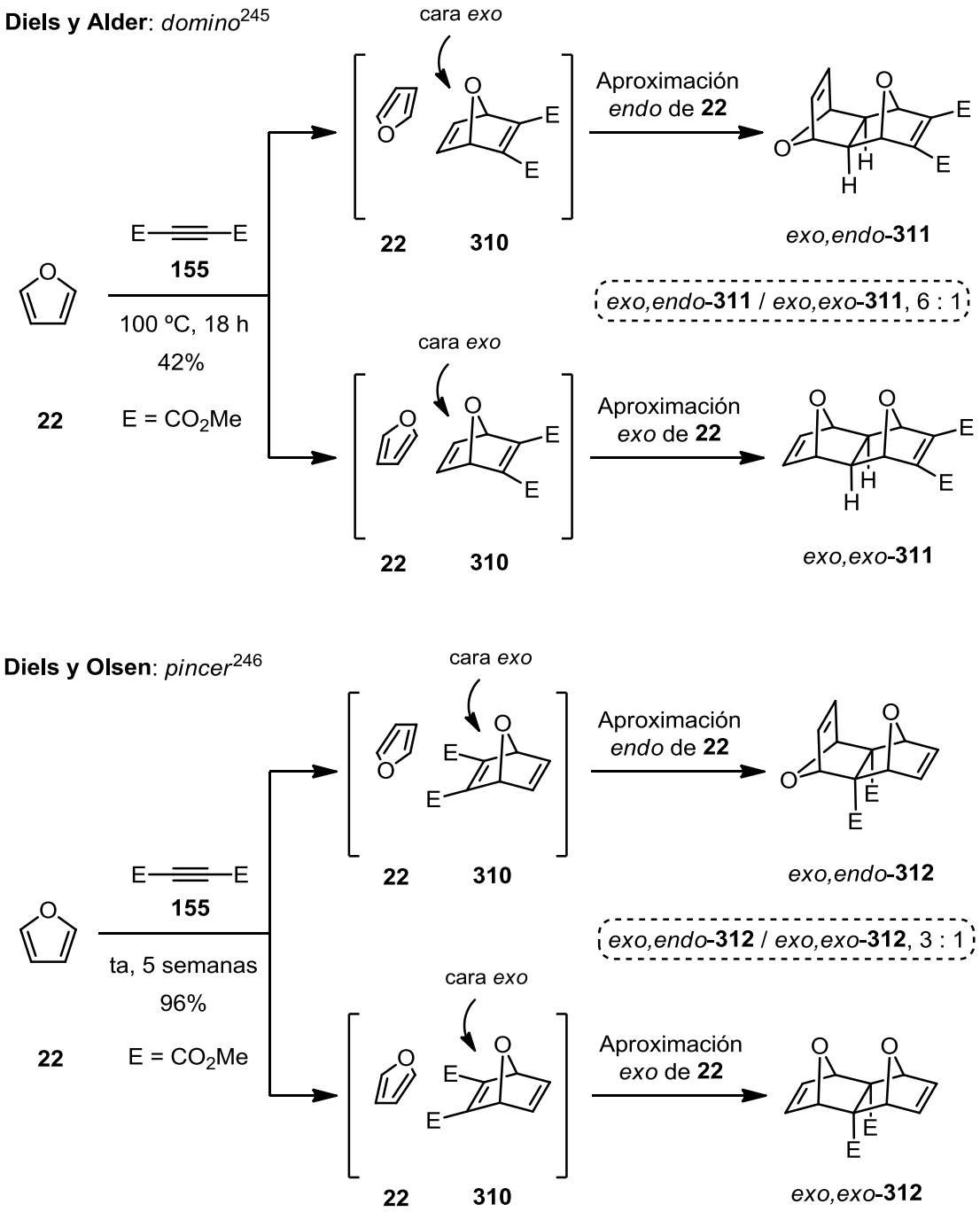
[244] Parte de este trabajo ha sido publicado: Criado, A.; Peña, D.; Cobas, A.; Guitián, E. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 9736.



Esquema 83

Relacionado con esta propuesta, las cicloadiciones en cascada de dos moléculas de furano (**22**) con un alquino deficiente en electrones como es el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **155**), ya había sido estudiada en 1931 por Diels y Alder,[245] y posteriormente por Diels y Olsen en 1940 (Esquema 84).[246] Diels y Alder observaron que esta reacción, a altas temperaturas, daba lugar a los aductos derivados de dos cicloadiciones en cascada modo *domino*.[247] Cuando Diels y Olsen llevaron a cabo la misma reacción a temperatura ambiente, observaron la formación de los aductos, derivados de dos cicloadiciones en cascada modo *pincer*.[246] En ambos casos los aductos con configuración *exo,endo*[248] fueron los mayoritarios.

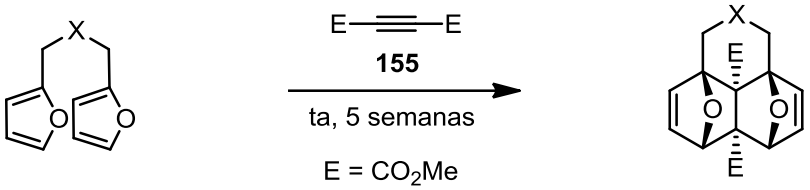
[245] a) Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *490*, 243. b) Slee, J. D.; LeGoff, E. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3897.
[246] Diels, O.; Olsen, S. *J. Prakt. Chem.* **1940**, *156*, 285.
[247] Ver apartado 2 (pág. 34) para la definición de los distintos modos de reacción de las cicloadiciones tándem.
[248] En la nomenclatura *exo,endo* empleada, el primer prefijo hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio **310** que reacciona en la segunda cicloadición. El segundo prefijo hace referencia a la aproximación del dieno al intermedio **310**.



Esquema 84

Lautens y colaboradores decidieron estudiar la versión parcialmente intramolecular de esta reacción.[249] Las reacciones de los difuranos **313a-c** con DMAD (**155**) condujeron a la formación de los aductos *exo,exo*-**314a-c** de manera altamente quimio y estereoselectiva (Esquema 85), a través de una cicloadición tándem en cascada en modo *pincer*.

[249] Lautens, M.; Fillion, E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4418.



313a-c

a, X = CH_2
b, X = S
c, X = O

314a, 71%
314b, 71%
314c, 76%

Esquema 85

Partiendo de estos precedentes, una primera parte de este trabajo se centró en el estudio de sistemas formados por dos unidades de furano, similares al descrito por Lautens (Esquema 85) pero unidas a un fragmento de naftaleno (Figura 30). Éste es un sistema rígido que podría favorecer la disposición de las unidades de furano en el proceso intramolecular.

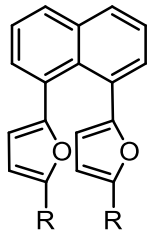
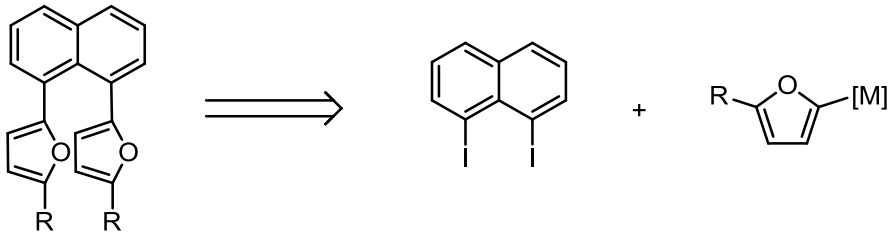


Figura 30. Sistema formado por dos unidades de furano y una unidad de naftaleno.

1.1 Preparación de oligofuranos

Con el objetivo de estudiar las reacciones Diels-Alder en cascada de oligofuranos se decidió abordar, en primer lugar, la síntesis del 1,8-difurilnaftaleno (**315**),[250] y derivados sustituidos con grupos aromáticos **316** y **317** (Esquema 86). Se decidió intentar la preparación de estos compuestos a partir de 1,8-diyodonaftaleno (**318**) y un derivado organometálico de furano (**319**-**321**), mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición.

[250] Aunque la nomenclatura IUPAC del compuesto **315** es 2-[8-(2-furil)-1-naftil]furano, por simplicidad en este trabajo se le denomina 1,8-difurilnaftaleno.



315, R = H
316, R = *p*-Tol
317, R = Mes

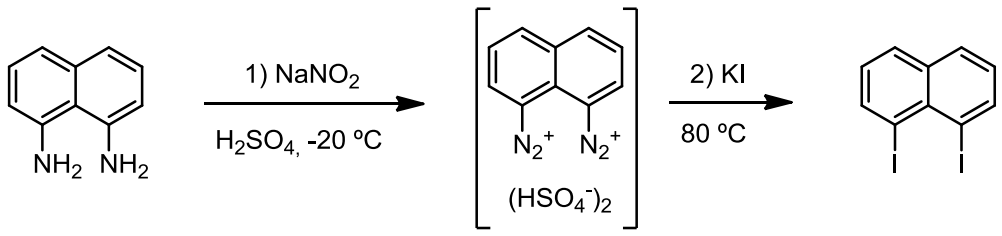
318

319, R = H
320, R = *p*-Tol
321, R = Mes

Esquema 86

1.1.1 Preparación del 1,8-difurilnaftaleno (315) y los derivados 316 y 317

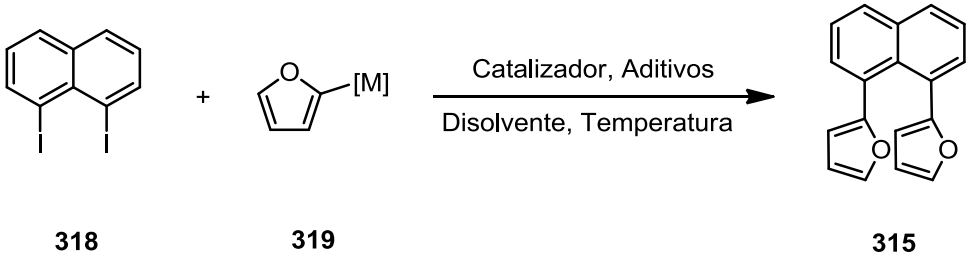
El 1,8-diyodonaftaleno (**318**) se preparó siguiendo un método descrito en la bibliografía basado en una reacción de tipo Sandmeyer (Esquema 87).[251] La reacción del 1,8-diaminonaftaleno comercial (**322**) con nitrito sódico en medio ácido condujo a la formación de la sal de diazonio **323**. El tratamiento *in situ* de este compuesto con yoduro potásico dio lugar a la formación del diyodonaftaleno **318** con un 41% de rendimiento.



322 **323** **318**

Esquema 87

El 1,8-difurilnaftaleno (**315**) se preparó mediante un doble acoplamiento cruzado catalizado por complejos de metales de transición (Esquema 88), a partir del 1,8-diyodonaftaleno (**318**) y compuestos organometálicos derivados del furano (**319**).

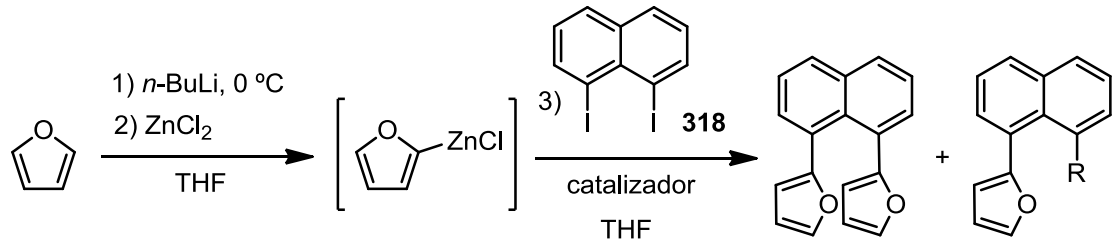


318 **319** **315**

Esquema 88

[251] House, H. O.; Koepsell, D. G.; Campbell, W. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003.

En primer lugar, se emplearon las metodologías desarrolladas por Negishi,[252] mediante la utilización del organozinc **324** generado *in situ*. En un primer intento se empleó como catalizador $Pd(PPh_3)_4$, obteniéndose el difurano **315** con un bajo rendimiento (Entrada 1, Tabla 1). Como compuesto mayoritario, se detectó la formación del compuesto **325** con un rendimiento del 12%, resultado de un único acoplamiento. Inspirados en procedimientos descritos para acoplamientos de 1,8-diyodonaftaleno (**318**) con tiofenos,[252d] se decidió ensayar la reacción usando como catalizador $Ni(dppp)Cl_2$. En este caso e observó una mejora significativa, obteniéndose el compuesto **315** con un rendimiento del 54% (Entrada 2).



Entrada	318:324	Catalizador	315 (%)	325 (%)	326 (%)
1	1:4	$Pd(PPh_3)_4$	11	12	-
2	1:4	$Ni(dppp)Cl_2$	54	-	5

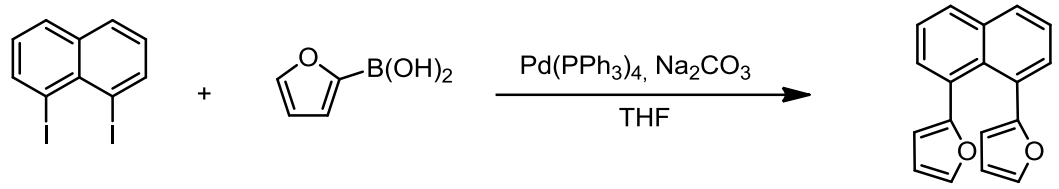
Tabla 1. Optimización de la reacción de acoplamiento de dos unidades del derivado del furano **324** y el 1,8-diyodonaftaleno (**318**) vía acoplamientos de Negishi.

Los datos espectroscópicos obtenidos concuerdan con la estructura del 1,8-difurilnaftaleno (**315**). El espectro de ^1H RMN muestra tres dobles dobletes a 7.54, 7.66 y 7.92 ppm, correspondientes a los seis hidrógenos naftalénicos; y tres dobles dobletes a 7.17, 6.22 y 6.13 ppm pertenecientes a los seis hidrógenos de las unidades de furano.

Con el fin de mejorar el rendimiento aislado del compuesto **315**, se intentó su preparación por medio de acoplamientos de Suzuki con ácidos arilborónicos,[253] concretamente con el ácido 2-furilborónico (**327**) comercial (Esquema 89). Mediante este método se consiguió una mejora significativa, obteniéndose **315** con un excelente rendimiento del 92%. Esta síntesis presenta el inconveniente del elevado

[252] a) King, A. O.; Okukado, N.; Negishi, E. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683. b) Milne, J. E.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13028. c) Han, C.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7532. d) Kuroda, M.; Nakayama, J.; Hoshino, M.; Furusho, M.; Kawata, T.; Ohba, S. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3735.
[253] Suzuki, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6723.

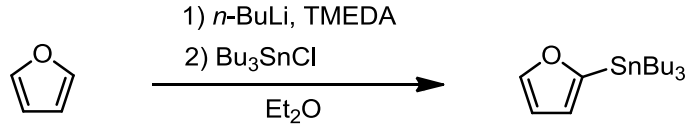
coste del ácido 2-furilborónico (**327**)[254] y problemas asociados con su síntesis.[255]



318 **327** 92% **315**

Esquema 89

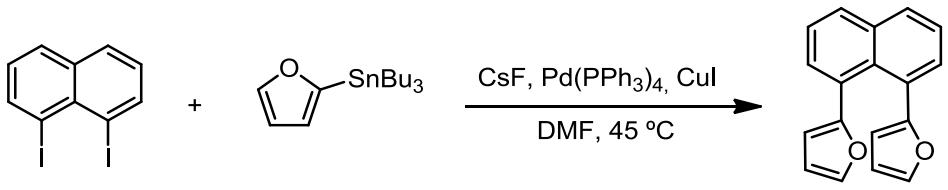
Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se decidió estudiar la síntesis del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) mediante acoplamientos de Stille.[256] Para ello fue necesaria la preparación del tributil(2-furil)estannano (**328**, Esquema 90). Este compuesto se preparó siguiendo un método descrito en la bibliografía,[257] obteniéndose el estannano **328** con un excelente 98% de rendimiento.



21 98% **328**

Esquema 90

Una vez obtenido el tributil(2-furil)estannano (**328**) se procedió a preparar el 1,8-difurilnaftaleno (**315**) mediante un doble acoplamiento de Stille,[256] obteniéndose el difurano **315** con un rendimiento cuantitativo (Esquema 91). Aunque este método conduce al producto deseado con excelentes rendimientos, presenta el inconveniente de la toxicidad asociada a los derivados de estaño y a los problemas encontrados al escalar la reacción, obteniéndose una disminución en el rendimiento de **315** al aumentar la cantidad de sustancia de partida.



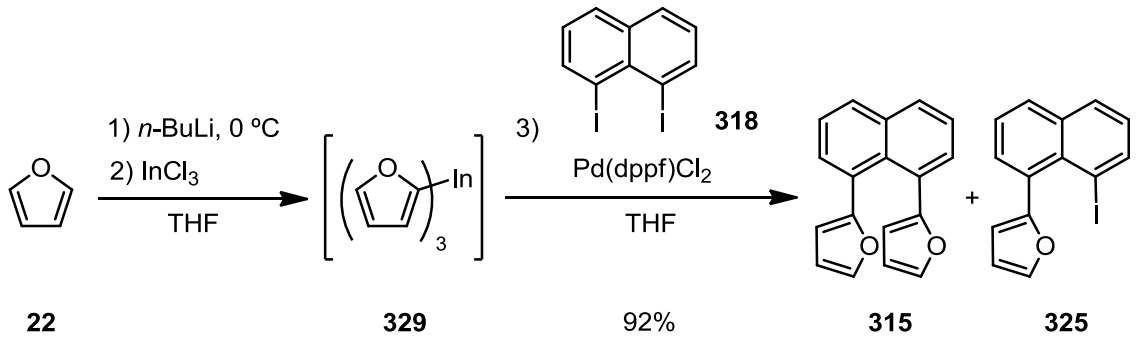
318 **328** 99% **315**

Esquema 91

Se decidió entonces estudiar el acoplamiento con organometálicos de indio generados *in situ* (Tabla 2). Los triorganoíndicos son conocidos por su gran eficiencia

[254] El precio de 1 g del ácido 2-furilborónico (**315**) en la compañía Sigma-Aldrich® es de 40.5 €.
[255] Roques, B. P.; Florentin, D.; Callanquin, M. J. *Heterocycl. Chem.* **1975**, *12*, 195.
[256] Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132.
[257] Hark, R. R.; Hauze, D. B.; Petrovskaia, O.; Joullié, M. M. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1632.

en reacciones de acoplamiento, y su capacidad de transferir a la especie electrófila los tres grupos orgánicos que se encuentran unidos a cada átomo de indio.[258]



22 **329** 92% **315** **325**

Entrada	329:318	315 (%)	325 (%)
1	0.4:1.0	2	19
2	1.0:1.0	33	32
3	3.4:1.0	95	-

Tabla 2. Optimización de la reacción de acoplamiento del derivado de furano **329** y el 1,8-diyodonaftaleno (**318**).

En la Tabla 2 se resumen los resultados más relevantes de este tipo de acoplamientos. Al emplear en esta reacción 0.4 equivalentes del derivado de organoíndico **329** por cada equivalente de 1,8-diyodonaftaleno (**318**)[259] se obtuvo como producto mayoritario el compuesto **325**, derivado de un único acoplamiento, con un 19% de rendimiento (Entrada 1, Tabla 2). Cabe destacar que se recuperó un 71% de la sustancia de partida **318**. Cuando se empleó 1.0 equivalente del intermedio organometálico **329** por cada equivalente de 1,8-diyodonaftaleno (**318**)[260] se obtuvieron los productos **315** y el yodonaftaleno **325** con un 33% y 32% de rendimiento respectivamente, recuperándose un 29% de la sustancia de partida **318** (Entrada 2). La utilización de un gran exceso de la especie organometálica **329** (3.4 equiv) condujo a la formación de **315** con un 95% de rendimiento (Entrada 3). Por tanto, en la formación del difurano **315** no se observa la capacidad del triorganoíndico **329** de ceder los tres grupos orgánicos, ya que debemos usar hasta 3.4 equivalentes de dicha especie, que equivalen a 10.2 equivalentes de furano (**22**), para que la reacción transcurra con un buen rendimiento. Esta metodología permitó

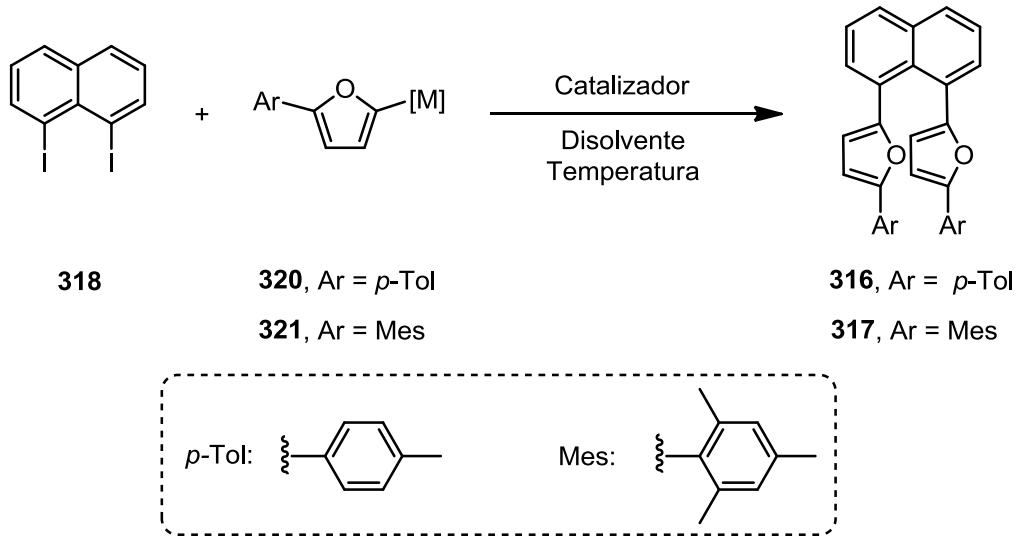
[258] a) Pérez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4155. b) Pena, M. A.; Pérez, I.; Sestelo, J. P.; Sarandeses, L. A. *Chem Commun.* **2002**, 2246. c) Riveiros, R.; Saya, L.; Sestelo, J. P; Sarandeses, L. A. *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 1959.

[259] Esto supone 1.2 equivalentes de furano (**22**) por cada equivalente del compuesto diyodado **318**, es decir, 0.6 equivalentes de furano por cada acoplamiento cruzado.

[260] Esto supone 3.0 equivalentes de furano (**22**) por cada equivalente del compuesto diyodado **318**, es decir, 1.5 equivalentes de furano (**22**) por cada acoplamiento cruzado.

escalar la reacción manteniendo un buen rendimiento.

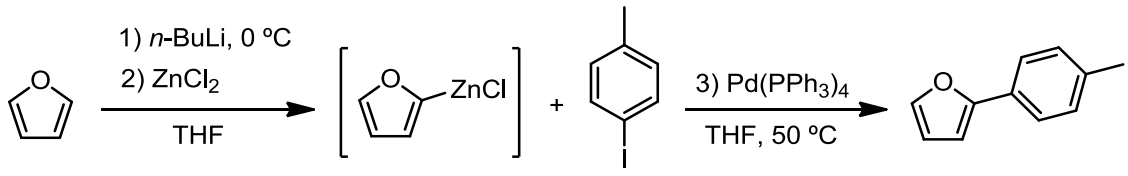
Se sintetizaron también derivados del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) como el 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**) y el 1,8-bis(5-mesitilfuran-2-il)naftaleno (**317**, Esquema 92). Siguiendo la metodología desarrollada para el compuesto **315**, se emplearon reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición entre el derivado de furano correspondiente y el 1,8-diyodonaftaleno (**318**).



318 **320**, Ar = *p*-Tol; **321**, Ar = Mes; **316**, Ar = *p*-Tol; **317**, Ar = Mes

Esquema 92

Con este objetivo en primer lugar se prepararon los furanos **331** (Esquema 93) y **333** (Esquema 94), mediante reacciones de acoplamiento con el haluro de arilo apropiado. La metalación de furano (**22**) con *n*-BuLi, seguida de la transmetalación con $ZnCl_2$ para generar el compuesto organometálico **324** *in situ*, y su posterior acoplamiento con *p*-yodotolueno (**330**) en presencia de $Pd(PPh_3)_4$, proporcionó el 2-(*p*-tolil)furano (**331**) con un 75% de rendimiento.[261]

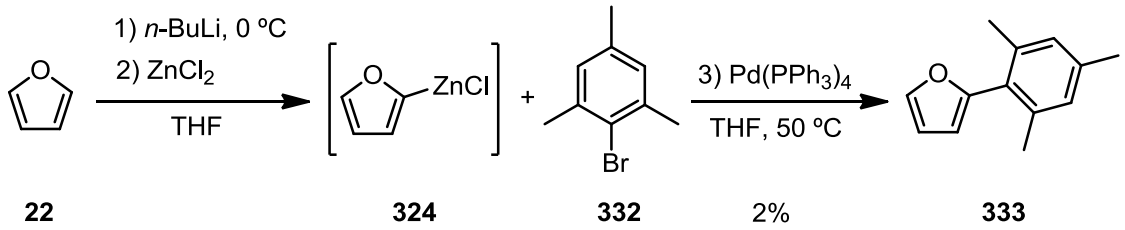


22 **324** **330** 75% **331**

Esquema 93

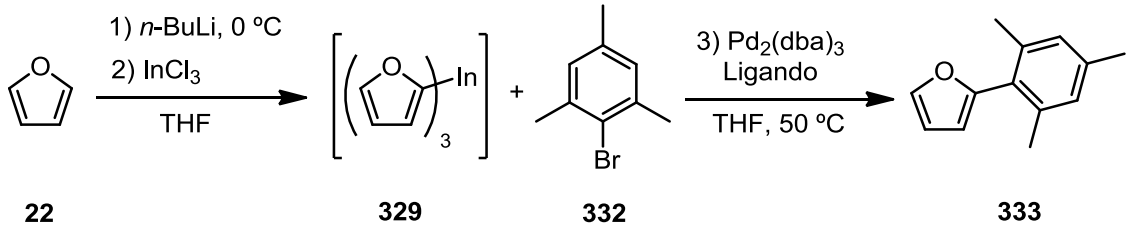
Sin embargo, un acoplamiento similar para la obtención del 2-mesitilfurano (**333**) a partir del 2-bromomesitileno (**332**) condujo a la formación del compuesto esperado con un pobre 2% de rendimiento.

[261] Pelter, A.; Rowlands, M.; Gillian, C. *Synthesis* **1987**, *1*,51.



Esquema 94

Se decidió entonces probar los organoíndicos en este acoplamiento cruzado. Concretamente, se utilizaron los ligandos de fósforo mono y bidentados que se muestran en la Figura 31.



Esquema 95

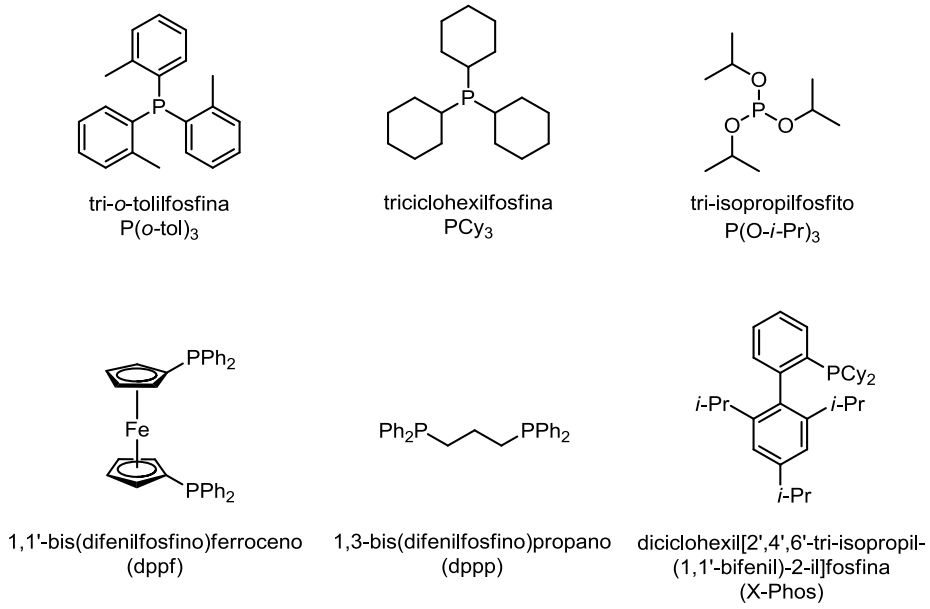


Figura 31. Estructura y nomenclatura de ligandos empleados en el acoplamiento del Esquema 95.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3. Los ligandos P(*o*-tol)$_3$ (Entradas 1 y 2), PCy$_3$ (Entradas 3 y 4), P(O-*i*-Pr)$_3$ (Entradas 5 y 6), dppf (Entrada 7), y dppp (Entrada 8) dieron lugar al compuesto **333** con bajas conversiones. En cambio, la utilización

del X-Phos[262] (Entrada 9 y 10) resultó ser crucial y condujo a la formación del producto **333** con una conversión del 99%.

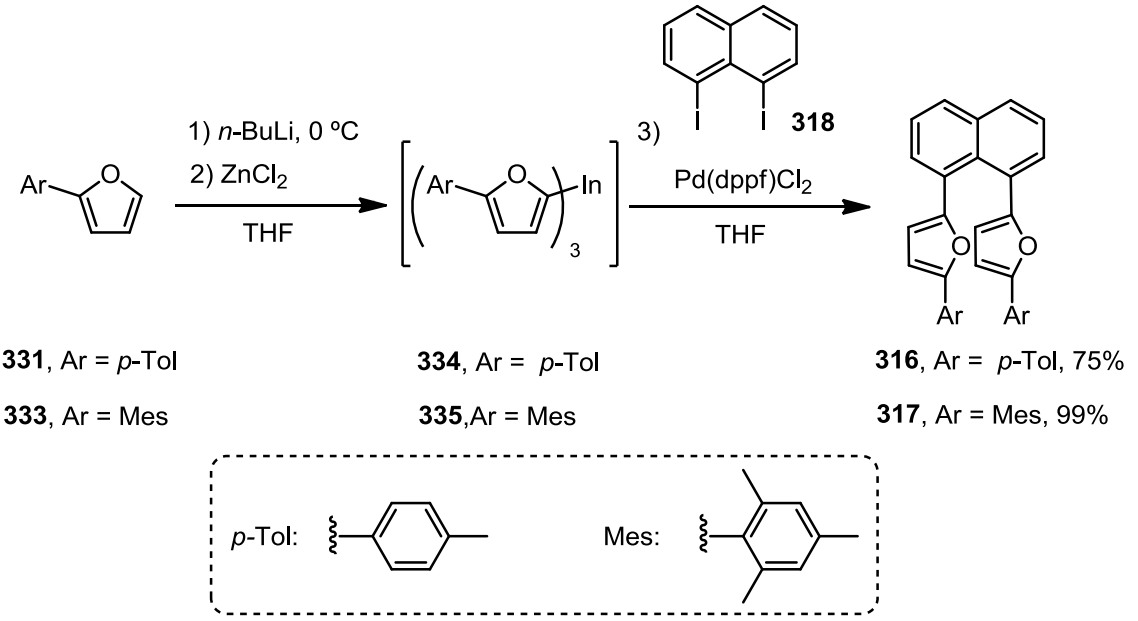
Entrada	Ligando	Ligando:Pd	Conversión 333 (%)[a]
1	P(*o*-tol)$_3$	1:1	12
2	P(*o*-tol)$_3$	2:1	23
3	PCy$_3$	1:1	31
4	PCy$_3$	2:1	15
5	P(O-*i*-Pr)$_3$	1:1	4
6	P(O-*i*-Pr)$_3$	2:1	8
7	dppf	1:1	9
8	dppp	1:1	3
9	X-Phos	1:1	99
10	X-Phos	2:1	99

Tabla 3. Optimización de la reacción de acoplamiento del derivado de furano **329** y el bromomesitileno (**332**) del Esquema 95. [a] Conversiones determinadas mediante ^{1}H RMN.

Una vez optimizadas las condiciones de reacción para la preparación del 2-mesitilfurano (**333**), se sintetizó este compuesto mediante la utilización de las condiciones descritas en la Entrada 9 (Tabla 3), obteniendo el producto **333** con un 90% de rendimiento.

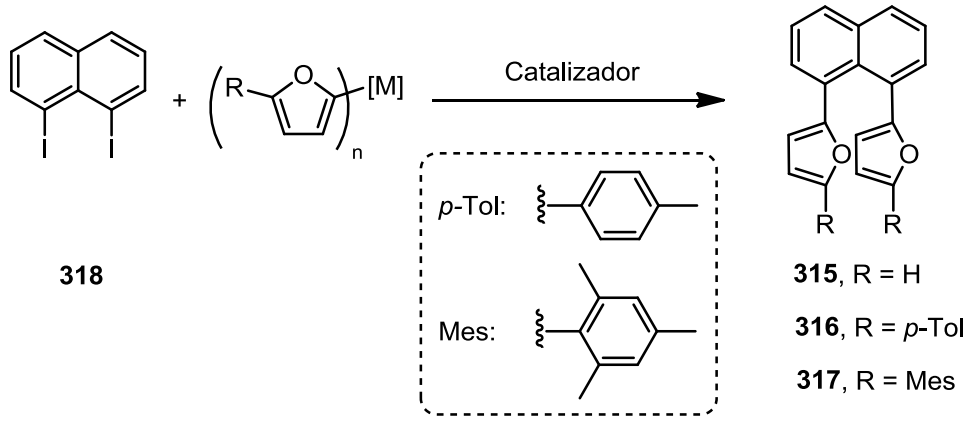
Tras los buenos resultados obtenidos en la preparación de 1,8-difurilnaftaleno (**315**), se ensayaron los acoplamientos cruzados para la obtención del 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**) y 1,8-bis(5-mesitilfuran-2-il)naftaleno (**317**) utilizando los correspondientes derivados de indio (Esquema 96). Empleando las condiciones de reacción optimizadas para el compuesto **315** (Entrada 3, Tabla 2) se obtuvieron los productos **316** y **317** con buenos rendimientos.

[262] Huang, X.; Anderson, K. W.; Zim, D.; Jiang, L.; Klapars, A.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 6653.



Esquema 96

En resumen, se sintetizaron el 1,8-difurilnaftaleno (**315**), y los derivados sustituidos **316** y **317** con buenos rendimientos. El compuesto **315**, se sintetizó utilizando diferentes metodologías de acoplamiento cruzado (Entradas 1-4, Tabla 4). Los derivados **316** y **317** se sintetizaron mediante el empleo de especies organometálicas de indio (Entrada 5 y 6, respectivamente).

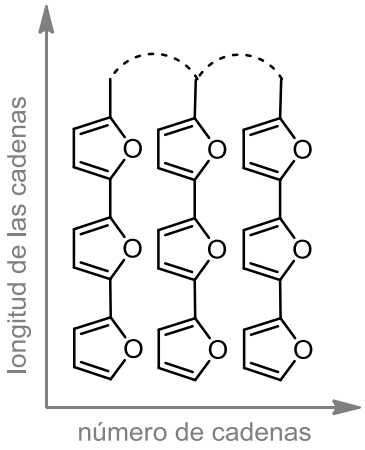


Entrada	R	[M]	n	Catalizador	Producto	Rdto (%)
1	H	ZnCl	1	$Ni(dppp)Cl_2$	**315**	54
2	H	$B(OH)_2$	1	$Pd(PPh_3)_4$	**315**	92
3	H	$SnBu_3$	1	$Pd(PPh_3)_4$	**315**	99
4	H	In	3	$Pd(dppf)Cl_2$	**315**	92
5	*p*-Tol	In	3	$Pd(dppf)Cl_2$	**316**	75
6	Mes	In	3	$Pd(dppf)Cl_2$	**317**	99

Tabla 4. Resumen de las condiciones optimizadas para la obtención de los difuranos **315**, **316** y **317** mediante distintos métodos de acoplamiento cruzado.

1.1.2 Preparación de los oligofuranos superiores 337 y 338

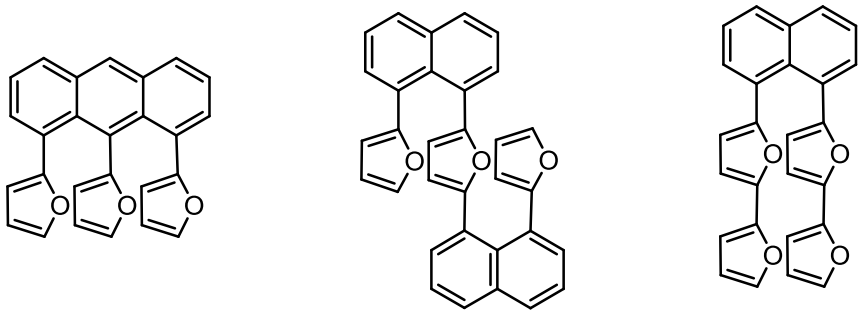
Tras los estudios descritos, se planteó la preparación de sistemas con un mayor número de anillos de furano. En el sistema tipo **306** se pueden definir dos dimensiones: una dimensión determinada por la *longitud de las cadenas* oligoméricas de furano, y una segunda dimensión definida por el *número de cadenas* (Figura 32).



306

Figura 32. Representación de las dimensiones *longitud de la cadena* y *número de cadenas* sobre el sistema tipo **306**.

Se planteó la preparación de sistemas extendidos en estas dos dimensiones. Concretamente, se decidió abordar la síntesis de los oligómeros de furano 1,8,9-(2,2´,2´´-trifuril)antraceno (**336**) y 2,5-bis(8-(furan-2-il)naftalen-1-il)furano (**337**) que se englobarían en la extensión del *número de cadenas*. Por otro lado, se abordó también la preparación del tetrafurano bis(2,2'-difuril)naftaleno (**338**), que supondría la extensión de la dimensión *longitud de las cadenas*.[263]



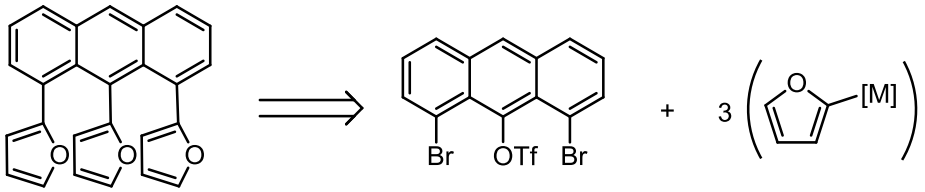
336 **337** **338**

Figura 33. Estructura de los trifuranos **336** y **337**, y del tetrafurano **338**.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores en la obtención de los diferentes difuranos **315**-**317**, se decidió abordar la síntesis del compuesto **336** (Esquema 97)

[263] Aunque la nomenclatura IUPAC del compuesto **338** es 5,5'-naftalen-1,8-diildi(2,2'-bifurano), por simplicidad en este trabajo se denomina bis(2,2'-difuril)naftaleno.

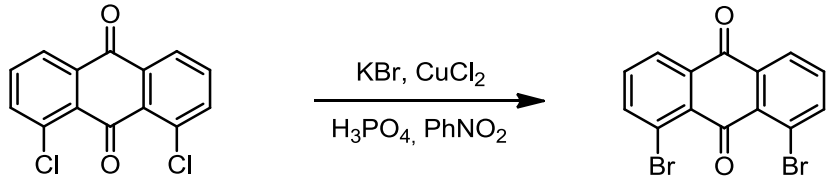
mediante un triple acoplamiento a partir del triflato de 1,8-dibromoantraceno (**339**) y de la especie organometálica correspondiente (**319**).



336 **339** **319**

Esquema 97

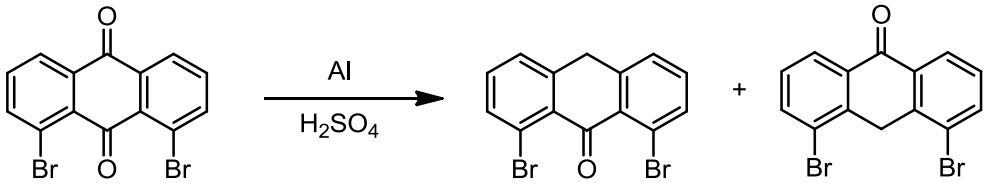
Para la síntesis del triflato **339** se partió de la dicloroantraquinona comercial **340** (Esquema 98). Se realizó un intercambio de los átomos de cloro por bromo a través de un método descrito en bibliografía,[264] obteniéndose el compuesto dibromado **341** con un 40% de rendimiento.



340 40% **341**

Esquema 98

La dibromoantraquinona **341** se redujo con aluminio en medio ácido dando lugar a la formación de la cetona **342** con un 59% de rendimiento como producto mayoritario (Esquema 99), procedente de la reducción del grupo cetónico en posición *anti* a los átomos de bromo.[265]



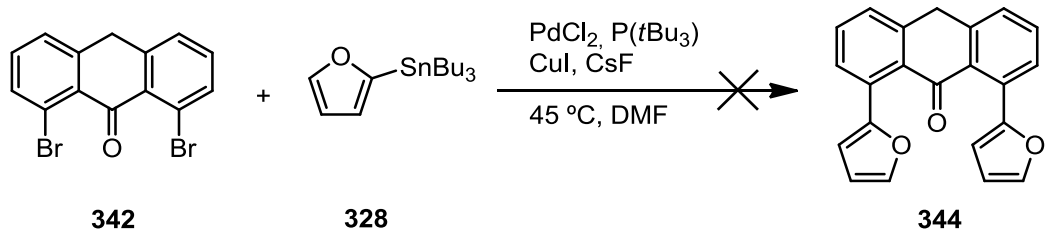
341 **342**, 59% **343**, 15%

Esquema 99

En principio se intentó sintetizar el trifurano **336** a partir de la antraquinona **342**, mediante dos acoplamientos cruzados de derivados organometálicos de furano en

[264] Maverick, A. W. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5826.
[265] Biehl, R.; Roth, K. *J. Am. Chem. Soc*. **1977**, 13, 4278.

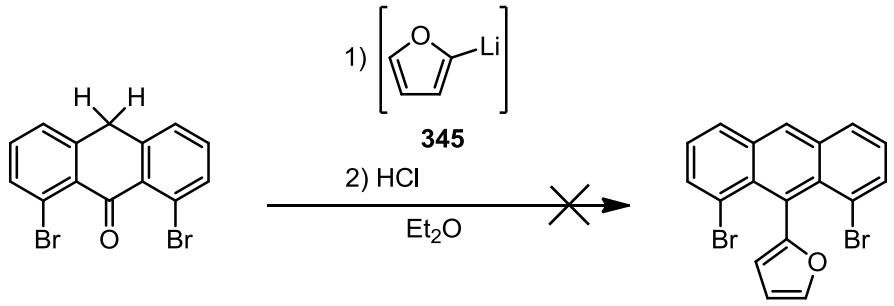
las posiciones bromadas, seguida de la adición de furano en el grupo cetónico. En primer lugar se ensayó el doble acoplamiento con el estannano **328** para formar el compuesto **344** (Esquema 100). Desafortunadamente, se obtuvo una compleja mezcla de reacción donde no se detectó ningún compuesto derivado del acoplamiento con furano.



342 **328** **344**

Esquema 100

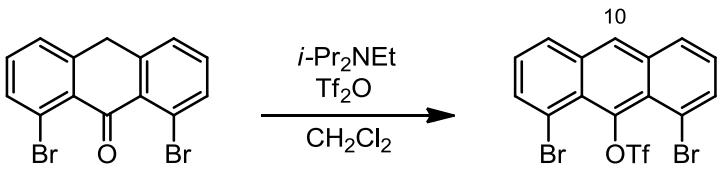
Se decidió entonces probar primero la adición de una unidad de furano sobre el grupo carbonilo, empleando el compuesto organolítico **345** (Esquema 101). Sin embargo, no se aisló el producto **346**, detectándose únicamente la sustancia de partida **342**. Es posible que este resultado negativo sea debido a la acidez de los hidrógenos del anillo central del compuesto **342**.



342 **346**

Esquema 101

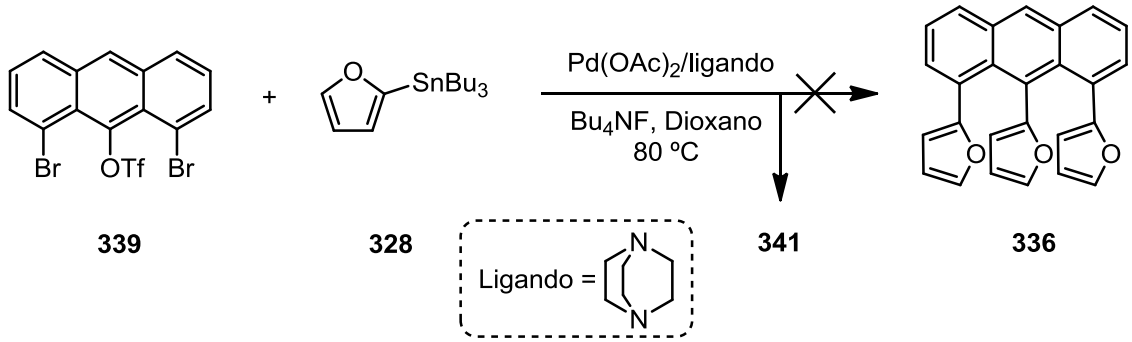
A continuación se decidió intentar la síntesis del triflato **339** por reacción de la cetona **342** con *i*-Pr_2NEt y Tf_2O. De esta forma se obtuvo el triflato **339** con un 30% de rendimiento (Esquema 102). En el espectro de ^1H RMN de este compuesto, la señal correspondiente al hidrógeno arómatico en la posición *10* se observa como un singlete a 8.47 ppm que integra por un hidrógeno. En el espectro de ^{13}C RMN se observa la señal del carbono aromático unido al grupo triflato a 141.1 ppm como un carbono cuaternario.



342 30% **339**

Esquema 102

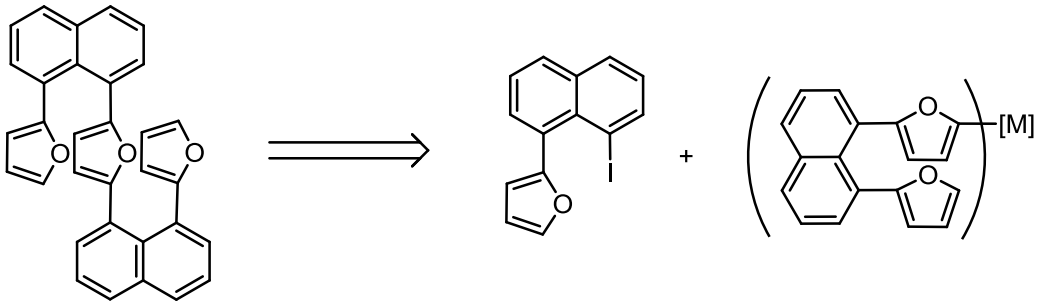
Finalmente, se intentó la preparación del compuesto **336** a partir del triflato **339** y el estannano **328** mediante un triple acoplamiento de Stille,[266] detectándose únicamente la dibromoantraquinona **341** (Esquema 103). Posiblemente el triflato **339** se oxida en las condiciones de reacción para formar la antraquinona **341**.



339 **328** **341** **336**

Esquema 103

Se decidió entonces centrar los esfuerzos en la preparación de un trifurano más accesible sintéticamente, como el compuesto **337** (Esquema 104). El 2,5-bis(8-(furan-2-il)naftalen-1-il)furano (**337**) se preparó a partir del 1-yodo-8-furilnaftaleno (**325**) y el compuesto organometálico **347**, mediante un acoplamiento cruzado catalizado por paladio. El yodonaftaleno **325** se sintetizó siguiendo las condiciones de reacción descritas en la Entrada 2 de la Tabla 2 (pág. 98). El compuesto organometálico **347** se generó *in situ* a partir del difurano **315**.

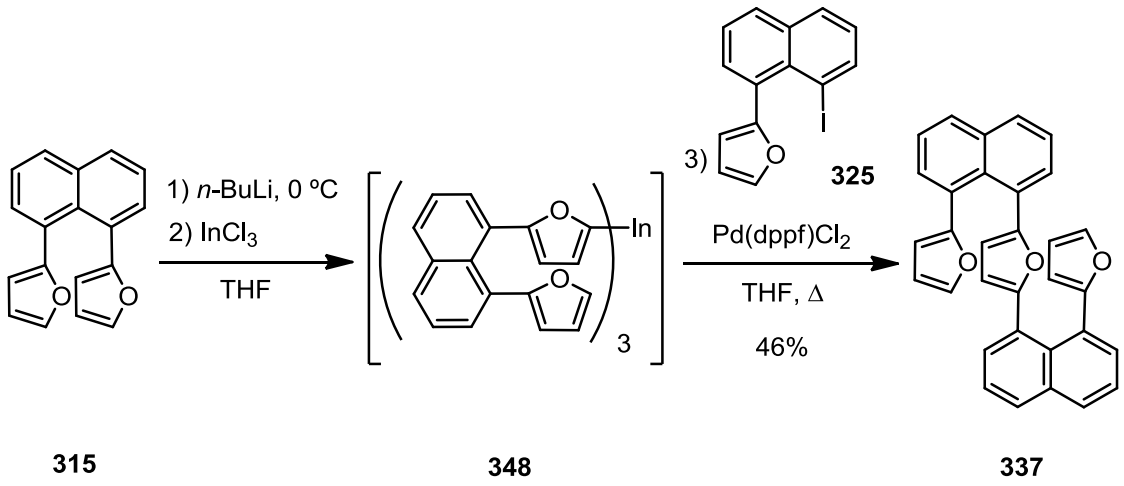


337 **325** **347**

Esquema 104

[266] Li, J.-H.; Liang, Y.; Wang, D.-P.; Liu, W.-J.; Xie, Y.-X.; Yin, D.-L. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2832.

Debido a los excelentes resultados obtenidos en la síntesis de 1,8-difurilnaftaleno (**315**) mediante el uso de triorganoíndicos (Entrada 3, Tabla 2), se empleó esta metodología para la obtención del trifurano **337**. La litiación del compuesto **315** con un equivalente de *n*-BuLi, seguida de su transmetalación con $InCl_3$, permitió generar el organoíndico **348** *in situ* (Esquema 105). Su posterior acoplamiento con 1-yodo-8-furilnaftaleno (**325**) en presencia de $Pd(dppf)Cl_2$, proporcionó el trifurano **337** con un 46% de rendimiento.

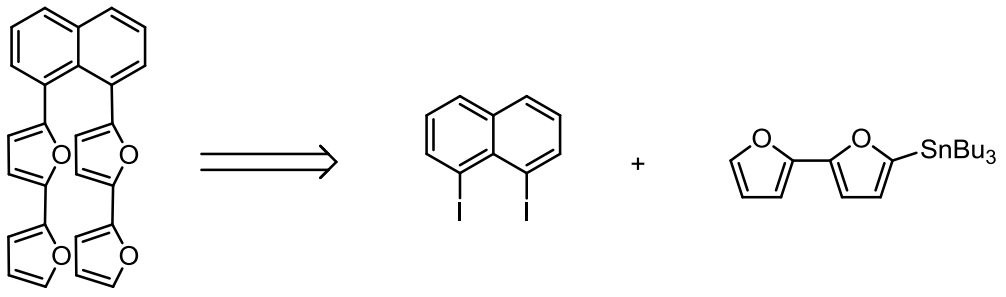


315 **348** **337**

Esquema 105

Los datos espectroscópicos obtenidos concuerdan con la estructura del trifurano (**337**). El espectro de ^{1}H RMN muestra tres dobles dobletes (7.08, 6.13, 6.06 ppm) y un singlete (5.94 ppm) que integran cada uno de ellos por dos hidrógenos, que se corresponden con los hidrógenos de los anillos de furano.

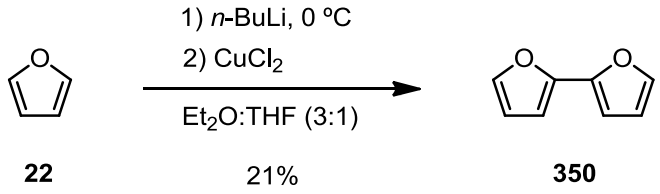
Por otro lado, el bis(2,2'-difuril)naftaleno (**338**) se sintetizó empleando un doble acoplamiento de Stille (Esquema 106), entre el difurilestannano **349** y el 1,8-diyodonaftaleno (**318**).



338 **318** **349**

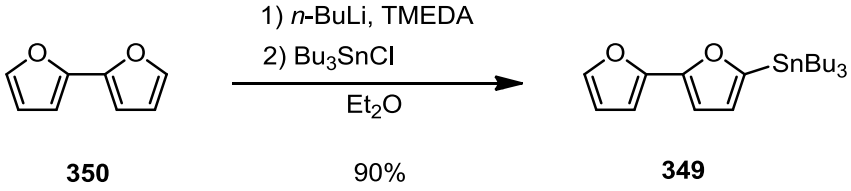
Esquema 106

Para ello fue necesario la preparación del 2,2'-difurano (**350**) mediante la dimerización de furano (**22**), promovida por cobre.[267]



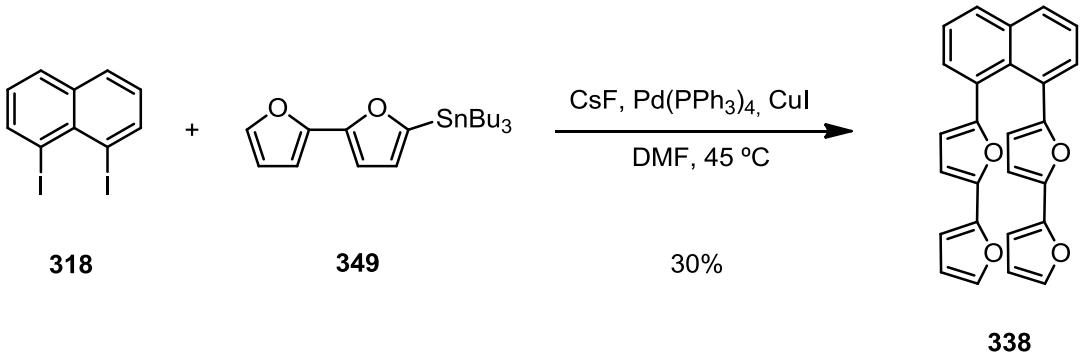
Esquema 107

El tributil(2,2'-bifuran)-5-ilestannano (**349**) se sintetizó a partir del difurano **350** siguiendo un método descrito previamente para su análogo tiofénico.[257]



Esquema 108

Una vez obtenido el compuesto **349**, se estudió su reacción con el 1,8-diyodonaftaleno (**318**) mediante un doble acoplamiento de Stille,[256] obteniéndose el compuesto **338** con un 30% de rendimiento.



Esquema 109

El espectro de ^{1}H RMN del tetrafurano **338** presenta cuatro dobletes a 6.34, 6.31, 6.30 y 6.26 ppm y un dobe doblete a 7.27 ppm, correspondientes a los hidrógenos de las subunidades de furano.

[267] Kauffmann, T.; Lexy, H. *Chem. Ber*. **1981**, *114*, 3667.
[257] Hark, R. R.; Hauze, D. B.; Petrovskaia, O.; Joullié, M. M. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1632.
[256] Mee, S. P. H.; Lee, V.; Baldwin, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2004**, *43*, 1132.

1.2 Reactividad de oligofuranos

Una vez preparados los diferentes oligofuranos, se estudió su reactividad en las cicloadiciones en cascada.

1.2.1 Reactividad del 1,8-difurilnaftaleno (315) y los derivados 316 y 317.

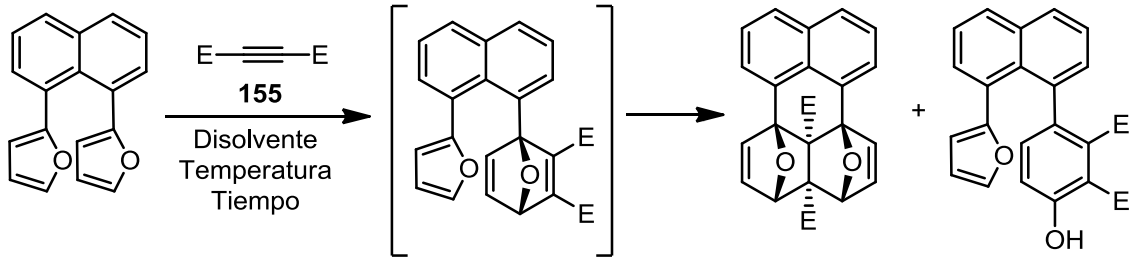
En este apartado se describen las reacciones de cicloadición más importantes del 1,8-difurilnaftaleno (**315**), y sus derivados sustituidos **316** y **317**, con distintos dienófilos.

1.2.1.1 Reacciones de cicloadición tándem (4+2)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (315) con alquinos

Se ensayaron reacciones de cicloadición del compuesto **315** con alquinos, en concreto con el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **155**), un alquino pobre en electrones con marcado carácter electrófilo (Tabla 5). La reacción del difurano **315** con DMAD (**155**) en Et_2O a temperatura ambiente, condujo a la formación de manera diastereoselectiva del aducto *exo,exo*-**352**[268] con un 33% de rendimiento, después de 9 días y sin observarse un consumo completo de la sustancia de partida **315** (Entrada 1, Tabla 5). Probablemente la reacción transcurre a través de una primera cicloadición (4+2) intermolecular entre una unidad de furano y el DMAD (**155**) dando lugar al intermedio **351**, el cual puede evolucionar a través una Diels-Alder intramolecular, mediante una aproximación *exo* del dieno a la cara *exo* del dienófilo. Se trataría de una cicloadición tándem tipo cascada, donde no se aisla el intermedio, y, en modo *pincer* ya que en la segunda cicloadición participa como dienófilo el centro olefínico procedente del DMAD.[247] Se llevó a cabo la misma reacción utilizando tolueno como disolvente a temperatura de reflujo. Después de seis días, mediante espectroscopía de RMN se observó el consumo de la sustancia de partida **315**, detectándose únicamente productos derivados de la reacción con DMAD (**155**). De nuevo, se obtuvo el aducto *exo,exo*-**352** con un 57% de rendimiento, recuperándose un 11% del difurano **315** (Entrada 2). La recuperación de parte de la sustancia de partida, que no se observó en el crudo de reacción, sugiere una doble retro Diels-Alder del aducto *exo,exo*-**352** durante la elaboración. Además se aisló el compuesto **353** con un 8% de rendimiento, probablemente debido a la apertura del endóxido **351**.

[268] En la nomenclatura *exo*,*exo* empleada, el primer prefijo hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio **351** que reacciona en la cicloadición intramolecular, y el segundo prefijo hace referencia a la aproximación del dieno en dicho intermedio.

[247] Ver apartado 2 de la introducción (pág. 34) para la definición de los distintos modos de reacción de las cicloadiciones tándem.



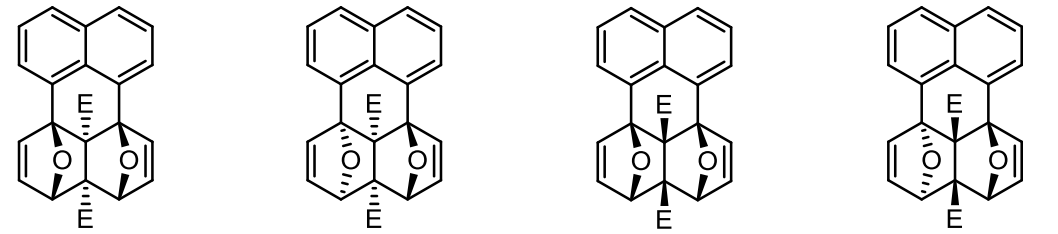
Entrada	Disolvente	T (ºC)	Tiempo (días)	352 (%)	353 (%)
1	Et_2O	ta	9	33	-
2	Tolueno	111	6	57	8

Tabla 5. Reacciones del difurano **315** y DMAD (**155**).

Estos resultados contrastan con los observados por Diels y Alder,[244] y Diels y Olsen[245] (Esquema 84, pág. 93), donde los aductos mayoritarios obtenidos poseen una configuración *exo,endo*. Además, al llevar a cabo la reacción entre furano (**22**) y DMAD (**155**) a una temperatura de 100 ºC, Diels y Alder obtuvieron aductos procedentes de cicloadiciones en cascada en modo *domino*. Este resultado difiere con lo observado en la reacción entre el difurano **315** y el DMAD (**155**) a una temperatura elevada (111 ºC, Entrada 2, Tabla 5), donde se obtiene el aducto *exo,exo*-**352** procedente de una cicloadición en cascada en modo *pincer*. El resultado descrito en la Entrada 1 (Tabla 5) tiene similitudes con el obtenido por Diels y Olsen, en el sentido de que, en ambos casos, al llevar a cabo las reacciones correspondientes a temperatura ambiente, se obtuvieron los aductos procedentes de una cicloadición en cascada en modo *pincer*. La diferencia radica en que en la reacción del difurano **315** y el DMAD (**155**), se obtuvo únicamente un diastereosiómero de los tres *pincer* posibles (Figura 34), a diferencia de los dos diastereoisómeros obtenidos en el caso de Diels y Olsen.[269] Cabe destacar que en el proceso desarrollado en esta memoria se produce un control total la estereoquímica relativa de la reacción.

[245] a) Diels, O.; Alder, K. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1931**, *490*, 243. b) Slee, J. D.; LeGoff, E. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3897.
[246] Diels, O.; Olsen, S. *J. Prakt. Chem.* **1940**, *156*, 285.
[269] En la reacción entre el 1,8-difurilnaftaleno (**315**) y el DMAD (**155**) se podrían formar tres diastereoisómeros, resultado de la cicloadición en cascada en modo *pincer*. Si consideramos ambos modos de reacción, *pincer* y *domino*, serían siete los posibles diastereoisómeros que se podrían formar. Ver figura 34.

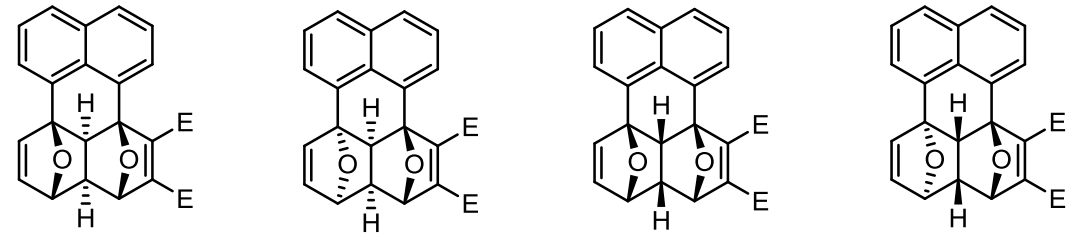
Aductos *pincer:*



exo,exo-**352** *exo,endo*-**352**[a] *endo,endo*-**352** *endo,exo*-**352**[a]

Aductos *domino:*

E = CO_2Me



exo,exo-**354** *exo,endo*-**354** *endo,endo*-**354** *endo,exo*-**354**

Figura 34. Diastereoisómeros del aducto **352** y **354** que se podrían formar en la reacción descrita en la Tabla 5. [a] El aducto *exo,endo*-**352** es el mismo compuesto que el aducto *endo,exo*-**352**.

La estereoquímica del aducto obtenido *exo,exo*-**352** se confirmó mediante un estudio de difracción de rayos X de cristales obtenidos por evaporación lenta de disoluciones en una mezcla de acetato de etilo/hexano 1:1.

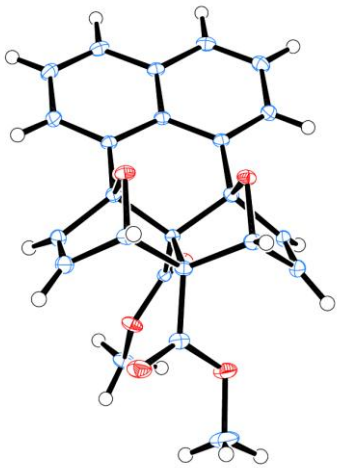


Figura 35. Representación ORTEP de *exo,exo*-**352** obtenida por difracción de rayos X.

Por otro lado se realizó un estudio computacional sobre los siete diastereoisómeros que podrían obtenerse en esta reacción (Tabla 6). Los cálculos fueron realizados en nuestro grupo de investigación por el profesor Agustín Cobas, empleando el nivel teórico M052x/6-311+G(d,p) con geometría B3LYP/6-31G(d).

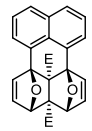
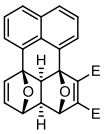
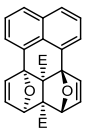
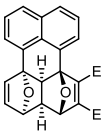
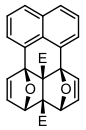
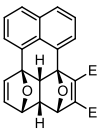
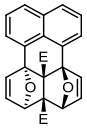
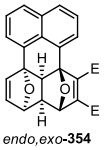
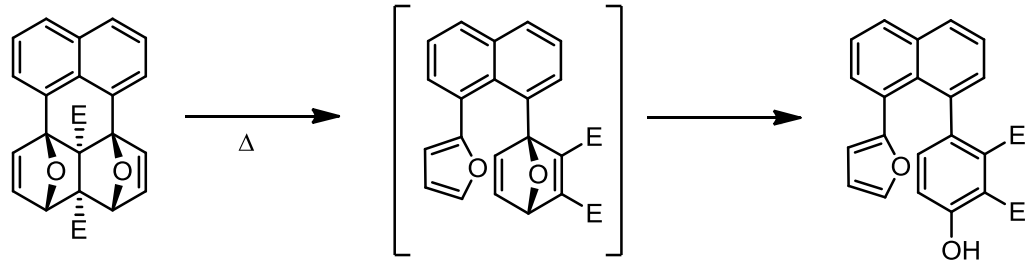
Aducto *pincer*[a]	ΔH (kcal/mol)	ΔH# (kcal/mol)	Aducto *domino*	ΔH (kcal/mol)	ΔH# (kcal/mol)
 *exo,exo*-**352**	-29.9	5.3	 *exo,exo*-**354**	-34.3	11.0
 *exo,endo*-**352**	-15.2	13.2	 *exo,endo*-**354**	-19.8	16.0
 *endo,endo*-**352**	13.4	31.7	 *endo,endo*-**354**	-0.5	29.7
 *endo,exo*-**352**	-15.2	13.2	 *endo,exo*-**354**	-20.1	25.1

Tabla 6. Entalpías de reacción y energías de activación relativas calculadas para la reacción Diels-Alder intramolecular del intermedio **351** (Tabla 5)**.** [a] El aducto *exo,endo*-**352** es el mismo compuesto que el aducto *endo,exo*-**352**

Los cálculos computacionales sugieren la formación mayoritaria del aducto *pincer exo,exo*-**352** bajo un control cinético ($\Delta H^{\#}$ = 5.3 kcal/mol), resultado que concuerda con lo obtenido experimentalmente (Tabla 5). Como se muestra la Tabla 6 el aducto *domino exo,exo*-**354** sería el compuesto obtenido bajo un control termodinámico (ΔH = -34.3 kcal/mol). Sin embargo este aducto no se obtiene en la reacción, lo que sugiere que, bajo estas condiciones experimentales, el proceso es irreversible y, por tanto, la reacción se encuentra bajo un control cinético. De hecho, los cálculos muestran que la barrera de activación para la retro Diels-Alder desde el aducto *pincer exo,exo*-**352** (35.2 kcal/mol), es suficientemente alta para hacer el proceso irreversible. Sólo, cuando el aducto *exo,exo*-**352** se calentó a 180 ºC durante una hora, se formó el compuesto **353** (Esquema 110), probablemente a través de una reacción retro Diels-Alder seguida de la apertura del endóxido **351**.

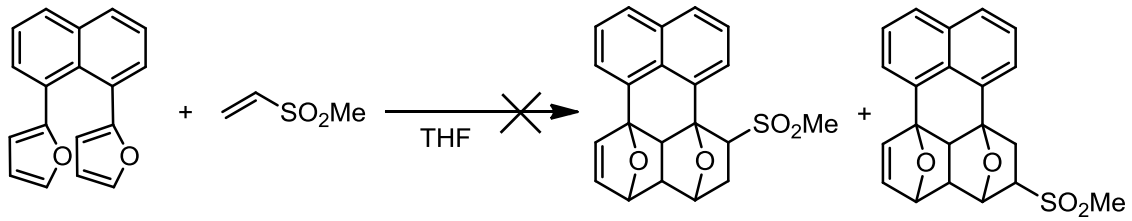


exo,exo-**352** **351** E = CO_2Me **353**

Esquema 110

El espectro de ^{1}H RMN del fenol **353** muestra tres dobles dobletes a 7.09, 6.13 y 6.03 ppm correspondientes a los tres hidrógenos de la unidad de furano, y un singlete a 10.8 ppm correspondiente al hidrógeno del grupo hidróxido. La aparición de esta señal a campo tan bajo puede ser debida a la existencia de una interacción puente de hidrógeno intramolecular con el carbonilo de un grupo éster.

Se ensayaron reacciones de cicloadición del difurano **315** con alquenos. En concreto, se utilizó la metil vinil sulfona (**355**), dienófilo pobre en electrones que favorece las reacciones de cicloadición con dienos. Los productos de cicloadición podrían eliminar térmicamente el fragmento HSO_2Me, dando lugar al producto formal de la cicloadición con acetileno. Por ello se considera al alqueno **355** como un equivalente químico de acetileno. La reacción con 1,8-difurilnaftaleno (**315**) se llevó a cabo con una estequiometría **315**:**355** 1:1 y en tubo sellado (Esquema 111). Sin embargo, no se observó la obtención de ningún producto de la cicloadición (4+2), detectándose únicamente los compuestos de partida.



315 **355** **356** **357**

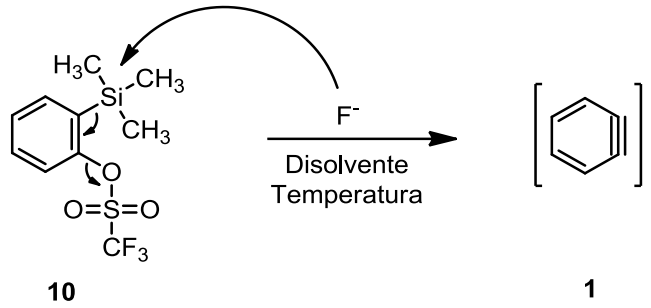
Esquema 111

Se ensayaron además otros alquenos como dienófilos, como el etilviniléter o la tropona, aunque no se detectaron los productos de cicloadición correspondientes.

1.2.1.2 Reacciones de cicloadición tándem (4+2)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (315) con arinos

Teniendo en cuenta las excelentes propiedades como dienófilo del bencino y, dado que además se podría aumentar la complejidad estructural de los productos

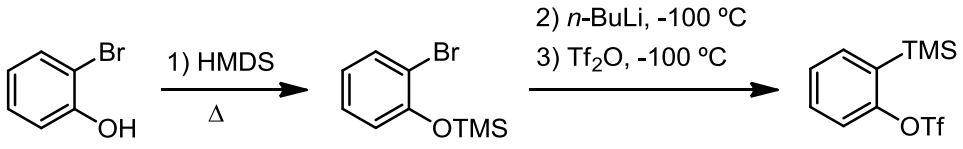
obtenidos, se decidió estudiar la reacción entre el difurano **315** y el bencino (**1**). Como precursor de bencino se decidió emplear el trifluorometanosulfonato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**), un precursor introducido por Kobayashi y colaboradores (Esquema 111).[16] A partir del triflato **10** se genera bencino (**1**) con una sal de ion fluoruro. Modulando la solubilidad de la sal mediante la elección del disolvente y la temperatura se puede controlar la velocidad de generación del arino. El fluoruro atacaría al grupo trimetilsililo induciéndose la eliminación del grupo triflato en *orto*, para generar el bencino (**1**) en condiciones suaves de reacción.



10 **1**

Esquema 112

Para la síntesis del precursor de bencino **10** se utilizó un método en *one pot* desarrollado en nuestro grupo de investigación, que se basa en la preparación de los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo a partir de los *o*-bromofenoles correspondientes (p. ej. **358**).[19]



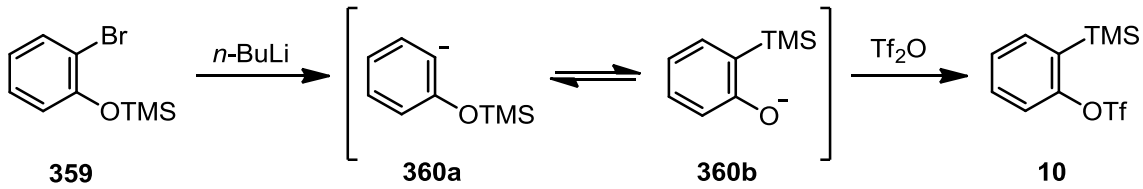
358 **359** **10**

Esquema 113

El compuesto **358** se calienta en presencia de hexametildisilazano (HMDS), produciéndose una transferencia de uno de los dos grupos trimetilsililo (TMS) del HMDS, para obtener el sililéter **359**. En un segundo paso, el compuesto **359** se hace reaccionar con *n*-BuLi a -100 ºC, induciéndose el intercambio halógeno-metal (Esquema 114). Se obtiene así el intermedio **360a** que se encuentra en equilibrio con **360b**, a través de una migración del grupo TMS entre el oxígeno y el carbanión en *orto*. Temperaturas más altas en esta reacción favorecen un ataque nucleófilo no

[16] Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.
[19] Peña, D.; Cobas, A.; Perez, D.; Guitian, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

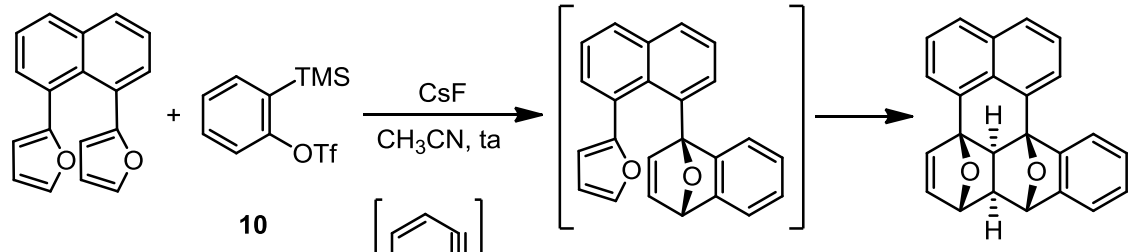
deseado de *n*-BuLi sobre el grupo TMS. Finalmente, la adición del anhídrido tríflico produce el atrapado del fenóxido **360b**, para dar lugar al triflato **10**.



359 **360a** **360b** **10**

Esquema 114

La reacción entre el 1,8-difurilnaftaleno (**315**) y el triflato **10** en presencia de CsF, en acetonitrilo, a temperatura ambiente, condujo a la formación del aducto *exo,exo*-**362**[270] con un excelente 99% de rendimiento (Esquema 115).[271] Posiblemente, primero tiene lugar una cicloadición (4+2) entre el bencino y el difurano **315** para formar el aducto **361**, que evoluciona siguiendo una cicloadición intramolecular en cascada en modo *domino* para formar el aducto *exo,exo*-**362**.



315 **10** **1** **361** 99% (±) *exo,exo*-**362**

Esquema 115

Cabe destacar que en la cicloadición (4+2) intramolecular del intermedio **361**, se podrían formar en principio hasta cuatro diastereoisómeros distintos, como se indica en la Figura 36.

[270] En la nomenclatura *exo*,*exo* empleada, el primer prefijo hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio **361** que reacciona en la cicloadición intramolecular, y el segundo prefijo hace referencia a la aproximación del dieno en dicho intermedio.

[271] En el Esquema 115 la estructura respresentada del aducto *exo*,*exo*-**362** es la correspondiente a uno de los dos enantiómeros obtenidos en la mezcla racémica.

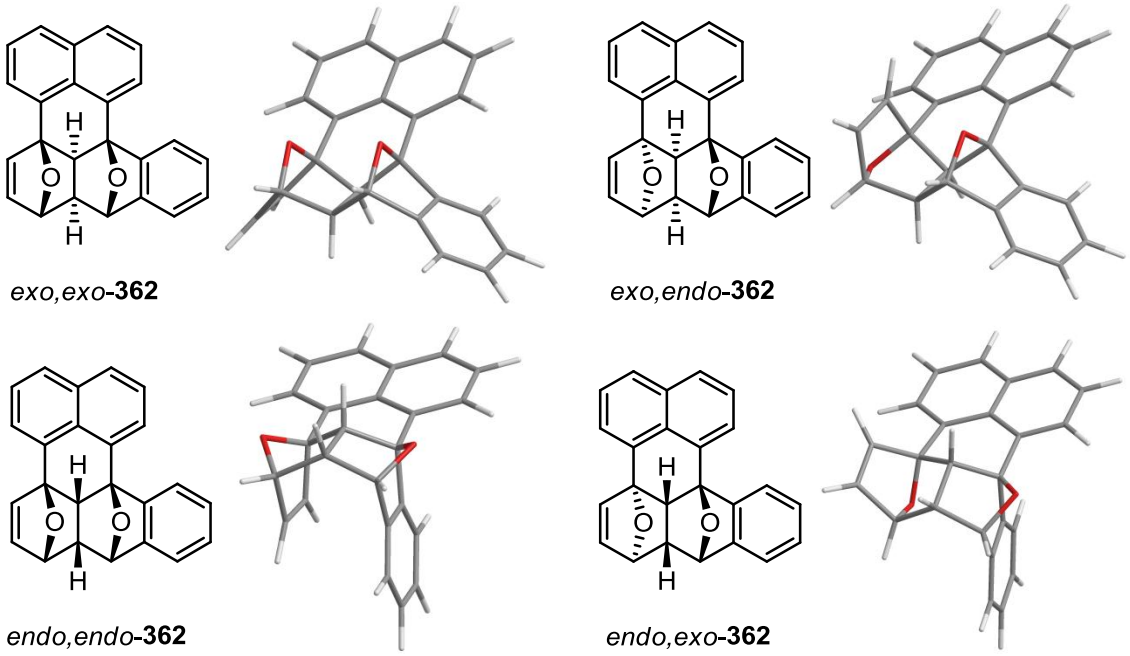


Figura 36. Estructuras de los posibles diastereoisómeros de la cicloadición tándem del 1,8-difurilnaftaleno (**315**) con bencino (**1**) y sus estructuras tridimensionales optimizadas con el programa *Chem 3D*® (MM2).

Con el fin de confirmar la estructura del diastereoisómero obtenido se recurrió al análisis de los datos espectroscópicos. En primer lugar, se realizó un espectro de RMN bidimensional tipo NOESY (Figura 37), donde se encontró correlación de tipo NOE entre el hidrógeno H^a (2.41 ppm), y el hidrógeno olefínico H^b (6.77 ppm, Figura 38). Este dato sugiere que ambos hidrógenos se encuentran próximos, y por tanto en la misma cara del sistema policíclico. Esto sólo es posible con la aproximación *exo* del dieno en la cicloadición intramolecular, lo que nos permite descartar los compuestos *exo,endo*-**362** y *endo,endo*-**362** (Figura 36).

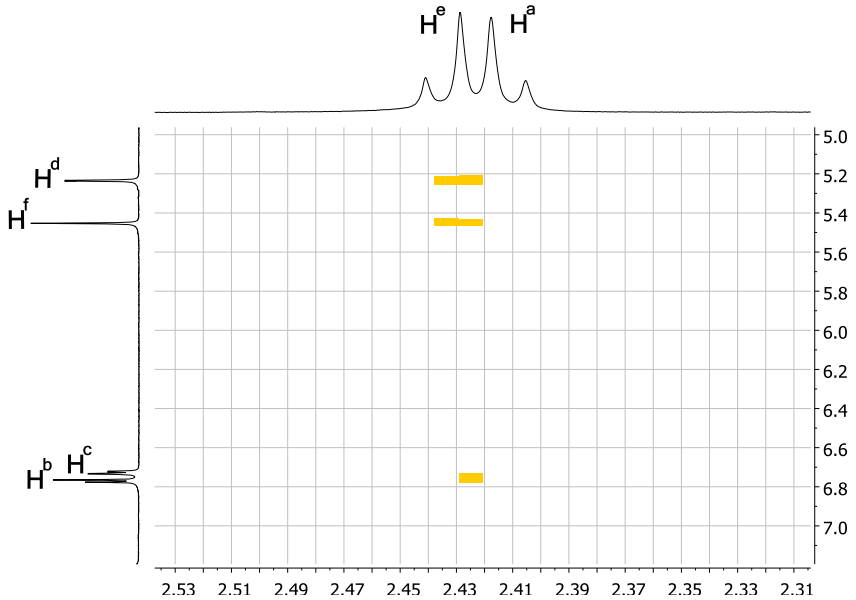
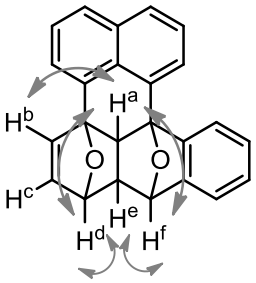


Figura 37. Espectro bidimensional NOESY para *exo,exo*-**362**.



362

H	ppm
a	2.41
b	6.77
c	6.72
d	5.23
e	2.43
f	5.45

Figura 38. NOE de los hidrógenos H^a y H^e en el aducto **362**.

Por otra parte el espectro de ^{1}H RMN de este compuesto muestra un doblete a 2.43 ppm para el hidrógeno H^e, con una constante de acoplamiento J_{H^a,H^e}= 6.1 Hz (Figura 39). Por lo tanto, el hidrógeno H^e no presenta ningún otro acoplamiento con los hidrógenos H^d y H^f ($J_{H^d,H^e} = J_{H^e,H^f} = 0.0$ Hz), por lo que se deduce que los ángulos diedros con dichos hidrógenos son cercanos a los 90º. Esta situación sólo es posible en la estructura del compuesto *exo,exo*-**362** (Figura 40).

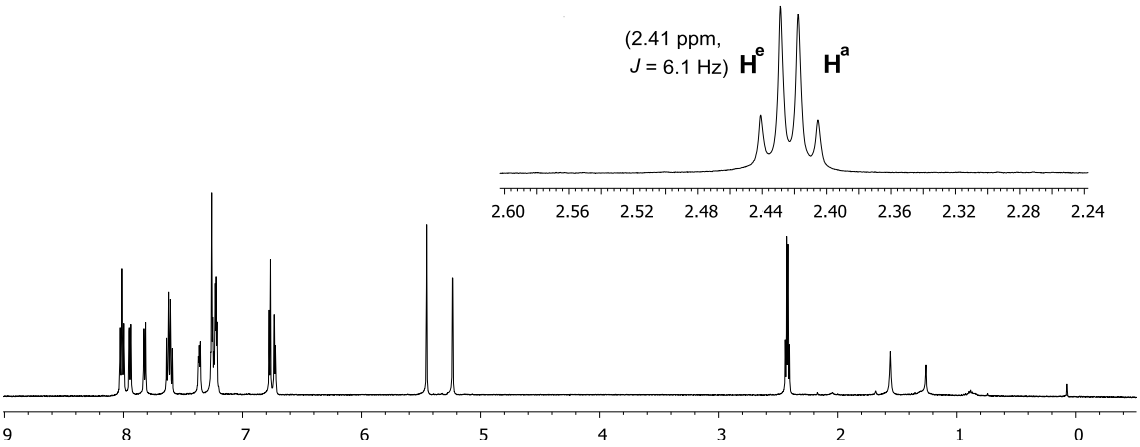


Figura 39. Espectro ^{1}H RMN para *exo,exo*-**362**.

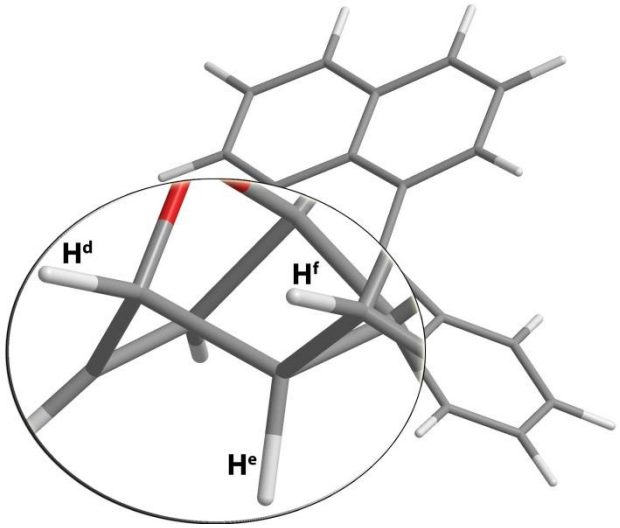


Figura 40. Ampliación de la estructura tridimensional del aducto *exo,exo*-**362** que permite ver los ángulos diedros próximos a 90º, formados por los hidrógenos H^d-H^e y H^e-H^f.

En la Figura 41 se muestra la conformación del intermedio **361** que daría lugar al diastereoisómero *exo,exo*-**362**, a través de una cicloadición intramolecular mediante una aproximación *exo* de la unidad de furano a la cara *exo* del dienófilo.

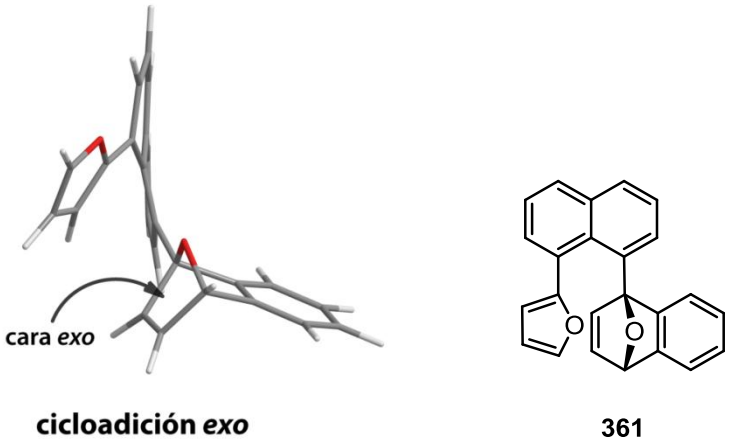


Figura 41. Estructura tridimensional del intermedio **361** optimizada con el programa *Chem 3D*® (MM2), con una orientación adecuada para una cicloadición (4+2) intramolecular, mediante una aproximación *exo* del dieno a la cara *exo* del dienófilo.

La reacción entre el bencino (**1**) y el difurano **315** es por tanto un proceso altamente estereoselectivo, ya que se obtiene un único diastereoisómero de los cuatro posibles que se podrían haber formado (Figura 36). Cabe destacar que mediante este proceso en cascada se forman cuatro nuevos enlaces carbono-carbono, controlando la configuración relativa de seis centros asimétricos adyacentes.

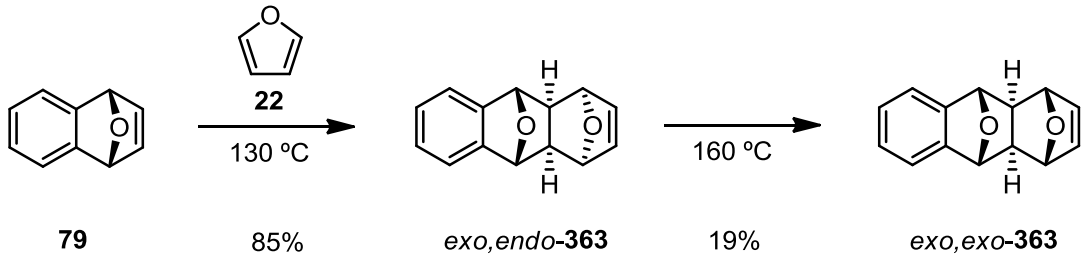
Cálculos teóricos DFT B3LYP 6/31G(d), realizados en nuestro grupo de investigación por el profesor Agustín Cobas, explican la formación selectiva del aducto *exo,exo*-**362**. Concretamente, los resultados computacionales muestran que la formación de

exo,exo-**362** está favorecida tanto termodinámica como cinéticamente (Tabla 7).

362	**$\Delta H^{\#}$ (kcal/mol)**	**ΔH (kcal/mol)**
exo,exo	13.5	-24.0
exo,endo	18.9	-9.8
endo,endo	34.2	9.8
endo,exo	29.7	-8.4

Tabla 7. Entalpías de reacción y energías de activación relativas calculadas para la reacción Diels-Alder intramolecular del intermedio **361**, que conduce a la formación del aducto **362**.

Este proceso de cicloadición intramolecular se comparó con el trabajo de Sasaki y Kanematsu sobre reacciones del 1,4-epoxi-1,4-dihidronaftaleno (**79**),[272] donde se estudió la cicloadición entre este compuesto y el furano (**22**, Esquema 116). Dicha reacción requirió una temperatura de 130 ºC y condujo a la formación del aducto *exo,endo*-**363** resultado de una cicloadición (4+2), con un rendimiento del 85%. Se identificó el diastereoisómero obtenido como el resultante de la aproximación *endo* del furano (**22**), a la cara *exo* del dienófilo (*exo,endo*-**363**). Al calentar el compuesto *exo,endo*-**363** a 160 ºC durante 8 h, se obtuvo el isómero termodinámico *exo,exo*-**363** con un rendimiento del 19%. Este diastereoisómero es el resultado de una retro Diels-Alder, seguida de la cicloadición (4+2) con aproximación *exo* del furano a la cara *exo* del dienófilo.



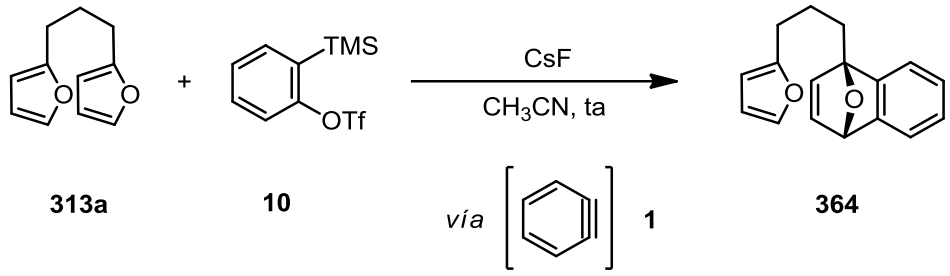
Esquema 116

Lógicamente, la diferencia entre el producto obtenido en la cicloadición (4+2) intramolecular del intermedio **361** (Esquema 115, pág. 115) y la cicloadición intermolecular entre el 1,4-epoxi-1,4-dihidronaftaleno (**79**) y furano (**22**, Esquema 116) radica en que, en el primer caso, el dieno y el dienófilo se encuentran unidos a un fragmento de naftaleno, generando un sistema rígido que podría desfavorecer la aproximación *endo* del dieno.

Con el objetivo de comparar nuestros resultados con los obtenidos por Lautens

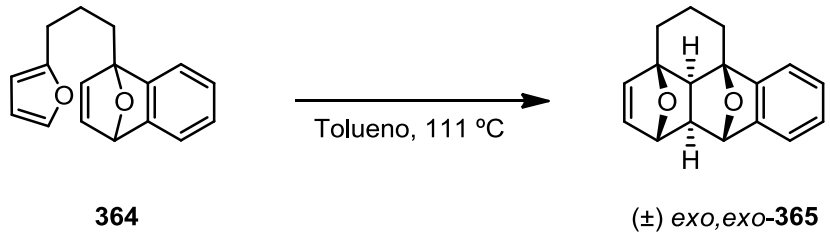
[272] Sasaki, T.; Kanematsu, K.; Hayakawa, K.; Uchide, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1972**, *21*, 2750.

(reacción entre **313a** y DMAD, Esquema 85, pág. 94),[249] se decidió estudiar la reacción entre el bencino (**1**) y el difurilpropano **313a**. La reacción entre este compuesto y el triflato **10** en presencia de CsF, en acetonitrilo y a temperatura ambiente, condujo a la formación del aducto **364** con un 8% de rendimiento después de 19 h (Esquema 117). Como se puede observar, y en contraste con el ejemplo de Lautens, en este caso la cicloadición en cascada no ocurre de forma espontánea. Algo que sí tiene lugar para el compuesto **361**, posiblemente debido a la mayor rigidez en comparación con **313a**.



Esquema 117

Con el fin de forzar la cicloadición intramolecular del compuesto **364** se disolvió éste en tolueno y se calentó a reflujo durante 24 h, obteniéndose el aducto *exo,exo*-**365** con un rendimiento cuantitativo (Esquema 118). Teniendo en cuenta que, en este caso, se aisló el intermedio **364** y fue necesario calentar la mezcla de reacción para que la segunda cicloadición transcurriese, globalmente esta cicloadición en cascada se define como consecutiva.[273]

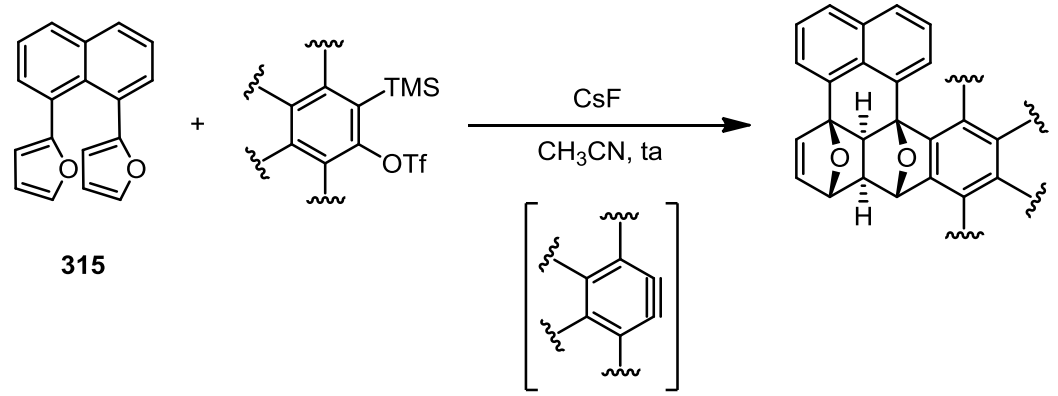


Esquema 118

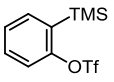
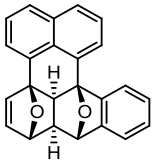
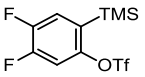
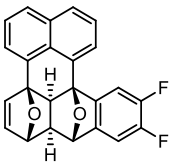
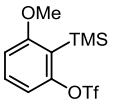
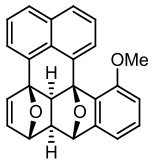
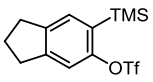
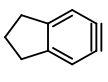
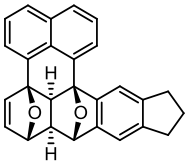
Con el objetivo de sintetizar poliarenos extendidos de estructura más compleja, se decidió estudiar la reacción del difurilnaftaleno **315** con arinos policíclicos o sustituidos (Tabla 8). Los diferentes arinos fueron generados mediante el método de la descomposición inducida por el ion fluoruro de los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo.[16] Los precursores de arino fueron sintetizados por el método *one*

[249] Lautens, M.; Fillion, E. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4418.
[273] Ver apartado 2.2 de la introducción (pág. 38) para su definición
[16] Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

pot desarrollado en nuestro grupo de investigación y descrito en el Esquema 113 (pág. 114).[19] Las reacciones con el 1,8-difurilnaftaleno (**315**) se llevaron a cabo en presencia de CsF, en acetonitrilo y a temperatura ambiente (Tabla 8), las mismas condiciones que las empleadas en la síntesis del aducto *exo,exo*-**362** (Esquema 115).



315

Entrada	Precursor	Arino	Aducto	Rdto (%)
1	 **10**	 **1**	 (±) *exo,exo*-**362**	99
2	 **366**	 **367**	 (±) *exo,exo*-**368**	53
3	 **369**	 **84**	 (±) *exo,exo*-**370**	95
4	 **371**	 **372**	 (±) *exo,exo*-**373**	82

[19] Peña, D.; Cobas, A.; Perez, D.; Guitian, E. *Synthesis* **2002**, 1454.

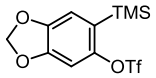
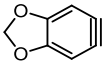
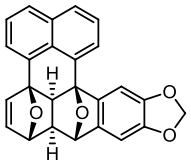
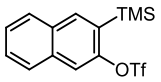
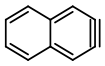
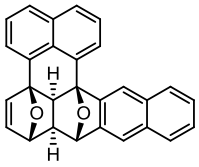
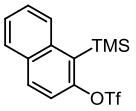
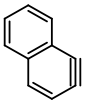
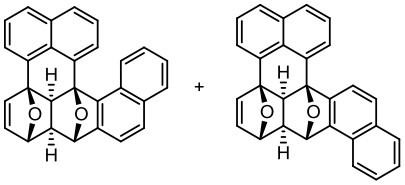
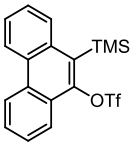
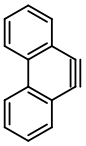
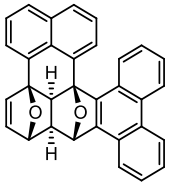
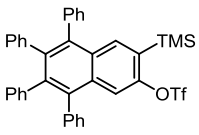
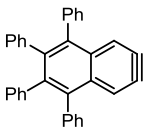
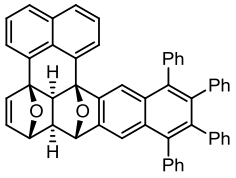
5	 **374**	 **375**	 (±) *exo,exo*-**376**	88
6	 **377**	 **378**	 (±) *exo,exo*-**379**	51
7	 **380**	 **381**	 (±) *exo,exo*-**382** (±) *exo,exo*-**383**	83 (3:1)
8	 **384**	 **385**	 (±) *exo,exo*-**386**	76
9[a]	 **387**	 **388**	 (±) *exo,exo*-**389**	10

Tabla 8. Obtención de diferentes *exo,exo*-aductos mediante la reacción entre el 1,8-difurilnaftaleno (**315**) y el arino correspondiente. Condiciones de reacción: CH_3CN, ta, 24 h. [a] Se empleó como disolvente la mezcla CH_3CN:CH_2Cl_2 (4:1).

En la mayoría de los casos se obtuvieron rendimientos entre buenos y excelentes de los correspondientes aductos con arinos (Tabla 8), a excepción del aducto *exo,exo*-**389** (Entrada 9) que se obtuvo con un 10% de rendimiento, posiblemente debido a la baja solubilidad del ion fluoruro en CH_2Cl_2. Sin embargo, este disolvente fue necesario para solubilizar el precursor **387**.

Con el fin de confirmar la asignación de la estereoquímica relativa de los aductos de la Tabla 8, se decidió realizar un estudio de difracción de rayos X de un compuesto representativo. Concretamente, se resolvió mediante esta técnica la estructura del aducto *exo,exo*-**386** (Figura 42). Cabe destacar que este compuesto presenta un elevado impedimento estérico, con un ángulo de torsión entre las subunidades naftaleno y fenantreno de 57.6º.

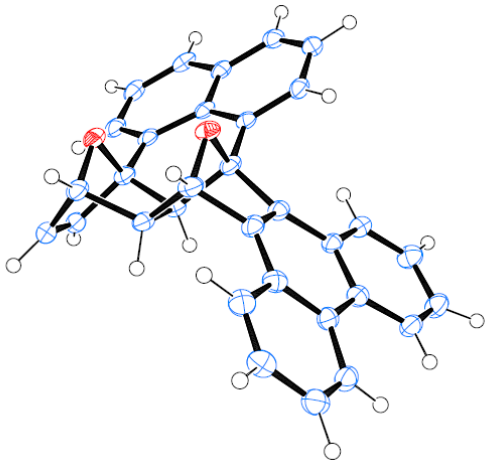
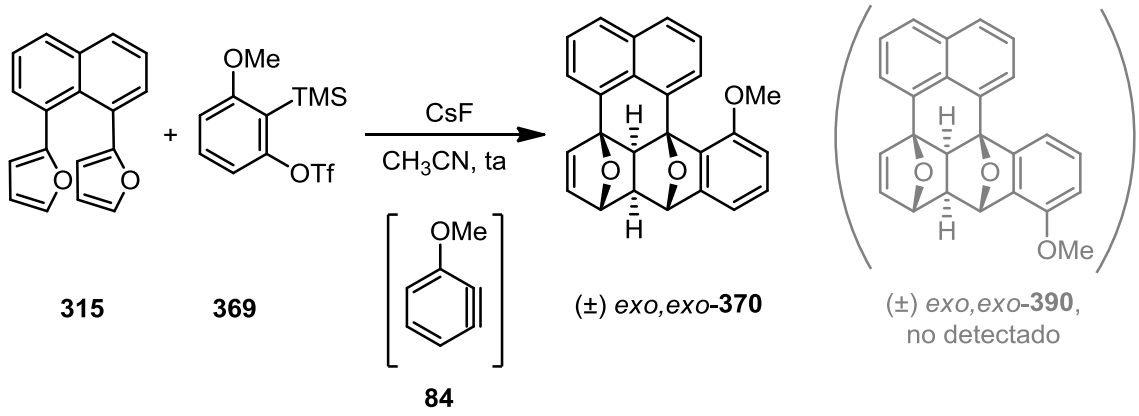


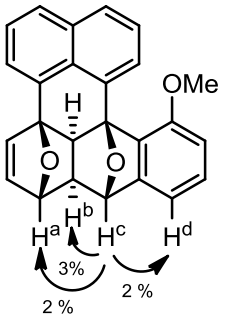
Figura 42. Representación ORTEP del aducto *exo,exo*-**386** obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

Con el empleo de arinos asimétricos se encontró cierta regioselectividad (Entradas 3 y 7, Tabla 8). Concretamente, la reacción del 3-metoxibencino (**84**) con el difurano **315** condujo a la formación del aducto *exo,exo*-**370** como único producto de los dos regioisómeros posibles (Esquema 119). Esta elevada regioselectividad probablemente sea debida a la gran polarización del triple del enlace del arino producida por la influencia del grupo metoxilo.



Esquema 119

Para determinar la regioquímica del producto obtenido, y diferenciarla del otro posible aducto **390**, se recurrió a experimentos de RMN tipo NOE. Al irradiar el singlete a 5.41 ppm correspondiente al hidrógeno H^c, se observó correlación tipo NOE con los hidrógenos alifáticos H^a y H^b (5.20 y 2.40 ppm), y correlación con el hidrógeno aromático H^d (6.99 ppm, Figura 40). En el caso del aducto **390**, el NOE con un hidrógeno aromático no sería posible. Por tanto, este experimento sugiere que el regioisómero aislado en la reacción es el *exo,exo*-**370**.



exo,exo-**370**

Figura 43. Efecto NOE del hidrógeno H^c con los hidrógenos H^a, H^b y H^d en el aducto *exo,exo*-**370**.

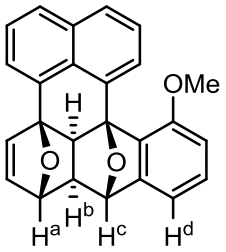
Para confirmar la hipótesis anterior se recurrió, además, a RMN de correlación heteronuclear. En primer lugar se realizó un espectro bidimensional de correlación heteronuclear a un enlace (HSQC). Esta espectroscopía nos permite establecer una correlación entre los hidrógenos y los carbonos a los que se encuentran unidos (Tabla 9 y 10, Figura 44).

Hidrógeno	δ ^{1}H (ppm)
H_a	5.20
H_b	2.40
H_c	5.41
H_d	6.99

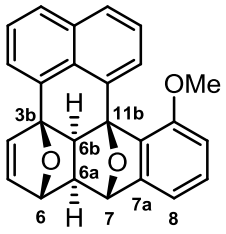
Tabla 9. Asignación de desplazamientos químicos de ^{1}H RMN.

Carbono	δ ^{13}C (ppm)
6	81.9
6a	53.8
7	80.7
8	112.5

Tabla 10. Asignación de desplazamientos químicos de ^{13}C RMN.



exo,exo-**370**



exo,exo-**370**

Figura 44. Asignación de los hidrógenos y carbonos de interés en los espectros bidimensionales HMBC y HSQC del aducto *exo,exo*-**370**.

Por otra parte se realizó un espectro bidimensional de correlación heteronuclear de largo alcance (HMBC, Figura 45). Este experimento nos muestra la correlación de los hidrógenos con los carbonos que se encuentran a dos y tres enlaces de distancia. Observando las correlaciones del hidrógeno H^c (5.41 ppm) en el espectro bidimensional HMBC, vemos que existe correlación, entre otras, con el carbono

aromático 8 (112.5 ppm, Tabla 10). Por tanto, este experimento de RMN sugiere también el aislamiento del regioisómero *exo,exo*-**370** como producto de reacción.[274]

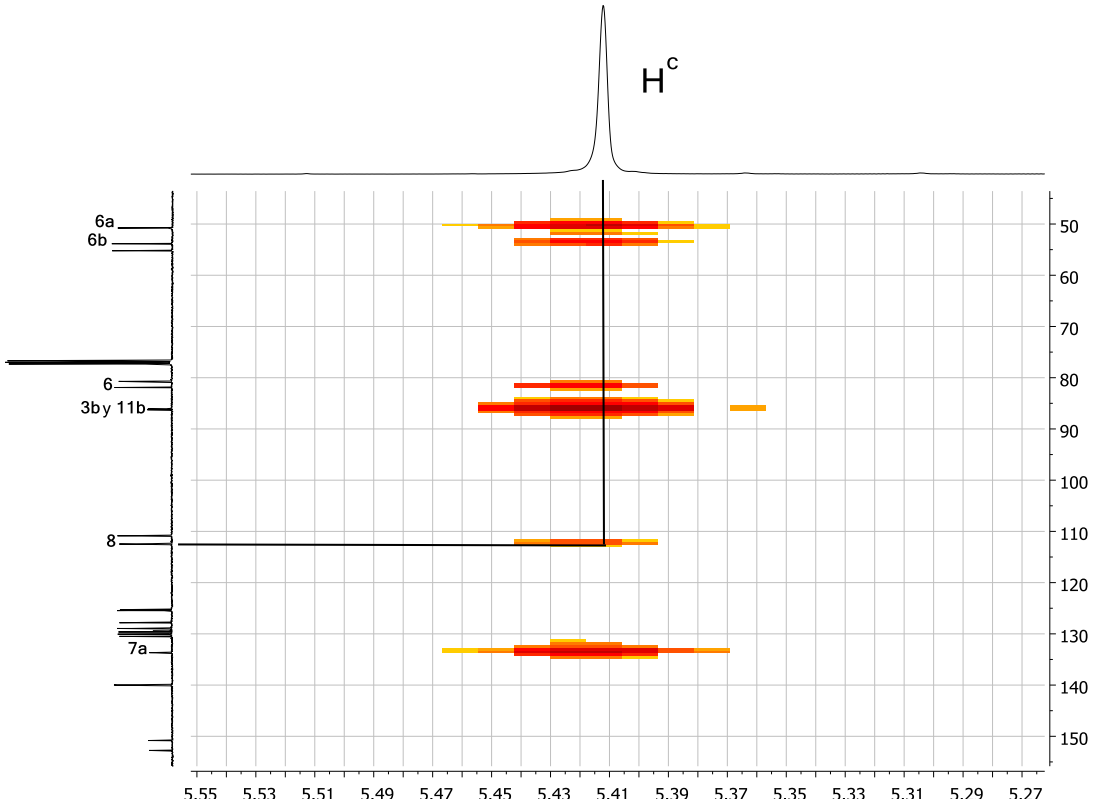
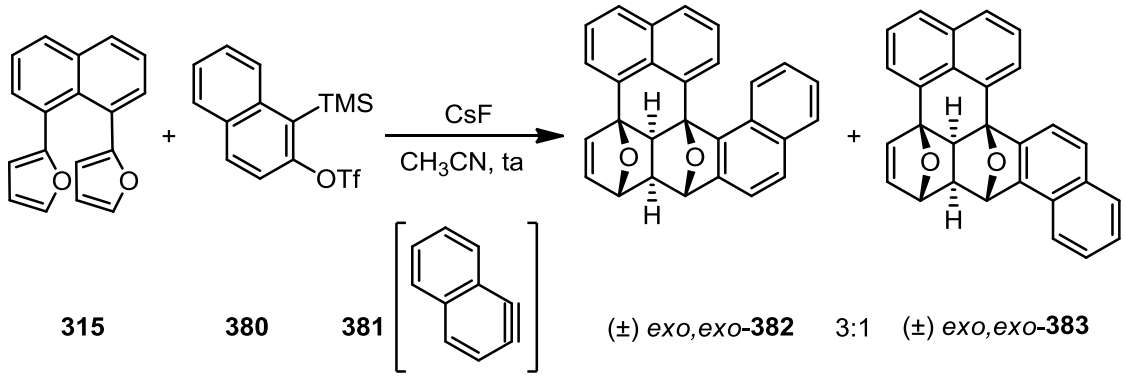


Figura 45. Espectro bidimensional HMBC del *exo,exo*-**370**.

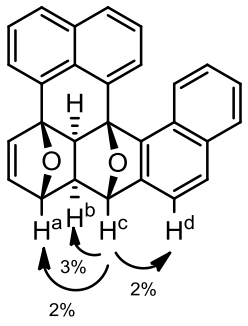
La reacción con el arino asimétrico 1,2-naftalino (**381**, Entrada 7, Tabla 8) también muestra cierta regioselectividad, aunque de forma más moderada que en el caso del 3-metoxibencino (Esquema 120). Esto es debido a que el triple enlace del 1,2-naftalino (**381**) no está tan polarizado como el del 3-metoxibencino (**84**). Concretamente, con el 1,2-naftalino (**382**) se obtuvieron los regiosiómeros *exo,exo*-**382** y *exo,exo*-**383** en una relación 3:1, donde el primero es el aducto mayoritario.

[274] Se realizaron cálculos teóricos B3LYP/6-31++G(d,p), en nuestro grupo de investigación por parte del profesor Agustín Cobas, para la cicloadición entre el 1,8-difurilnaftaleno (**315**) y el 3-metoxibencino (**84**). Se tuvieron en cuenta distintas aproximaciones, mostrando que el estado de transición que conduce al regioisómero *exo,exo*-**370** es el más estable. Por tanto, los cálculos teóricos coinciden con el resultado experimental.



Esquema 120

Con el fin de distinguir la estructura de los regioisómeros obtenidos, se recurrió de nuevo al empleo de experimentos de RMN. Partiendo de la hipótesis de que el regioisómero mayoritario se correspondería con el aducto *exo,exo*-**382**, el RMN bidimensional de correlación de protón (^{1}H COSY) permitió asignar cada una de las señales al hidrógeno correspondiente. Por otro lado, al irradiar el singlete correspondiente al hidrógeno H^c (5.59 ppm), se observó NOE con los hidrógenos alifáticos H^a (5.23 ppm), H^b (2.42 ppm) y con el hidrógeno aromático a 7.56 ppm con multiplicidad doblete, señal correspondiente a H^d (Figura 46). Este experimento sugiere que el aducto mayoritario en la reacción es *exo,exo*-**382**.



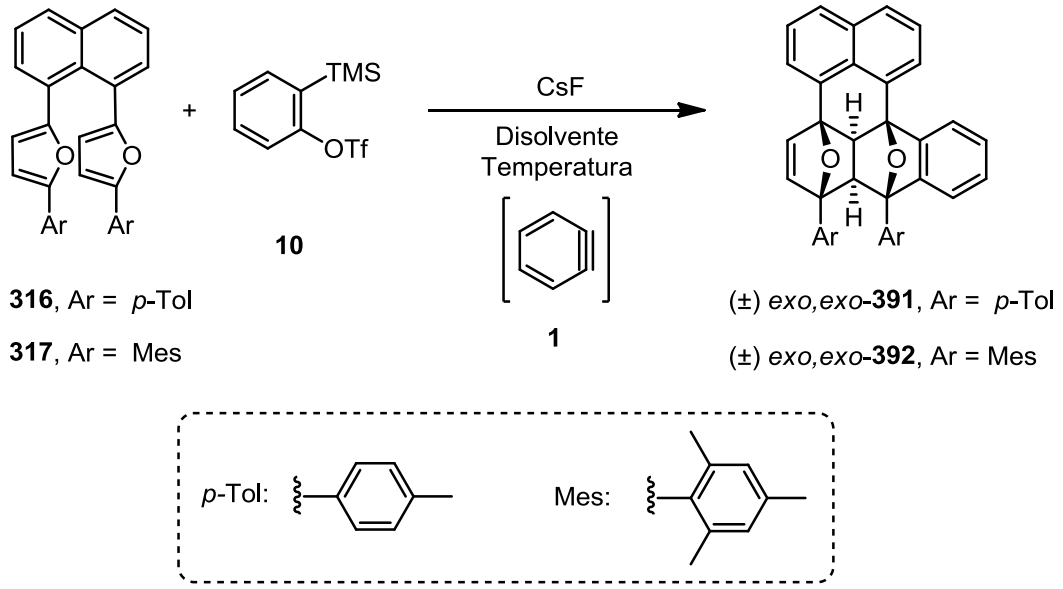
exo,exo-**382**

Figura 46. NOE del hidrógeno H^c con los hidrógenos H^a, H^b y H^d del aducto *exo,exo*-**382**.

1.2.1.3 Reacciones de cicloadición tándem (4+2)/(4+2) de los derivados de furano sustituidos 316 y 317 con arinos

Se ensayaron también reacciones de cicloadición de bencino con los difuranos **316** y **317** (Tabla 11). La reacción entre el 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**) y el triflato **10** en presencia de CsF, en acetonitrilo y a temperatura ambiente, condujo a la formación del aducto *exo,exo*-**391** con un 35% de rendimiento (Entrada 1, Tabla 11), recuperándose un 23% de sustancia de partida **316**. Se pensó que el bajo rendimiento obtenido podía deberse a la baja solubilidad del compuesto **316** en

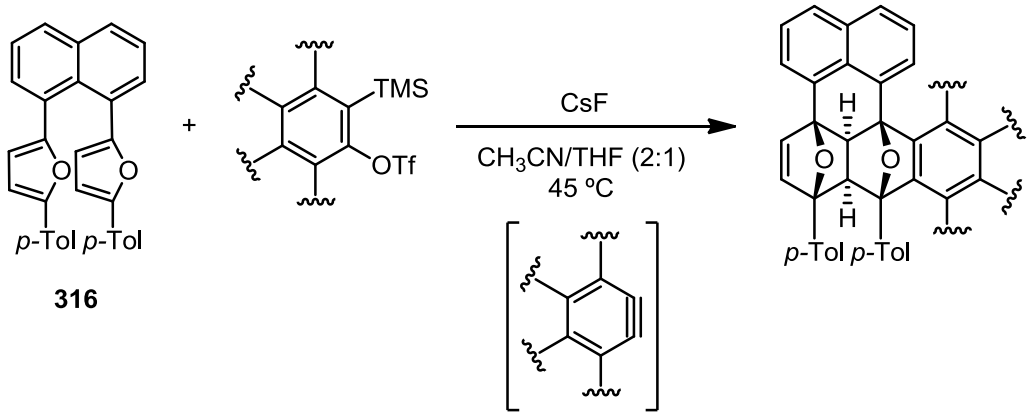
acetonitrilo, por lo que se decidió entonces emplear THF como codisolvente, obteniéndose el aducto *exo,exo*-**391** con un 83% de rendimiento (Entrada 2). En este caso fue necesario llevar a cabo la reacción a 45 ºC con el fin de solubilizar parcialmente el CsF en la mezcla de disolventes. La reacción del difurano sustituido **317** en idénticas condiciones dio lugar a la obtención del producto *exo,exo*-**392** con un 15% de rendimiento, recuperándose un 63% de sustancia de partida (**317**, Entrada 3). Este bajo rendimiento puede ser debido al elevado impedimento estérico asociado a los grupos mesitilo del compuesto **317** en la reacción de cicloadición con el bencino (**1**).



Entrada	Difurano	Ar	Disolventes	T (ºC)	Producto	Rdto (%)
1	**316**	*p*-Tol	CH_3CN	ta	*exo,exo*-**391**	35
2	**316**	*p*-Tol	CH_3CN/THF (2:1)	45	*exo,exo*-**391**	83
3	**317**	Mes	CH_3CN/THF (2:1)	45	*exo,exo*-**392**	15

Tabla 11. Reacciones de los difuranos sustituidos **316** y **317** con bencino (**1**).

Tras el buen resultado obtenido en la cicloadición tándem del difurano **316** con bencino (**1**, Entrada 2, Tabla 11), se decidió estudiar la reacción de este difurano con otros arinos. Concretamente con 1,2-difluorobencino (**367**), 1,2-naftalino (**381**) y 2,3-naftalino (**378**), obteniéndose los correspondientes aductos con rendimientos moderados (Tabla 12).



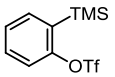
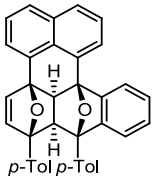
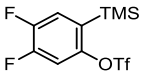
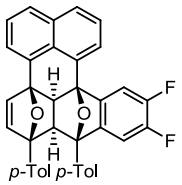
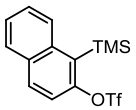
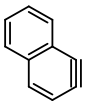
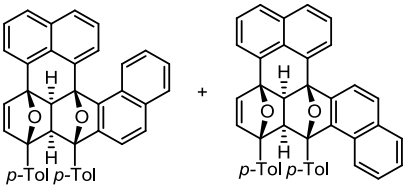
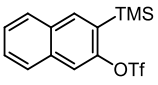
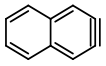
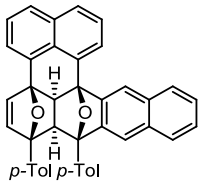
Entrada	Precursor	Arino	Producto	Rdto (%)
1	 **10**	 **1**	 (±) *exo,exo*-**391**	83
2	 **366**	 **367**	 (±) *exo,exo*-**393**	56
3	 **380**	 **381**	 (±) *exo,exo*-**394** (±) *exo,exo*-**395**	53 (3:1)
4	 **377**	 **378**	 (±) *exo,exo*-**396**	59

Tabla 12. Obtención de diferentes *exo,exo*-aductos mediante la reacción entre el difurano sustituido **316** y el arino correspondiente. Condiciones de reacción: CH_3CN/THF (2:1), 45 ºC, 24 h.

Nuevamente, al emplear un arino asimétrico como el 1,2-naftalino (**381**) se observó cierta regioselectividad en el proceso. Concretamente, la reacción del arino **381** con el difurano **316** condujo a la formación de los aductos *exo,exo*-**394** y *exo,exo*-**395** en una relación 3:1, donde *exo,exo*-**391** es el producto mayoritario (Entrada 3, Tabla 12). Para la purificación del regioisómero *exo,exo*-**395** fue necesario recurrir a la

cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) en fase normal (Figura 47). Concretamente, empleando una columna de Phenomenex® Maxsil-10 [fase móvil: hexano/CH_2Cl_2 (40:60), 2.5 mL/min] fue posible obtener una mezcla enriquecida del aducto *exo,exo*-**395**.

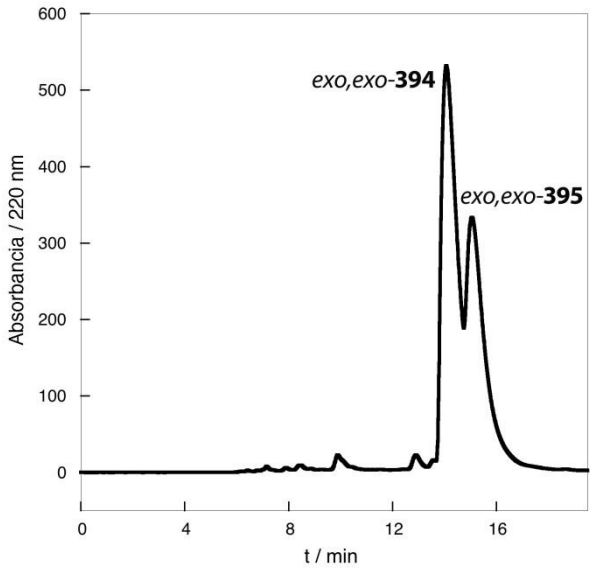


Figura 47. Cromatogramas de HPLC para los regioisómeros *exo,exo*-**394** y *exo,exo*-**395**. Columna Phenomenex® Maxsil-10, eluyente: hexano/CH_2Cl_2 (40:60), inyección: 7.5 μL, flujo: 2.5 mL/min.

En este caso fue posible confirmar la estructura del aducto mayoritario *exo,exo*-**394** mediante un estudio de difracción de rayos X de monocristales obtenidos por evaporación lenta de disoluciones en hexano/CH_2Cl_2 4:1 (Figura 48). Cabe destacar la disposición de las unidades *p*-tolilo, prácticamente ortogonales al plano que forma la subunidad de naftaleno.

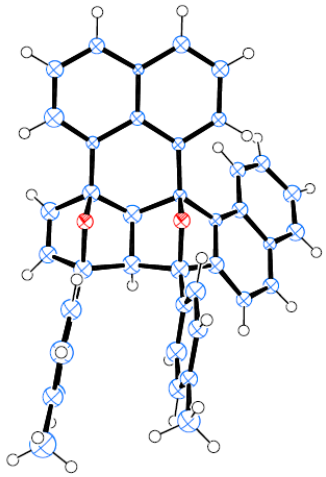
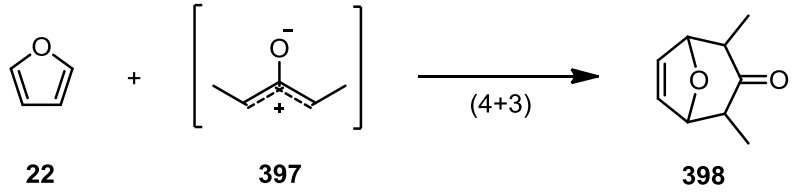


Figura 48. Representación ORTEP del aducto *exo,exo*-**394** obtenida por difracción de rayos X.

1.2.1.4 Reacciones de cicloadición tándem (4+3)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (315)

Las cicloadiciones (4+3) son una herramienta sintética muy utilizada para la formación de anillos de siete eslabones.[275] Particularmente, las cicloadiciones (4+3) de iones oxialilo **397** y furanos (**22**) son muy atractivas, ya que conducen a los endóxidos **398** (Esquema 121), compuestos que han sido ampliamente utilizados para la síntesis de productos naturales.[276,277]



22 **397** **398**

Esquema 121

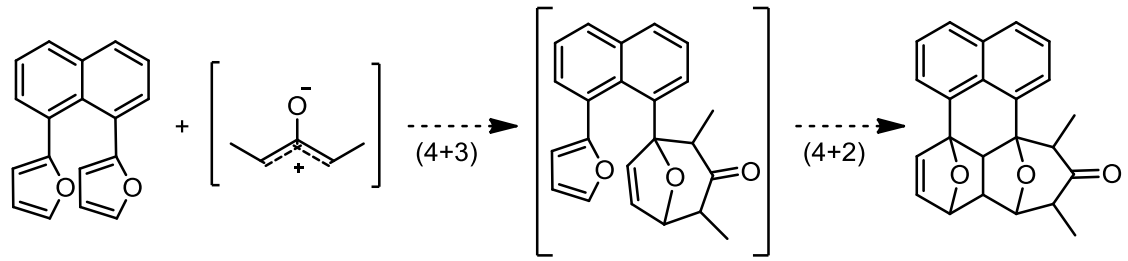
Por otro lado, la introducción de anillos de siete miembros en estructuras de grafeno produce la curvatura de estas monocopas, modificando con ello sus propiedades. Esto nos animó a probar la reacción de un ion oxalilo con el difurano **315** (Esquema 122) para formar un aducto del tipo **400**. Cabe resaltar que hasta el comienzo de este trabajo las cicloadiciones (4+3) no se habían aplicado en los procesos en cascada.[278]

[275] a) Hosome, A.; Tominaga, Y. *[4+3] Cycloadditions* in *Comprehensive Organic Synthesis* (B. M. Trost, I. Fleming, Eds.) vol. 5 (L. A. Paquette, vol. Ed.), Pergamon Press, Oxford, 1991, pág. 593. b) M. Harmata, *Intramolecular [4+3] Cycloaddition Reactions* in *Advances in Cycloaddition*, vol. 4 (M. Lautens, Ed.), JAI Press, London, 1997, pág. 41. c) J. H. Rigby, F. C. Pigge, *[4+3] Cycloaddition Reactions* in *Org. React.* (L. A. Paquette, Ed.) Wiley and Sons: New York, 1997; vol. 51, pág. 351.

[276] *Reviews* sobre cationes oxialilo y reacciones relacionadas: a) Hoffmann, H. M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 1. b) Noyori, R.; Hayakawa, Y. *Org. React.* **1983**, *29*, 163. c) Mann, J. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4611. d) Cha, J. K.; Oh, J. *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 217. e) Battiste, M. A.; Pelphrey, P. M.; Wright, T. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3438. f) Harmata, M.; Rashatasakhon R. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2371. g) Harmata, M. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2297.

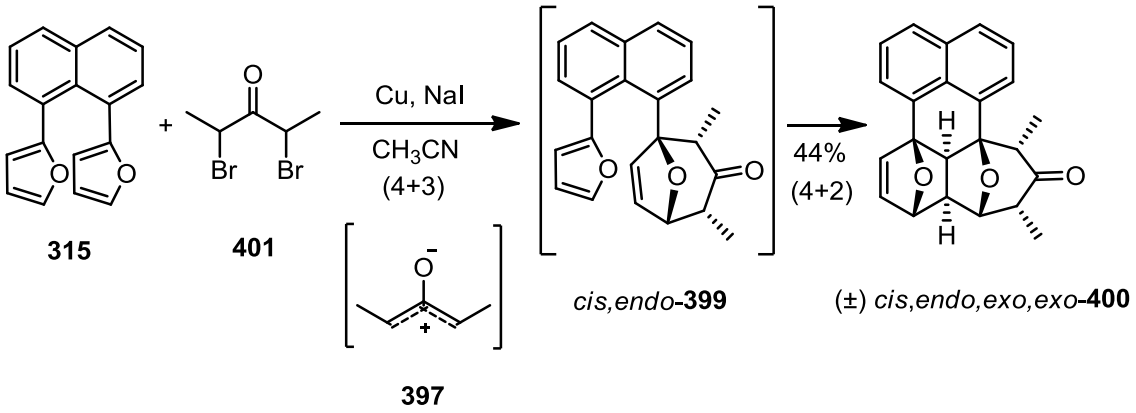
[277] a) Wright, D. L.; Whitehead, C. R.; Sessions, E. H.; Ghiviriga, I.; Frey, D. A. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1535. b) Lee, J. C.; Cha, J. K. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 10175. c) Lee, J. C.; Cha, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3243. d) Kreiselmeier, G.; Föhlish, B. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1375. e) Battiste, M. A.;. Posey, R. G *J. Fluorine Chem.* **2000**, *102*, 285. f) Lautens, M.; Aspiotis, R.; Colucci, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10930. g) Lautens, M.; Stammers, T. A. *Synthesis* **2002**, 1993. h) Chung, W. K.; Lam, S. K.; Lo, B.; Liu, L. L.; Wong, W-T.; Chiu, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4556. i) Warrener, R. N.; Maksimivic, L.; Pitt, I. G.; Mahadevan, I.; Russell, R. A.; Tiekink, E. R. T. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*. j) Pollman, M.; Müllen, K.*J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2318.

[278] Se ha publicado la reacción de un difurano y el tetraclorociclopropeno para da un aducto derivado de una cicloadición tándem formal (4+3)/(4+2). Sin embargo, el mecanismo implica una cicloadición (4+2) / apertura del ciclopropeno / una cicloadición (4+2). Ver: a) Battiste, M. A.; Kapicak, L. A.; Mathew, M.; Palenik, G. *J. Chem. Commun.* **1971**, 1536. b) Orugunty, R. S.; Wright, D. L.; Battiste, M.; Helmich, R. J.; Abboud, K. A. *J. Org. Chem*. **2004**, *69*, 406.



Esquema 122

Con este fin, primero se analizó el método de generación del catión oxalilo **397** más adecuado.[276] Se decidió emplear el método descrito por Hoffmann,[279] a partir de la 2,4-dibromopentan-3-ona (**401**) en presencia de cobre y yoduro sódico, condiciones compatibles con los oligofuranos (Esquema 123).[280] Concretamente, la generación del catión oxialilo **397** a partir de la cetona **401** en presencia del 1,8-difurilnaftaleno (**315**), condujo a la formación de un producto que se aisló con un 44% de rendimiento, y se identificó como el aducto *cis,endo,exo,exo*-**400.**[281]



Esquema 123

Probablemente, primero tiene lugar una cicloadición (4+3) mediante una aproximación *endo* de una unidad de furano al ion oxalilo (**397**) con configuración *cis*. Se obtendría así el intermedio **399**, el cual evolucionaría a través de una

[276] *Reviews* sobre cationes oxialilo y reacciones relacionadas: a) Hoffmann, H. M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 1. b) Noyori, R.; Hayakawa, Y. *Org. React.* **1983**, *29*, 163. c) Mann, J. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4611. d) Cha, J. K.; Oh, J. *Curr. Org. Chem.* **1998**, *2*, 217. e) Battiste, M. A.; Pelphrey, P. M.; Wright, T. L. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3438. f) Harmata, M.; Rashatasakhon R. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 2371. g) Harmata, M. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 2297.

[279] Hoffmann, H. M. R. *Angew. Chem. Int. Ed*. **1973**, *20*, 877.

[280] Busch, A.; Hoffmann, H. M. R. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *27*, 2379.

[281] En la nomenclatura *cis,endo,exo,exo* empleada, el primer prefijo hace referencia a la disposición de los grupos metilo procedentes del ión oxalilo **397**, el segundo prefijo hace referencia a la aproximación del ion **397** al bisdieno **315** durante la cicloadición (4+3), el tercer prefijo hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio *cis,endo*-**399** durante la cicloadición (4+2), y el último prefijo a la aproximación del dieno en dicho intermedio.

cicloadición (4+2) intramolecular en cascada con la otra unidad de furano, mediante una aproximación *exo* del dieno por la cara *exo* del dienófilo. Se trataría, por tanto, de una cicloadición en cascada (4+3)/(4+2), un tipo de reacción tándem de la que no existen precedentes. Cabe destacar que mediante esta reacción controlamos la configuración relativa de ocho centros asimétricos adyacentes. La estereoquímica propuesta se confirmó mediante un estudio de difracción de rayos X de cristales obtenidos por evaporación lenta de disoluciones en CH_2Cl_2.

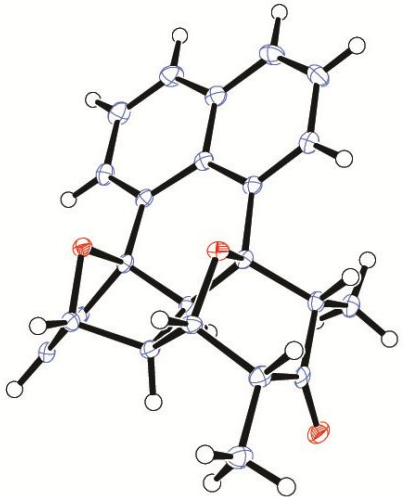
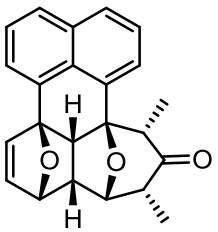
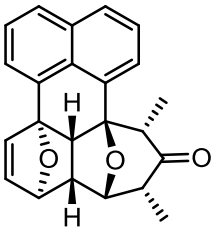


Figura 49. Representación ORTEP del aducto *cis,endo,exo,exo*-**400** obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

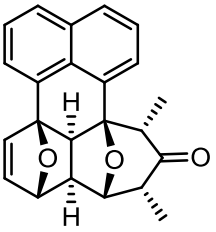
El profesor Agustín Cobas realizó un estudio computacional sobre los cuatro diastereoisómeros que se podían formar a partir del intermedio *cis,endo*-**399** (Figura 50), analizando las barreras de activación que conducen a cada uno de ellos (Tabla 13). Los cálculos DFT realizados en el nivel MO52x/6-311+(d,p), muestran que el diastereoisómero *cis,endo,exo,exo*-**400** es el producto derivado de un control termodinámico (ΔH = -29.9 kcal/mol) y cinético ($\Delta H^{\#}$ = 9.1 kcal/mol) del proceso (Tabla 13), lo cual concuerda con los resultados experimentales.



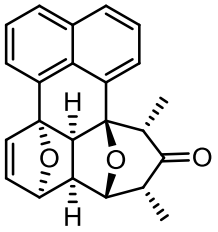
cis,endo,endo,endo-**400**



cis,endo,endo,exo-**400**



cis,endo,exo,exo-**400**



cis,endo,exo,endo-**400**

Figura 50. Posibles diastereoisómeros formados en el proceso en cascada a partir de *cis,endo*-**399**.

400	**ΔH (kcal/mol)**	**ΔH# (kcal/mol)**
cis,endo,endo,endo	11.8	45.4
cis,endo,endo,exo	-7.7	35.9
cis,endo,exo,exo	-29.9	9.1
cis,endo,exo,endo	-19.9	12.5

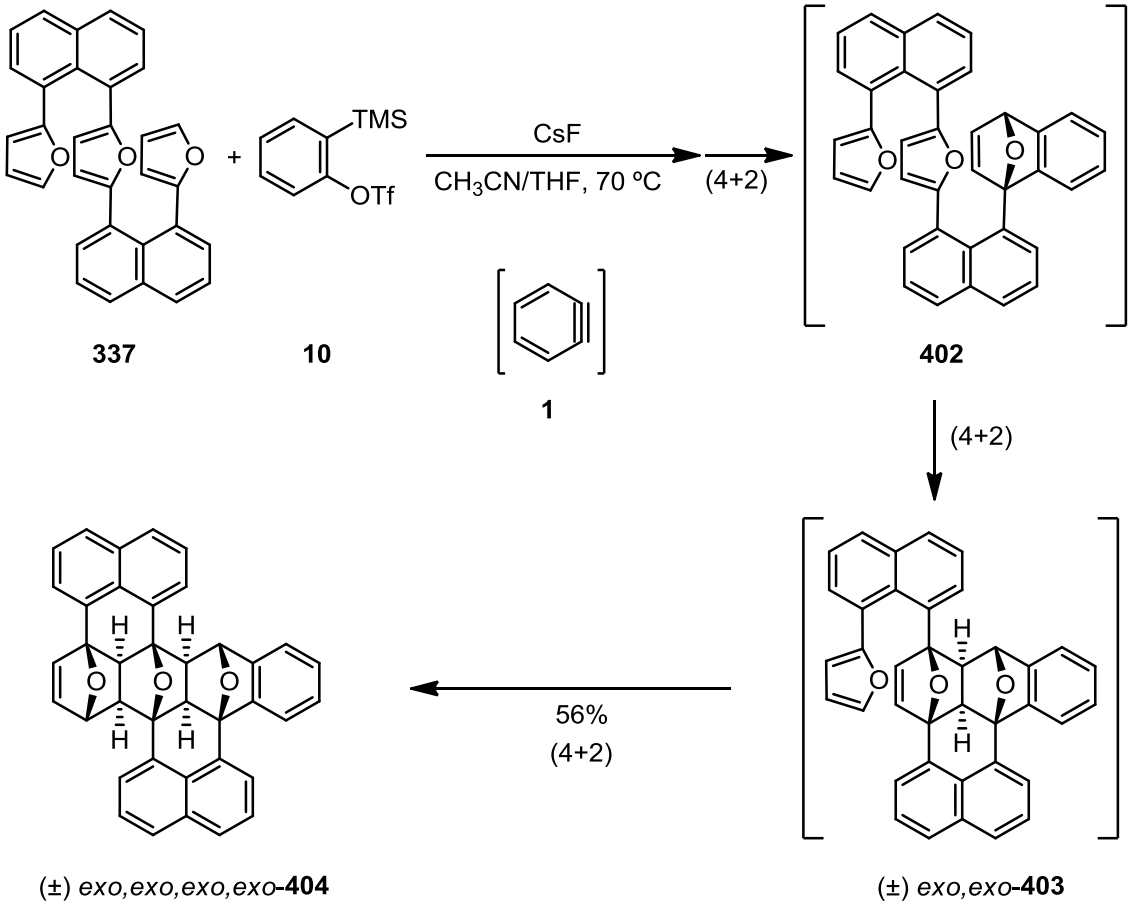
Tabla 13. Entalpías y barreras de reacción relativas calculadas para la reacción Diels-Alder intramolecular del intermedio *cis,endo*-**399** (Ver esquema 123).

1.2.2 Reactividad de los oligofuranos superiores 337 y 338

Una vez obtenidos los oligofuranos 2,5-bis(8-(furan-2-il)naftalen-1-il)furano (**337**) y el bis(2,2'-difuril)naftaleno (**338**), se realizaron con ellos diferentes ensayos de reacciones de cicloadición en cascada.

El trifurano **337** reaccionó con bencino (**1**) en una secuencia de tres cicloadiciones en cascada (4+2)/(4+2)/(4+2). Esta cascada de reacciones en modo *domino* para formar el aducto *exo,exo,exo,exo*-**404**[282] con un 56% de rendimiento (Esquema 123), no tiene precedentes conocidos. Esta transformación implica la formación estereoselectiva de seis nuevos enlaces carbono-carbono y el control de la estereoquímica relativa de diez centros adyacentes.

[282] En la nomenclatura *exo,exo,exo,exo* empleada aquí el primer prefijo hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio **402** que reacciona en la primera cicloadición, el segundo prefijo hace referencia a la aproximación del dieno en dicho intermedio, el tercer prefijo hace referencia a la cara del alqueno bicíclico intermedio *exo,exo*-**403** que reacciona en la segunda cicloadición y el cuarto prefijo a la aproximación del dieno en dicho intermedio.



Esquema 124

La estereoquímica del compuesto *exo,exo,exo,exo*-**404** fue confirmada por estudios de difracción de rayos X de monocristales (Figura 51), obtenidos por evaporación lenta de disoluciones en mezclas hexano:CH_2Cl_2 (4:1).

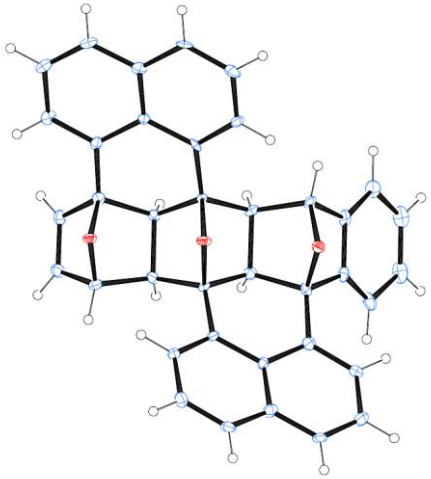
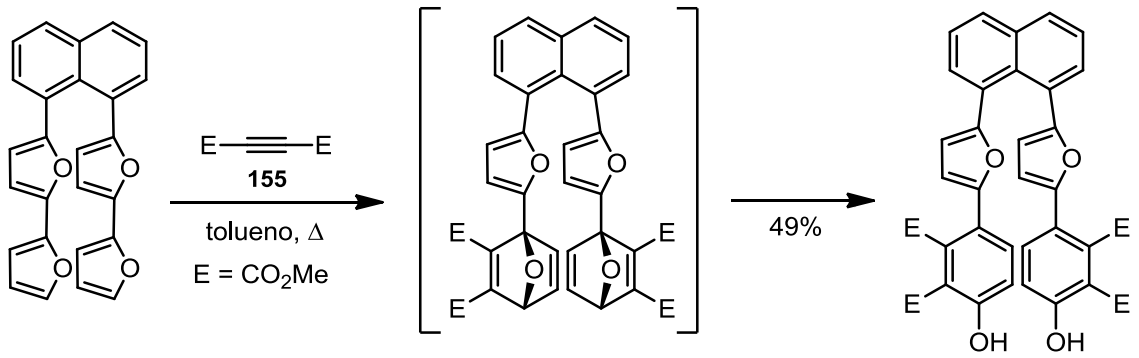


Figura 51. Representación ORTEP del aducto *exo,exo,exo,exo*-**404** obtenida por difracción de rayos X de monocristal.

Se confirmó de esta forma la viabilidad de estas reacciones tándem en cascada al incrementar las unidades de furano en la dimensión *número de cadenas de furano,* definida en la Figura 32 (pág. 103).

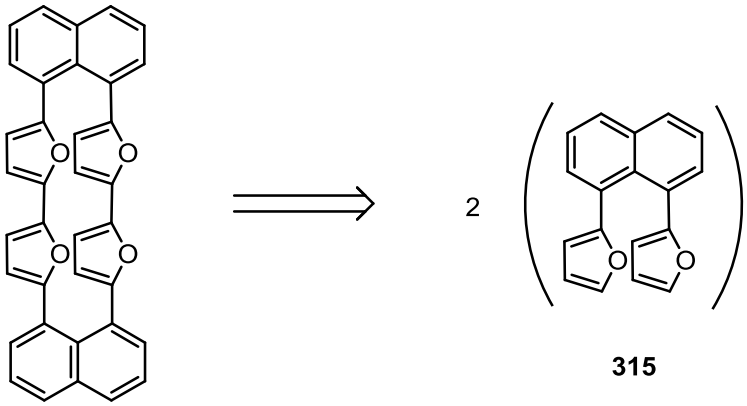
Por otro lado, una vez sintetizado el oligofurano **338**, se realizó un estudio preliminar de su reactividad en cicloadiciones, utilizando como dienófilo el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **155**). Se hizo reaccionar el compuesto **338** con el dienófilo **155**, en una relación 1:1 en tolueno a reflujo durante 4 días, obteniéndose el compuesto **406** con un 49% de rendimiento (Esquema 125). La formación de este producto se puede explicar considerando que cada unidad terminal de furano reacciona con una molécula de DMAD, dando lugar al intermedio **405**, el cual evolucionaría a través de la apertura de los puentes de oxígeno obteniéndose el compuesto **406**. Este resultado sugiere que la reacción es más favorable en furanos monosustituidos terminales (frente a los disustituidos internos) y/o que los aductos intermedios no poseen la geometría adecuada para evolucionar intramolecularmente en la reacción en cascada.



Esquema 125

Se realizaron también diferentes ensayos de reacción entre el tetrafurano **338** y el bencino (**1**), conduciendo a mezclas complejas de reacción. Es posible que para favorecer las cicloadiciones Diels-Alder intramoleculares sea necesario un sistema de mayor rigidez, similar al compuesto **407** (Esquema 126). La síntesis de este compuesto podría abordarse a través de la dimerización del 1,8-difurilnaftaleno (**315**), un proceso descrito para derivados de tiofeno.[252d]

[252d] Kuroda, M.; Nakayama, J.; Hoshino, M.; Furusho, M.; Kawata, T.; Ohba, S. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 3735.

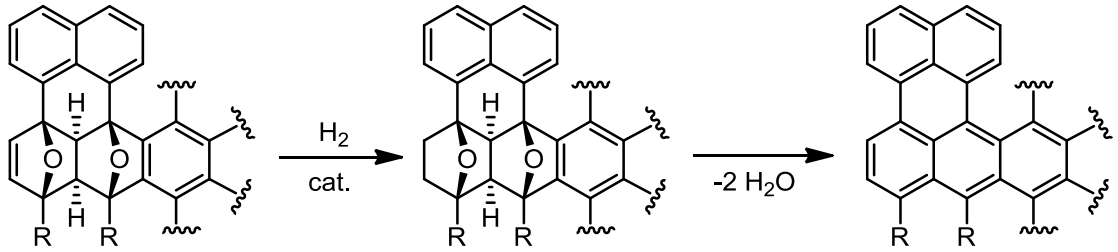


407 **315**

Esquema 126

1.3 Aromatización de los aductos derivados de las cicloadiciones en cascada con arinos.

De acuerdo con la aproximación general descrita en el Esquema 83 (pág. 92), el último paso para acceder a los fragmentos de nanografenos sería la aromatización de los aductos obtenidos en las reacciones en cascada. Concretamente, la aromatización de los aductos derivados de las cicloadiciones en cascada supone la eliminación formal de H_2O_2. Una alternativa consiste en realizar dicha aromatización en dos operaciones sintéticas (Esquema 127): en primer lugar, la reducción del doble enlace olefínico del *exo,exo*-aducto correspondiente mediante una hidrogenación catalítica, y, en segundo lugar, la deshidratación de los productos de la reducción.

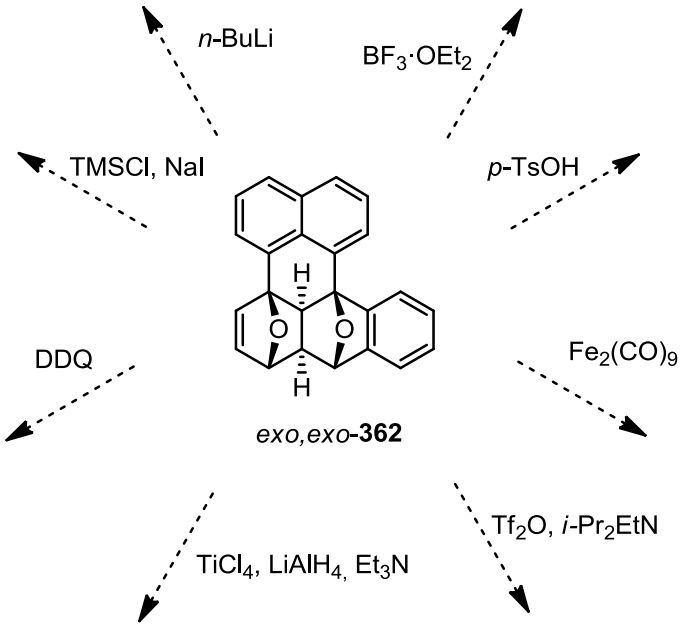


Esquema 127

En primer lugar, se realizaron varios ensayos sobre el aducto *exo,exo*-**362** para conocer su reactividad e intentar obtener diferentes derivados (Esquema 128). Se emplearon reactivos usados sobre endóxidos de PAHs. En diferentes experimentos se trató el aducto *exo,exo*-**362** con ácidos de Lewis como $BF_3{\cdot}OEt_2$; ácidos de Bröwnsted como el *p*-TsOH; con compuestos organolitíticos como *n*-BuLi;[283]

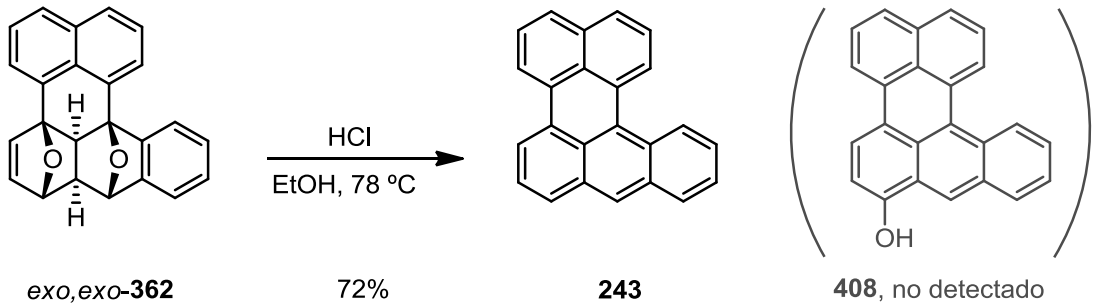
[283] Lautens, M.; Fillion, E. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 647.

complejos metálicos como $Fe_2(CO)_9$;[284] oxidantes como 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ);[285] con $TiCl_4$, $LiAlH_4$ y Et_3N;[286] con Tf_2O y *i*-Pr_2EtN; y con cloruro de trimetilsililo (TMSCl) y NaI.[287] En todos estos casos se obtuvieron complejas mezclas de reacción.



Esquema 128

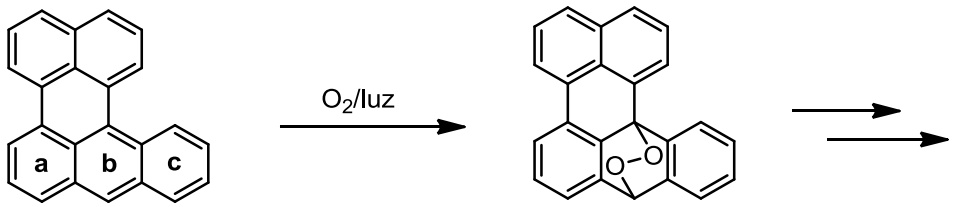
Sin embargo, al tratar el compuesto *exo,exo*-**362** con ácido clorhídrico concentrado en etanol a reflujo, bajo argón y en ausencia de luz, se observó la formación de un producto único (Esquema 129). Se esperaba obtener en este caso el hidroxiareno **408**, resultado de la deshidratación y apertura de un anillo endóxido del compuesto **362**. Sin embargo, no se detectó el hidroxiareno **408** y se aisló con un 72% de rendimiento un sólido rojo que se identificó como el benzo[*a*]perileno (**243**).



Esquema 129

[284] Best, W. M.; Dieter, W. *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 635.
[285] Ahluwalia, V. K.; Jolly, R. S. *Synthesis* **1982**, 74.
[286] Xing, Y. D.; Huang, N. Z. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 140.
[287] Jung, K.; Koreeda, M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5667.

La elevada fotosensibilidad del compuesto aromático **243** en disolución dificultó en gran medida su aislamiento e identificación, siendo necesario llevar a cabo tanto la reacción como su purificación, bajo argón y en ausencia de luz. Probablemente, el derivado del perileno **243** en disolución y condiciones ambientales, reacciona con el oxígeno en estado singlete ($^1O_2$) mediante una cicloadición (4+2), para dar lugar al endoperóxido **409**, el cual evoluciona para dar lugar a una mezcla compleja de reacción (Esquema 130). Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por Clar en la cicloadición (4+2) de **243** con ácido maleico (**248**, Esquema 66, pág. 56),[159b] posiblemente el anillo reactivo en dicha fotooxidación sea el anillo *b*. La síntesis del benzo[*a*]perileno (**243**) había sido descrita por Clar, aunque de manera poco eficiente (Esquema 65).[159]

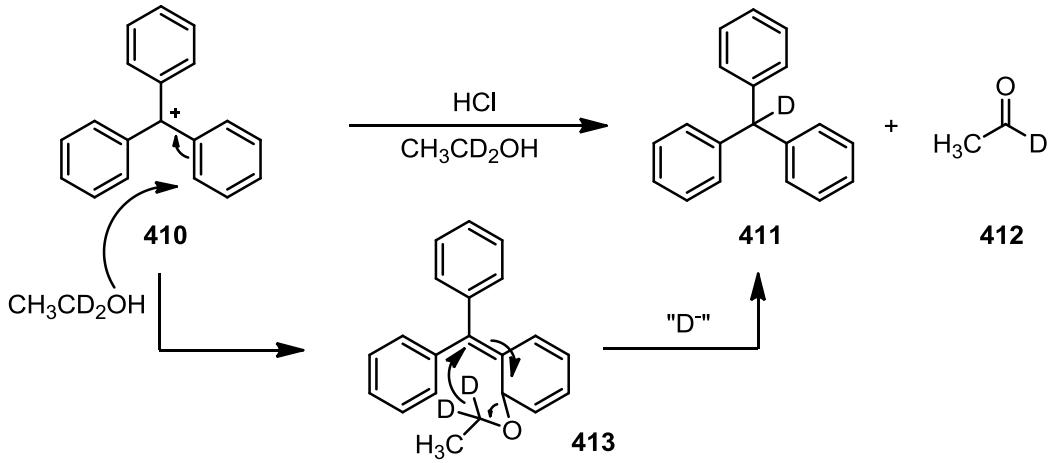


243 **409**

Esquema 130

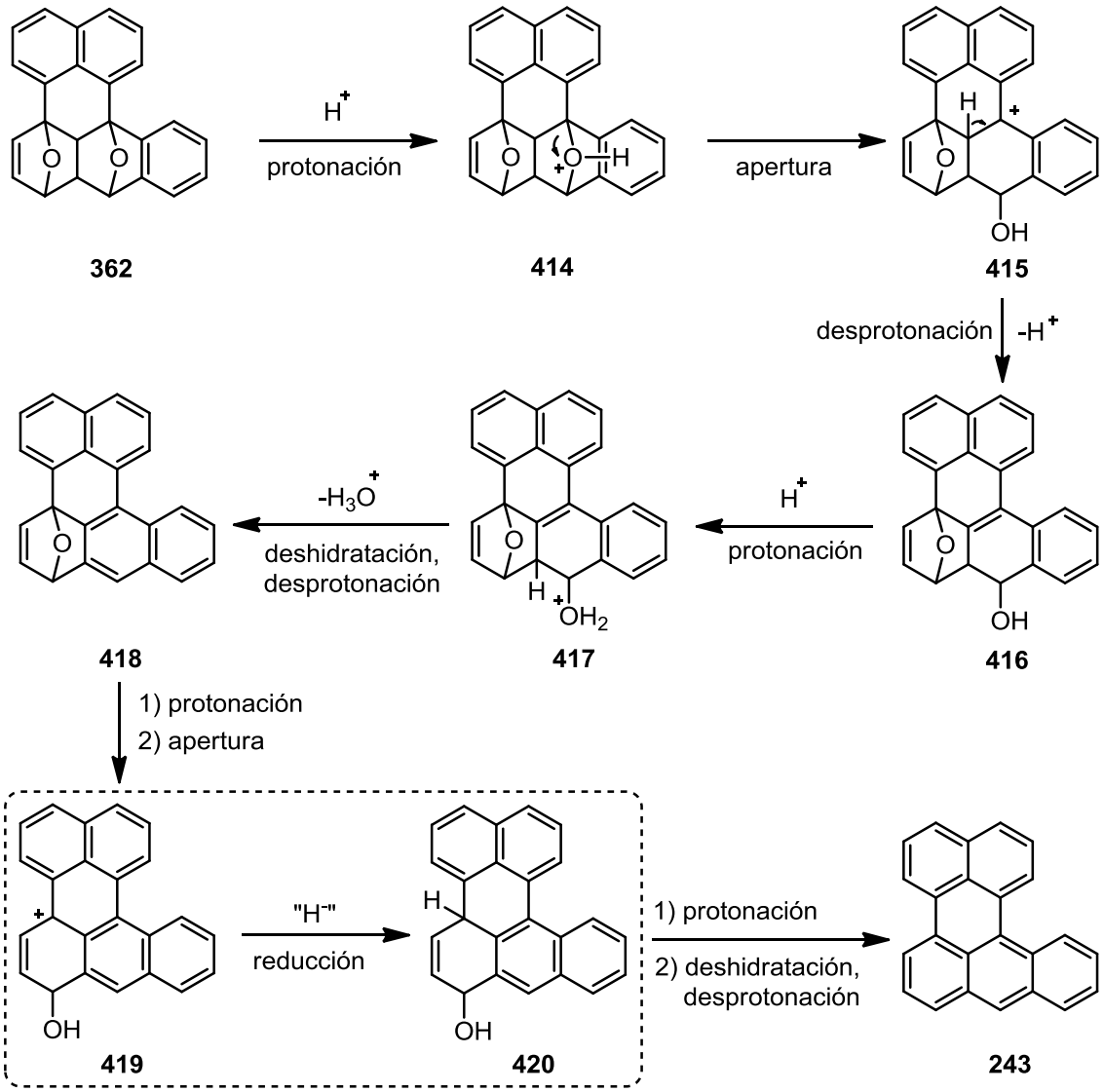
La obtención del compuesto **243** a partir de *exo,exo*-**362** por tratamiento ácido en etanol supone un proceso de reducción y deshidratación en un único paso (Esquema 129). Posiblemente el etanol actúa como reductor en esta transformación. De hecho, se ha descrito que algunos alcoholes primarios y secundarios pueden actuar como fuentes de hidruro en procesos metabólicos[288] o en reducciones de diferentes cationes arílicos en condiciones ácidas, como por ejemplo la reducción de cationes trifenilmetilo (**410**, Esquema 131).[289] El estudio de estas reacciones mediante marcaje isotópico, concretamente con CH_3CD_2OH, demostró que la incorporación de deuterio se produce en el átomo central del catión trifenilmetilo (**410**). Se consideró que este proceso transcurre a través de la adición conjugada de etanol en una posición *orto* de uno de los anillos bencénicos, seguida de la transferencia intramolecular de hidruro, en un proceso de tipo retro-énico.

[159] a) Clar, E.; Frommel, H. *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 46. b) Clar, E.; Kelly, W.; Stewart, D. G.; Wright, J. W. *J. Chem. Soc.* **1956**, 2652.
[288] Theorell, H.; McKee, J. S. M. *Nature* **1961**, *192*, 47.
[289] a) Barlett, P. D.; McCollum, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 1441. b) Olah, G. A.; Svoboda, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3794. c) Phuszthy, P.; Lempert, K.; Simig, G.; Tamás, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, **1982**, 1671.



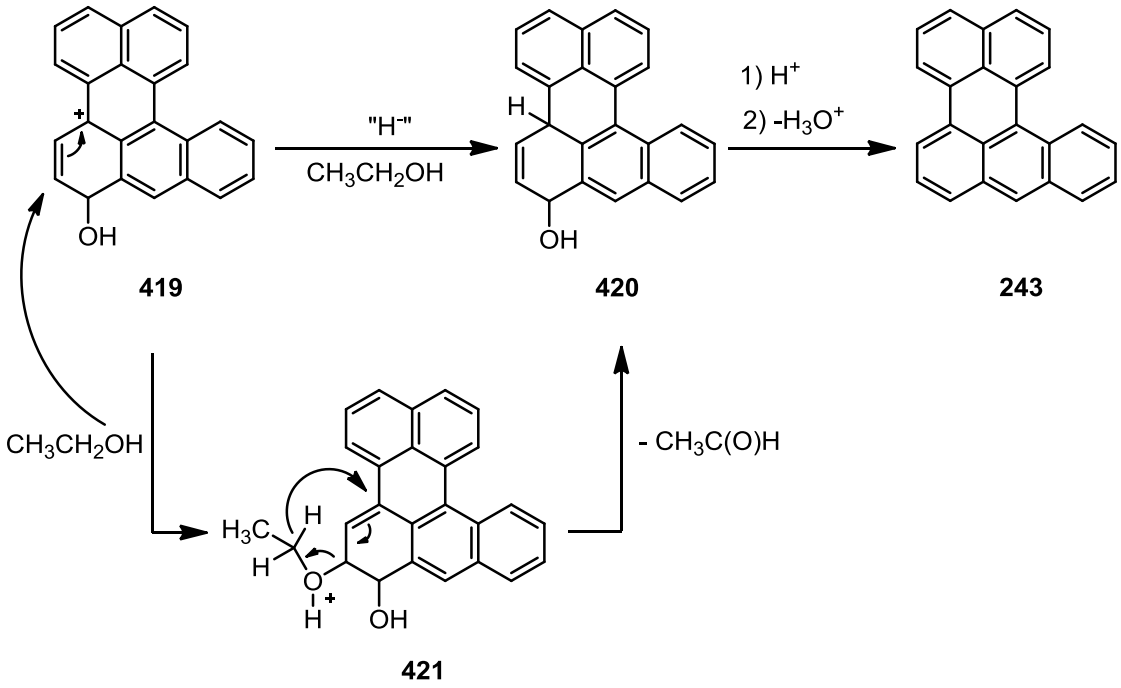
Esquema 131

Es posible que un proceso similar tenga lugar en la aromatización de **362**. En el Esquema 132 se plantea un posible mecanismo, donde el etanol aportaría el hidruro para reducir la especia catiónica **419**.



Esquema 132

Extrapolando el mecanismo descrito en el Esquema 131, se podría describir la reducción de la especie catiónica **419** como se muestra en el Esquema 133.



Esquema 133

La estructura del benzo[*a*]perileno (**243**) fue confirmada mediante el estudio de difracción de rayos X de monocristales obtenidos por evaporación lenta de disoluciones en CH_2Cl_2/hexano 1:1 (Figura 52). Cabe destacar que la molécula no es plana y posee un ángulo de torsión en la unidad [4]heliceno de 34.4º, debido al impedimento estérico entre los hidrógenos de esta región molecular.

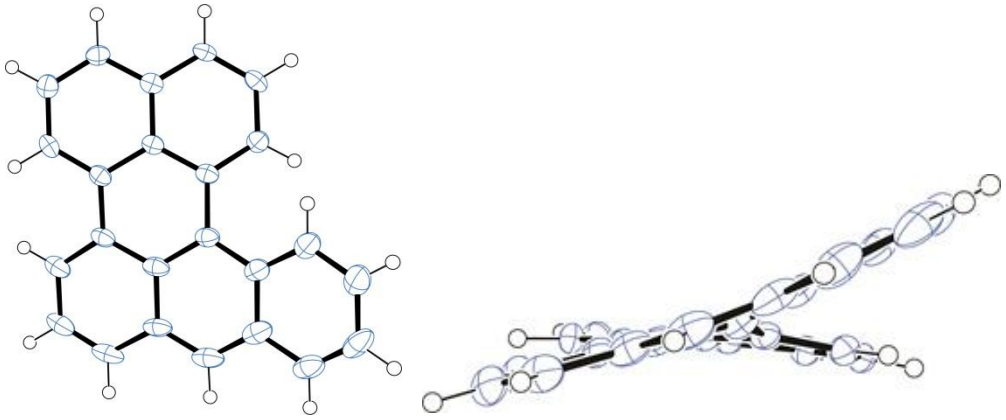
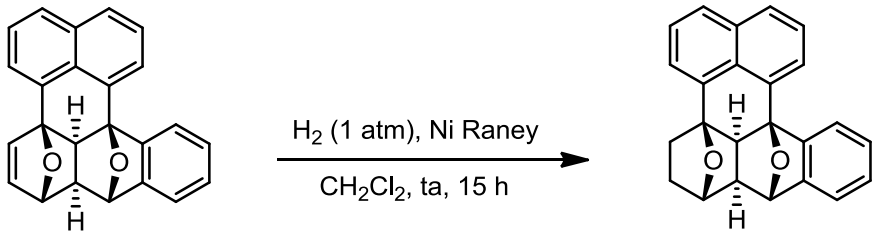


Figura 52. Representaciones ORTEP del benzo[*a*]perileno (**243**) obtenida por difracción de rayos X.

De acuerdo a la aproximación sintética descrita en el Esquema 127 (pág. 136), se decidió intentar la síntesis del benzoperileno **243** en dos pasos sintéticos diferenciados: en primer lugar, la reducción del doble enlace olefínico del aducto *exo,exo*-**362** mediante una hidrogenación catalítica, seguida de la deshidratación del producto reducido correspondiente. El aducto *exo,exo*-**362** se trató con H_2 (1 atm) en presencia de níquel Raney en cantidades catalíticas a temperatura ambiente (Esquema 134), obteniéndose el compuesto **422** con un 61% de rendimiento

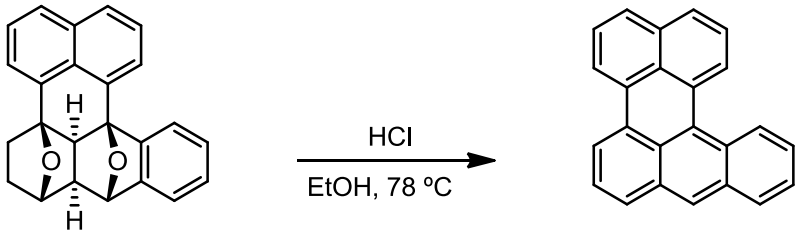


exo,exo-**362** 61% **422**

Esquema 134

Los datos espectroscópicos obtenidos concuerdan con la estructura del compuesto **422**. El espectro de ^{13}C RMN presenta las señales correspondientes a los CH_2 formados en la hidrogenación, a 33.0 y 31.4 ppm.

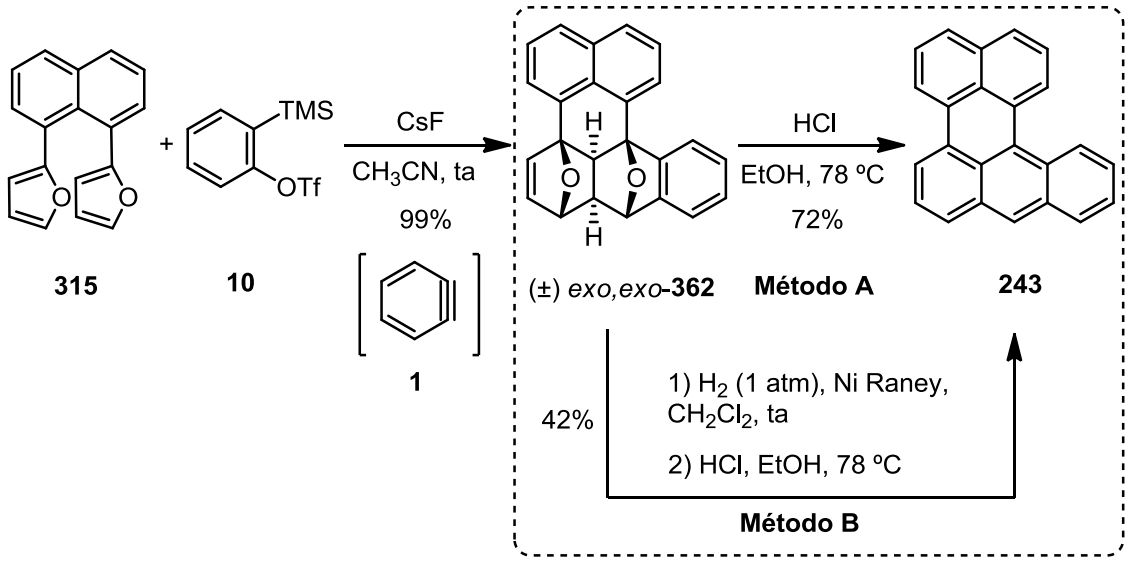
El tratamiento del aducto reducido **422** con ácido clorhídrico concentrado en etanol a reflujo, bajo argón y en ausencia de luz, condujo a la formación del benzo[*a*]perileno (**243**) con un 69% de rendimiento (Esquema 135).



422 69% **243**

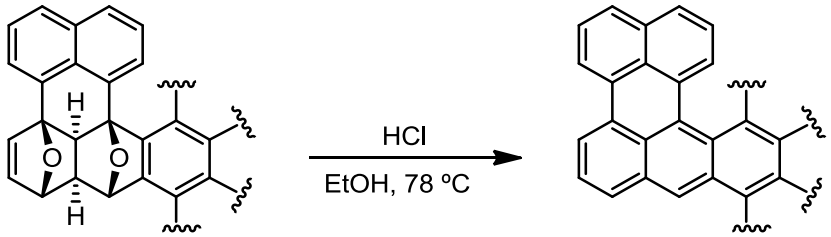
Esquema 135

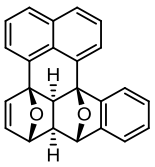
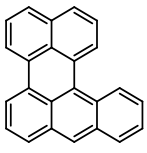
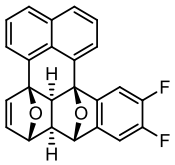
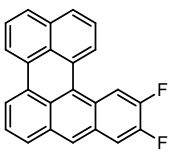
Por lo tanto, se consiguió sintetizar el benzo[*a*]perileno (**243**) mediante dos métodos distintos: un método directo a partir del tratamiento del aducto *exo,exo*-**362** con ácido clohídrico en etanol (Método A, Esquema 136), con un 72% de rendimiento a partir del aducto *exo,exo*-**362**. Un segundo método (Método B) con dos pasos sintéticos, mediante la reducción del doble enlace olefínico seguida de la deshidratación del producto resultante, con un 42% de rendimiento global.



Esquema 136

Teniendo en cuenta estos resultados para la formación de **243**, se decidió utilizar las condiciones de reacción del Método A (Esquema 136) para la obtención de nuevos derivados del perileno. A partir de los aductos procedentes de cicloadiciones en cascada del difurano **315** con distintos arinos, se obtuvieron derivados del perileno con cierta diversidad estructural (Tabla 14).



Entrada	Aducto	Derivado del perileno	Rdto (%)
1	 *exo,exo*-**362**	 **243**	72
2	 *exo,exo*-**368**	 **423**	50

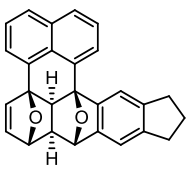
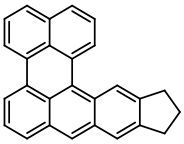
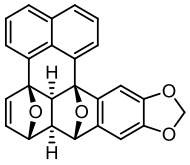
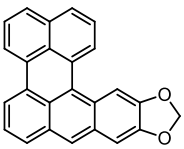
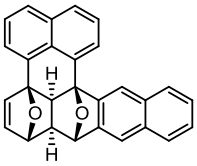
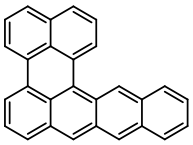
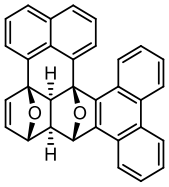
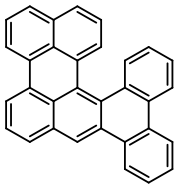
3	 *exo,exo*-**373**	 **424**	57
4	 *exo,exo*-**376**	 **425**	23
5	 *exo,exo*-**379**	 **426**	57
6	 *exo,exo*-**386**	 **427**	87

Tabla 14. Obtención de diferentes derivados del perileno a partir de los aductos procedentes de cicloadiciones en cascada del difurano **315** con distintos arinos. Condiciones de reacción: HCl (4 equiv, 37.5% en H_2O) en EtOH (0.05 M).

Los derivados del perileno sintetizados (**243**, **423**-**427**) presentan una buena solubilidad en los disolventes orgánicos comunes. Además del benzo[*a*]perileno (**243**), el poliareno difluorado **423** también se caracterizó mediante estudio de difracción de rayos X (Figura 53). De nuevo se observa que la molécula no es plana, con un ángulo de torsión de 36.3º en la unidad [4]heliceno.

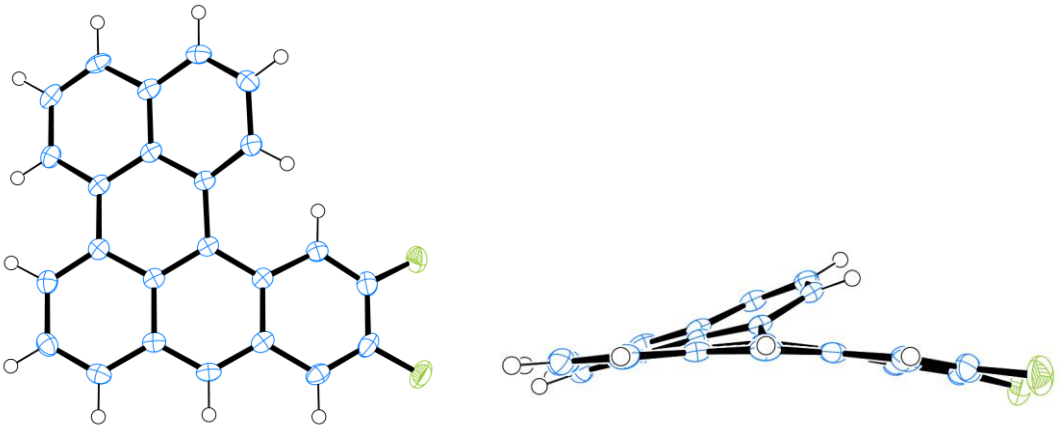
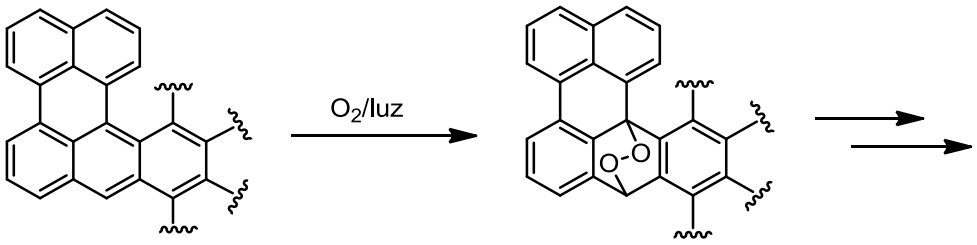


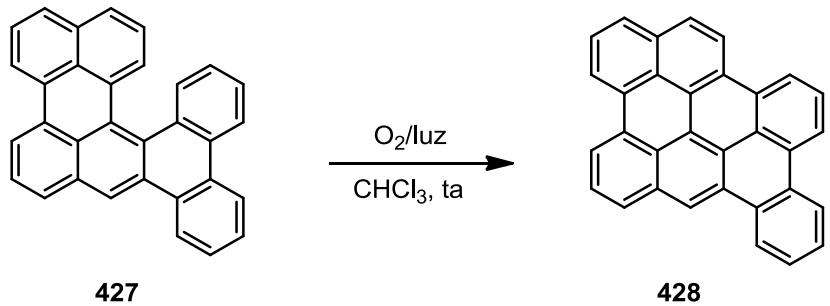
Figura 53. Representación ORTEP del 9,10-difluorobenzo[*a*]perileno (**424**) obtenida por difracción de rayos X.

Al igual que ocurre con el benzo[*a*]perileno (**243**, Esquema 130, pág. 138), la exposición a la luz de los compuestos **423**-**426** en disolución al aire produce su rápida fotooxidación, probablemente a través de una reacción de cicloadición con oxígeno singlete ($^1O_2$, Esquema 137). Los correspondientes endoperóxidos, evolucionarían dando lugar a mezclas complejas de reacción.



Esquema 137

Curiosamente, la exposición del tribenzopentaheliceno **427** en disolución a condiciones ambientales condujo al dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno (**428**) de manera cuantitativa (Esquema 138). 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).[162e] En este caso los tres anillos de benceno fusionados a la subunidad de pentaheliceno en el compuesto **427** favorecen la tendencia a la planaridad de la molécula, y pueden ser el motivo estructural clave para que esta ciclodeshidrogenación se produzca de forma espontánea.



427 **428**

Esquema 138

La degradación por fotooxidación a través de la formación de endoperóxidos es común en la serie de los acenos lineales, como por ejemplo en el pentaceno (**192**). Como se ha comentado en la introducción, para reducir la reactividad de este núcleo

[162a] Xue, X.; Scott, L. T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3937.

aromático se han introducido sustituyentes voluminosos en los anillos centrales del pentaceno, que son las posiciones más reactivas en la fotooxidación. Por ejemplo, en el derivado **199** la introducción de grupos fenilo que se encuentran en una orientación ortogonal respecto al plano del aceno, generan un impedimento estérico que ralentiza su degradación (Figura 54). Lo mismo ocurre con el derivado funcionalizado **221** con los grupos (triisopropil)sililetinilo, produciendo un drástico aumento en su estabilidad cinética.[131,290]

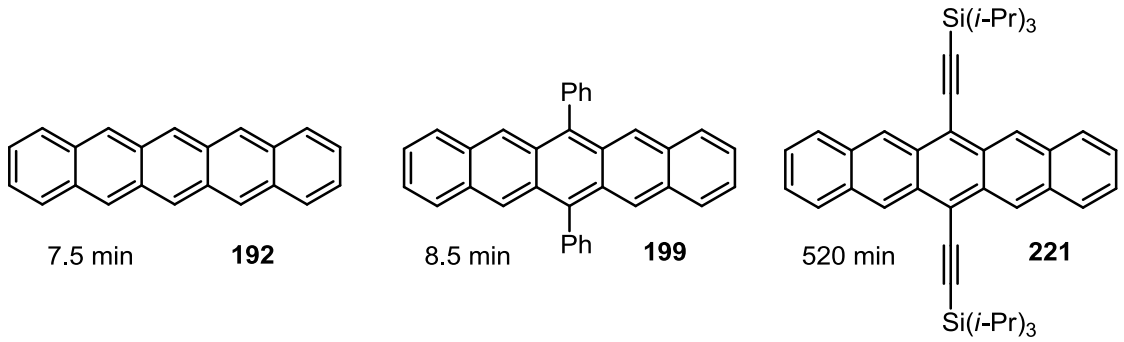
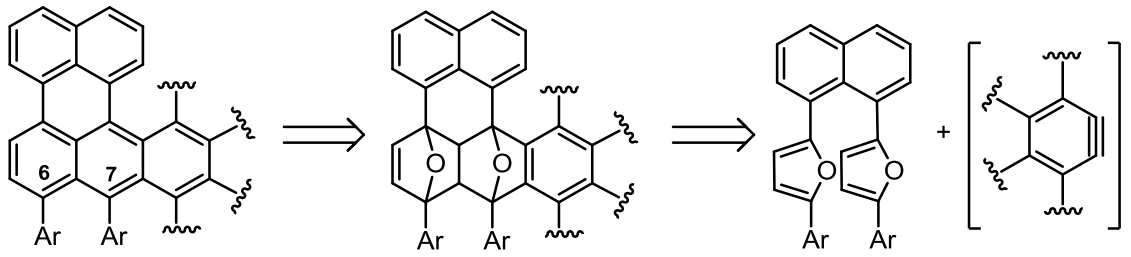


Figura 54. Pentaceno (**192**), aril y sililetinil derivados del pentaceno sustituidos (**199** y **221** respectivamente), con sus correspondientes tiempos de vida media.

Se empleó esta aproximación para obtener derivados del benzo[*a*]perileno más estables frente a la fotooxidación. Para ello se decidió sintetizar derivados del perileno funcionalizados en las posiciones *6* y *7*, con grupos aromáticos dispuestos de forma ortogonal al plano formado por el núcleo aromático (Esquema 139), para intentar así bloquear la reacción de estos anillos con oxígeno.



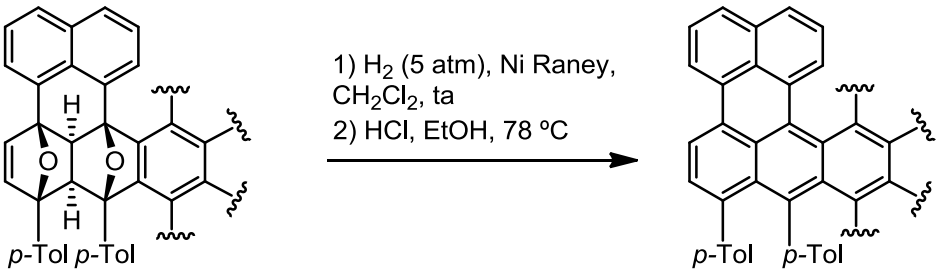
Esquema 139

Como se comentó previamente (Tabla 12, pág. 128), la reacción en cascada de arinos con el difurilnaftaleno **316** transcurrió satisfactoriamente, obteniéndose los aductos

[290] La comparación de los tiempos de vida media del pentaceno (**192**) y los derivados **199** y **221** es únicamente cualitativa, ya que los tiempos correspondientes a **199** y **221** se obtuvieron a partir de disoluciones de CH_2Cl_2, un disolvente en el que el pentaceno presenta una solubilidad muy baja. Por esta razón el tiempo de vida media de **192** se calculó a partir de una disolución en *o*-diclorobenceno (*o*-DCB).

[131] 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.

391, **393** y **396** con buenos rendimientos. La aromatización de estos aductos sustituidos se realizó mediante dos pasos diferenciados (método B, Esquema 136, pág. 142). Sin embargo, en este caso fue necesario emplear una presión de H_2 de 5 atmósferas para completar la hidrogenación del enlace olefínico. Los resultados obtenidos para los aductos que se consideraron de mayor interés se muestran en la Tabla 15.



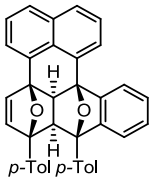
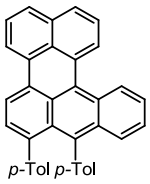
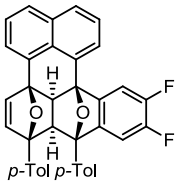
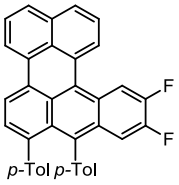
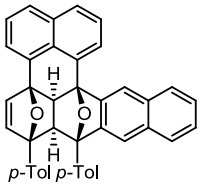
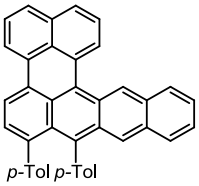
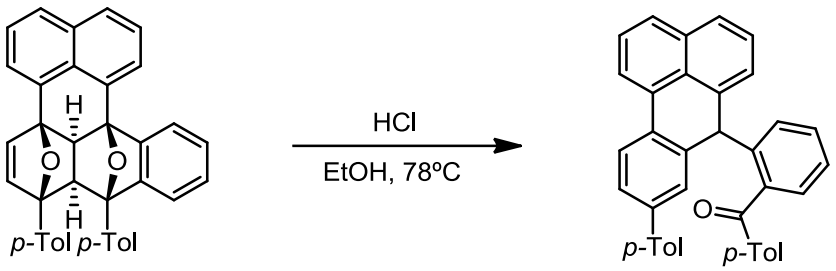
Entrada	Aducto	Producto	Rdto (%)
1	 *exo,exo*-**391**	 **429**	42
2	 *exo,exo*-**393**	 **430**	27
3	 *exo,exo*-**396**	 **431**	19

Tabla 15. Obtención de diferentes derivados del perileno a partir de los aductos procedentes de cicloadiciones en cascada del difurano **316** con distintos arinos. Condiciones de reacción: 1) H_2 (5 atm), Ni Raney, CH_2Cl_2 (0.02-0.01 M)]; 2) HCl (4 equiv, 37.5% en H_2O), EtOH (0.05-0.01 M).

Siguiendo este procedimiento se sintetizaron los derivados del perileno sustituidos **429**-**431** a partir de sus correspondientes aductos con rendimientos moderados. Los tres derivados del perileno presentaron una buena solubilidad en los disolventes orgánicos comunes.

En el caso del aducto **362** (Esquema 136, pág. 142) fue suficiente el tratamiento con HCl en etanol a reflujo para obtener el correspondiente derivado del perileno. Sin embargo, el tratamiento de **391** en estas condiciones de reacción, no condujo a la formación del compuesto **429** (Esquema 140), sino al aislamiento del compuesto **432**, con un 75% de rendimiento.



exo,exo-**391** 75% **432**

Esquema 140

El espectro de ^{1}H RMN de la cetona **432** muestra un singlete a 6.13 ppm correspondiente al hidrógeno tribencílico. El espectro de ^{13}C RMN muestra una señal a 198.2 ppm, que se corresponde con el carbono carbonílico. La estructura del compuesto **432** fue confirmada por difracción de rayos X de monocristal.

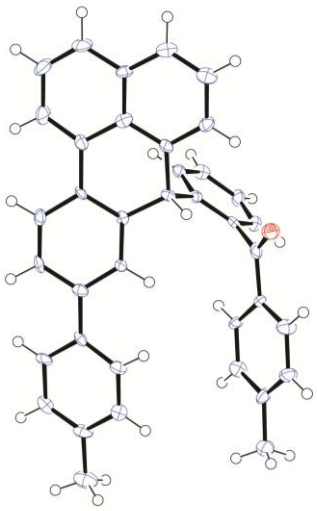
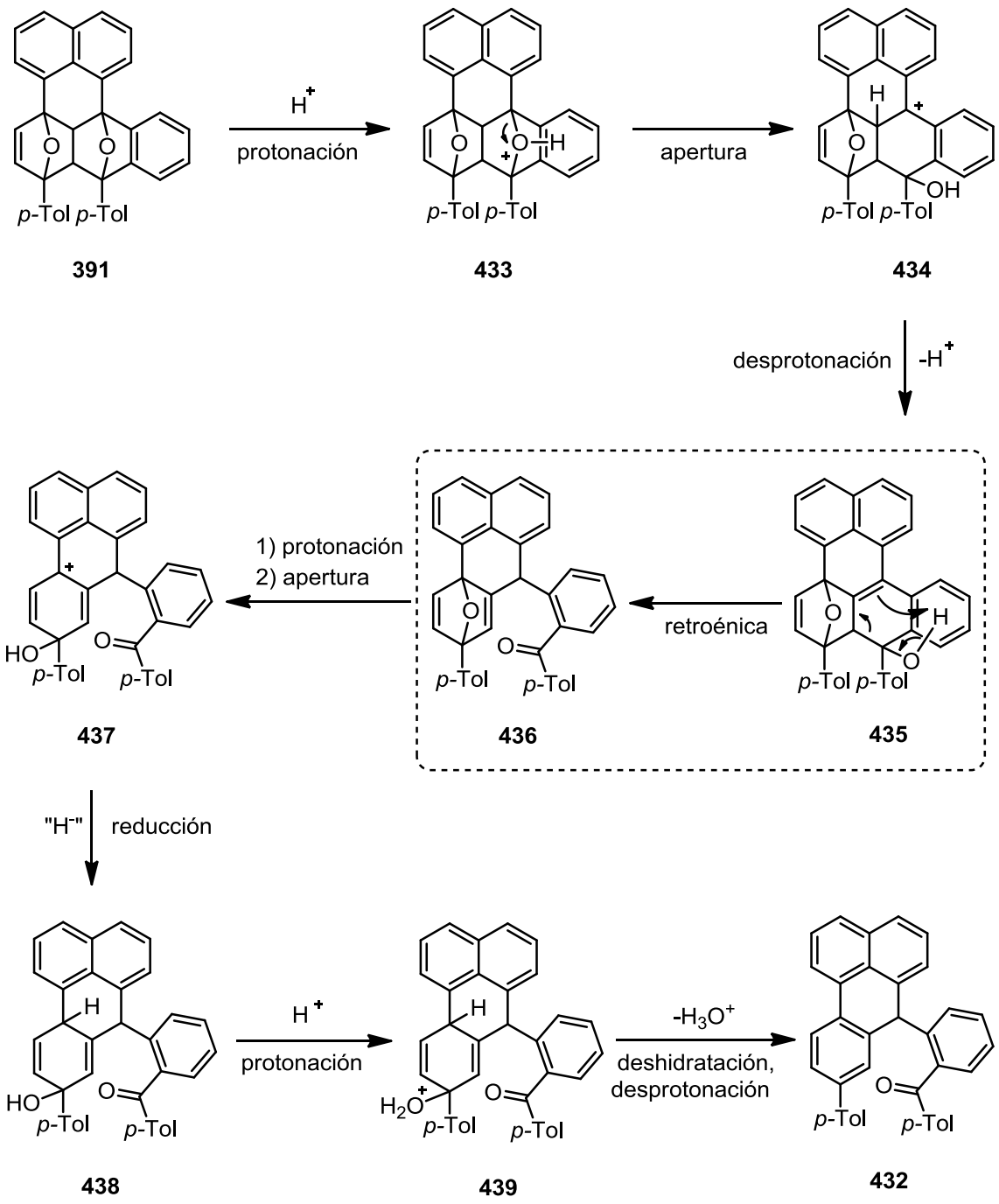


Figura 55. Representación ORTEP del compuesto **432** obtenida por difracción de rayos X.

La obtención inesperada del producto **432**, se puede explicar siguiendo el mecanismo propuesto en el Esquema 141, relacionado con el propuesto para derivados no sustituidos (Esquema 132, pág. 139). En este caso, el paso clave sería la reacción retroénica del compuesto **435** para formar la cetona **436**. La transformación de la especie **436** en el producto final **432** seguiría una ruta similar a la descrita para el compuesto **418**.


H+
protonación
apertura
desprotonación
-H+
1) protonación
2) apertura
retroénica
"H-"
reducción
H+
protonación
-H3O+
deshidratación,
desprotonación
p-Tol p-Tol
391
433
434
435
436
437
438
439
432

Esquema 141

1.4 Propiedades electrónicas de los derivados del perileno

Los acenos, y en particular los pentacenos, son objeto de un gran número de estudios debido a sus interesantes propiedades electrónicas y su posible uso como semiconductores orgánicos en dispositivos fotoelectrónicos.[123a] Todos los derivados del perileno obtenidos en este trabajo poseen unidades de aceno lineales. Los PACs **243**, **423**-**425**, **420**-**430** se pueden considerar triacenos, mientras que los compuestos aromáticos **426** y **431** pueden ser considerados tetracenos si se tienen en cuenta los anillos *a*, *b*, *c*, *d* (Figura 56). La fusión en estos poliarenos de los motivos estructurales propios de los acenos con los del perileno, sugirieron la presencia de propiedades electrónicas interesantes para estos compuestos, por lo que se estudiaron con detalle.

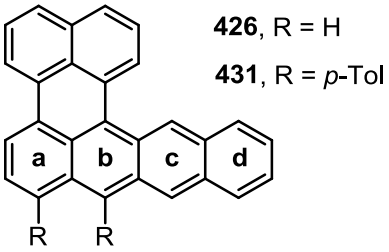


Figura 56. Asignación de los anillos en los poliarenos **426** y **431**.

Los principales parámetros empleados para la evaluación de acenos como semiconductores son las energías de los orbitales frontera (E_{HOMO}, E_{LUMO}), la diferencia energética entre dichos orbitales (*gap* o E_{gap}), la movilidad de carga, la estabilidad cinética en condiciones atmosféricas (O_2 y luz), y su empaquetamiento en estado sólido. Por ejemplo, el pentaceno (**192**) posee propiedades electrónicas muy interesantes: concretamente, E_{gap} de 2.1 eV, movilidades de carga superiores a 1 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$, aunque es inestable en presencia de oxígeno y luz ($t_{1/2}$= 7.5 min).[123a,131]

El estudio de las propiedades de absorción y de emisión de las moléculas poliaromáticas es relevante para estimar los valores de los orbitales HOMO, LUMO, y la E_{gap}, y por tanto, para estudiar su potencial como nuevos materiales moleculares en dispositivos fotoeléctricos. Por ello, se estudiaron las propiedades de absorción y emisión de los derivados del perileno **243**, **423**-**426**, **429**-**431**. El derivado del perileno **243** presenta en CH_2Cl_2 un espectro de absorción con tres bandas a 407, 474, 507 nm, y un espectro de emisión con dos bandas a 518 y 555 nm (Figura 57). En general, todos los derivados del perileno descritos en esta memoria poseen un espectro de absorción UV/Vis de aspecto similar. Presentan en CH_2Cl_2 un máximo

[123a] Anthony, J. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452.
[131] 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.

entre 275 y 325 nm y tres bandas características en la zona del visible cuyas longitudes de onda pueden variar hasta 100 nm entre los diferentes derivados. En cuanto a las propiedades de emisión, estos poliarenos presentan dos bandas, a excepción del compuesto **431** con una única banda. En la Tabla 16 se resumen los datos espectroscópicos más relevantes para los derivados del perileno sintetizados.

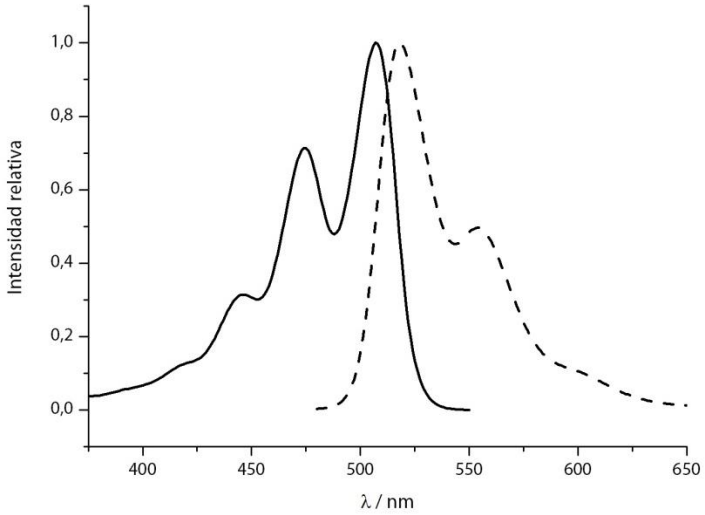
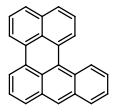
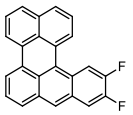
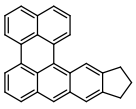
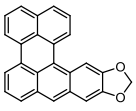
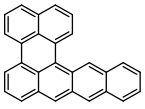


Figura 57. Espectro de absorción (línea sólida) y emisión (línea punteada) en CH_2Cl_2 para el compuesto **243**.

Entrada	PAC	$\lambda_{máx}$ abs[a] (nm)	λ_{onset} abs[b] (nm)	$\lambda_{máx}$ em[c] (nm)
1	 243	507	530	518
2	 423	501	527	573
3	 424	510	540	524
4	 425	500	528	515
5	 426	589	616	604

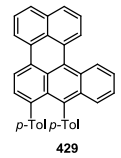
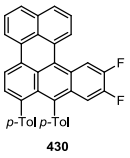
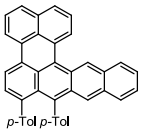
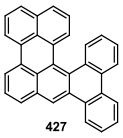
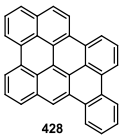
6	 429	527	566	557
7	 430	520	560	599
8	 431	610	654	643
9	 427	507	548	544
10	 428	452	472	455

Tabla 16. Datos espectroscópicos de los derivados del perileno. [a] Máximo de la banda de absorción de menor energía. [b] λ_{onset} o λ_{inicio} de la banda de absorción de menor energía. [c] Máximo de emisión.

Al comparar los datos espectroscópicos del benzo[*a*]perileno (**243**) y del nafto[2,3-*a*]perileno (**426**) se observa la influencia del aumento de un anillo *cata*-fusionado de forma lineal sobre las propiedades electrónicas (Figura 58). Esta influencia se manifiesta en un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción de 82 nm. Dado que la banda UV-vis de menor energía corresponde a la excitación monoelectrónica HOMO-LUMO, es decir al *gap* (E_{Gap}), se puede afirmar que el derivado del perileno **426** con una unidad de tetraceno posee un *gap* considerablemente menor que el compuesto aromático **243**. El mismo efecto se observa al comparar los derivados **429** y **431**, con un desplazamiento batocrómico de 88 nm. En estos datos espectroscópicos también se pone de manifiesto la influencia de los grupos tolilo en estos derivados, concretamente produciendo un desplazamiento batocrómico de los máximos de absorción. Al comparar los espectros de absorción de los compuestos **243** y **426** con sus homólogos sustituidos **429** y **431**, se observa un desplazamiento hacia el rojo de 20 nm en ambos casos, posiblemente producto de la estabilización del orbital LUMO en los derivados sustituidos.

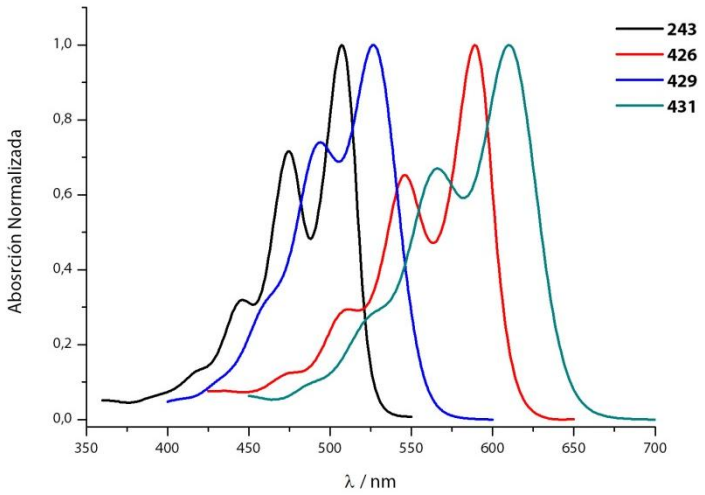


Figura 58. Espectros de absorción de **243** (línea negra), **426** (línea azul), **429** (línea roja) y **431** (línea verde).

Se estudiaron también las propiedades electroquímicas de los derivados del perileno mediante voltametría cíclica en CH_2Cl_2 [electrolito Bu_4NPF_6 (0.1 M), ferroceno como patrón interno]. El beno[*a*]perileno (**243**) presenta una reducción y oxidación reversibles (Figura 59), a 277 y -1968 mV respectivamente (Entrada 1, Tabla 17). En general, los derivados del perileno mostraron reducciones y oxidaciones reversibles, a excepción del compuesto **429** (Entrada 6), en el cual no se observó el proceso de reducción.

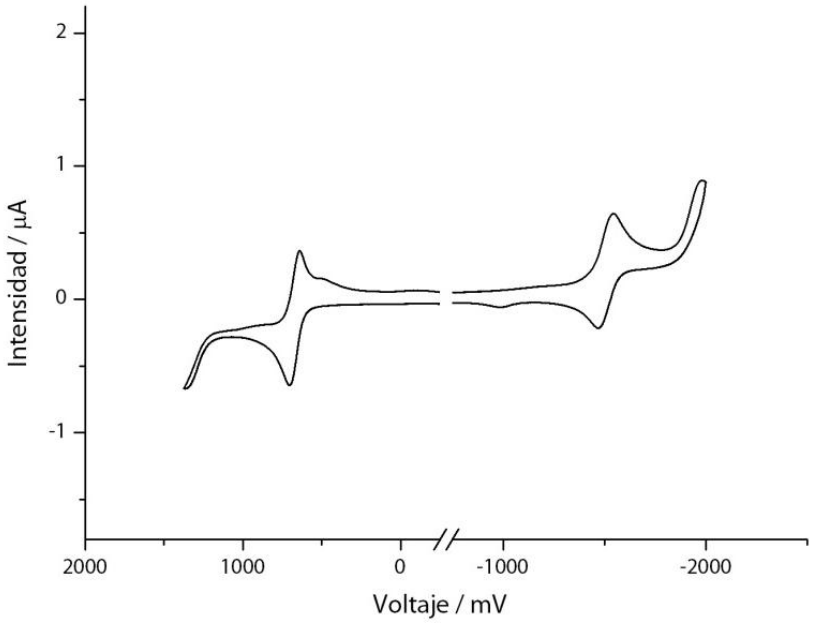


Figura 59. Voltamograma cíclico de **243** en CH_2Cl_2 con Bu_4NPF_6 (0.1 M) como electrolito.

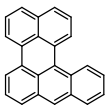
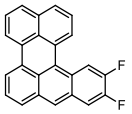
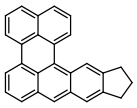
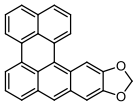
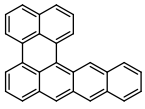
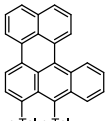
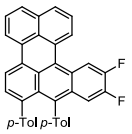
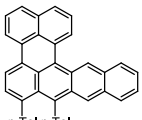
Entrada	PAC	E_{ox} (mV)	E_{red} (mV)
1	 243	277	-1968
2	 423	323	-1634[a]/-2028
3	 424	169	-2084
4	 425	293	-2051
5	 426	26	-1764
6	 *p*-Tol *p*-Tol 429	190	-
7	 *p*-Tol *p*-Tol 430	361	-1905
8	 *p*-Tol *p*-Tol 431	122	-1780

Tabla 17. Datos electroquímicos obtenidos mediante voltametría cíclica de los derivados del perileno en CH_2Cl_2 con Bu_4NPF_6 (0.1 M) como electrolito, disco de Pt como electrodo de trabajo, AgCl/Ag como electrodo de pseudo-referencia, alambre de Pt como electrodo contador, ferroceno como patrón interno. [a] Reducción irreversible.

Al comparar los resultados obtenidos para el poliareno **243** con el derivado sustituido **429**, se observa un potencial de oxidación menor para este último (Entrada 5, Tabla 17), probablemente debido a que los grupos tolilo estabilizan la especie oxidada correspondiente. Por otro lado, la comparación de los resultados obtenidos para los compuesto **243** y **426** muestra un potencial claramente inferior para el tetraceno **426**, siendo el menor potencial de oxidación de esta familia de derivados del perileno, relacionado con el aumento de un anillo *cata*-fusionado de

forma lineal (Entrada 6, Tabla 17). Este valor pone de manifiesto la elevada facilidad de **426** para oxidarse.

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 18.

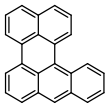
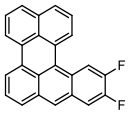
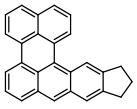
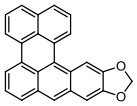
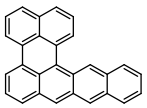
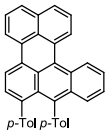
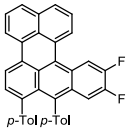
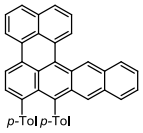
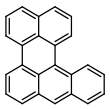
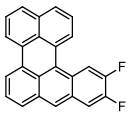
Entrada	PAC	$E_{Gap\ ópt.}$[a] (eV)	$E_{Gap\ elect.}$[b] (ev)	E_{HOMO}[c] (eV)	E_{LUMO}[d] (eV)
1	 243	2.34	2.25	-5.08	-2.83
2	 423	2.35	2.35	-5.12	-2.77
3	 424	2.30	2.25	-4.97	-2.72
4	 425	2.35	2.34	-5.09	-2.75
5	 426	2.01	1.79	-4.83	-3.04
6	 429	2.19	-	-4.99	-2.80[e]
7	 430	2.22	2.27	-5.16	-2.89
8	 431	1.90	1.90	-4.92	-3.02

Tabla 18. [a] Calculado a partir del λ_{onset} abs. [b] Calculado en base a los datos electroquímicos. [c] Los orbitales HOMO fueron calculados a partir de E_{ox} de acuerdo con la ecuación $E_{HOMO} = -(4.8 + E_{ox})$ eV. [d] Los orbitales LUMO fueron calculados a partir de E_{red} de acuerdo con la ecuación $E_{LUMO} = -(4.8 + E_{red})$ eV.[291] [e] Orbital LUMO calculado mediante la diferencia entre E_{HOMO} y $E_{Gap\ ópt}$.

[291] 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^+) a vacío es -4.8 eV (ver:

La mayoría de los PACs de la Tabla 18 muestran un *gap* próximo al del pentaceno (**192**, 2.08 eV) lo que confirma a estos compuestos como candidatos a semiconductores orgánicos.[131] Cabe destacar que los derivados de naftoperileno **426** y **431** poseen *gaps* inferiores, con valores de 1.75 eV para el del tetraceno **426** (Entrada 5, Tabla 18), y de 1.90 eV para el perileno sustituido **431** (Entrada 8).

Como se comentó previamente, los acenos son inestables en condiciones ambientales, por ejemplo el pentaceno (**192**) en disolución y en presencia de oxígeno y luz sufre una rápida fotooxidación.[130] Además, el pentaceno (**192**) en disolución y en ausencia de oxígeno fotodimeriza (Esquema 53, pág. 45).[132] Esta inestabilidad se asocia a un nivel energético del orbital HOMO relativamente alto. De forma similar, la mayoría de los PACs descritos en esta memoria son inestables en condiciones ambientales, también debido a procesos de fotooxidación. Se ha cuantificado dicha inestabilidad mediante espectros UV/Vis de los derivados del perileno en disoluciones de CH_2Cl_2 (30 μM) en condiciones ambientales y a distintos intervalos regulares de tiempo. Estos experimentos mostraron en la mayoría de los casos una rápida destrucción del cromóforo y la formación de especies intermedias, que progresivamente se degradan para dar lugar a complejas mezclas no identificadas. Esta degradación obedece a una cinética de primer orden, y su estudio ha permitido estimar los tiempos de vida media ($t_{1/2}$, Tabla 19) de los derivados del perileno.

Entrada	PAC	$t_{1/2}$ (min^{-1})
1	 **243**	19.1
2	 **423**	estable[a]

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).

[131] 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.

[130] Reddy, A. R.; Bendikov, M. *Chem. Commun.* **2006**, 1179.

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

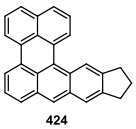
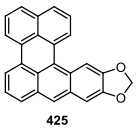
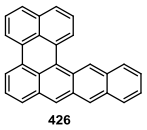
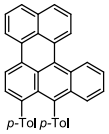
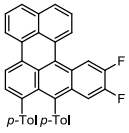
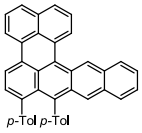
3	 424	48.0
4	 425	9.3
5	 426	<1
6	 *p*-Tol *p*-Tol 429	estable[a]
7	 *p*-Tol *p*-Tol 430	estable[a]
8	 *p*-Tol *p*-Tol 431	2.2

Tabla 19. Tiempo de vida media de los derivados del perileno en CH_2Cl_2 (30 μM). [a] Mostraron una disminución inferior al 20% tras 2 horas de exposición a la luz solar en condiciones ambientales y luz solar.

Erich Clar describió el benzo[*a*]perileno (**243**) como un compuesto fácilmente fotooxidable en disolución.[159] Efectivamente, el derivado del perileno **243** en CH_2Cl_2 presenta un tiempo de vida media de 19.1 min (Entrada 1, Tabla 19 y Figura 60), posiblemente debido a la alta energía de su orbital HOMO (-5.08 eV, Entrada 1, Tabla 18). Como se mencionó anteriormente, si se tiene en cuenta la reactividad del compuesto **243** en reacciones de cicloadición (4+2) (Esquema 66, pág. 56),[159b] probablemente este compuesto reaccione de una forma similar en el proceso de fotooxidación con el oxígeno en estado singlete. Por el contrario, el poliareno difluorado **423** presenta una menor reactividad en comparación con **243** (Entrada 2, Tabla 19). Esta disminución de la reactividad probablemente sea debida a la estabilización inducida por los átomos de flúor como grupos atrayentes de carga que producen un descenso en la energía del orbital HOMO (-5.12 eV, Entrada 2, Tabla 18). Como se ha comentado anteriormente, la adición de un anillo bencénico *cata*-

[159] a) Clar, E.; Frommel, H. *Chem. Ber.* **1949**, *82*, 46. b) Clar, E.; Kelly, W.; Stewart, D. G.; Wright, J. W. *J. Chem. Soc.* **1956**, 2652.

fusionado de forma lineal afecta drásticamente a las propiedades electrónicas de estos derivados del perileno, causando por ejemplo una disminución del *gap* (Entradas 5 y 8, Tabla 18). Desafortunadamente, esto a su vez conlleva un aumento de la reactividad. Este hecho se pone de manifiesto al comparar los tiempos de vida de los derivados del perileno **243** y **426**, donde se observa un tiempo de vida media claramente inferior para este último poliareno (Entrada 5, Tabla 19). Esta elevada reactividad se puede asociar al aumento de la energía del orbital HOMO (-4.83 eV, Entrada 5, Tabla 18). En cuanto al derivado sustituido con grupos tolilo **429** muestra una menor rectividad en comparación con su homólogo no sustituido **243** (Entrada 6, Tabla 19). Probablemente, esto sea consecuencia de la disposición ortogonal de las unidades de tolueno con respecto al núcleo aromático, proporcionando al compuesto una estabilidad cinética frente a la fotooxidación. La combinación de un anillo bencénico adicional *cata*-fusionado linealmente y la sustitución con grupos tolilo en el derivado del perileno **431** proporciona un compuesto con un *gap* reducido (1.90, Entrada 8, Tabla 18), aunque con un tiempo de vida media pequeño (2.2 min, Entrada 8, Tabla 19).

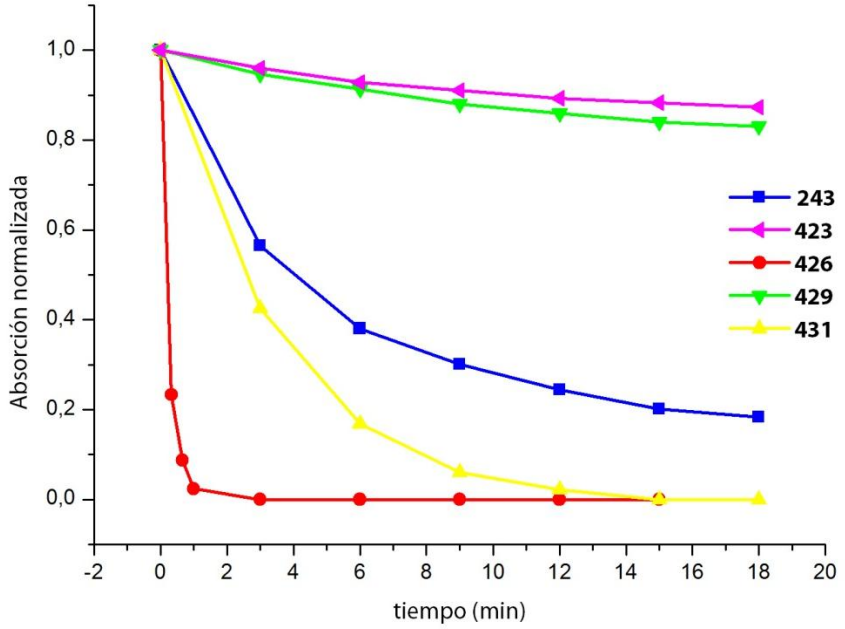


Figura 60. Cambio de la abosrción normalizada de la $\lambda_{máx}$ de absorción de **243** (línea azul), **423** (línea rosa), **426** (línea roja), **429** (línea verde) y **431** (línea amarilla) en función del tiempo de irradiación de luz solar en condiciones ambientales.

Como se había descrito con anterioridad, el compuesto **427** en disolución bajo condiciones ambientales, no se degrada mediante una fotooxidación (Esquema 138, pág. 144). Por el contrario, este compuesto experimenta una fotociclodeshidrogenación espontánea para dar lugar al poliareno **428**. Incluso la radiación utilizada para determinar su espectro de absorción UV-visible es suficiente para provocar esta fotociclodeshidrogenación.

En el año 2009 Leo Gross, Gerhard Meyer y colaboradores, investigadores de IBM Research-Zurich en Suiza, mostraron la imagen molecular con mayor resolución atómica obtenida hasta ese momento (Figura 5, pág. 43), una imagen de una molécula de pentaceno (**192**) obtenida mediante microscopía de fuerza atómica sin contacto (NC-AFM).[129] En colaboración con este grupo de investigación ha sido posible realizar microscopía STM y AFM del poliareno **428** (Figura 61).[292] Este hidrocarburo aromático fue depositado sobre un sustrato formado por islas de bicapas de NaCl crecidas sobre Cu (111). Para obtener las imágenes se utilizó una punta de sonda de Cu funcionalizada con una única molécula de CO. Mediante microscopía de efecto túnel (STM) no fue posible obtener una imagen de la estructura de **428** con resolución atómica (Figura 61a). Sin embargo, mediante microscopía NC-AFM, se obtuvo una imagen clara de la estructura de una única molécula del PAH **428** (Figuras 61b) con resolución atómica. De hecho, se pudieron detectar sutiles diferencias en la densidad de carga y en la longitud de los distintos enlaces C-C dentro de una única molécula de **428**, que se relacionaron con los diferentes ordenes de enlace.[293]

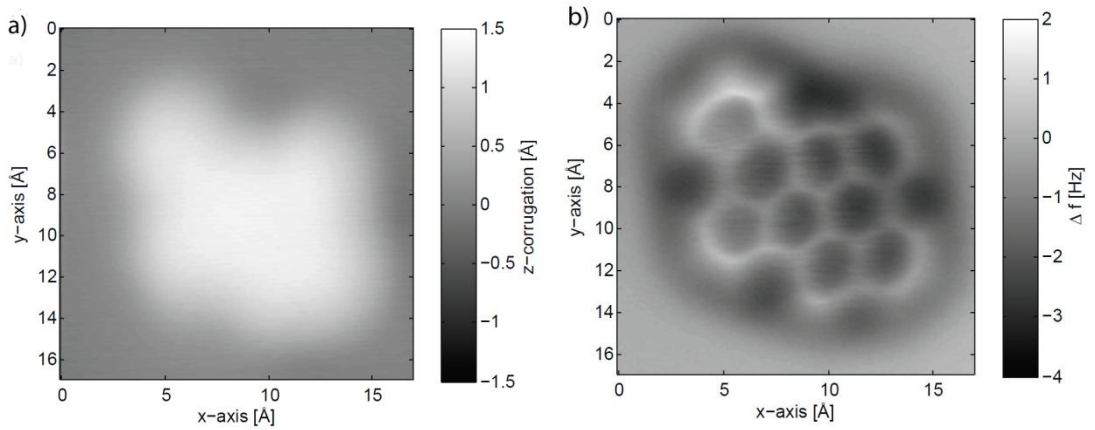


Figura 61. Imágenes a) STM y b) AFM de **428** sobre una bicapa de NaCl depositado sobre Cu (111), empleando una punta de la sonda funcionalizada con CO.

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

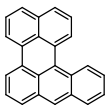
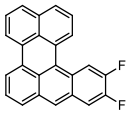
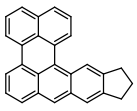
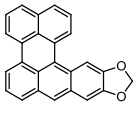
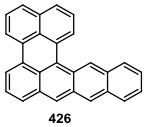
[292] Trabajo realizado en colaboración con el Dr. Leo Gross, Dr. Gerhard Meyer, Dr. Fabian Mohn y Bruno Schuler del *IBM Research-Zurich* (Suiza) y el Prof. André Gourdon del *Le Centre National de la Recherche Scientifique* (CNRS), Toulouse (Francia).

[293] a) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Schuler, B.; Criado, A.; Guitián, E.; Peña, D.; Gourdon, A.; Meyer, G. *Science* **2012**, *337*, 1326. b) Schuler, Bruno; *Prospects and challenges in molecular structure identification by atomic force microscopy* Master thesis, 2012.

1.5 Fabricación de OFETs

En este último apartado se describe la fabricación y caracterización de dispositivos tipo OFETs a partir de los derivados del perileno sintetizados en esta tesis doctoral (Tabla 20). Esta parte del trabajo de tesis, se realizó mediante una colaboración con el grupo del Profesor Tobin J. Marks, bajo la supervisión de la Dra. Rocío Ponce Ortiz perteneciente a este grupo.[294]

Se consideró que los derivados del perileno mostrados en la Tabla 20 presentaban propiedades electrónicas adecuadas para comportarse como semiconductores orgánicos. Como se mencionó anteriormente, los semiconductores orgánicos deben poseer energías adecuadas de los orbitales de HOMO y LUMO para que no existan barreras de inyección de carga, y así facilitar el transporte de carga en el canal del transistor. La totalidad de los derivados del perileno que se muestran en la Tabla 20 muestran un orbital HOMO con una energía próxima a 5 eV, lo que les convierte en posibles semiconductores tipo *p*. Además alguno de ellos, como el derivado del perileno **426** (Entrada 5), tiene una energía del orbital LUMO superior a -3 eV. Este valor, sumado al del orbital HOMO, le convierte en un posible semiconductor ambipolar, es decir, que podría actuar como semiconductor tipo *n* y tipo *p*.

Entrada	PAC	$E_{Gap\ ópt.}$ (eV)[a]	$E_{Gap\ elect.}$ (eV)[b]	E_{HOMO} (eV)[c]	E_{LUMO} (eV)[d]	$t_{1/2}$ (min^{-1})[e]
1	 243	2.34	2.25	-5.08	-2.83	19.1
2	 423	2.35	2.35	-5.12	-2.77	estable
3	 424	2.30	2.25	-4.97	-2.72	48.0
4	 425	2.35	2.34	-5.09	-2.75	9.3
5	 426	2.01	1.79	-4.83	-3.04	>1

[294] Colaboración realizada mediante una estancia breve de investigación del autor de esta tesis doctoral (desde el 15/01/2011 hasta 15/03/2011) en el grupo del Prof. Tobin J. Marks, Northwestern University, Illinois (EEUU).

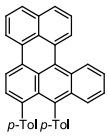
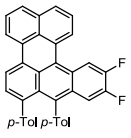
6	 **429**	2.19	-	-4.99	-2.80[e]	estable
7	 **430**	2.22	2.27	-5.16	-2.89	estable

Tabla 20. [a] Calculado a partir del λ_{onset} abs. [b] Calculado en base a los datos electroquímicos. [c] Los orbitales HOMO fueron calculados a partir de E_{ox} de acuerdo con la ecuación $E_{HOMO} = -(4.8 + E_{ox})$ eV. [d] Los orbitales LUMO fueron calculados a partir de E_{red} de acuerdo con la ecuación $E_{LUMO} = -(4.8 + E_{red})$ eV.[291] [e] Orbital LUMO calculado mediante la diferencia entre E_{HOMO} y $E_{Gap\ ópt}$. [e] Mostraron una disminución inferior al 20% tras 2 horas de exposición a la luz solar en condiciones ambientales y luz solar.

En cuanto al empaquetamiento de las moléculas en estado sólido, fue posible estudiar la estructura cristalina del benzo[*a*]perileno (**243**, Figura 52, pág. 140) y del 9,10-difluorobenzo[*a*]perileno (**423**, Figura 53, pág. 143) mediante difracción de rayos X de monocristal. Ambos muestran una estructura cristalina muy similar, en las cuales se pueden observar interacciones π entre moléculas, con una distancia de 3.4 Å, a lo largo del eje cristalográfico *a* (Figura 62). Estas interacciones dan lugar a un buen solapamiento de los orbitales moleculares, lo que favorecería la conducción de carga en la dirección de dicho eje.

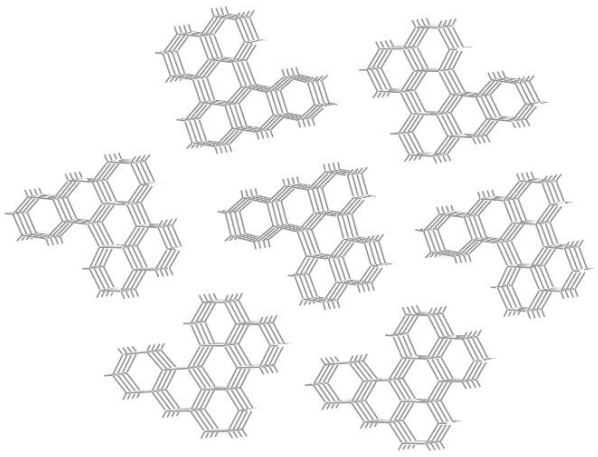


Figura 62. Vista del empaquetamiento del benzo[*a*]perileno (**243**) a lo largo del eje *a*.

[291] La energía de los niveles HOMO y LUMO se calculó a partir del primer potencial de oxidación y reducción y asumiendo que el nivel de energía del ferroceno/ferrocenio (Fc/Fc^+) 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).

Los dispositivos OFETs basados en los derivados del perileno de la Tabla 20 se fabricaron sobre obleas constituidas por silicio (001) tipo *p* altamente dopado, recubierto por una capa de SiO_2 de 300 nm de espesor. En algunos casos, se utilizaron sustratos tratados previamente con hexametildisilazano (HMDS), con el objetivo de obtener una superficie del dieléctrico de mayor carácter hidrofóbico. En ambos casos la capa de silicio actúa como electrodo *gate*, y la capa de SiO_2, tratado o sin tratar con HMDS, como dieléctrico. Los diseños empleados para la construcción de los dispositivos fueron *bottom-gate*, *top-contact* y *bottom-gate, bottom-contact* (ver apartado 5.3, pág. 83 para detalles). Los compuestos orgánicos se depositaron sobre los sustratos de SiO_2 mediante sublimación a alto vacío (10^{-6} Torr) formando películas de 50 nm de espesor. Se utilizaron dos temperaturas de deposición distintas (T_d): 50 ºC y temperatura ambiente.

Alternativamente, se depositaron los derivados del perileno mediante *spin coating* (3500 rpm, durante 40 segundos) a partir de disoluciones en $CHCl_3$ (2.5-10 mg/mL). A continuación, las películas orgánicas fueron sometidas a un *annealing*[295] de 90-110 ºC a una presión de 10^{-3} Torr durante 3 horas, con el objetivo de mejorar la calidad cristalina de la película orgánica. En todos los dispositivos, obtenidos tanto por sublimación como por *spin coating*, se obtuvieron películas de apariencia metálica como el ejemplo que se muestra en la Figura 63. Se ensayaron otros métodos de deposición para los compuestos orgánicos, como por ejemplo *drop casting*, aunque no se consiguieron resultados aceptables.

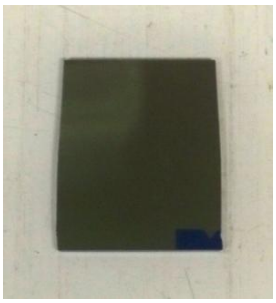


Figura 63. Película del derivado del perileno **429** depositada sobre SiO_2 (2 x 5 cm) mediante sublimación a alto vacío (10^{-6} Torr). $T_{sustrato}$ = 50 ºC, $T_{annealing}$ = 90 ºC.

La deposición de los electrodos de oro *source* y *drain* se llevó a cabo mediante sublimación a alto vacío (10^{-6} Torr) con la utilización de una máscara, alcanzando un espesor de 30 nm. La longitud (*L*) y ancho (*W*) de los canales utilizados en los transistores fueron 5000 μm y 100 μm respectivamente.

Una vez construidos los OFETs, se caracterizaron a vacío. La respuesta eléctrica de los OFETs se estudió mediante el análisis de las curvas *transfer* (I_D/V_G, ver apartado 5.4, pág. 84) Se utilizaron distintos valores de V_D, comprendidos entre 150 y -150 V. Sin

[295] Proceso de templado (*to anneal*: templar).

embargo, ninguno de los dispositivos fabricados mostraron comportamiento como semiconductor.

Se realizaron estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo de contacto intermitente de algunos sustratos para estudiar la morfología de la superficie de las películas orgánicas obtenidas (Figura 64). Los resultados fueron de gran variedad, por ejemplo, la película del compuesto **243** (Figura 64a), mostró una morfología donde los granos observados están muy separados entre sí, sin haber contacto entre ellos, lo que dificultaría la conducción de carga. Sin embargo, en la película orgánica del compuesto **430** (Figura 64d), se observa una morfología más continua, con granos de mayor tamaño y en contacto entre ellos, lo que podría favorecer el transporte de carga. Las topologías encontradas para los compuestos **424** y **426** son situaciones intermedias (Figura 64b-c).

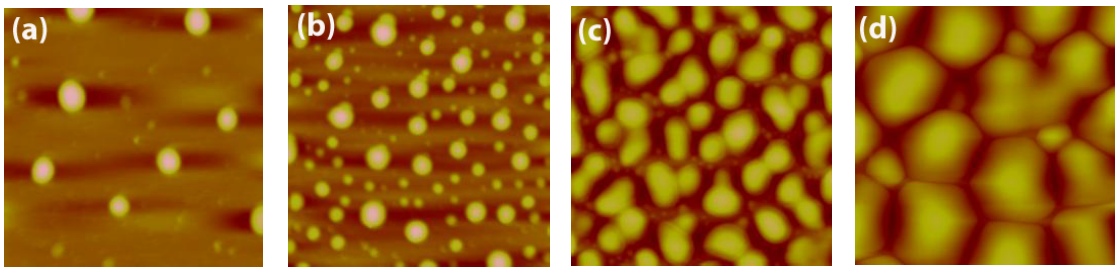


Figura 64. Imágenes AFM (5 μm x 5 μm) de: (a) **243** depositado por *spin coating* sobre sustrato Si/SiO_2 tratado con HMDS, $T_{annealing}$ = 90 ºC; (b) **424** depositado por *spin coating* sobre sustrato Si/SiO_2 tratado con HMDS, $T_{annealing}$ = 90 ºC; (c) **426** depositado por sublimación sobre sustrato Si/SiO_2 tratado con HMDS, T_d = 50 ºC, $T_{annealing}$ = 110 ºC; (d) **430** depositado por sublimación sobre sustrato Si/SiO_2 T_d = 50 ºC, $T_{annealing}$ = 90 ºC.

Se realizaron también análisis de cristalinidad de las películas orgánicas mediante experimentos de difracción de rayos X (WAXRD: *Wide Angle X-Ray Diffraction*). Los difractogramas obtenidos sugieren bien la inexistencia de cristalinidad en las películas, o bien que las moléculas se encontrarían dispuestas en los granos con una orientación paralela al sustrato dieléctrico. Ambas disposiciones serían desfavorables para el transporte de carga. En el primer caso estaría desfavorecida debido a que el solapamiento de los orbitales moleculares entre las moléculas sería muy limitado por el desorden existente en el sólido. En el segundo caso, teniendo en cuenta el empaquetamiento cristalino encontrado para el benzo[*a*]perileno (**243**, Figura 52, pág. 140) y el 9,10-difluorobenzo[*a*]perileno (**429**, Figura 53, pág. 143), la dirección en las que se producen las interacciones π sería perpendicular al sustrato, desfavoreciendo así el transporte de carga entre los electrodos *source* y *drain*. El comportamiento de compuestos orgánicos que puedan actuar como semiconductores depende de muchos factores, y en la mayoría de los casos es difícil de predecir.

2 Funcionalización de nanotubos de carbono con arinos[296]

La funcionalización química de los nanotubos de carbono (CNTs) permite tanto modular sus propiedades como mejorar su solubilidad. Aunque durante la última década se ha trabajado ampliamente en la química de los nanotubos de carbono, el desarrollo de nuevos procedimientos para su funcionalización continúa siendo de gran interés. Además, la funcionalización de los nanotubos de carbono permite combinar sus propiedades con las de otras clases de materiales moleculares, lo que podría permitir la fabricación de dispositivos con propiedades únicas.

En este contexto, se han realizado estudios teóricos en los cuales se sugiere la construcción de nanoengranajes formados por nanotubos de carbono funcionalizados con unidades de benceno, que actuarían como dientes en unos engranajes a escala nanométrica (Figura 65). Estos engranajes moleculares podrían formar parte de una maquinaria molecular más compleja. El objetivo de este capítulo de tesis se centró en la preparación y caracterización de sistemas derivados de la reacción de arinos y CNTs.[297] Este trabajo de tesis se realizó mediante una colaboración con el grupo del Profesor Fernando Langa.[298]

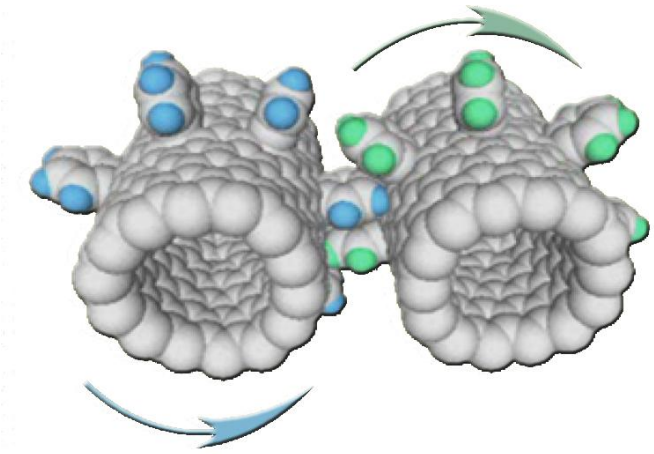
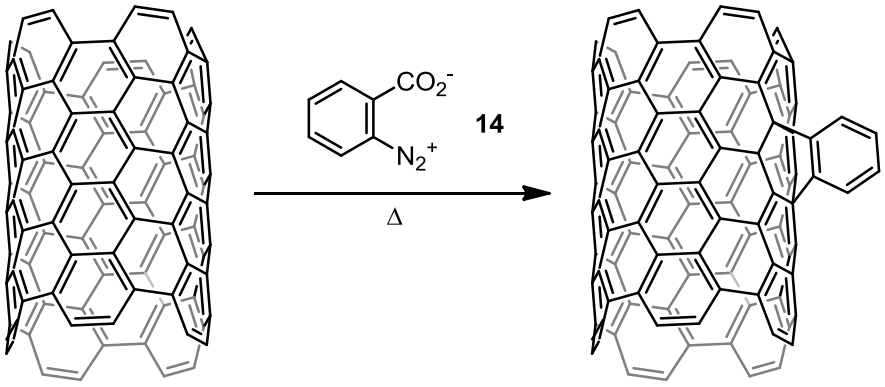


Figura 65. Simulación de nanoengranajes formados por CNTs funcionalizados con unidades bencénicas.[297]

Las reacciones de cicloadición con nanotubos de carbono han sido ampliamente estudiadas, y han permitido funcionalizar los CNTs covalentemente de forma muy

[296] Parte de este trabajo ha sido publicado: Criado, A.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Urbina, A.; Peña, D.; Guitián, E.; Langa, F. *Chem. Commun*. **2010**, *46*, 7028.
[297] Han, J.; Globus, A.; Jaffe, R.; Deardorff, G. *Nanotechnology* **1997**, *8*, 95.
[298] Colaboración realizada mediante las estancias breves de investigación (desde el 10/10/2008 hasta 25/10/2008 y desde el 30/06/2009 hasta 12/07/2009) del autor de esta tesis doctoral en el grupo del Prof. Fernando Langa, Universidad de Castilla-La Mancha, Toledo (España).

diversa.[225-227] Concretamente, reaccionan con carbenos y nitrenos mediante cicloadiciones (2+1), con iluros de azometino a través de cicloadiciones (3+2), y con un gran número de dienos mediante cicloadiciones (4+2). En cuanto a las reacciones de CNTs con arinos existe un único precedente,[299] en el que se describen varios intentos de funcionalización de SWCNTs con bencino, encontrándose indicios de los aductos **440** al generar bencino (**1**) por tratamiento térmico del zwiterión **14** (Esquema 142). Por el contrario, sí se han descrito ampliamente cicloadiciones de arinos con otros alótropos de carbono.[300] Por ejemplo, el C_{60} reacciona con bencino (**1**), generado a partir de la especie zwiteriónica **14**, a través de una cicloadición (2+2) (Esquema 26, pág. 22).[69a]



Esquema 142

En este capítulo se describe la funcionalización de SWCNTs con diferentes arinos generados por distintos métodos. La funcionalización de CNTs con bencino sería una primera aproximación para la obtención de nanoengranajes basados en nanotubos de carbono (Figura 65).

---

[225] a) Hu, H.; Zhao, B.; Hamon, M. A.; Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14893. b) Kamaras, K.; Itkis, M. E.; Hu, H.; Zhao, B.; Haddon, R. C. *Science* **2003**, *301*, 1501.

[226] a) Conceic, M.; Simon, F.; Novais, R. M.; Proenc, M. F. *ACS Nano* **2010**, *4*, 7379. b) Georgakilas, V.; Bourlinos, A.; Gournis, D.; Tsoufis, T.; Trapalis, C.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8733. c) Brunetti, F. G.; Herrero, M. A.; Juan de, M. M.; Munoz, M.; Giordani, S.; Diaz-Ortiz, A.; Filippone, S.; Ruaro, G.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Vazquez, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14580. e) Ménard-Moyon, C.; Izard, N.; Doris, E.; Mioskowski, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6552. e) Guldi, D. M.; Marcaccio, M.; Paolucci, D.; Paolucci, F.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D.; Vázquez, E.; Prato, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4206.

[227] a) Zhang, L.; Yang, J.; Edwards, C. L.; Alemany, L. B.; Khabashesku, V. N.; Barron, A. R. *Chem. Commun*. **2005**, 3265. b) Delgado, J. L.; de la Cruz, P.; Langa, F.; Urbina, A.; Casado, J.; López Navarrete, J. T. *Chem. Commun.* **2004**, 1734. c) Menard-Moyon, C.; Dumas, F.; Doris, E.; Mioskowski, C. *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 14764.

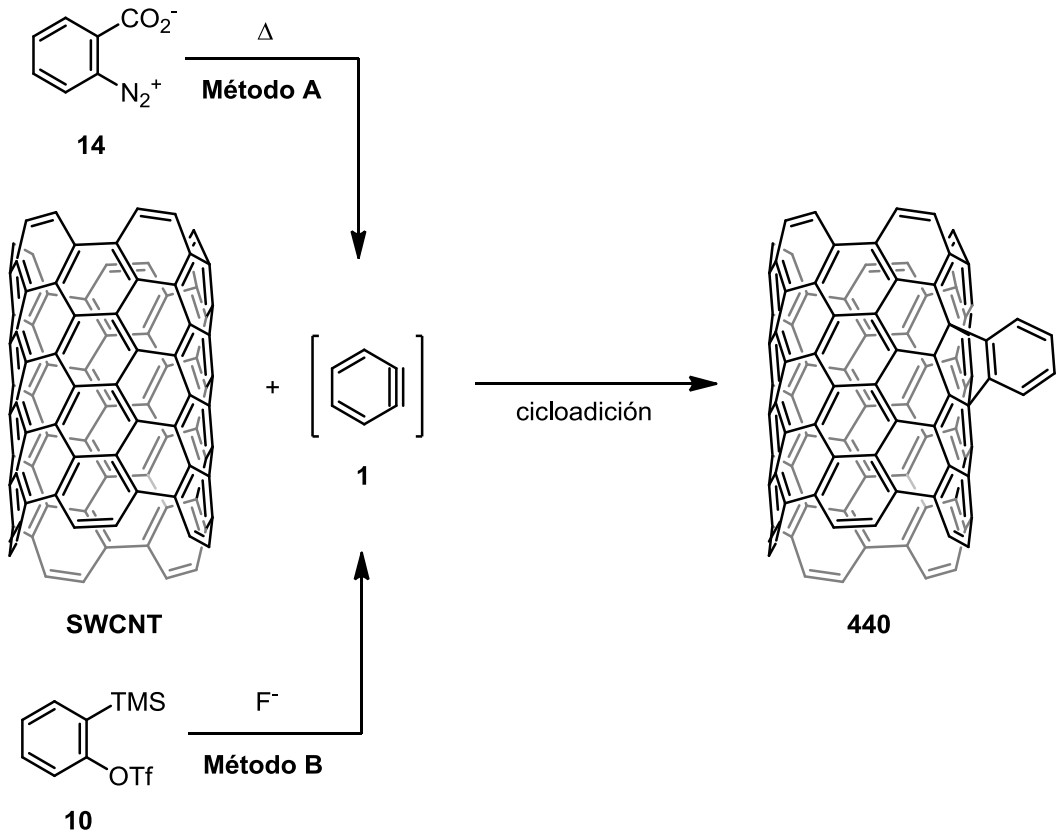
[299] Dyke, C. A.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.

[300] Zhong, X.; Jin, J.; Li, S.; Niu, Z.; Hu, W.; Li, R.; Ma, J. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 7340.

[69a] Hoke II, S. H.; Molstad, J.; Dilettato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5069.

2.1 Reacciones de los SWCNTs con arinos.

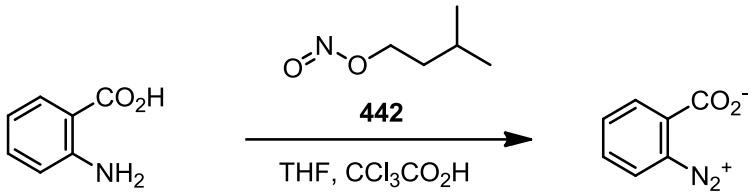
Para la funcionalización de CNTs mediante reacciones de cicloadición con arinos se ensayó, en primer lugar, la reacción con bencino (**1**). Para ello, se utilizaron nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs), obtenidos por el proceso de deposición química de vapor catalizada (CCVD) procedentes de la compañía *Nanocyl,* sin emplear métodos de purificación adicionales. El bencino se generó por dos métodos distintos: a partir de la descomposición térmica del carboxilato de 2-bencenodiazonio (**14**, método A, Esquema 143),[66] y mediante el tratamiento del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**) con ion fluoruro (método B).[16]



Esquema 143

Para la funcionalización de SWCNTs con el bencino (**1**) mediante el método A, se generó la especie zwiterionica **14** como una suspensión (Esquema 144), a partir del tratamiento del ácido antranílico (**441**) con nitrito de isoamilo (**442**) en condiciones ácidas.[301]

[66] Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1549.
[16] Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.
[301] ¡PRECAUCIÓN! El compuesto **14** ha de manejarse con cuidado al ser explosivo por fricción o calentamiento.

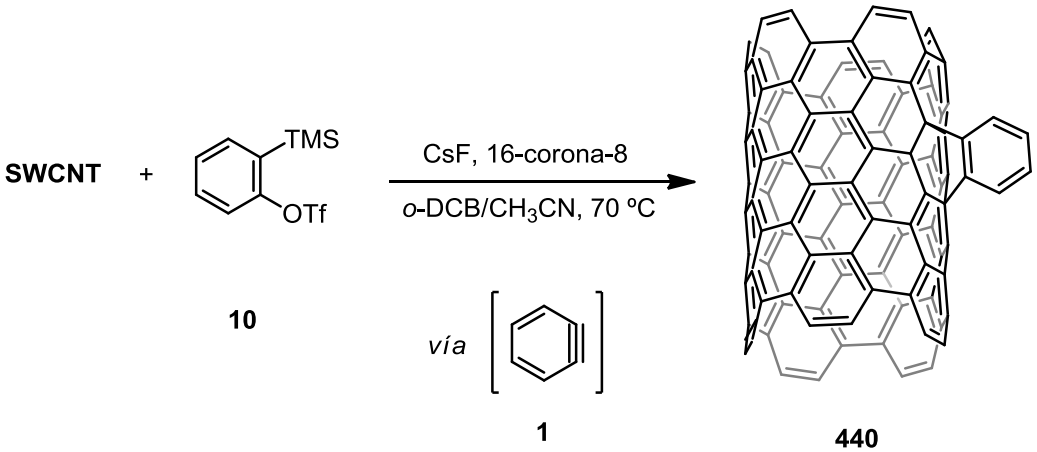


441 14

Esquema 144

A continuación, la suspensión del precursor de bencino **14** se adicionó durante 4 h sobre una suspensión de SWCNTs en *o*-diclorobenceno (*o*-DCB) a 80 ºC (método A, Esquema 143). Se utilizaron 8 equivalentes de precursor **14** por cada equivalente atómico de carbono CNT.[302] El sólido negro resultante se separó por filtración y centrifugación realizándose lavados con diferentes disolventes.

En la cicloadición de SWCNTs con bencino (**1**) generado a partir del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**, método B), se utilizó CsF como fuente de ion fluoruro (Esquema 145). Sobre una suspensión de SWCNT en *o*-DCB se adicionó una disolución del triflato **10** en acetonitrilo. A continuación se añadió éter 18-corona-6 y CsF, y se sometió la mezcla a reflujo toda la noche. Se consideró necesaria la utilización de CH_3CN como codisolvente, debido a la baja solubilidad de la sal fluorada en *o*-DCB, además de la utilización del éter 18-corona-6 que permite mejorar la solubilidad del CsF en esta mezcla de disolventes, requisito necesario para la generación del arino. Se utilizaron 4 equivalentes de precursor **10** por cada equivalente atómico de carbono CNT.



10 1 440

Esquema 145

[302] Se define *equivalente atómico de carbono* como la masa de los SWCNTs dividida por el peso atómico del carbono (12 u.m.a.).

Una vez realizada la funcionalización de los SWCNTs con bencino (**1**), se ensayaron reacciones de cicloadición con otros arinos de mayor complejidad estructural (**367**, **444**, **385**).

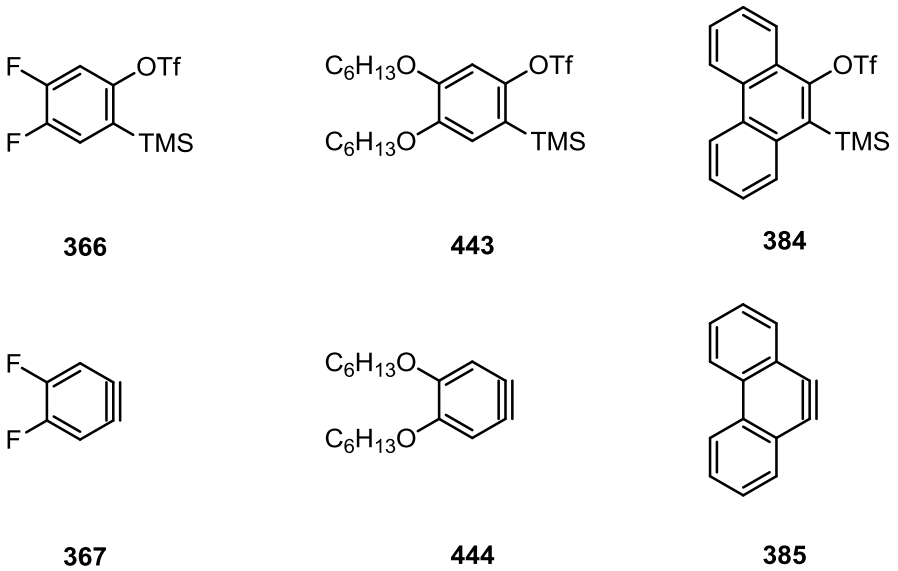


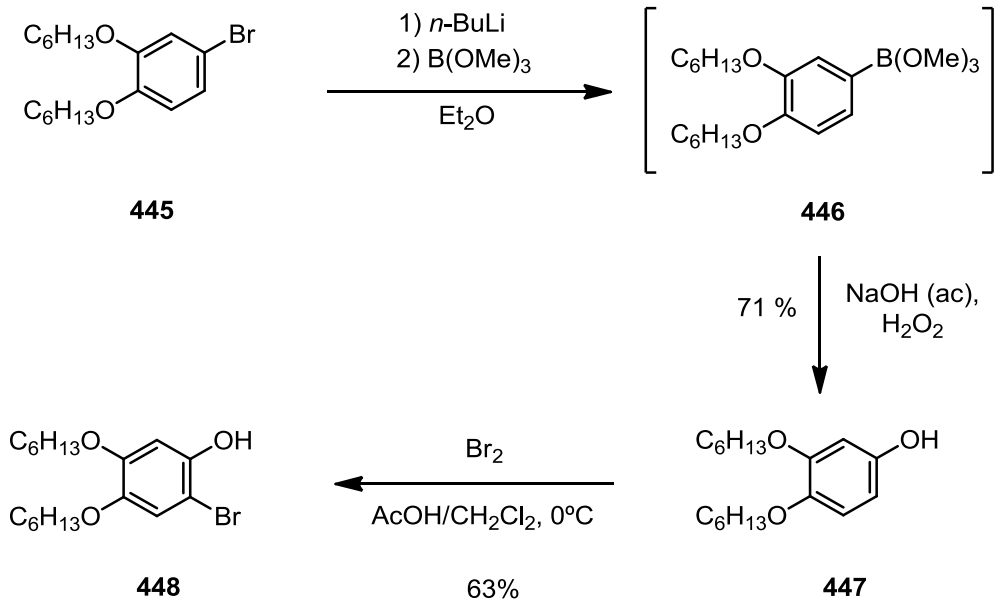
Figura 66. Los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **366**, **443** y **384** precursores de los arinos **367**, **444** y **385**, respectivamente.

La reacción de los SWCNTs con el arino **367** permitiría confirmar la funcionalización mediante la detección de átomos de flúor en los productos de reacción. La funcionalización con el arino **444** podría aumentar la solubilidad de los nanotubos de carbono en disolventes orgánicos comunes debido a las cadenas alcoxílicas. En el caso de la reacción con el arino **385**, se podrían considerar una primera aproximación hacia nanoengranajes con dientes moleculares de mayor tamaño que los considerados en el estudio teórico previo de Deardorff y colaboradores.[297]

Los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo son sintéticamente accesibles a partir de los correspondientes *o*-bromofenoles. En concreto, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un procedimiento eficaz que permite obtener los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **366** y **384** en un único paso a partir de los correspondientes sililéteres, por tratamiento secuencial de los mismos con *n*-BuLi y Tf_2O a -100ºC.[19] Este procedimiento experimental se ha empleado con éxito para la síntesis de diversos precursores de arinos sustituidos y policíclicos.[100c,101] Empleando esta ruta se planteó la síntesis del triflato **443**, a partir del 2-bromo-4,5-bis(hexiloxi)fenol (**448**, Esquema

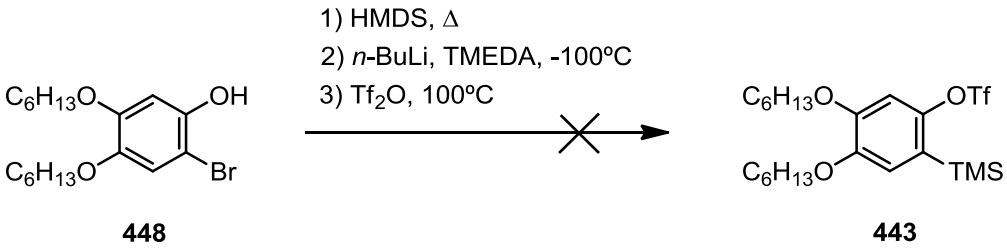
[297] Han, J.; Globus, A.; Jaffe, R.; Deardorff, G. *Nanotechnology* **1997**, *8*, 95.
[19] Peña, D.; Cobas, A.; Perez, D.; Guitian, E. *Synthesis* **2002**, 1454.
[100c] Romero, C.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *J. Org. Chem.* **2006**, *12*, 5677.
[101] Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

146). Este sustrato, al tratarse de un reactivo no comercial, se sintetizó a partir del 3,4-bis(hexiloxi)-1-bromobenceno (**445**).[303] La litiación de **445** y posterior intercambio Li/B, generó el boronato **446**, el cual se oxidó mediante H_2O_2 en medio básico, para formar el fenol **447** con un 71% de rendimiento. A continuación, mediante una bromación *orto*-regioselectiva, se obtuvo el 2-bromo-4,5-bis(hexiloxi)fenol (**448**) con un 63% de rendimiento. El espectro de ^{1}H RMN muestra dos singletes a 6.95, 6.60 ppm correspondientes a los hidrógenos aromáticos, y un singlete a 5.25 ppm correspondiente al grupo OH. En el espectro de masas se aprecia el conjunto isotópico típico de los compuestos monobromados a *m/z* 374 (^{81}Br) y 372 (^{79}Br) con intensidad relativa 1:1.



Esquema 146

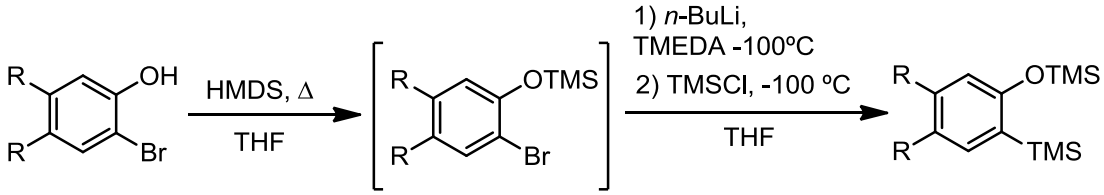
Inicialmente se ensayó la síntesis del precursor de arino **443** a partir del bromofenol **448** (Esquema 147), mediante el método *one pot* desarrollado por nuestro grupo de investigación. Sin embargo, no se aisló el compuesto esperado **443**, obteniéndose una mezcla compleja de reacción.



Esquema 147

[303] Vorontsova, n. V.; Rozenberg, V. I.; Sergeeva, E. V.; Vorontsov, E. V.; Starikova, Z. A.; Lyssenko, K. A.; Hopf, H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4600.

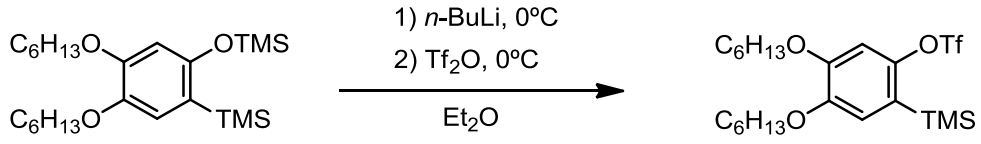
Se decidió entonces abordar la síntesis del triflato **443** a partir del bromofenol **448** en dos pasos diferenciados a través del sililéter **450** (Esquema 148). Se procedió a la protección del hidroxilo en forma de sililéter, sometiendo a calentamiento una mezcla del compuesto **448** y hexametildisilazano (HMDS). El NH_3 generado y el exceso de HMDS se eliminaron a vacío, obteniéndose el intermedio **449** de forma cuantitativa. El tratamiento secuencial de este compuesto con *n*-BuLi y con TMSCl a baja temperatura, seguido de una elaboración en medio básico, dio lugar a la formación del silano **450** con un 56% de rendimiento.



448, R = OC_6H_{13} **449** 56% **450**

Esquema 148

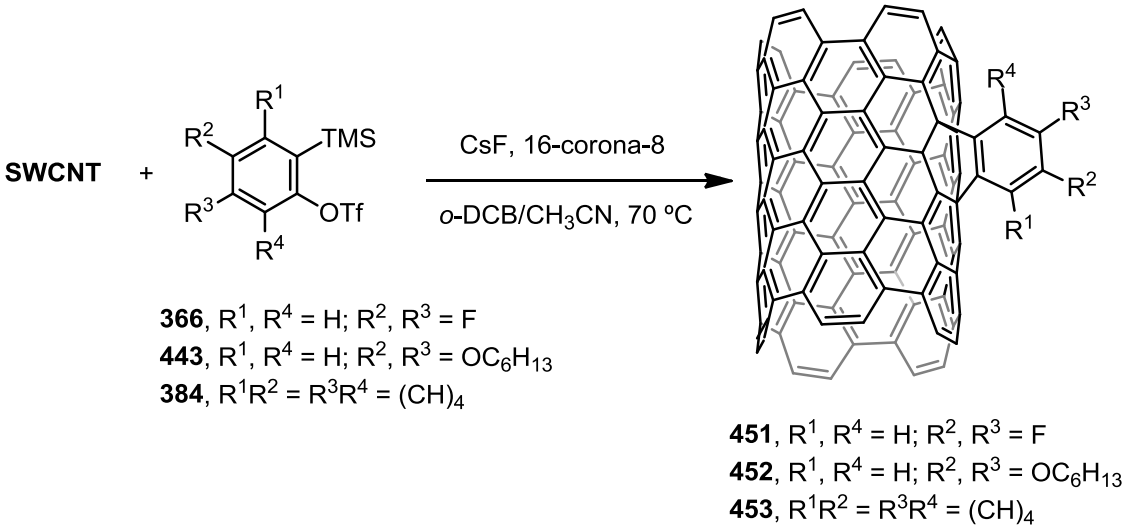
Por último el tratamiento del compuesto **450** con *n*-BuLi produce la formación del correspondiente fenóxido, el cual es atrapado con Tf_2O para formar el precursor de arino **443** con un 85% de rendimiento (Esquema 149). El espectro de ^1H RMN del triflato **443** muestra dos singletes a 6.92 y 6.85 ppm que integran por un hidrógeno, correspondientes a los hidrógenos aromáticos, y un singlete a 0.34 ppm que integra por nueve hidrógenos, que se corresponde con los hidrógenos del grupo TMS.



450 85 % **443**

Esquema 149

Una vez sintetizados los precursores de arinos **366**, **385** y **443**, se realizaron diferentes ensayos para la funcionalización de SWCNTs (Esquema 150). Para ello, se utilizaron las mismas condiciones empleadas en el método B de la funcionalización de SWCNTs con bencino (Esquema 143, pág. 165). Los nanotubos funcionalizados **452** mostraron una solubilidad parcial en DMF.



Esquema 150

2.2 Caracterización de los SWCNTs funcionalizados

Con el objetivo de obtener evidencias de la reacción entre arinos y CNTs, los nanotubos funcionalizados fueron caracterizados por distintas técnicas: espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

2.2.1 Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una de las técnicas más comunes para la caracterización de los CNTs, ya que proporciona información importante sobre la modificación covalente de estos materiales.[304] De hecho, la espectroscopía Raman proporciona información detallada sobre la estructura geométrica, electrónica y vibracional de los diferentes CNTs presentes en una muestra, aunque ésta contenga distintos tipos de CNTs. Es una técnica no invasiva, que no requiere preparación de la muestra y que puede utilizarse en distintos entornos, por lo que es especialmente útil para la caracterización de CNTs empleados en dispositivos. Un espectro Raman de CNTs consta fundamentalmente de las siguientes bandas (Figura 67): la vibración fundamental (primer orden) de elongación tangencial denominada *banda G* cuyo perfil indica el carácter metálico o semiconductor de los CNTs; otra banda más débil, sobre 2650 cm^{-1}, denominada G' correspondiente a un sobretono de la *banda G* (segundo orden); la *banda D* (*Disorder induced*) es una banda no permitida en Raman

[304] a) Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Jorio, A.; Souza Filho, A. G.; Pimenta, M. A.; Saito, R. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1070. b) Dresselhaus, M. S.; Jorio, A.; Hofmann, M.; Dresselhaus, G.; Saito, R. *Nano Lett.* **2010**, 10, 751. c) Mevellec, J.-Y.; Bergeret, C.; Cousseau, J.; Buisson, J.-P.; Ewels, C. P.; Lefrant, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *42*, 16938.

en el caso de una lámina perfecta e infinita de grafeno, pero la presencia de vacantes, defectos, tamaño finito de red, etc; es decir, la pérdida de simetría, permite su visualización. El aumento de intensidad de esta banda con respecto a la *banda G* es indicadora de la presencia de defectos en las paredes. De esta forma, de la relación de intensidades entre las bandas D y G puede extraerse información sobre el número de defectos y, por tanto, su funcionalización covalente, ya que dicha funcionalización introduce defectos estructurales adicionales que quebrantan el sistema electrónico deslocalizado en la pared del SWCNT. Por último, la *zona RBM* corresponde a los modos de respiración radial (*Radial Breathing Mode*) característicos de los SWCNTs y que depende linealmente del inverso del diámetro del CNT.[305]

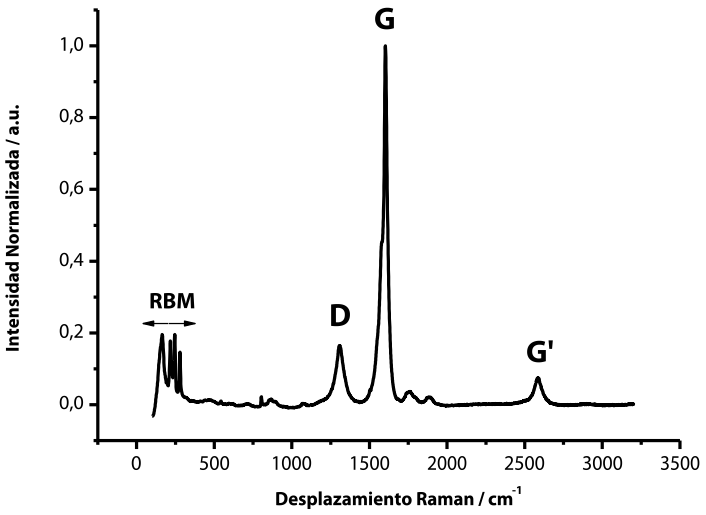


Figura 67. Asignación de las bandas relevantes en un espectro Raman de SWCNTs.

La espectroscopía Raman permitió en este trabajo estudiar la funcionalización de SWCNTs con bencino (Esquema 143, pág. 165). Concretamente, el espectro Raman de los SWCNTs **440** obtenidos a partir de la generación de bencino mediante la descomposición térmica de la sal de diazonio **14** (método A), presenta un aumento de la *banda D* con respecto a los SWCNTs de partida (Figura 68), con una relación de las bandas *D/G* de 0.21 (Entrada 1, Tabla 21). Esto indica un aumento de defectos en la pared del nanotubo, probablemente producida por la funcionalización covalente con bencino. En cuanto a la obtención de los SWCNTs **440** a partir de la generación de bencino mediante la descomposición del precursor **10** inducida por iones fluoruro (método B, Esquema 143, pág. 165), presenta una relación de las bandas *D/G* de mayor valor (0.31, Entrada 2). En conclusión, el método B permite obtener productos con una mayor funcionalización utilizando menos de la mitad de equivalentes del precursor de bencino, en comparación con el método A.

[305] Domingo, C.; Santoro, G. *Opt. Pura Apl.* **2007**, *2*, 175.

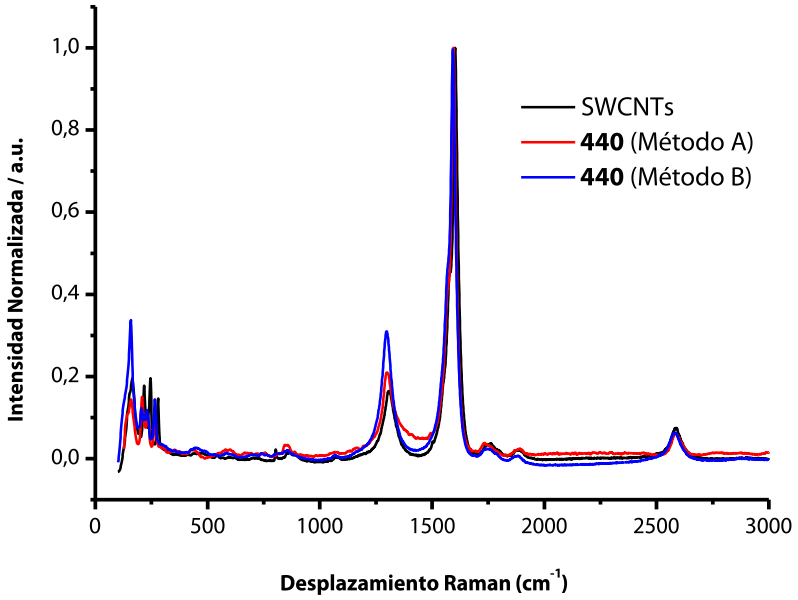


Figura 68. Espectros Raman (λ_{exc} =785 nm, $E_{láser}$ = 1.58 eV) de SWCNTs de partida (línea negra), **440** obtenido mediante el Método A (línea roja), **440** obtenido mediante el Método B (línea azul).

Entrada	Método	10:C (equiv)[a]	Relación *D/G* Raman[b]
1	A	8.0	0.21
2	B	4.0	0.30

Tabla 21. [a] Equivalentes de precursor de bencino por equivalente de carbono de SWCNTs. [b] Condición de trabajo: $\lambda_{láser}$ =785 nm ($E_{láser}$ = 1.58 eV).

Asumiendo la formación de aductos de los SWCNTs con el bencino, no es fácil determinar si se trata de los productos de una cicloadición (2+2) o si se han formado predominantemente aductos (4+2). Dado que no se dispone de una técnica experimental que permita determinar que tipo de cicloadición ha tenido lugar, se decidió estudiar la reacción mediante cálculos computacionales en nuestro grupo de investigación.[306] Este estudio sugirió que el tipo de aducto termodinámicamente más estable depende, principalmente, del tipo de nanotubo. Puesto que los SWCNTs de partida utilizados son una mezcla de nanotubos de distintos tipos, probablemente, los aductos obtenidos sean productos de cicloadiciones (4+2) y (2+2).

La funcionalización de los nanotubos de carbono con los arinos **367**, **444** y **385** (Figura 66, pág. 167) también se estudió mediante espectroscopía Raman (Figura 69).

[306] Los cálculos fueron realizados en nuestro grupo de investigación por el Profesor Agustín Cobas y el Profesor Enrique Guitián. Las cicloadiciones entre el bencino y los SWCNTs se estudiaron mediante cálculos DFT utilizando un modelo simplificado. Concretamente, un pequeño fragmento de un nanotubo sometido a algunas restricciones geométricas. Se estudió la influencia de diversos factores: tipo de CNT, su diámetro, topología de la cicloadición y efectos de borde.

Se analizaron los cambios observados en la relación de las bandas *D/G* (Tabla 22), que, como en el caso de **440**, sugiere la funcionalización de los SWCNTs con estos arinos, obteniéndose un mejor resultado para el nanotubo funcionalizado **452**, con una relación *D/G* de 0.30 (Entrada 2).

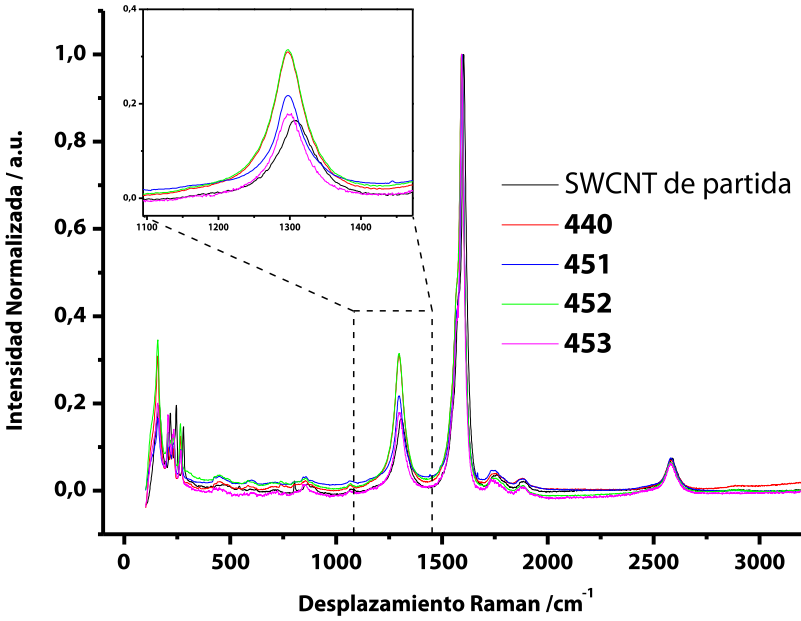


Figura 69. Espectros Raman (láser: 785 nm, 1.58 eV) de SWCNTs de partida (línea negra), **440** (línea roja), **451** (línea azul), **452** (línea verde), **453** (línea rosa).

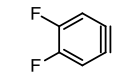
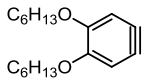
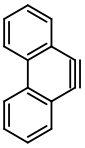
Entrada	Arino	Producto	Relación *D/G* Raman
1	 **367**	**451**	0.21
2	 **444**	**452**	0.30
3	 **385**	**453**	0.19

Tabla 22. Relaciones *D/G* para los SWCNTs **451**-**453** obtenidos mediante espectroscopía Raman.

2.2.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es otra técnica que permite determinar el grado de funcionalización de los nanotubos de carbono. Mediante este análisis se registra, de manera continua, la masa de una muestra en función de la temperatura. Con los datos obtenidos es posible calcular un factor de funcionalización de los CNTs. Los análisis termogravimétricos obtenidos bajo atmósfera de N_2, muestran perfiles diversos para los SWCNTs de partida y los SWCNTs funcionalizados (Figura 70). Los nanotubos de partida presentan una pérdida de masa aproximada del 12% entre 100-650 ºC, probablemente debido a la destrucción del carbono amorfo residual y a las descarboxilación de especies oxidadas. Este hecho obliga a la corrección de las pérdidas de peso de los nanotubos funcionalizados. Los datos corregidos se muestran en la Tabla 23. A parir de 650 ºC se produce la degradación del nanotubo de carbono. El intervalo de temperatura 200-600 ºC representa la pérdida de peso más pronunciada en los perfiles de TGA de los nanotubos funcionalizados, debido a las pérdidas de los grupos orgánicos. Por ejemplo, en el perfil termogravimétrico del nanotubo **452**, se observa perfectamente una marcada pérdida de peso en el intervalo de temperaturas 250-650 ºC, con un valor corregido del 15.1% (Entrada 3). Esta pérdida probablemente sea debido a la degradación de los anillos bis(hexiloxi)bencénicos.

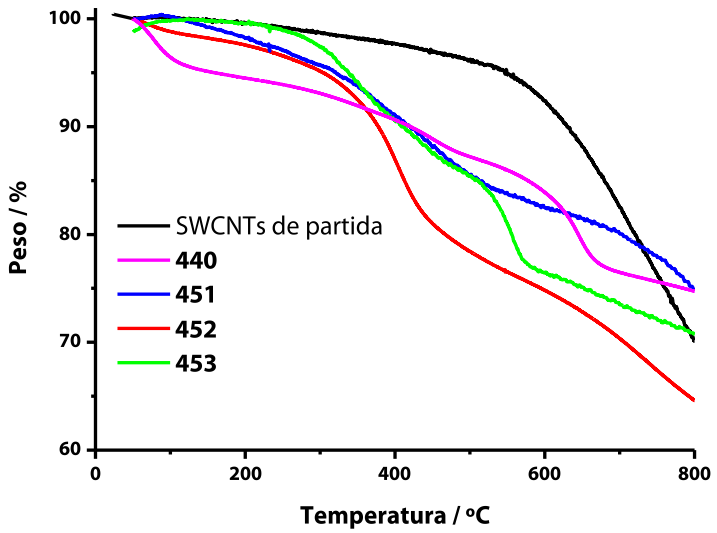


Figura 70. Perfiles termogravimétricos TGA para los SWCNTs de partida y los SWCNTs funcionalizados **440**, **451**-**453**.

Entrada	Muestra	Pérdida de peso TGA (%)[a]	Grado de funcionalización[b]
1	**440**	9.0	64
2	**451**	6.4	136
3	**452**	15.1	130
4	**453**	10.9	120

Tabla 23. Pérdidas de peso corregidas y grados de funcionalización de **440**, **451**-**453** obtenidos a partir de los perfiles de TGA. [a] Pérdidas de peso corregidas de TGA [% pérdida peso muestra - 12%]. Datos medidos en un intervalo de temperaturas desde ta hasta 650 ºC. [b] Calculado a partir de las perdidas de peso corregidas de TGA: (% peso restante/peso atómico carbono) – (% pérdida de peso corregida de muestra/peso molecular del grupo funcional).

Mediante la pérdida de peso registrada en TGA, ha sido posible estimar el grado de funcionalización de los CNTs, el cual se define como el número de átomos de carbono del CNT por cada grupo funcional. Los nanotubos de carbono **440** presentan la mayor funcionalización, con un grupo funcional por cada 64 átomos de carbono en el CNT (Entrada 1, Tabla 23). Por el contrario, los nanotubos **451** presentan la menor funcionalización, con un grupo funcional por cada 136 átomos de carbono (Entrada 2).

2.2.3 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para la identificación de los grupos en la superficie del nanotubo, se recurrió al análisis de las muestras mediante espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).[307] Se trata de una técnica superficial, que proporciona información sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra que permite la identificación de todos los elementos presentes (excepto H, He) en concentraciones mayores al 0.1%, y la determinación semicuantitativa de la composición elemental de dicha superficie (error $\leq$ 10%). Esta espectroscopía proporciona información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc; y concretamente, información sobre estructuras aromáticas o insaturadas a partir de las transiciones electrónicas entre orbitales. En colaboración con el grupo del Prof. José Luis García Fierro en el Instituto de Catálisis y Petroquímica (ICP, CSIC, Madrid), se estudiaron los nanotubos obtenidos mediante XPS para así obtener evidencias adicionales de las estructura propuestas para los SWCNTs funcionalizados.

[307] Okpalugo, T. I. T.; Papakonstantinou, P.; Murphy, H.; McLaughlin, J.; Brown, N. M. D.; McNally, T. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2005**, *13*, 477.

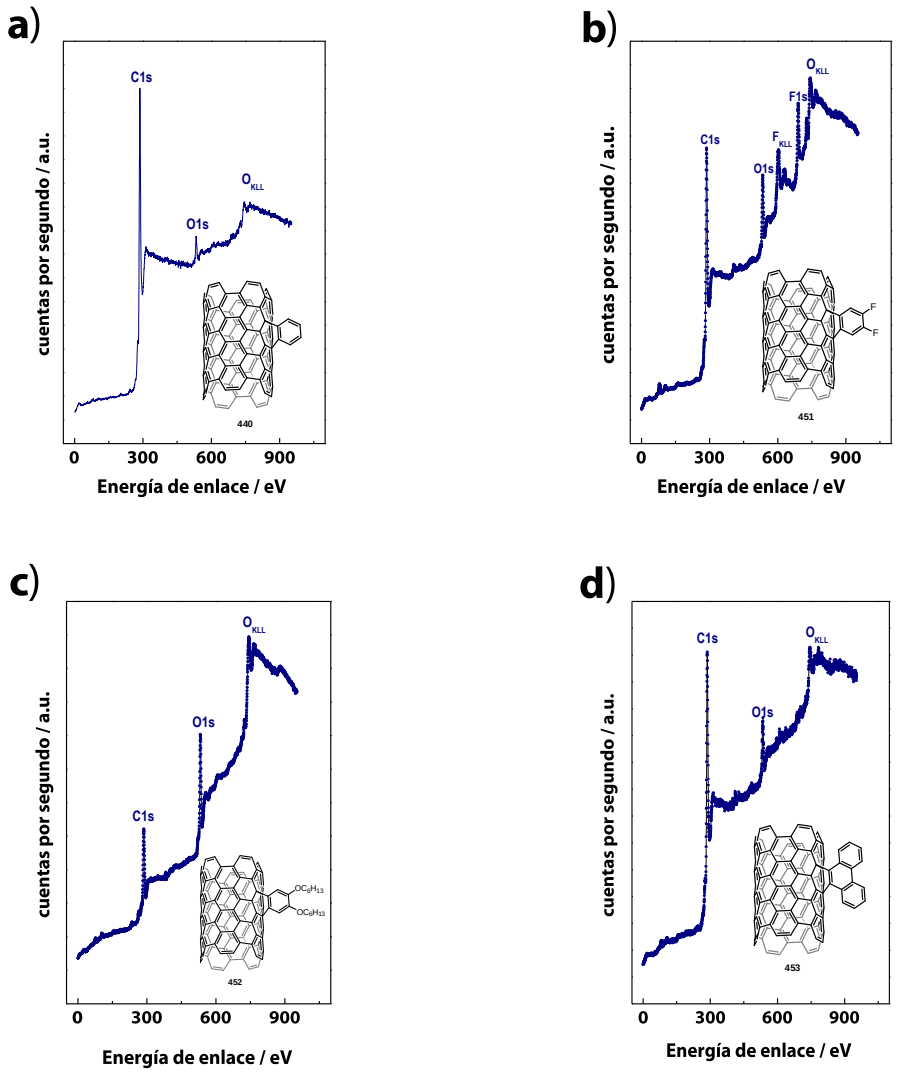


Figura 71. Espectros generales de XPS de los SWCNTs funcionalizados a) **440**, b) **451**, c) **452**, d) **453**.

La Figura 71 muestra los resultados de estos análisis para los nanotubos funcionalizados **440**, **451**-**453**. En los espectros generales de XPS se observan las emisiones de los niveles C 1s y O 1s, junto con la emisión de Auger O_{KLL}.[308] Además, el espectro general de los nanotubos **451** muestra el pico del nivel espectral F1s y la correspondiente emisión de Auger F_{KLL} (FIGURA 71b). Se registraron satisfactoriamente los correspondientes espectros de alta resolución C 1s, O 1s y F 1s para los nanotubos funcionalizados **440** y **451**-**453** (por ej. Figura 72). Sus análisis permitieron obtener las energías de enlace correspondientes (Tabla 24).

[308] El *efecto Auger* es un fenómeno físico que tiene lugar al irradiar un sólido con rayos X. Cuando un átomo pierde un electrón de sus niveles más internos, cercanos al núcleo, debido acción de un bombardeo con rayos X, otro electrón, de un nivel superior, pasa a ocupar el lugar del primer electrón. Esto, a su vez, puede dar lugar a la pérdida de un segundo electrón, perteneciente a las capas exteriores de dicho átomo. El electrón emitido como consecuencia de la pérdida del primer electrón da lugar a *la emisión de Auger*.

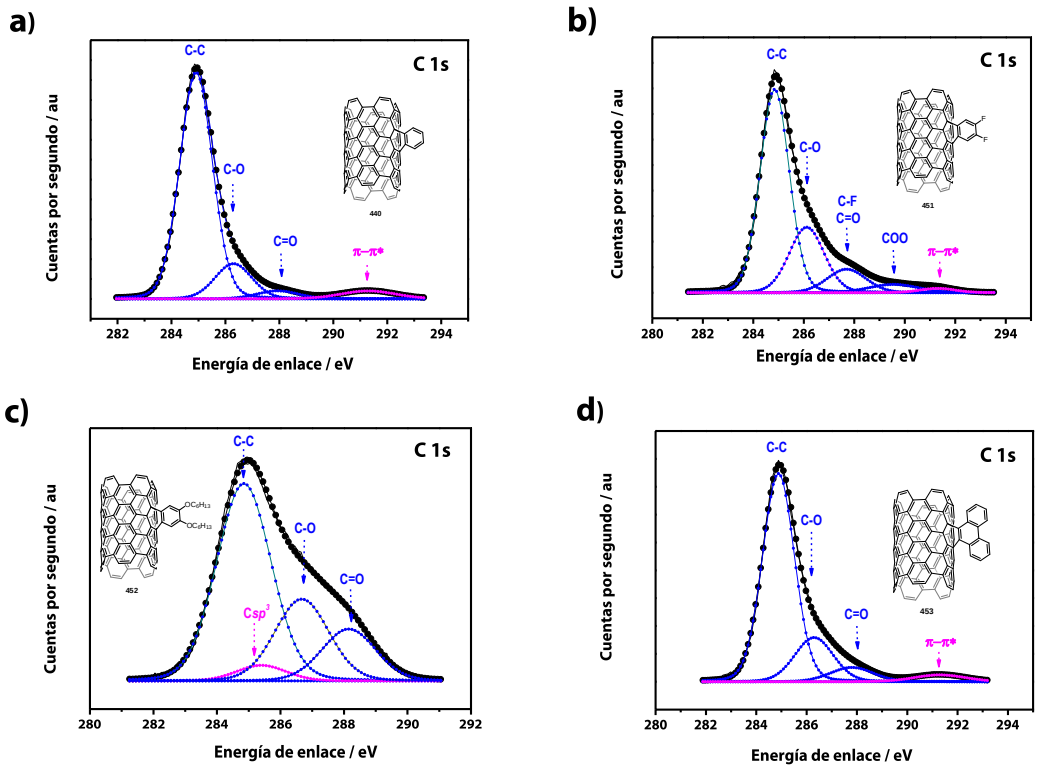


Figura 72. Análisis de los espectros XPS de alta resolución a) C 1s de **440**, b) C 1s de **451**, c) C 1s de **452** y d) C 1s de **453**.

Muestra	EE (eV) C 1s (%)						EE (eV) O 1s (%)		EE (eV) F 1s (%)
	C sp^2	C sp^3	C-O	C=O	COO/C-F[a]	π–π*	O=C	O-C	F-C
SWCNTs	284.8 (64)	-	286.3 (23)	287.7 (3)	289.2 (6)	291.3 (4)	532.3 (77)	533.6 (23)	
440	284.8 (78)	-	286.3 (14)	287.9 (3)	-	291.3 (5)	531.3 (29)	533.3 (71)	
451	284.8 (50)	-	286.1 (30)	287.5 (16)	289.7 (4)	-	531.4 (30)	533.4 (70)	689.6
452	284.8 (54)	285.4 (13.4)	286.2 (19)	287.5 (5.7)	289.4 (3.8)	291.4 (4.1)	533.5 (77)	531.9 (23)	
453	284.8 (71)	-	286.3 (18)	287.8 (7)	-	291.3 (4)	531.6 (27)	533.3 (73)	

Tabla 24. Energías de enlace (EE) obtenidas a partir de los espectros C 1s, O 1s y F 1s de los SWCNTs de partida y los nanotubos funcionalizados **440** y **451**-**453**.[a] Componentes de valor similar.

Los niveles espectrales C 1s, O 1s y F 1s se resolvieron con componentes simétricas, de acuerdo con la asignación de picos utilizada por Stankovich y colaboradores.[309] Concretamente, los picos C 1s de los nanotubos **440** y **453** se resolvieron con 4 componentes, siendo el más intenso a 284.8 eV, el correspondiente a los átomos de carbono con hibridación sp^2 de estructuras grafénicas, que junto con la componente débil a 291.3 eV asignada a las transiciones $\pi-\pi^*$,[310] son indicativas de la estructura de los nanotubos de carbono. Las componentes a ~291.3 eV, ~287.7 eV y ~289.2 eV frecuentemente son asignadas a grupos C-OH, C=O y C(O)O respectivamente, demostrando la existencia de especies oxidadas o impurezas.[311] Además, el espectro C 1s de **452** presenta una componente débil adicional a 285.4 eV asociada a carbonos con hibridación sp^3, que corresponderían a las cadenas hexílicas de las unidades 4,5-bis(hexiloxi)bencénicas (Figura 72c). De forma similar, los espectros O 1s de **440** y **451**-**453** se resolvieron con 2 componentes. Una primera componente a ~531.3 eV correspondientes a grupos O=C, y una segunda a ~533.3 eV de los grupos O-C.[311] El espectro de alta resolución F 1s de **451** muestra una única componente a 689.6 eV, perteneciente a átomos de flúor unidos a átomos de carbono.[312]

A partir de los espectros XPS también se han calculado los porcentajes de superficie atómica mediante las áreas de cada componente. La Tabla 25 resume el porcentaje atómico de carbono y oxígeno para los SWCNTs funcionalizados **440** y **451**-**453**.[313] Se puede observar que la muestra SWCNT de partida presenta mayor contenido de oxígeno que los derivados funcionalizados. En un primer momento, este resultado parece desconcertante pero probablemente sea debido a las impurezas presentes en la muestra comercial. La disminución del porcentaje de oxígeno en los nanotubos funcionalizados posiblemente se deba a la eliminación de dichas impurezas en los procesos de purificación a los que fueron sometidos los productos. El dato más significativo es la comparativa de **452** con los otros nanotubos funcionalizados. Se observa un porcentaje en oxígeno superior en **452**, una evidencia indirecta del anclaje de 4,5-bis(hexiloxi)bencino (**444**) a la pared del nanotubo. Además, **451** presenta como evidencia de su funcionalización, la presencia de un 3.8% de flúor, debido a los átomos de flúor de las unidades 4,5-difluorobencénicas.

---

[309] a) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen S. T.; Ruoff, R. S. *Carbon* **2007**, *45*, 1558. b) Giordani, S.; Colomer, J. F.; Cattaruzza, F.; Alfonsi, J.; Meneghetti, M.; Prato, M.; Bonifazi, D. *Carbon* **2009**, *47*, 578.

[310] a) Vizuete, M.; Gómez-Escalonilla, M. J.; Fierro, J. L. G.; Sandanayaka, A. S. D.; Hasobe, T.; Yudasaka, M.; Iijima, S.; Ito, O.; Langa, F. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10752. b) Bekyarova, E.; Itkis, M. E.; Ramesh, P.; Berger, C.; Sprinkle, M.; de Heer, W. A.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1336.

[311] Brozena, A. H.; Moskowitz, J.; Shao, B.; Deng, S.; Liao, H.; Gaskell, K. J.; Wang, Y. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3932.

[312] Gómez-Escalonilla, M. J.; Atienzar, P.; Garcia Fierro, J. L.; García, H.; Langa, F. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1592.

[313] Wagner, C. D.; Davis, L. E.; Zeller, M. V.; Taylor, J. A.; Raymond, R. H.; Gale, L.H. *Surf. Interface Anal*. **1981**, *3*, 211.

Muestra	C (%)	O (%)	F (%)
SWCNTs	90.7	9.3	-
440	96.7	3.3	-
451	91.3	4.9	3.8
452	93.4	6.6	-
453	95.9	4.1	-

Tabla 25. Porcentajes atómicos derivados de los espectros XPS de los SWCNTs de partida y los nanotubos funcionalizados **440**, **451**-**453**.

2.2.4 Espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR)

Con el fin de obtener una caracterización completa, los SWCNTs funcionalizados **440**, **451**-**453** se estudiaron mediante espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR), como se muestra en la Figura 73. Todos los espectros presentan una señal común para la vibraciones de tensión del enlace C=C, aproximadamente a 1620 cm^{-1}, debido a la incorporación del anillo de bencénico en la pared de los SWCNTs. En el caso de los nanotubos fluorados **451** presentan picos intensos a 1208 cm^{-1}, relacionados con las vibraciones de tensión del enlace C-F (Figura 73b). Para **452** se pueden observar unos picos intensos a 2850 y 2910 cm^{-1} (vibraciones de flexión del enlace C-H) debido a las cadenas de alquílicas (Figura 73c). Finalmente, para **453** se detectó una banda a 1400 cm^{-1}, que podría atribuirse a las vibraciones de flexión del enlace C-H aromático (Figura 73d). Es importante señalar que, posiblemente debido a las impurezas que contienen oxígeno en la muestra original, en todas las muestras analizadas aparecen las vibraciones de tensión del enlace O-H (~3420 cm^{-1}), vibraciones de tensión del enlace C=O (~1700 cm^{-1}) y vibraciones C-O (~1050 cm^{-1}). Por tanto, la caracterización mediante espectroscopía FTIR muestra también evidencias de la modificación covalente de los nanotubos de carbono.

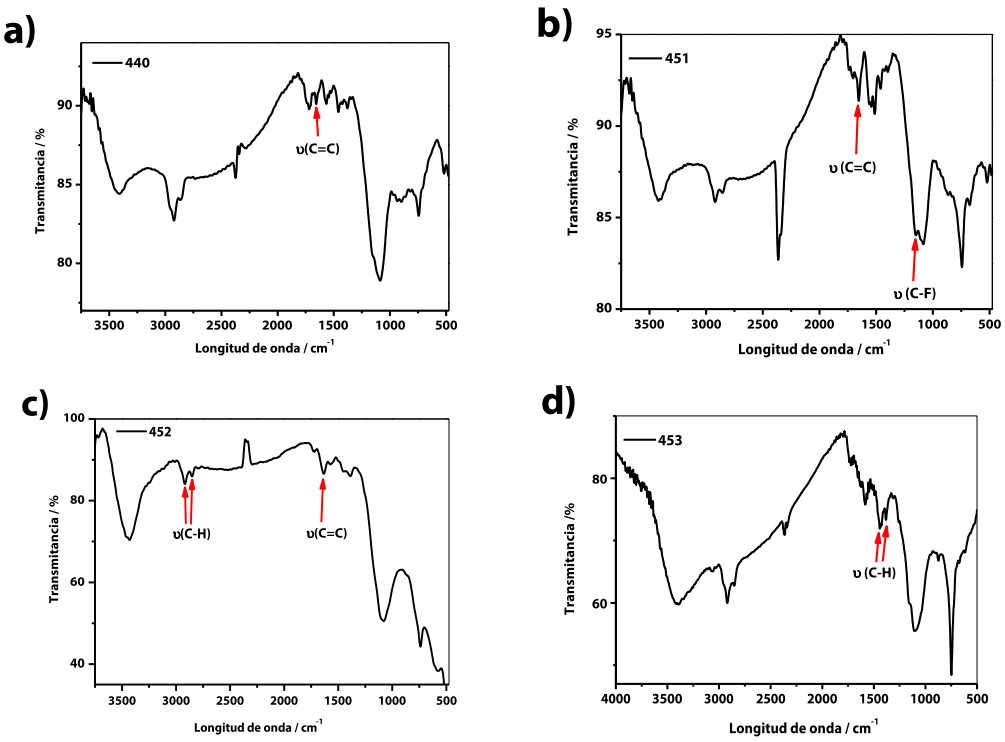


Figura 73. Espectros FTIR de a) **440**, b) **451**, c) **452**, d) **453**.

2.2.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En colaboración con el grupo del Prof. Antonio Urbina de la Universidad politécnica de Cartagena (Murcia), se realizó la caracterización de los nanotubos de carbono antes y después de su funcionalización, mediante microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM). Concretamente, el grupo del Profesor Urbina obtuvo imágenes de HR-TEM de los SWCNTs de partida y de los CNTs **452** funcionalizados con grupos 4,5-bis(hexiloxi)benceno (Figura 74). En la Figura 74a se muestran los nanotubos previos a la funcionalización, donde se pueden observar las paredes perfectamente limpias, con un diámetro medio de 2 ± 0.7 nm. La Figura 74b se corresponde a la imagen HR-TEM de los nanotubos **452**. Se puede observar que las paredes poseen una apariencia más heterogénea, probablemente debido a su funcionalización. Cabe destacar que el diámetro de los nanotubos es ligeramente mayor (4 ± 0.7 nm). Este incremento puede ser debido al recubrimiento uniforme de las paredes de los nanotubo por los grupos dialquiloxibenceno en su funcionalización.

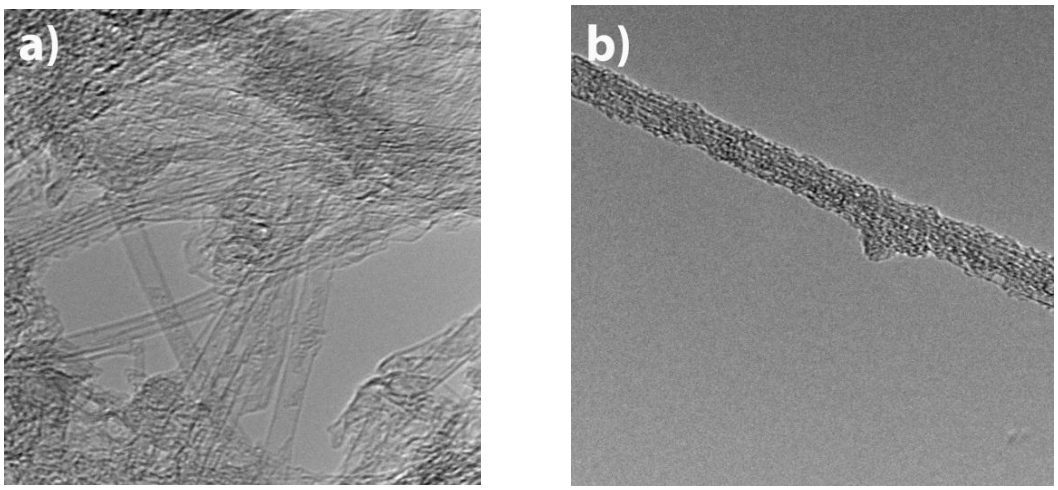


Figura 74. Imagen HR-TEM (200 Kv, 250000x) de a) SWCNTs de partida, b) los nanotubos funcionalizados **452** obtenidas por el grupo del Profesor Urbina.

En conclusión, se ha demostrado la viabilidad de la cicloadición de bencino con la pared de los SWCNTs que ofrecen una nueva metodología para obtener nanotubos de carbono funcionalizados, como una primera aproximación para la obtención de nanoengranajes moleculares. Además, la funcionalización de los SWCNTs con otros arinos ha permitido obtener nanotubos de carbono con una solubilidad parcial en disolventes orgánicos comunes, como por ejemplo en DMF (**452**).

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 ºC 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,[314] 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_2O), Na (benceno y tolueno), CaH_2 (CH_2Cl_2, CH_3CN, *i*Pr_2NH, *i*Pr_2NEt, TMSCl, TMEDA, *t*-$BuNH_2$) y tamices moleculares de 4 Å (DMF y DMSO). El $Pd(PPh_3)_4$ se preparó siguiendo un procedimiento experimental descrito.[315] Los reactivos comerciales se adquirieron de ABCR GmbH, Aldrich Chemical Co., o Strem Chemicals Inc., y se emplearon sin purificación adicional. Se emplearon *n*-BuLi y NBu_4F (TBAF) comerciales en disolución de hexano (aproximadamente 2.4 M, valoración con ácido difenilacético) y THF (1 M), respectivamente. El níquel Raney (W.R. Grace and Co. Raney® 2800, 89% en Ni) se lavó previamente con H_2O y a continuación con MeOH. Los SWCNTs, preparados mediante un proceso CCVD, se adquirieron de Nanocyl.

Para reacciones a baja temperatura se utilizó una sonda de refrigeración CRYOCOOL-Inmersion Cooler CC-8011 de Neslab. Para reacciones a -100 ºC se usó un baño de Et_2O/N_2 líquido.

Para cromatografía en capa fina analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F_{254} Merck. Para cromatografía en capa fina preparativa se emplearon placas de vidrio de 20 x 20 cm y 1 o 2 mm de espesor de gel de sílice F_{254} Merck. Las manchas se visualizaron con luz UV (254 y 360 nm). En aquellos casos en que fue necesario se empleó como revelador Hannessian (disolución acuosa de molibdato amónico, sulfato de cerio y H_2SO_4).

Para cromatografía en columna a presión se empleó gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM) Merck u óxido de aluminio 60 F_{254} neutro (grado III, 6% H_2O).

Para cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) se empleó un aparato Hewlett Packard (HP 1100 series) con detector de UV, utilizando una columna de Phenomenex® Maxsil-10.

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

Los espectros de ^1H RMN y ^{13}C RMN se registraron a 250.13 y 62.83 MHz (espectrómetro Bruker DPX-250 MHz), 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300), 400 y 100 MHz (Varian Inova-400) o 500 y 125 MHz (espectrómetro Bruker AMX-500) respectivamente, empleando los correspondientes disolventes deuterados. Los espectros bidimensionales NOESY, COSY, HMBC, HSQC se registraron en los espectrómetros Varian Inova-400 y espectrómetro Bruker AMX-500.

Los espectros de masas de impacto electrónico de baja resolución EM (IE^+) se realizaron a 70 eV en un instrumento HP-5988A. Los espectros de impacto electrónico de masas de alta

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

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

resolución [EM alta resolución (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 CH_2Cl_2 con una disolución del electrolito hexafluorofosfato de tetra-*n*-butilamonio (0.1 M). Los electrodos utilizados fueron: disco de platino (diámetro = 0.2 µm, electrodo de trabajo), alambre de platino (electrodo contador), disolución de Ag/AgCl (electrodo de pseudo-referencia). El ferroceno (Fc/Fc^+) se utilizó como referencia interna para todas las medidas.

El estudio de difracción de Rayos X de monocristal se realizó en un difractómetro Nonius FR591-KappaCCD2000, en la Universidad de Santiago de Compostela, y en un difractómetro Bruker APEX-II CCD en Northwestern University (Illinois, EEUU), empleando, en ambos casos, radiación Cu-K_α a una temperatura de trabajo de 100 K.

Los cálculos computacionales se realizaron en los superordenadores FinisTerrae y SVG del Centro de Supercomputación de Galicia (CESGA).

Las imágenes de microscopía de fuerza atómica sin contacto (NC-AFM) del dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno (**428**) fueron realizadas por el Dr. Gross y colaboradores en IBM Research en Zúrich (Suiza), utilizando un microscópico de fuerza atómica construido por el Dr. Meyer y Dr. Repp y equipado con un sensor qPlus. La muestra se depositó sobre bicapas de NaCl sobre Cu (111). Las medidas se realizaron utilizando una punta funcionalizada con una molécula de CO a ultra alto vacío ($2x10^{-8}$ mbar) y a 5 K de temperatura.

Los OFETs se fabricaron con obleas de silicio (001) tipo *p* altamente dopado, recubierto por una capa de SiO_2 (300 nm), formado térmicamente, procedentes de las compañías Vegatec (France) o WRS materials (USA). El tratamiento de la superficie de las obleas de Si/SiO_2 con HMDS se llevó a cabo mediante su exposición a vapores de HMDS, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de N_2 durante más de una semana. La capacitancia por unidad de superficie de cualquiera de las capas dieléctricas de SiO_2, tratadas o sin tratar con HMDS, fue de 12 nF/cm^2.

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

Los estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) de las películas orgánicas se realizaron en el aparato Dimension Icon Scanning Probe Microscope (Veeco) en *tapping mode*, en Northwestern University (Illinois, EEUU).

El análisis de la cristalinidad de la lámina semiconductora se llevó a cabo mediante experimentos de difracción de rayos X (WAXRD: *Wide Angle X-Ray Diffraction*) en el difractómetro de rayos X Regaku Co. ATXG, especialmente diseñado para caracterizaciones de películas delgadas, en Northwestern University (Illinois, EEUU).

Los análisis termogravimétricos se registraron en el aparato TGA Q500 (TA Instruments) at 10 ^oC/min bajo atmósfera de N_2.

Los espectros FTIR, realizados por el grupo del Prof. Fernando Langa de la Universidad de

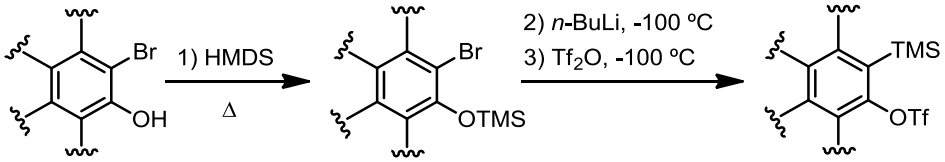
Castilla-La Mancha (Toledo), se registraron en un espectrómetro AVATAR 370 Thermo Nicolet.

Los espectros Raman, realizados en el grupo del Prof. Fernando Langa de la Universidad de Castilla-La Mancha (Toledo), se registraron a temperatura ambiente y en condiciones ambientales, utilizando el espectrómetro Renishaw in Via Microscope con un láser Nd:YAG, y promediando 3 medidas de diferentes áreas de la muestra.

Los espectros de XPS, realizados por el Prof. José Luis García Fierro en el Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC, Madrid), se registraron en un espectrómetro VG Escalab 200 R, equipado con detector hemisférico con 5 channeltrons (energía de paso 2-200 eV), fuente de Rayos X con ánodo doble Mg/Al, cámara de pretratamiento en atmósfera y temperaturas controladas, cañón de iones en cámara de pretratamiento y cámara de análisis (ISS) y cañón de electrones para espectroscopía Auger.

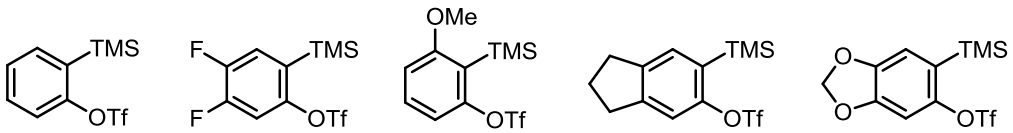
Las imágenes de TEM, realizadas por el grupo del Prof. José Antonio Urbina de la Universidad Politécnica de Cartagena (Murcia), se registraron utilizando el aparato TEM JEOL-JEM 2100 (200kV), con aumento de 250.000x. Las muestras se prepararon en una suspensión de metanol (1mg/mL), se sonicaron durante 5 min, y se depositaron en una membrana estabilizada con carbono. La intensidad del haz utilizado se fijó en 105 µA.

2 Procedimiento general para la preparación de precursores de arinos

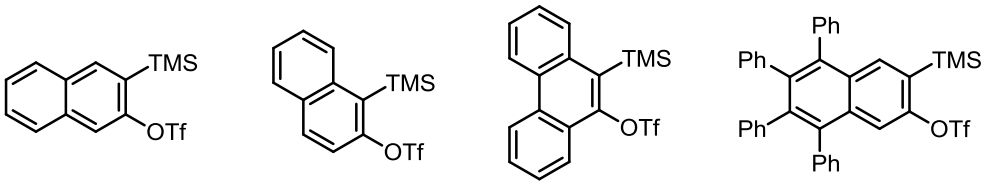


Una disolución del *o*-bromohidroxiareno correspondiente y HMDS (1.1 equiv) en THF (3.3 mL/mmol) se calentó a reflujo durante 45 min en un matraz de fondo redondo provisto de refrigerante y bajo atmósfera de argón. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el NH_3 generado y el exceso de HMDS, obteniéndose el correspondiente sililéter de forma cuantitativa. El residuo obtenido se disolvió en THF seco (6.7 mL/mmol), se enfrió a -100 ºC (temperatura externa) y se añadió *n*-BuLi (1.1 equiv) gota a gota, vía jeringa. Terminada la adición se dejó subir la temperatura lentamente hasta alcanzar -80 ºC, se volvió a enfriar a -100 ºC y se añadió lentamente, vía jeringa, Tf_2O (1.2 equiv). La temperatura se dejó subir de nuevo a -80 ºC y la reacción se elaboró en frío añadiendo una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se separaron las fases y la acuosa se extrajo con Et_2O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna, obteniéndose el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente. Mediante este procedimiento se sintetizaron los precursores de arino **10**,[19] **366**,[19] **369**,[19] **371**,[316] **374**,[314] **377**,[19] **380**,[19] **384**[19] y **387**.[317]

[19] Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis* **2002**, 1454.
[316] Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Perez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.* **2006**, *15*, 3347.
[317] Precursor sintetizado por la Dra. Alba Díaz Álvarez, por un procedimiento análogo al descrito en la referencia 101.
[101] Alonso, J. M.; Díaz-Álvarez, A. E.; Criado, A.; Pérez, D.; Peña, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 173.

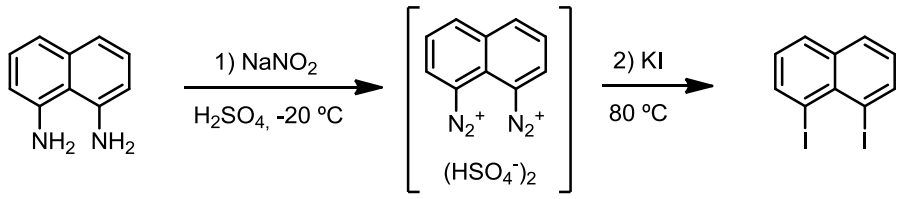


10 **366** **369** **371** **374**



377 **380** **384** **387**

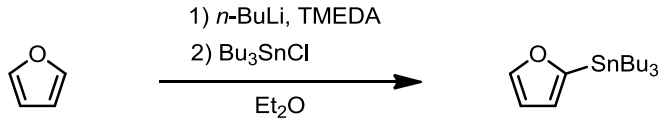
3 Preparación del 1,8-diyodonaftaleno (318)[251]



322 **323** **318**

Sobre una disolución de 1,8-diaminonaftaleno (**322**, 0.75 g, 4.7 mmol) en H_2SO_4 (9.0 mL, 6.9 M) a -20 ºC se añadió una disolución de $NaNO_2$ (14 mmol, 4.7 g) en H_2O (6 mL). Una vez completada la adición, se añadió una disolución de KI (28 mmol, 0.98 g) en H_2O (6 mL). Se dejó que la mezcla de reacción alcanzase temperatura ambiente, y se calentó a 80 ºC durante 1 h. A continuación se enfrió la mezcla y se adicionó NaOH (sólido) hasta alcanzar pH = 14, precipitando un sólido negro. El sólido se separó de la fase acuosa por filtración y se lavó con Et_2O (3 x 50 mL). Las fases etéreas combinadas se concentraron bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano). Se obtuvo el producto **318** como un sólido amarillo (1.9 g, 41%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 8.36 (dd, *J* = 7.5 y 1.0 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 8.2 y 1.0 Hz, 2H), 7.01 (dd, *J* = 7.9 y 7.6 Hz, 2H) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 380 (M^+, 98), 253 (65), 126 (100).

4 Preparación del tributil(2-furil)estannano (328)



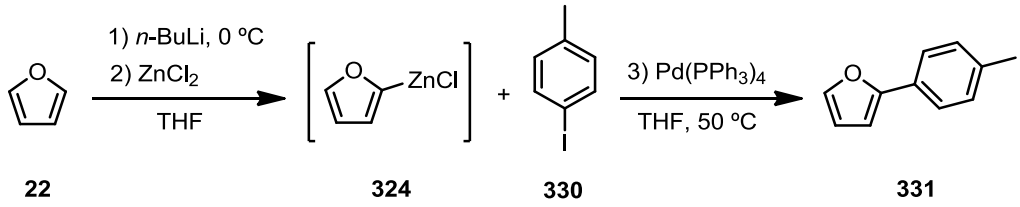
22 **328**

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se disolvió *n*-BuLi (2.33 mL, 2.36 M en hexano, 5.00 mmol) y TMEDA (750 µL, 5.00 mmol) en Et_2O (25 mL). La disolución se enfrió a 0 ºC y se añadió furano (**22**, 360 µL, 5.00 mmol). Después de 30 min se adicionó Bu_3SnCl (1.37 mL, 5.00 mmol) y se mantuvo la agitación a temperatura ambiente durante 12 h. La mezcla de reacción se elaboró con una disolución acuosa de $NaHCO_3$ (10%, 25 mL). La fase acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 20 mL). Las fases orgánicas conjuntas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se

[251] House, H. O.; Koepsell, D. G.; Campbell, W. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003.

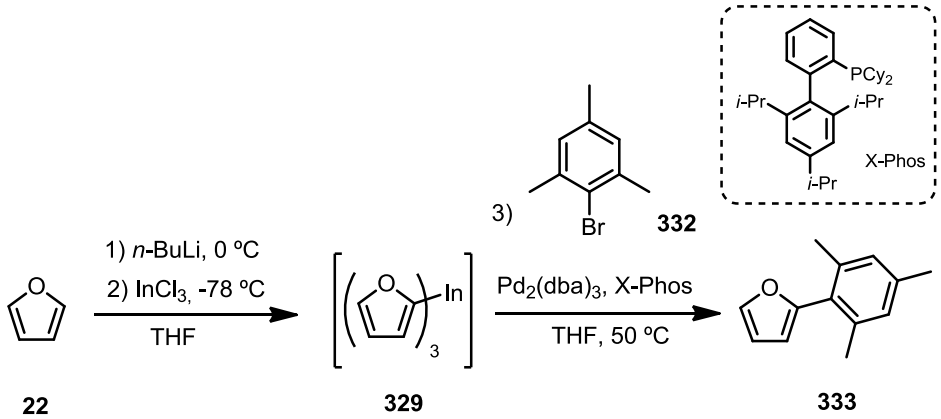
filtraron y se concentraron bajo presión reducida, obteniéndose el compuesto **328**[318] como un aceite amarillento (1.75 g, 98%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.74 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 6.58 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 6.43 (dd, *J* = 3.1 y 1.7 Hz, 1H), 1.65-1.52 (m, 6 H), 1.43-1.28 (m, 6H), 1.15-1.06 (m, 6H), 0.9 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 301 (100, M^+-57 para ^{120}Sn), 299 (M^+-57 para ^{118}Sn), 245 (65), 187 (72).

5 Preparación del 2-(*p*-tolil)furano (331)[261]



En un matraz de fondo redondo de 250 mL se añadió furano (**22**, 2.68 mL, 36.8 mmol) sobre THF (60 mL). A continuación se adicionó, gota a gota, *n*-BuLi (15.2 mL, 2.42 M en hexano, 36.8 mmol), a 0 ºC. Seguidamente se añadió $ZnCl_2$ (5.00 g, 36.8 mmol) disuelto en THF (25 mL) y se mantuvo la agitación durante 1 h a 0 ºC. A la mezcla de reacción se le añadió *p*-yodotolueno (**330**, 5.34 g, 24.5 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (142 mg, 0.123 mmol) en THF (25 mL). La mezcla resultante se calentó a 50 ºC durante 18 h. La mezcla de reacción se elaboró con una disolución acuosa de NH_4Cl (10%, 120 mL). La fase acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano), obteniéndose el producto **331** como un aceite amarillento (4.80 g, 75%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.59 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.46 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 1H), 7.21(d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 6.61 (dd, *J* = 3.3, 0.7 Hz, 1H), 6.47 (dd, *J* = 3.4, 1.8 Hz, 1H), 2.39 (s, 3H) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 158 (M^+, 100),129 (50), 115 (25).

6 Preparación del 2-mesitilfurano (333)

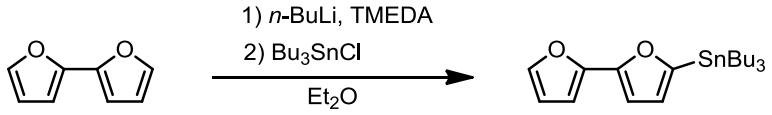


En un matraz de fondo redondo de 250 mL se añadió furano (**22**, 1.10 mL, 15.1 mmol) sobre THF (25 mL). A continuación se adicionó, gota a gota, *n*-BuLi (6.20 mL, 2.43 M en hexano, 15.1 mmol), a 0 ºC, y se mantuvo con agitación durante 30 min. La disolución resultante se añadió, lentamente, sobre una suspensión de $InCl_3$ (1.10 g, 5.02 mmol) en THF (25 mL) a -78 ºC. Después de la adición, se mantuvo la temperatura durante 30 min y, a continuación, se

[318] Aboutayab, K.; Caddick, S.; Jenkins, K.; Joshi, S.; Khan, S. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 11329.
[261] Pelter, A.; Rowlands, M.; Gillian, C. *Synthesis* **1987**, *1*,51.

dejó alcanzar lentamente temperatura ambiente. La disolución del organoíndico **329** se trasvasó a un balón de dos bocas de 250 mL que contenía una disolución a reflujo de bromomesitileno (**332**, 380 µL, 5.02 mmol), Pd_2dba_3 (135 mg, 0.12 mmol) y diciclohexil[2',4',6'-tri-isopropil-(1,1'-bifenil)-2-il]fosfina (X-Phos, 114 mg, 0.063 mmol) en THF (50 mL). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 15 h. A continuación se adicionó MeOH (1 mL). La disolución se concentró bajo presión reducida y se redisolvió en Et_2O. La fase orgánica se lavó con una disolución acuosa de HCl (5%), una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ y una disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano), obteniéndose el producto **333**[319] como un aceite incoloro (840 mg, 90%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.54 (dd, *J* = 1.7, 0.6 Hz, 1H), 6.97 (s, 2H), 6.52 (dd, *J* = 3.2, 1.8 Hz, 1H), 6.30 (dd, *J* = 3.1, 0.5 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.22 (s, 6H) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 186 (100, M^+), 171 (15), 157 (54), 142 (49).

7 Preparación del [2,2'-difuran]-5-iltributilestannano (349)

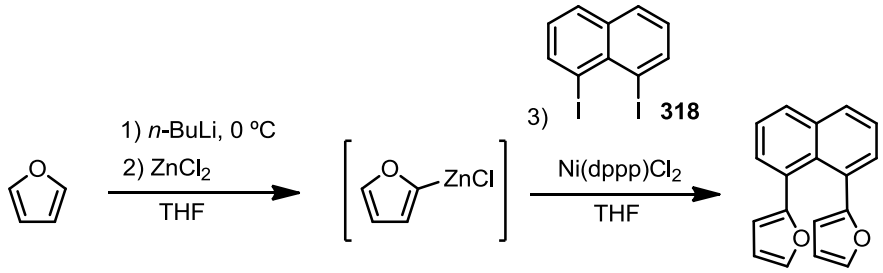


350 **349**

Se adicionó una disolución de 2,2′-difurano (**350**, 250 mg, 1.87 mmol) en Et_2O (5 mL) sobre una disolución de *n*-BuLi (870 µL, 2.36 M en hexano, 2.06 mmol) y TMEDA (280 µL, 1.87 mmol) en Et_2O (20 mL) a 0 ºC. Después de 30 min se añadió Bu_3SnCl (530 µL, 1.87 mmol) y se mantuvo la agitación a temperatura ambiente durante 15 h. La mezcla de reacción se elaboró con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (20 mL). La fase acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 20 mL). Las fases orgánicas conjuntas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida, obteniéndose el estannano **349** como un aceite amarillento (700 mg, 90%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.39 (dd, *J* = 3.2, 0.5 Hz, 1H), 6.59 (dd, *J* = 3.2, 0.5 Hz, 1H), 6.57 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 6.53 (d, *J* = 3.3 Hz, 1H), 6.45 (ddd, *J* = 3.4, 1.8, 0.4 Hz, 1H), 1.64-154 (m, 6H), 1.41-1.29 (m, 6H), 1.15-1.08 (m, 6H), 0.91 (t, *J* = 7.3 Hz, 9H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 160.9 (C), 151.0 (C), 147.4 (C), 141.4 (CH), 123.0 (CH), 111.3 (CH), 105.0 (CH), 104.6 (CH), 28.9 ($3CH_2$), 27.1 ($3CH_2$), 13.7 ($3CH_3$), 10.2 ($3CH_2$) ppm. EM (IE), m/z (%): 424 (8, M^+ para ^{120}Sn), 422 (4, M^+ para ^{118}Sn), 367 (50) 253 (100). EM (IE) alta resolución $C_{32}H_{32}O_2{}^{120}Sn$, calculado: 424.1424, experimental: 424.1425.

[319] Knapp, D. M.; Gillis, E. P.; Burke, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6961.

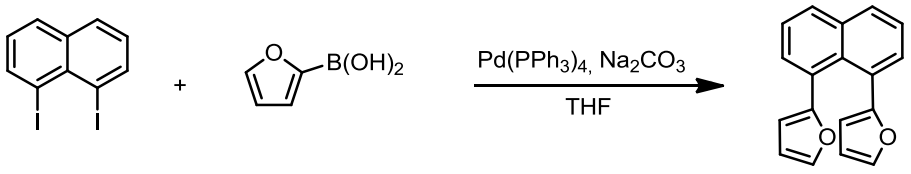
8 Preparación del 1,8-difurilnaftaleno (315) mediante acoplamientos de Negishi



22 **324** **315**

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se añadió furano (**22**, 145 μL, 2.00 mmol) sobre THF (15 mL). A continuación se adicionó, gota a gota, *n*-BuLi (860 μL, 2.32 M en hexano, 2.00 mmol), a 0 ºC. Seguidamente se añadió $ZnCl_2$ (136 mg, 2.00 mmol) disuelto en THF (5 mL) y se mantuvo la agitación durante 20 min a 0 ºC. Sobre la mezcla de reacción se añadió 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 190 mg, 0.500 mmol) disuelto en THF (5 mL). Inmediatamente, esta disolución se trasvasó a un balón de dos bocas de 50 mL que contenía $Ni(dppp)Cl_2$ (27 mg, 0.050 mmol) y la mezcla se sometió a reflujo durante 24 h. La mezcla de reacción se elaboró con una disolución acuosa de NH_4Cl (10%, 50 mL). La fase acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 25 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano, luego hexano/Et_2O 9:1), obteniéndose el producto **315** como un aceite amarillento (65 mg, 54%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.92 (dd, J = 8.1 y 1.4 Hz, 2H), 7.66 (dd, J = 7.1 y 1.4 Hz, 2H), 7.54 (dd, J = 8.1 y 7.1 Hz, 2H), 7.17 (dd, J = 1.8 y 0.7 Hz, 2H), 6.22 (dd, J = 3.3 y 0.7 Hz, 2H), 6.13 (dd, J = 3.3 y 0.8 Hz, 2H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 154.4 (2C), 141.5 (2CH), 135.0 (C), 130.2 (2CH), 129.3 (2CH), 128.8 (2C), 128.7 (C), 125.1 (2CH), 110.9 (2CH), 107.3 (2CH) ppm. EM (IE), m/z (%): 260 (M^+, 82), 231 (50) 203 (100). EM (IE) alta resolución $C_{18}H_{12}O_2$, calculado: 260.0837, experimental: 260.0831.

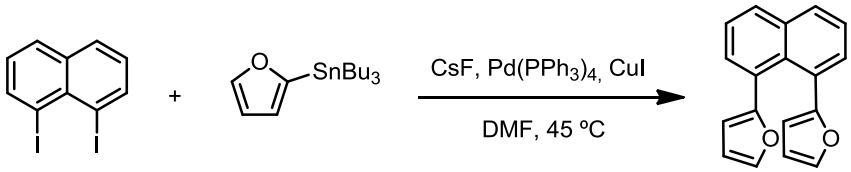
9 Preparación del 1,8-difurilnaftaleno (315) mediante acoplamientos de Suzuki



318 **327** **315**

Sobre una disolución del 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 509 mg, 1.34 mmol) en THF (35 mL) se adicionó ácido 2-furilborónico (**327**, 600 mg, 5.36 mmol) y $Pd(PPh_3)_4$ (155 mg, 0.13 mmol). A continuación se añadió una disolución acuosa de Na_2CO_3 (2%, 31 mL, 5.90 mmol) y la mezcla de reacción se sometió a reflujo durante 14 h. Se separaron las fases, y la acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano, luego hexano/Et_2O 9:1), obteniéndose el producto **315** como un aceite amarillento (319 mg, 92%).

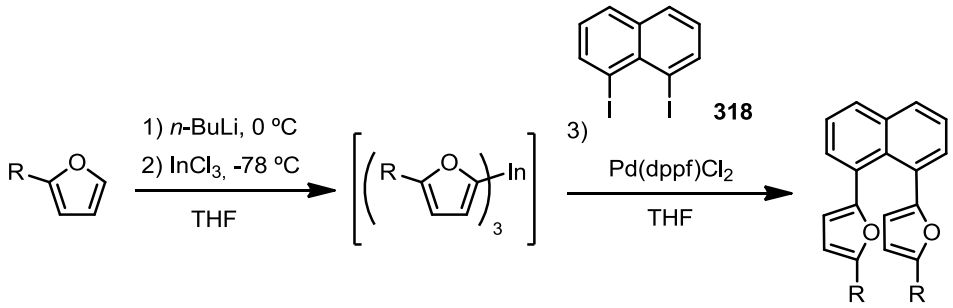
10 Preparación del 1,8-difurilnaftaleno (315) mediante acoplamientos de Stille



318 **328** **315**

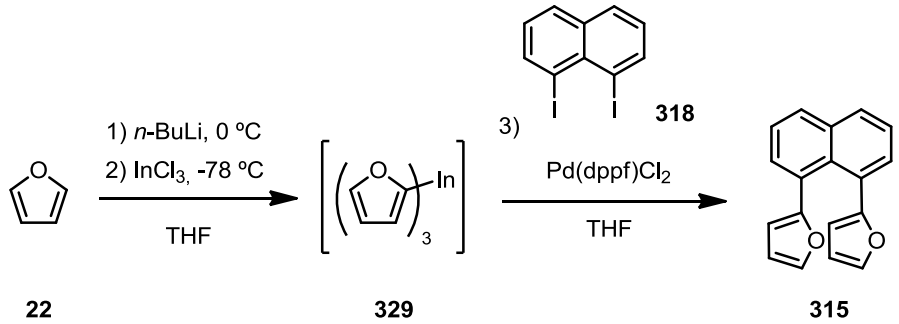
Sobre una disolución de tributil(2-furil)estannano (**328**, 333 mg, 0.930 mmol) en DMF (2 mL) se añadió 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 160 mg, 0.421 mmol). A continuación se adicionó CsF (256 mg, 1.68 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (49 mg, 0.040 mmol) y CuI (19 mg, 0.080 mmol) y la mezcla se calentó a 45 ºC durante 14 h. La mezcla de reacción se diluyó con CH_2Cl_2 (50 mL) y agua (20 mL) y se filtró sobre celita empleando una mezcla CH_2Cl_2:AcOEt (1:1, 200 mL). Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano, luego hexano/Et_2O 9:1), obteniéndose el producto **315** como un aceite amarillento (109 mg, 99%).

11 Procedimiento general para la preparación del 1,8 difurilnaftaleno (315) y los derivados 316 y 317 mediante acoplamientos con organoíndicos.



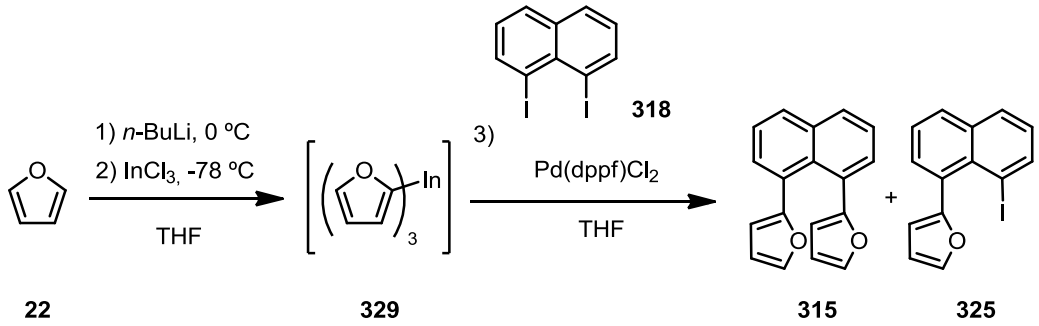
En un matraz de fondo redondo se adicionó el derivado de furano correspondiente (10.2 equiv) sobre THF (0.6 M). A continuación se añadió, gota a gota, *n*-BuLi (10.2 equiv), a 0 ºC. Después de 30 min, la disolución resultante se añadió, lentamente, sobre una suspensión de $InCl_3$ (3.40 equiv) en THF (0.2 M) a -78 ºC. Terminada la adición, se mantuvo la temperatura durante 30 min y, a continuación, se dejó alcanzar lentamente temperatura ambiente. La disolución del organoíndico correspondiente se añadió sobre una disolución a reflujo de 1,8 diyodonaftaleno (**318**, 1 equiv) y $Pd(dppf)Cl_2$ (0.10-0.050 equiv) en THF (0.03 M). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 18 h. A continuación se adicionó MeOH (1 mL). La disolución se concentró bajo presión reducida y se redisolvió en Et_2O. La fase orgánica se lavó con una disolución acuosa de HCl (5%), una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ y una disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (Al_2O_3 o SiO_2) obteniéndose el producto correspondiente.

12 Preparación del 1,8-difurilnaftaleno (315) mediante acoplamientos de organoíndicos



Se siguió el procedimiento general 11 (pág. 192), utilizando furano (**22**, 1.95 mL, 26.7 mmol), *n*-BuLi (11.0 mL, 2.43 M en hexano, 26.7 mmol), y $InCl_3$ (1.97 g, 8.90 mmol) en THF (45 mL); 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 1.00 g, 2.63 mmol) y $Pd(dppf)Cl_2$ (106 mg, 0.130 mmol) en THF (45 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (Al_2O_3; hexano, luego hexano/Et_2O 9:1), obteniéndose el producto **315** como un aceite amarillento (647 mg, 95%).

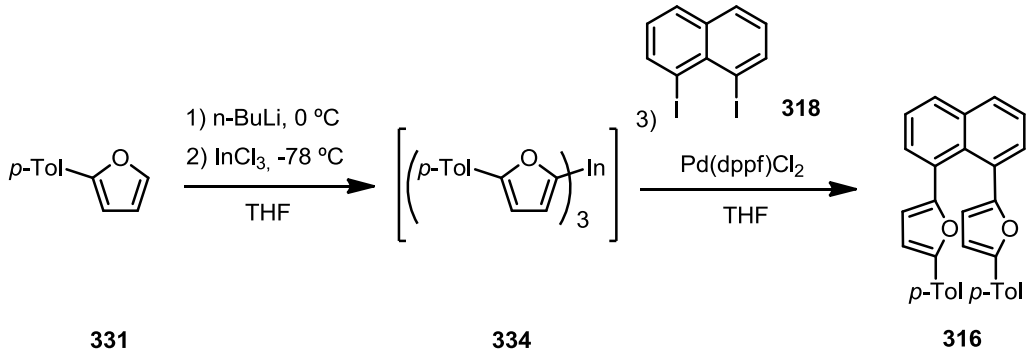
13 Preparación del 1-furil-8-yodo-naftaleno (325)



En un matraz de fondo redondo se adicionó furano (**22**, 290 µL, 3.95 mmol) sobre THF (7 mL). A continuación se añadió, gota a gota, *n*-BuLi (1.63 mL, 2.43 M en hexano, 3.95 mmol), a 0 ºC. Después de 30 min, la disolución resultante se añadió, lentamente, sobre una suspensión de $InCl_3$ (290 mg, 1.32 mmol) en THF (5 mL) a -78 ºC. Terminada la adición, se mantuvo la temperatura durante 30 min y, a continuación, se dejó alcanzar lentamente temperatura ambiente. La disolución del organoíndico se añadió sobre una disolución a reflujo de 1,8 diyodonaftaleno (**318**, 500 mg, 1.32 mmol) y $Pd(dppf)Cl_2$ (106 mg, 0.132 mmol) en THF (45 mL). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 18 h. A continuación se adicionó MeOH (1 mL). La disolución se concentró bajo presión reducida y se redisolvió en Et_2O. La fase orgánica se lavó con una disolución acuosa de HCl (5%), una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ y una disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (Al_2O_3; hexano, luego hexano/Et_2O, 9:1), obteniéndose el producto **315** (113 mg, 33%), y el compuesto **325** (103 mg, 32%) como un aceite amarillento. Datos espectroscópicos de **325**: ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 8.26 (dd, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 2H), 7.63 (dd, *J* = 5.7, 1.5 Hz, 2H), 7.49 (dd, *J* = 8.0, 7.3 Hz, 1H), 7.12 (m, 1H), 6.58 (dd, *J* = 3.2, 1.8 Hz, 1H), 6.49 (dd, *J* = 3.2, 0.6 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.5 (C), 142.0 (CH), 141.8 (CH), 135.4 (C), 132.8 (C), 132.4 (CH), 131.0 (CH), 130.4 (C), 129.6 (CH), 126.8 (CH), 125.1 (CH), 112.1 (CH), 111.2 (CH), 91.4 (C) ppm. EM (IE), m/z (%): 320 (69, M^+), 193 (29), 165 (100). EM (IE) alta resolución $C_{14}H_9IO$, calculado: 319.9698, experimental:

319.9699.

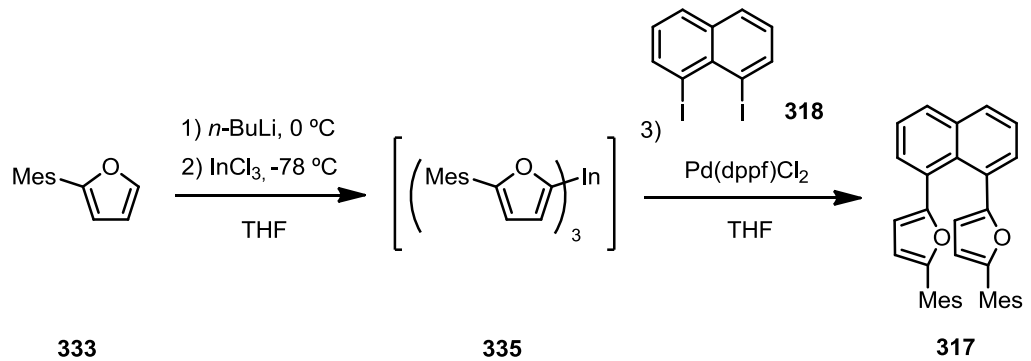
14 Preparación del 1,8-bis[5-(*p*-tolil)furan-2-il]naftaleno (316)



331 **334** **316**

Se siguió el procedimiento general 11 (pág. 192), utilizando 2-(*p*-tolil)furano (**331**, 2.12 g, 13.4 mmol), *n*-BuLi (5.80 mL, 2.43 M en hexano, 13.4 mmol), y $InCl_3$ (986 mg, 4.49 mmol) en THF (50 mL); 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 500 mg, 1.32 mmol) y $Pd(dppf)Cl_2$ (76 mg, 0.090 mmol) en THF (50 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (Al_2O_3; hexano, luego hexano/CH_2Cl_2, 8:2), obteniéndose el producto **316** (438 mg, 75%), como un sólido anaranjado (p.f.: 124-125 ºC). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.95 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 2H), 7.58 (dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz, 2H), 7.26 (d, *J* = 8.2 Hz, 4H), 6.97 (d, *J* = 7.9 Hz, 4H), 6.28 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 2.27 (s, 6H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 153.7 (2C), 153.2 (2C), 136.1 (2C), 135.2(C), 130.2 (2CH), 129.3 (2CH), 129.1 (2C), 128.7 (4CH), 128.5 (C), 128.0 (2C), 125.2 (2CH), 123.5 (4CH), 109.5 (2CH), 105.51 (2CH), 21.2 ($2CH_3$) ppm. EM (IE), m/z (%): 440 (75, M^+), 321 (38), 119 (100). EM (IE) alta resolución $C_{32}H_{24}O_2$, calculado: 440.1776, experimental: 440.1788.

15 Preparación del 1,8-bis(5-mesitilfuran-2-il)naftaleno (317)

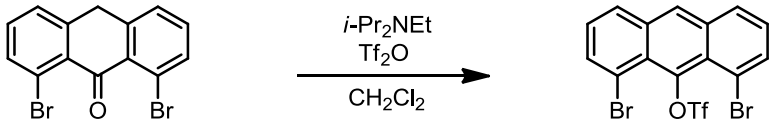


333 **335** **317**

Se siguió el procedimiento general 11 (pág. 192), utilizando 2-mesitilfurano (**333**, 833 mg, 4.48 mmol), *n*-BuLi (1.84 mL, 2.43 M en hexano, 4.48 mmol), y $InCl_3$ (299 mg, 1.36 mmol) en THF (15 mL); 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 152 mg, 0.400 mmol) y $Pd(dppf)Cl_2$ (33 mg, 0.040 mmol) en THF (20 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (Al_2O_3; hexano, luego hexano/CH_2Cl_2, 8:2), obteniéndose el producto **317** (196 mg, 99%), como un sólido anaranjado (p. f.: 173-175 ºC). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.91 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 2H), 7.79 (dd, *J* = 7.2, 1.2 Hz, 2H), 7.65-7.55 (dd, *J* = 8.0, 7.3 Hz, 2H), 7.01 (s, 4H), 6.16 (d, *J* = 3.3 Hz, 2H), 6.06 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 2.38 (s, 6H), 2.36 (s, 12H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.5 (2C), 150.1 (2C), 138.11 (2C), 138.10 (4C), 135.2 (2C), 129.2 (2CH), 128.4 (6CH), 128.2 (2C), 128.0 (2C), 125.2 (2CH), 111.3 (2CH), 110.2 (2CH), 21.1 ($2CH_3$), 21.0 ($4CH_3$) ppm. EM (IE), m/z (%): 496 (79,

M^+), 349 (11), 147 (100). EM (IE) alta resolución $C_{36}H_{32}O_2$, calculado: 496.2402, experimental: 496.2399.

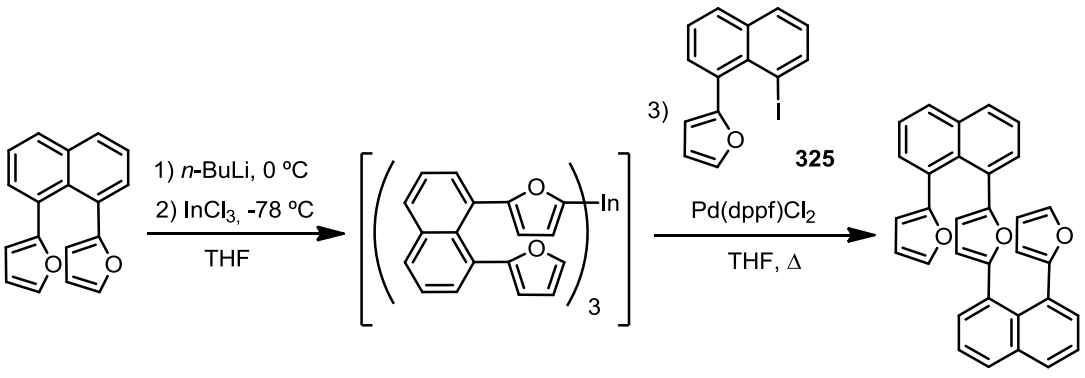
16 Preparación del trifluorometanesulfonato de 1,8-dibromoantracen-9-ilo (339)



342 **339**

Sobre una disolución del compuesto dibromado **342** (150 mg, 0.42 mmol) en CH_2Cl_2 (3 mL) a 0 ºC se adicionó *i*-Pr_2NEt (160 µL, 0.86 mmol) y Tf_2O (0.42 mmol, 80 µL). Después de 2 h, se adicionó lentamente una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (10 mL). Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano, luego hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el triflato **339** (61 mg, 30%) como un sólido amarillo. ^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$), δ: 8.47 (s, 1H), 7.96 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.94 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.34 (dd, *J* = 8.4, 7.2 Hz, 2H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 141.1 (C), 135.2 (2CH), 133.4 (2C), 128.9 (CH), 127.8 (2CH), 126.6 (2CH), 125.5 (2C), 118.3 (c, J_{C-F} = 323 Hz, C), 115.6 (2C) ppm. EM (IE), m/z (%): 486 (1, M^+ para ^{81}Br), 484 (3, M^+ para ^{79}Br), 351 (40), 323 (19), 163 (100). EM (IE) alta resolución $C_{15}H_7{}^{79}Br_2F_3O_3S$, calculado: 483.8403, experimental: 483.8403; $C_{15}H_7{}^{81}Br_2F_3O_3S$, calculado: 485.8394, experimental: 485.8382.

17 Preparación del 2,5-bis[8-(furan-2-il)naftalen-1-il]furano (337)

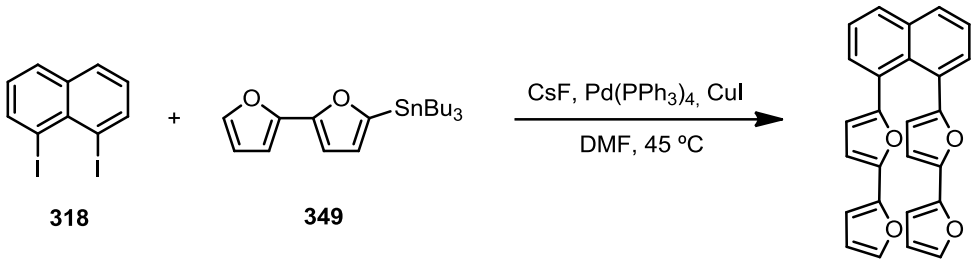


315 **347** **337**

En un matraz de fondo redondo de 50 mL se añadió 1,8-difurilnaftaleno (**315**, 530 mg, 2.04 mmol) sobre THF (10 mL). A continuación se adicionó, gota a gota, *n*-BuLi (840 µL, 2.43 M en hexano, 2.04 mmol) a 0 ºC, y se mantuvo con agitación durante 30 min. La disolución resultante se añadió, lentamente, sobre una suspensión de $InCl_3$ (149 mg, 2.04 mmol) en THF (5 mL) a -78 ºC. Después de la adición, se mantuvo la temperatura durante 30 min y, a continuación, se dejó alcanzar lentamente temperatura ambiente. La disolución del organoíndico **347** se trasvasó a un balón de dos bocas de 100 mL que contenía una disolución a reflujo de 1-yodo-8-furilnaftaleno (**325**, 128 mg, 0.400 mmol) y $Pd(dppf)Cl_2$ (16 mg, 0.020 mmol) en THF (15 mL). La mezcla resultante se mantuvo a reflujo durante 15 h. A continuación se adicionó MeOH (1 mL). La disolución se concentró bajo presión reducida y

se redisolvió en Et_2O. La fase orgánica se lavó con una disolución acuosa de HCl (5%), una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ y una disolución acuosa saturada de NaCl. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (Al_2O_3, hexano/CH_2Cl_2 de 9:1 a 1:1), obteniéndose el producto **337** (83 mg, 46%) como un sólido blanco (p.f.: 53-55 ºC). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.91-7.86 (m, 4H), 7.62-7.54 (m, 6H), 7.49 (dd, *J* = 8.0, 7.2 Hz, 2H), 7.08 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 2H), 6.13 (dd, *J* = 3.3, 1.8 Hz, 2H), 6.06 (dd, *J* = 3.3, 0.8 Hz, 2H), 5.94 (s, 2H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 154.4 (4C), 153.0 (4C), 141.0 (2CH), 135.1 (4C), 130.1 (2CH), 129.9 (2CH), 129.1 (2CH), 128.9 (2CH), 125.1 (4CH), 110.7 (2CH), 109.4 (2CH), 107.6 (2CH) ppm. EM (IE), m/z (%): 452 (12, M^+), 259 (31), 218 (58). EM (IE) alta resolución $C_{26}H_{16}O_4$, calculado: 452.1412, experimental: 452.1412.

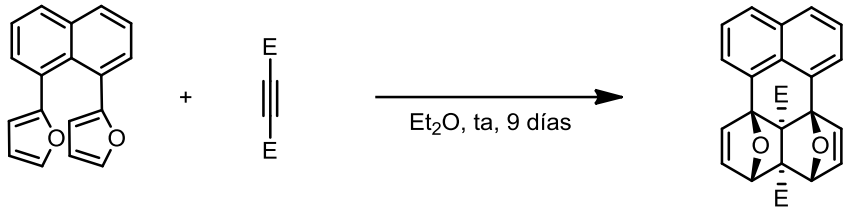
18 Preparación del 1,8-di[(2,2'-difuran)-5-il]naftaleno (338)



318 **349** **338**

Sobre una disolución de (2,2'-difuran)-5-iltributilestannano (**349**, 394 mg, 0.930 mmol) en DMF (2 mL) se añadió 1,8-diyodonaftaleno (**318**, 160 mg, 0.421 mmol). A continuación se adicionó CsF (256 mg, 1.68 mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (49 mg, 0.040 mmol) y CuI (19 mg, 0.080 mmol) y la mezcla se calentó a 45 ºC durante 14 h. La mezcla de reacción se diluyó con CH_2Cl_2 (50 mL) y agua (20 mL) y se filtró sobre celita, empleando una mezcla de CH_2Cl_2/AcOEt (1:1, 200 mL). Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (2 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano, luego hexano/Et_2O, 9:1), obteniéndose el producto **338** como un aceite amarillento (46 mg, 29%). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.94 (dd, *J* = 8.2 y 1.1 Hz, 2H), 7.74 (dd, *J* = 7.1 y 1.2 Hz, 2H), 7.57 (dd, *J* = 8.1 y 7.2 Hz, 2H), 7.27 (dd, *J* = 1.7 y 0.8 Hz, 2H), 6.34 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.31 (d, *J* = 3.1 Hz, 2H), 6.30 (d, *J* = 3.2 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 154.0 (2C), 146.7 (2C), 145.9 (2C), 141.5 (2CH), 135.4 (C), 130.7 (2CH), 129.8 (2CH), 128.6 (C), 128.5 (2C), 125.5 (2CH), 111.3 (2CH), 109.4 (2CH), 106.7 (2CH), 105.0 (2CH) ppm. EM (IE), m/z (%): 392 (12, M^+), 297 (16), 239 (12), 95 (100). EM (IE) alta resolución $C_{26}H_{16}O_4$, calculado: 392.1049, experimental: 392.1050.

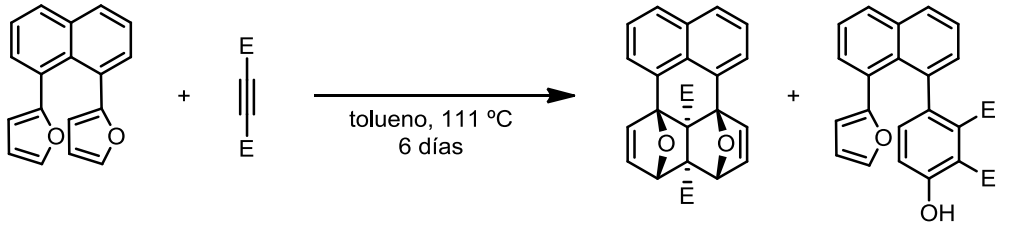
19 Reacción del 1,8-difurilnaftaleno (315) con el acetilendicarboxilato de dimetilo (155) a temperatura ambiente



315 **155** E = CO_2Me *exo,exo*-**352**

En un matraz de 10 mL, se añadió acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD, **155**, 25 µL, 0.18 mmol) sobre una disolución de 1,8-difurilnaftaleno (**315**, 58 mg, 0.22 mmol) en Et_2O (1 mL). La disolución resultante se mantuvo con agitación a temperatura ambiente durante 9 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, de 9:1 a 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**352** (24 mg, 33%) como un sólido naranja, y recuperándose un 25% de la sustancia de partida **315**. ^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.95 (dd, *J* = 8.3, 0.9 Hz, 2H), 7.78 (dd, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 2H), 7.56 (dd, *J* = 8.1, 7.2 Hz, 2H), 7.04 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H), 6.86 (dd, *J* = 5.5, 1.7 Hz, 2H), 5.26 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.34 (s, 3H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$), δ: 170.4 (C), 170.1 (C), 141.4 (2CH), 139.9 (2CH), 133.6 (C), 130.2 (2CH), 129.3 (C), 128.4 (2C), 128.1 (2CH), 125.8 (2CH), 90.2 (2C), 84.7 (2CH), 74.3 (C), 69.7 (C), 52.2 (CH_3), 52.0 (CH_3) ppm. EM (IQ), m/z (%): 403 (40, M^++1), 371 (100). EM (IQ) alta resolución $C_{24}H_{19}O_6$, calculado: 403.1181, experimental: 403.1174.

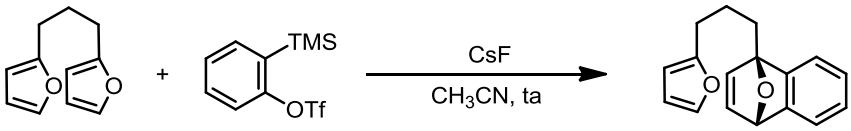
20 Reacción del 1,8-difurilnaftaleno (315) con el acetilendicarboxilato de dimetilo (155) a temperatura elevada



315 **155** E = CO_2Me *exo,exo*-**352** **353**

Sobre una disolución de 1,8-difurilnaftaleno (**315**, 100 mg, 0.38 mmol) en tolueno (6 mL) se añadió DMAD (**155**, 48 µL, 0.38 mmol). A continuación la mezcla se calentó a reflujo durante 6 días. Transcurrido este tiempo, la mezcla se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, de 9:1 a 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**352** (87 mg, 57%) como un sólido naranja (p.f.: 173-175 ºC), y el compuesto **353** (12 mg, 8%) como un aceite amarillento. Datos espectrocópicos de **353**: ^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$), δ: 10.79 (s, 1H), 7.94 (dd, *J* = 5.9, 2.7 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.50-7.45 (m, 3H), 7.33 (dd, *J* = 7.1, 1.3 Hz, 1H), 7.09 (dd, *J* = 1.8, 0.8 Hz, 1H), 7.05 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.13 (dd, *J* = 3.2, 0.8 Hz, 1H), 6.03 (dd, *J* = 3.2, 1.8 Hz, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.40 (s, 3H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$), δ: 169.6 (C), 168.7 (C), 160.1 (2C), 153.0 (C), 141.2 (CH), 136.8 (CH), 135.8 (C), 134.8 (C), 133.3 (C), 132.1 (C), 131.2 (CH), 130.8 (CH), 130.6 (C), 130.0 (CH), 129.2 (CH), 124.9 (CH), 124.8 (CH), 117.7 (CH), 110.8 (CH), 109.8 (CH), 108.5 (C), 52.8 (CH_3), 51.7 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 492 (35, M^+), 371 (100). EM (IE) alta resolución $C_{24}H_{18}O_6$, calculado: 402.1103, experimental: 402.1106.

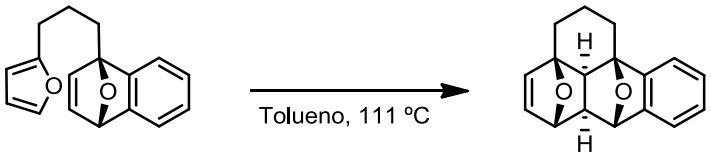
21 Preparación del 1-[3-(furan-2-il)propil]-1,4-dihidro-1,4-epoxinaftaleno (364)



313a **10** (±) **364**

Sobre una disolución del compuesto **313a** (76 mg, 0.43 mmol) en CH_3CN (0.1 M) se añadió el triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**, 110 µL, 0.43 mmol) y CsF (200 mg, 1.3 mmol). La mezcla resultante se mantuvo con agitación vigorosa a temperatura ambiente durante 18 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, 8:1:1), obteniéndose el compuesto **364** (9 mg, 8%) como un aceite amarillento. ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.32 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.21 (m, 1H), 7.12 (m, 1H), 7.02 (dd, *J* = 5.5, 1.7 Hz, 1H), 7.00-6.92 (m, 2H), 6.77 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.29 (dd, *J* = 3.0, 1.9 Hz 1H), 6.05 (d, *J* = 3.1 Hz, 1H), 5.65 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.79 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.45-2.23 (m, 2H), 2.06-1.89 (m, 2H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 155.7 (C), 150.8 (C), 150.4 (C), 144.5 (CH), 144.4 (CH), 140.8 (CH), 124.8 (CH), 124.7 (CH),119.9 (CH), 119.1 (CH), 110.1 (CH), 105.0 (CH), 92.6 (C), 81.7 (CH), 28.5 (CH_2), 28.1 (CH_2), 23.2 (CH_2) ppm. EM (IE), m/z (%): 252 (5, M^+), 223 (4), 158 (6), 144 (54), 115 (79), 94 (100). EM (IE) alta resolución: $C_{17}H_{16}O_2$, calculado: 252.1150, experimental: 252.1150.

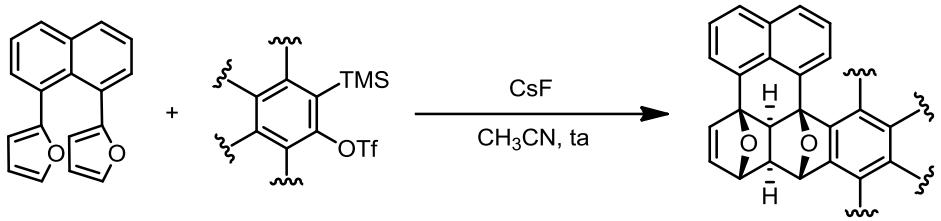
22 Preparación del 2,3,3a1,6,6a,7-hexahidro-1*H*-3a,6:7,11b-diepoxibenzo[*de*]antraceno (365)



(±) **364** (±) *exo,exo*-**365**

En un tubo sellado se calentó una disolución del compuesto **364** (9.0 mg, 0.036 mmol) en tolueno (1 mL) a 111 ºC durante 22 h. A continuación, la mezcla resultante se concentró bajo presión reducida. Se obtuvo el aducto *exo,exo*-**365** de forma cuantitativa como un sólido anaranjado (p.f.: 131-132 ºC). ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.21 (m, 1H), 7.14-7.07 (m, 3H), 6.41 (dd, *J* = 5.6, 1.7 Hz, 1H), 6.24 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 5.28 (s, 1H), 5.03 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.39-2.31 (m, 2H), 2.23 (ddd, J = 8.8, 4.0, 2.1 Hz, 1H), 2.13 (m, 1H), 2.08 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 1.97 (m, 1H), 1.85 (m, 1H), 1.61 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 149.0 (C), 147.8 (C), 140.7 (CH), 138.3 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (CH), 119.2 (CH), 117.3 (CH), 85.8 (C), 85.1 (C), 81.0 (CH), 80.6 (CH), 52.5 (CH), 49.8 (CH), 29.7 (CH_2), 27.1 (CH_2), 25.3 (CH_2) ppm. EM (IQ), m/z (%): 253 (100, M^++1), 235 (29), 207 (7). EM (IQ) alta resolución $C_{17}H_{17}O_2$, calculado: 253.1224, experimental: 253.1225.

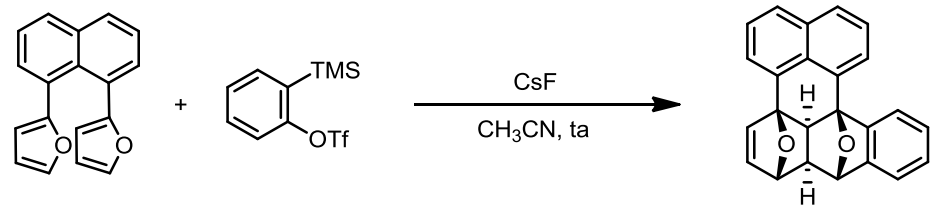
23 Procedimiento general para las cicloadiciones en cascada (4+2)/(4+2) del 1,8-difurilnaftaleno (315) con arinos



315

Sobre una disolución del compuesto **315** (1.0 equiv) en CH_3CN (0.05-0.1 M) se añadió el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo (1.0-1.2 equiv) y CsF (3.0 equiv). La mezcla resultante se mantuvo con agitación vigorosa y a temperatura ambiente durante 24 h. A continuación, la mezcla de reacción se disolvió en CH_2Cl_2 y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, de 9:1 a 1:1), obteniéndose el aducto correspondiente.

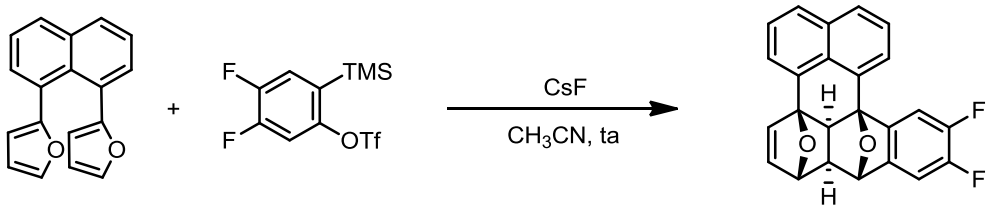
24 Preparación del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxybenzo[*a*]perileno (362)



315 **10** (±) *exo,exo*-**362**

Siguiendo el procedimiento general 23, se hizo reaccionar el compuesto **315** (150 mg, 0.580 mmol), el triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**, 140 μL, 0.580 mmol) y CsF (263 mg, 1.74 mmol) en CH_3CN (12 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**362** (194 mg, 99%) como un sólido de color anaranjado (p. f.: 177-179 ºC). ^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$), δ: 8.03-7.98 (m, 2H), 7.94 (dd, *J* = 7.1 y 0.9 Hz, 1H), 7.82 (dd, *J* = 7.0 y 1.0 Hz, 1H), 7.64-7.57 (m, 2H), 7.35 (m, 1H), 7.27-7.19 (m, 3H), 6.77 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 5.6 y 1.7 Hz, 1H), 5.45 (s, 1H), 5.23 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.43 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.41 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$), δ: 148.5 (C), 147.7 (C), 140.3 (CH), 139.9 (CH), 134.0 (C), 130.6 (C), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.6 (C), 128.6 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (C), 126.6 (2CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 119.8 (CH), 119.7 (CH), 85.9 (C), 85.8 (C), 82.1 (CH), 80.7 (CH), 53.5 (CH), 51.0 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 336 (M^+, 36), 307 (95), 289 (100), 252 (34). EM (IE) alta resolución: $C_{24}H_{16}O_2$, calculado: 336.1150, experimental: 336.1152.

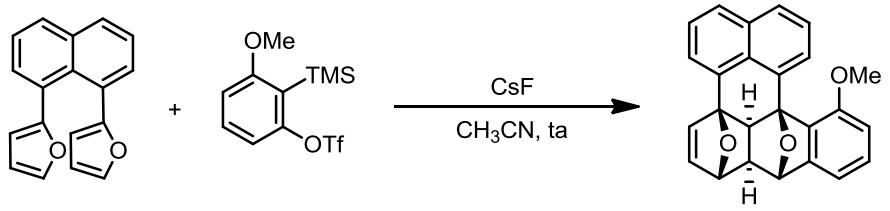
25 Preparación del 9,10-difluoro-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (368)



315 **366** (±) *exo,exo*-**368**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (520 mg, 2.00 mmol), el triflato de 4,5-difluoro-2-(trimetilsilil)fenilo (**366**, 802 mg, 2.40 mmol) y CsF (1.09 g, 7.20 mmol) en CH_3CN (40 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**368** (396 mg, 53%) como un sólido de color anaranjado, y recuperándose un 37% de la sustancia de partida **315**. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.04 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.88 (dd, J = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.82 (dd, J = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 7.64 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 7.61 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 7.18 (dd, $J_{H\text{-}F}$ = 8.9, 6.8 Hz, 1H), 7.08 (dd, $J_{H\text{-}F}$ = 9.0, 6.7 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 6.74 (dd, J = 5.6, 1.7 Hz, 1H), 5.42 (s, 1H), 5.22 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 2.41 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 2.39 (d, J = 6.2 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.1 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 247 Hz, C), 149.0 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 247 Hz, C), 144.2 (C), 143.8 (C), 140.3 (CH), 139.9 (C), 134.0 (CH), 130.5 (CH), 130.3 (C), 130.2 (CH), 129.3 (C), 128.4 (CH), 128.3 (CH), 127.0 (C), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 109.9 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 20.2 Hz, CH), 109.7 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 19.8 Hz, CH), 86.0 (C), 85.8 (C), 81.9 (CH), 80.2 (CH), 53.4 (CH), 51.0 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 372 (M^+, 41), 354 (100), 325 (63), 288 (29). EM (IE) alta resolución $C_{24}H_{14}F_2O_2$, calculado: 372.0962, experimental: 372.0953.

26 Preparación del 11-metoxi-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (370)

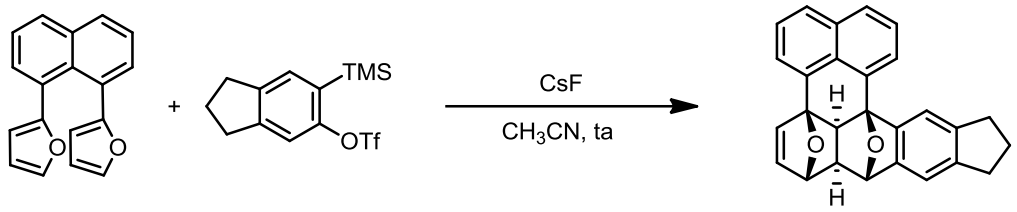


315 **369** (±) *exo,exo*-**370**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (16 mg, 0.060 mmol), el triflato de 3-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**369**, 20 mg, 0.060 mmol) y CsF (27 mg, 0.18 mmol) en CH_3CN (1 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**370** (21 mg, 95%) como un sólido de color anaranjado (p.f.: 180 ºC, descomposición). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.99 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H), 7.98 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 1H), 7.84 (dd, J = 7.2, 1.2 Hz, 1H), 7.79 (dd, J = 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.59 (dd, J = 8.2, 7.2, Hz, 1H), 7.57 (dd, J = 8.2, 7.0, Hz, 1H), 7.23 (dd, J = 8.3, 7.2 Hz, 1H), 6.99 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.79 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 6.70 (dd, J = 5.6, 1.7 Hz, 1H), 5.41 (s, 1H), 5.20 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.49 (d, J = 6.1 Hz, 1H), 2.40 (d, J = 6.1 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 152.8 (C), 150.8 (C), 140.03 (CH), 140.00 (CH), 133.7 (C), 133.6 (C), 130.5 (CH), 130.1 (CH), 130.0 (C), 129.6 (CH), 129.5 (C), 128.9 (CH), 127.8

(CH), 127.7 (C), 125.5 (CH), 125.3 (CH), 112.5 (CH), 110.9 (CH), 86.3 (C), 86.1 (C), 81.9 (CH), 80.7 (CH), 55.2 (CH_3), 53.8 (CH), 50.8 (CH) ppm. EM(IE), *m/z* (%): 366 (M^+, 19), 348 (100), 305 (15). EM (IE) alta resolución $C_{25}H_{18}O_3$, calculado: 366.1256, experimental: 366.1257.

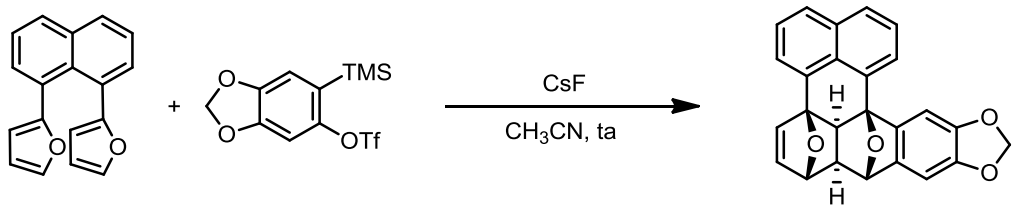
27 Preparación del 6,6a,7,9,10,11-hexahidro-3b[1]*H*-3b,6:7,12b-diepoxiindeno[5,6-*a*]perileno (373)



315 **371** (±) *exo,exo*-**373**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (90 mg, 0.35 mmol), el triflato de 6-(trimetilsilil)-2,3-dihidro-1*H*-inden-5-ilo (**371**, 120 mg, 0.35 mmol) y CsF (160 mg, 1.1 mmol) en CH_3CN (7 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**373** (107 mg, 82%) como un sólido de color anaranjado (p.f.: 200 °C, descomposición), y recuperándose un 4% de la sustancia de partida **315**. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.05-7.94 (m, 3H), 7.82 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.65-7.57 (m, 2H), 7.21 (s, 1H), 7.10 (s, 1H), 6.76 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 5.6, 1.6 Hz, 1H), 5.39 (s, 1H), 5.22 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 2.97-2.80 (m, 4H), 2.42 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.40 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.18-2.06 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.1 (C), 146.3 (C), 142.53 (C), 142.51 (C), 140.2 (CH), 139.8 (CH), 134.0 (C), 130.6 (C), 130.0 (CH), 129.9 (CH), 129.7 (C), 128.6 (CH), 128.2 (C), 128.1 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 116.2 (CH), 116.0 (CH), 85.8 (C), 85.6 (C), 82.0 (CH), 80.6 (CH), 53.8 (CH), 51.3 (CH), 32.7 (CH_2), 32.6 (CH_2), 25.7 (CH_2) ppm. EM(IE), *m/z* (%): 376 (M^+, 22), 358 (100), 347 (62), 330 (37). EM (IE) alta resolución $C_{27}H_{20}O_2$, calculado: 376.1463, experimental: 376.1462.

28 Preparación del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,12b-diepoxidibenzo[6,7:11,12]tetrafeno[2,3-*d*][1,3]dioxol (376)

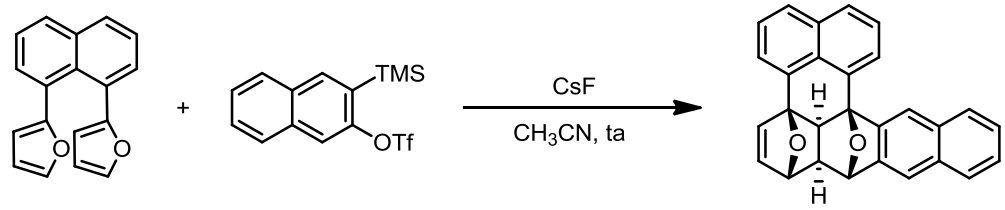


315 **374** (±) *exo,exo*-**376**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (16 mg, 0.060 mmol), el triflato de 6-(trimetilsilil)benzo[*d*][1,3]dioxol-5-ilo (**375**, 21 mg, 0.060 mmol) y CsF (27 mg, 0.18 mmol) en CH_3CN (1 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**376** (20 mg, 88%) como un sólido de color anaranjado (p.f.: 160 °C). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.02 (dd, *J* = 6.3, 1.4 Hz, 1H), 8.00 (dd, *J* = 6.3, 1.4 Hz, 1H), 7.93 (dd, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 7.81 (dd, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.64-7.58 (m, 2H), 6.87 (s, 1H), 6.77 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 6.76 (s, 1H), 6.72 (dd, *J* = 5.6, 1.7 Hz, 1H), 6.01 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 5.95 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 5.35 (s, 1H), 5.19 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 2.39 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.37 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN: (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 146.2 (2C), 142.3 (C), 141.6 (C), 140.3 (CH), 139.9 (CH), 134.0 (C), 130.5 (C), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.6 (C),

128.5 (CH), 128.2 (CH), 127.9 (C), 125.81 (CH), 125.79 (CH), 102.3 (CH), 102.0 (CH), 101.3 (CH_2), 85.9 (C), 85.8 (C), 81.9 (CH), 80.6 (CH), 53.9 (CH), 51.3 (CH) ppm. EM (IQ), *m/z* (%): 381 (M^++1, 100), 363 (37), 347 (10). EM (IQ) alta resolución $C_{25}H_{17}O_4$, calculado: 381.1127, experimental: 381.1127.

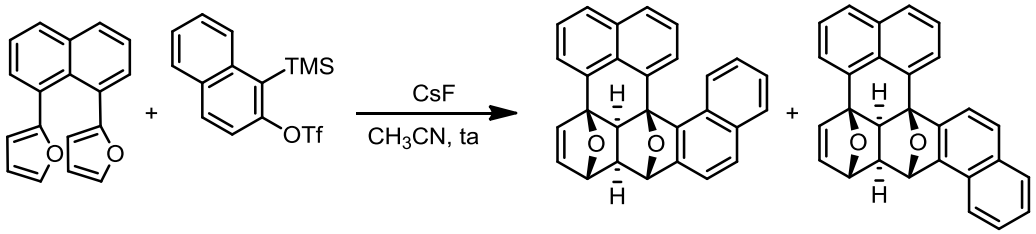
29 Preparación del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13b-diepoxidibenzo[*fg,uv*]pentafeno (379)



315 **377** (±) *exo,exo*-**379**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (145 mg, 0.558 mmol), el triflato de 3-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**377**, 195 mg, 0.558 mmol) y CsF (254 mg, 1.68 mmol) en CH_3CN (12 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**379** (61 mg, 51%) como un sólido anaranjado (p. f.: 160 ºC, descomposición), y recuperándose un 45% de la sustancia de partida **315**. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.09-8.01 (m, 3H), 7.89-7.79 (m, 3H), 7.74 (s, 1H), 7.67 (dd, *J* = 8.0, 7.4 Hz, 1H), 7,63 (d, *J* = 7,4 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H), 7.51-7.47 (m, 2H), 6.77 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.73 (dd, *J* = 5.6, 1.5 Hz, 1H), 5.30 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 5.58 (s, 1H), 2.50 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.48 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN: (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 145.7 (C), 145.3 (C), 140.2 (CH), 139.7 (CH), 134.0 (C), 132.7 (2C), 130.5 (C), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.5 (C), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.7 (C), 126.0 (CH), 125.95 (CH), 125.91 (CH), 125.8 (CH), 118.1 (CH), 117.8 (CH), 86.0 (C), 85.6 (C), 82.2 (CH), 80.5 (CH), 53.4 (CH), 50.8 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 386 (M^+, 33), 368 (100), 339 (51), 302 (20). EM (IE) alta resolución: $C_{28}H_{18}O_2$, calculado: 386.1307, experimental: 386.1307.

30 Preparación del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13c-diepoxinafto[1,2-*a*]perileno (382) y del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13b-diepoxinafto[2,1-*a*]perileno (383)

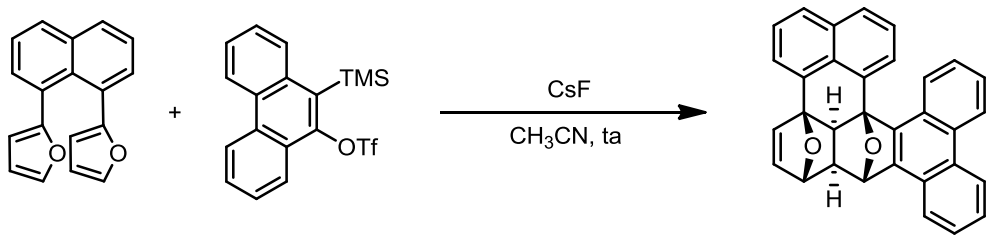


315 **380** (±) *exo,exo*-**382** (±) *exo,exo*-**383**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (151 mg, 0.581 mmol), el triflato de 2-(trimetilsilil)naftalen-1-ilo (**380**, 242 mg, 0.695 mmol) y CsF (160 mg, 1.05 mmol) en CH_3CN (12 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**382** (123 mg, 55%) y el aducto *exo,exo*-**383** (62 mg, 28%) como sólidos anaranjados (p.f.: *exo,exo*-**382**, 211 ºC, descomposición; *exo,exo*-**383** 189-191 ºC). Datos espectrocópicos de *exo,exo*-**382**: ^{1}H NMR

(500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.06 (dd, *J* = 8.2, 0.8 Hz, 1H), 8.05 (dd, *J* = 8.2, 0.8 Hz, 1H), 7.93-7.88 (m, 2H), 7.85 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.66-7.59 (m, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.38 (m, 1H), 7.22 (m, 1H), 6.81 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 5.6, 1.7 Hz, 1H), 5.59 (s, 1H), 5.23 (s, 1H), 2.48 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.42 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 146.9 (C), 143.4 (C), 126.7 (C), 140.4 (CH), 139.9 (CH), 134.0 (C), 133.5 (C), 130.5 (CH), 130.2 (2CH), 130.1 (C), 129.7 (C), 129.0 (CH), 128.5 (C), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 125.7 (CH), 125.0 (CH), 123.6 (CH), 118.3 (CH), 87.1 (C), 85.9 (C), 81.9 (CH), 80.8 (CH), 55.3 (CH), 50.9 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 386 (M^+, 69), 368 (58), 357 (100), 339 (87). EM (IE) alta resolución $C_{28}H_{18}O_2$, calculado: 386.1307, experimental: 386.1316. Datos espectrocópicos de *exo,exo*-**383**: ^1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.04-7.99 (m, 3H), 7.91 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.82 (dd, *J* = 8.2, 1.2 Hz, 1H), 7.76 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* = 8.1, 7.2 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 8.2, 7.6 Hz, 1H), 7.54 (dd, *J* = 6.9, 1.2 Hz, 1H), 7.47 (dd, *J* = 7.0, 1.1 Hz, 1H), 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.76 (d, *J* = 3.9 Hz, 1H), 6.72 (dd, *J* = 5.6, 1.8 Hz, 1H), 5.97 (s, 1H), 5.30 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 2.44 (s, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 145.6 (C), 145.5 (C), 140.4 (CH), 140.1 (CH), 134.1 (C), 132.8 (C), 130.6 (C), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.7 (C), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (C), 127.4 (CH), 126.7 (C), 126.6 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (CH), 125.6 (CH), 123.3 (CH), 118.5 (CH), 86.8 (C), 86.0 (C), 82.1 (CH), 79.3 (CH), 53.28 (CH), 52.4 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 386 (M^+, 33), 368 (100), 339 (51), 302 (20). EM (IE) alta resolución $C_{28}H_{18}O_2$, calculado: 386.1307, experimental: 386.1307.

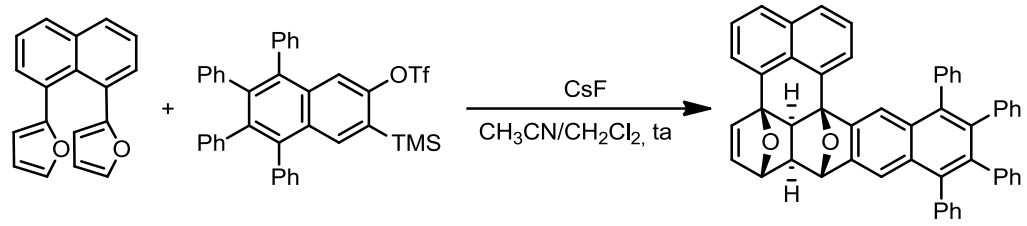
31 Preparación del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,15c-diepoxifenantro[9,10-*a*]perileno (386)



315 **384** (±) *exo,exo*-**386**

Siguiendo el procedimiento general 23 (pág. 199), se hizo reaccionar el compuesto **315** (47 mg, 0.18 mmol), el triflato de 10-(trimetilsilil)fenantren-9-ilo (**384**, 72 mg, 0.18 mmol)o y CsF (82 mg, 0.54 mmol) en CH_3CN (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt, 9:1, 8:2, 1:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**386** (60 mg, 76%) como un sólido de color anaranjado (p. f.: 215-217 ºC). ^1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$), δ: 8.83-8.73 (m, 2H), 8.14-7.99 (m, 3H), 7.92 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 7.72-7.54 (m, 6H), 7.32 (m, 1H), 6.82 (dd, *J* = 5.6, 0.7 Hz, 1H), 6.71 (ddd, *J* = 5.6, 1.7, 0.7 Hz, 1H), 6.05 (s, 1H), 5.30 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 2.57 (d, *J* = 5.8 Hz, 1H), 2.48 (dd, *J* = 6.1, 0.6 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$), δ: 144.8 (C), 141.8 (C), 140.4 (CH), 139.9 (CH), 134.1 (C), 130.7 (CH), 130.6 (C), 130.4 (C), 130.20 (CH), 130.16 (CH), 130.1 (C), 129.7 (C), 128.6 (C), 128.1 (CH), 127.0 (CH), 126.6 (CH), 126.3 (C), 126.1 (CH), 125.92 (C), 125.87 (CH), 125.75 (CH), 125.72 (CH), 124.4 (CH), 124.0 (CH), 123.7 (CH), 123.5 (CH), 88.0 (C), 86.0 (C), 81.9 (CH), 79.1 (CH), 55.0 (CH), 52.1 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 436 (12, M^+), 417 (100), 389 (16), 262 (29). EM (IE) alta resolución $C_{32}H_{20}O_2$, calculado: 436.1463, experimental: 436.1461.

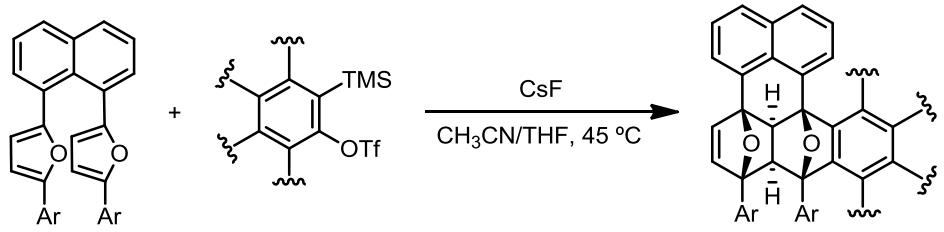
32 Preparación del 9,10,11,12-tetrafenil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13b-diepoxidibenzo[*fg,uv*]pentafeno (389)



315 **387** (±) *exo,exo*-**389**

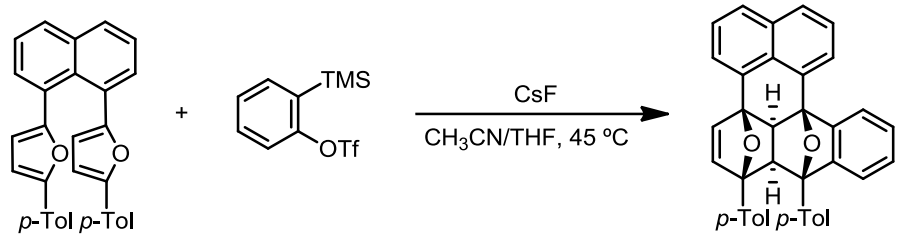
Sobre una disolución del compuesto **315** (80 mg, 0.31 mmol) en CH_3CN (20 mL) se añadió el triflato **387** (200 mg, 0.31 mmol) en CH_2Cl_2 (4 mL) y CsF (140 mg, 0.93 mmol). La mezcla resultante se mantuvo con agitación vigorosa y a temperatura ambiente durante 24 h. La mezcla de reacción se disolvió en CH_2Cl_2 y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, 8:1:1, 7:2:1, 5:4:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**389** (18 mg, 10%) como un sólido anaranjado (p. f.: 181 ºC, descomposición), y recuperándose un 27% de la sustancia de partida **315**. ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.61-7.51 (m, 3H), 7.45 (s, 1H), 7.36-7.16 (m, 8H), 7.13-6.99 (m, 3H), 6.92-6.78 (m, 10H), 6.73 (d, *J* = 5.62 Hz, 1H), 6.69 (dd, *J* = 5.6, 1.5 Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 5.21 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 2.46 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H), 2.43 (d, *J* = 6.2 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 145.7 (C), 145.1 (C), 140.43 (C), 140.41 (C), 140.2 (CH), 139.8 (CH), 139.5 (C), 139.2 (C), 139.1 (C), 139.0 (C), 138.8 (C), 133.9 (C), 131.4 (CH), 131.32 (CH), 131.30 (CH), 131.25 (C), 131.20 (2C), 131.1 (5CH), 131.0 (CH), 130.5 (C), 130.09 (CH), 130.04 (CH), 129.5 (C), 128.4 (CH), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (C), 127.5 (CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.6 (2CH), 126.5 (CH), 126.4 (2CH), 125.75 (CH), 125.74 (CH), 125.31 (CH), 125.34 (CH), 117.4 (CH), 117.0 (CH), 86.0 (C), 85.8 (C), 82.2 (CH), 80.6 (CH), 53.3 (CH), 50.7 (CH) ppm. EM (IQ), *m/z* (%): 691 (5, M^++1), 581 (14), 449 (18), 282 (100). EM (IQ) alta resolución: $C_{52}H_{35}O_2$, calculado: 691.2625, experimental: 691.2637.

33 Procedimiento general para las cicloadiciones en cascada (4+2)/(4+2) de los difuranos 316 y 317 con arinos



Sobre una disolución del derivado de difurano correspondiente (1.0 equiv) en THF (0.1 M) se añadió una disolución del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo (1.5 equiv) en CH_3CN (0.05 M) y CsF (4.5 equiv). La mezcla resultante se calentó a 45 ºC con agitación vigorosa durante 24 h. La mezcla de reacción se disolvió en CH_2Cl_2 y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 6:3:1), obteniéndose el aducto correspondiente.

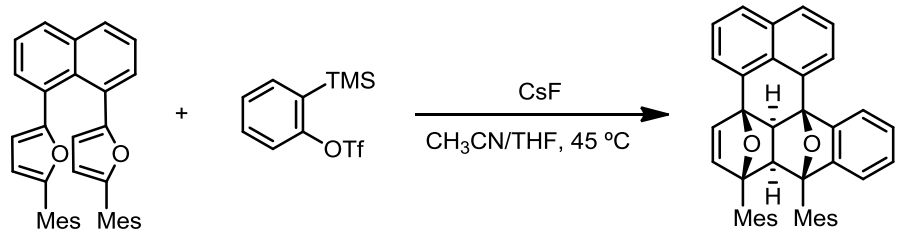
34 Preparación del 6,7-di-*p*-tolil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (391)



316 **10** (±) *exo,exo*-**391**

Siguiendo el procedimiento general 33 (pág. 204), se hizo reaccionar el 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**, 215 mg, 0.490 mmol), el triflato de *o*-trimetilsilil)fenilo (**10**, 180 µL, 0.730 mmol) y CsF (335 mg, 2.20 mmol) en CH_3CN (10 mL) y THF (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 6:3:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**391** (210 mg, 83%) como un sólido anaranjado (188-190 ºC). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.09-8.02 (m, 3H), 7.88 (dd, *J* = 7.0, 0.8 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 7.9, 7.4 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J* =7.3, 7.2 Hz, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.19 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.12 (dt, *J* = 7.4, 0.7 Hz, 1H), 7.23-7.08 (m, 5H), 6.90 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.85 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.69 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 3.09 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.86 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.20 (s, 3H), 2.18 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.4 (C), 148.8 (C), 143.9 (CH), 141.0 (CH), 135.8 (C), 135.3 (C), 134.1 (C), 133.6 (C), 132.5 (C), 130.7 (C), 130.2 (CH), 130.1 (CH), 129.8 (C), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.1 (2CH), 128.0 (2CH), 128.0 (C), 126.57 (CH), 126.55 (CH), 126.0 (2CH), 125.95 (CH), 125.89 (CH), 125.80 (2CH), 119.8 (CH), 119.4 (CH), 93.0 (C), 90.3 (C), 85.6 (C), 84.8 (C), 57.9 (CH), 57.0 (CH), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 516 (10, M^+), 397 (70), 276 (20), 119 (100). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{28}O_2$, calculado: 516.2089, experimental: 516.2091.

35 Preparación del 6,7-dimesitil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (392)

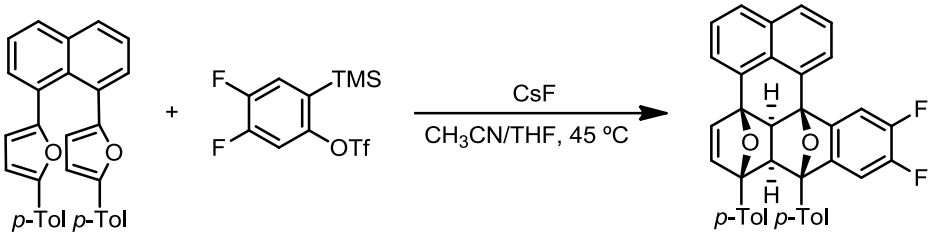


317 **10** (±) *exo,exo*-**392**

Siguiendo el procedimiento general 33 (pág. 204), se hizo reaccionar el 1,8-bis(5-mesitilfuran-2-il)naftaleno (**317**, 198 mg, 0.399 mmol), el triflato de *o*-trimetilsilil)fenilo (**10**, 150 µL, 0.598 mmol) y CsF (274 mg, 1.80 mmol) en CH_3CN (8 mL) y THF (4 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 6:3:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**392** (34 mg, 15%) como un sólido anaranjado (p.f.: 266 ºC, descomposición) y recuperándose un 63% de la sustancia de partida **317**. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.07-8.02 (m, 2H), 7.92 (dd, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.83 (dd, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.69 (dd, *J* = 8.2, 7.2 Hz 1H), 7.63 (dd, *J* = 8.2, 7.1 Hz 1H), 7.33 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 7.26 (m, 1H), 7.20 (dt, *J* = 7.2, 1.4 Hz, 1H), 7.11 (dd, *J* = 7.2, 1.0 Hz, 1H), 7.08 (m, 1H), 6.92 (d, *J* = 5.6 Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.26 (s, 1H), 6.16 (s, 1H), 3.71 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.81 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.57 (s, 3H),

2.39 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 2.11 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 2.09 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 150.8 (C), 149.3 (C), 144.6 (CH), 141.5 (CH), 139.3 (C), 137.7 (C), 135.3 (C), 135.1 (C), 134.6 (C), 133.7 (C), 132.5 (C), 131.4 (CH), 130.8 (C), 130.7 (CH), 130.59 (C), 130.57 (C), 130.2 (C), 129.64 (CH), 129.62 (CH), 129.5 (CH), 129.2 (C), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.1 (CH), 126.3 (CH), 125.9 (CH), 125.8 (2CH), 121.7 (CH), 119.6 (CH), 96.5 (C), 93.7 (C), 84.1 (C), 83.7 (C), 59.8 (CH), 55.1 (CH), 26.6 (CH_3), 25.7 (CH_3), 24.6 (CH_3), 23.8 (CH_3), 20.5 (CH_3), 20.4 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 572 (76, M^+), 496 (27), 147 (100). EM (IE) alta resolución $C_{42}H_{36}O_2$, calculado: 572.2715, experimental: 572.2715.

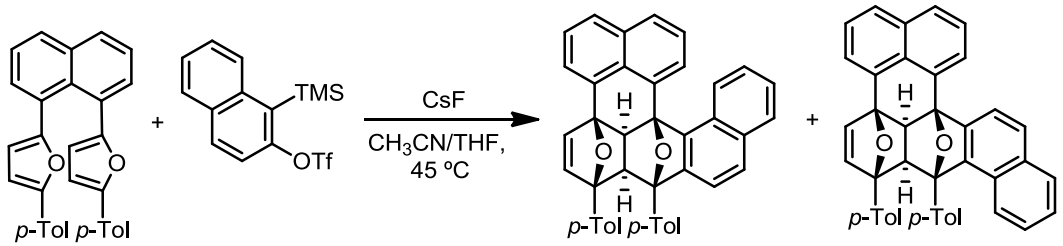
36 Preparación del 9,10-difluoro-6,7-di-*p*-tolil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (393)



316 **366** (±) *exo,exo*-**393**

Siguiendo el procedimiento general 33 (pág. 204), hizo reaccionar el 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**, 330 mg, 0.750 mmol), el triflato de 4,5-difluoro-2-(trimetilsilil)fenilo (**366**, 376 mg, 1.12 mmol) y CsF (513 mg, 3.38 mmol) en CH_3CN (15 mL) y THF (7.5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 6:3:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**393** (234 mg, 56%) como un sólido anaranjado (p.f.: 224 ºC, descomposición), y recuperándose un 34% de la sustancia de partida **316**. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.09 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.98 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.88 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 7.69 (dd, J = 7.9, 7.4 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 8.0, 7.3 Hz, 1H), 7.08 (dd, $J_{H\text{-}F}$ = 8.8 Hz, 6.9 Hz, 1H), 6.99-6.93 (m, 4H), 6.91 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 6.87 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 6.83 (dd, $J_{H\text{-}F}$ = 9.0 Hz, 6.9 Hz, 1H), 6.75 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 6.68 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 3.07 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 2.84 (d, J = 6.0 Hz, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.17 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.2 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 250 Hz, C), 149.0 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 250 Hz, C), 147.5 (C), 144.0 (CH), 143.9 (C), 141.0 (CH), 136.0 (C), 135.8 (C), 134.1 (C), 133.2 (C), 131.7 (C), 130.6 (CH), 130.5 (C), 130.2 (CH), 129.5 (C), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (2CH), 128.1 (2CH), 127.2 (C), 126.1 (CH), 126.0 (CH), 125.8 (4CH), 110.0 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 18.3 Hz, CH), 109.4 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 19.5 Hz CH), 93.0 (C), 90.0 (C), 85.5 (C), 84.8 (C), 57.8 (CH), 56.9 (CH), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):552 (9, M^+), 433 (36), 416 (12), 119 (100). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{26}F_2O_2$, calculado: 552.1901, experimental: 552.1881.

37 Preparación del 6,7-di-*p*-tolil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13c-diepoxinafto[1,2-*a*]perileno (394) y el 6,7-di-*p*-tolil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13b-diepoxinafto[2,1-*a*]perileno (395)

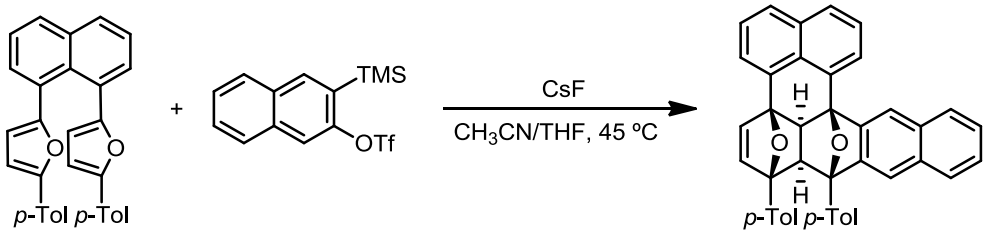


316 **380** (±) *exo,exo*-**394** (±) *exo,exo*-**395**

Siguiendo el procedimiento general 33 (pág. 204), se hizo reaccionar el 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**, 215 mg, 0.489 mmol), el triflato de 2-(trimetilsilil)naftalen-1-ilo (**380**, 255 mg, 0.733 mmol) y CsF (335 mg, 2.20 mmol) en CH_3CN (10 mL) y THF (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 6:3:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**394** (20 mg, 7%) y una mezcla (126 mg, 3:2) del aducto *exo,exo*-**394** (79 mg, 28%) y el aducto *exo,exo*-**395** (47 mg, 17%), como sólido blanco. Se recuperó, además, un 16% de la sustancia de partida **316**. Datos espectrocópicos de *exo,exo*-**394**: ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.12 (dd, *J* = 7.3, 1.1 Hz, 1H), 8.09 (dd, *J* = 7.3, 1.2 Hz, 1H), 7.99 (dd, *J* = 7.1, 1.1 Hz, 1H), 7.91 (dd, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.71-7.62 (m, 3H), 7.48 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.37 (ddd, *J* = 8.2, 6.8, 1.2 Hz, 1H), 7.23 (m, 1H), 7.22 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.07 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.94 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.77 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.69 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.07 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.93 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.19 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.5 (C), 144.1 (CH), 143.6 (C), 141.1 (CH), 135.9 (C), 135.4 (C), 134.2 (C), 133.5 (C), 133.4 (C), 132.4 (C), 131.0 (CH), 130.3 (C), 130.22 (CH), 130.18 (CH), 129.8 (C), 129.0 (CH), 128.6 (C), 128.5 (CH), 128.1 (3CH), 128.0 (2CH), 127.9 (CH), 126.5 (C), 126.3 (2CH), 125.8 (4CH), 125.1 (CH), 123.9 (CH), 118.2 (CH), 93.0 (C), 90.4 (C), 86.0 (C), 85.7 (C), 59.6 (CH), 57.0 (CH), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):566 (22, M^+), 447 (84), 327 (20), 119 (100). EM (IE) alta resolución: $C_{42}H_{30}O_2$, calculado: 566.2246, experimental: 566.2247. Datos espectroscópicos de *exo,exo*-**395**:[320] ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.12-8.07 (m, 2H), 8.04 (dd, *J* = 8.3, 1.0 Hz, 1H), 7.86 (dd, *J* = 7.0, 1.1 Hz, 1H), 7.83 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.73 (dd, *J* = 8.79, 7.72 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 8.2, 7.1 Hz, 1H), 7.40 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.30 (m, 1H), 7.18 (ddd, *J* = 8.8, 7.7, 1.2 Hz, 1H), 7.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.94 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.67 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.32 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.84 (d, *J* = 5.9 Hz, 1H), 2.25 (s, 3H), 2.23 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.4 (C), 146.1 (C), 143.3 (CH), 140.9 (CH), 136.2 (C), 134.6 (C), 134.1 (C), 133.5 (C), 134.1 (C), 130.1 (CH), 130.0 (CH), 129.8 (C), 129.6 (CH), 129.0 (CH), 128.6 (CH), 128.4 (CH), 128.2 (2CH), 128.1 (C), 128.0 (C), 127.9 (C), 127.4 (2CH), 126.2 (CH), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 124.8 (CH), 122.8 (CH), 117.8 (CH), 93.6 (C), 92.7 (C), 85.2 (C), 84.8 (C), 58.5 (CH), 57.8 (CH), 21.1 (CH_3),21.0 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 566 (26, M^+), 447 (84), 430 (24), 327 (21), 119 (100). EM (IE) alta resolución $C_{42}H_{30}O_2$, calculado: 566.2246, experimental: 566.2253.

[320] Como se explica en la pág. 128 del apartado 1.2.1.3 del trabajo ralizado, no ha sido posible obtener este compuesto de forma pura, debido a las dificultades encontradas para su aislamiento. Únicamente se ha aislado una fracción enriquecida del aducto **395** por lo que no se ha podido caracterizar completamente mediante espectroscopía RMN, aunque se observan claramente las señales diagnósticas de este tipo de compuestos.

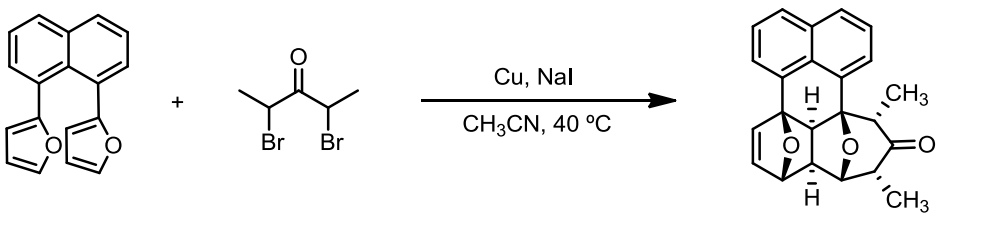
38 Preparación del 6,7-di-*p*-tolil-3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,13b-diepoxidibenzo[*fg,uv*]pentafeno (396)



316 **377** (±) *exo,exo*-**396**

Siguiendo el procedimiento general 33 (pág. 204), se hizo reaccionar el 1,8-bis(5-(*p*-tolil)furan-2-il)naftaleno (**316**, 212 mg, 0.480 mmol), el triflato de 3-(trimetilsilil)naftalen-2-ilo (**377**, 251 mg, 0.720 mmol) y CsF (328 mg, 2.16 mmol) en CH_3CN (10 mL) y THF (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 6:3:1), obteniéndose el aducto *exo,exo*-**396** (160 mg, 59%) como un sólido anaranjado (p.f.: 206 ºC, descomposición), y recuperándose un 39% de la sustancia de partida **316**. ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.17 (dd, *J* = 7.1, 1.2 Hz, 1H), 8.11 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 8.07 (dd, *J* = 8.3, 1.1 Hz, 1H), 7.90 (dd, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 1H), 7.79 (dd, *J* = 6.4, 2.9 Hz, 1H), 7.64 (dd, *J* =8.2, 7.0 Hz, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.67-7.60 (m, 2H), 7.47-7.38 (m, 2H), 7.36 (s, 1H), 7.08 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 6.90 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 5.5 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.71 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.16 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.92 (d, *J* = 6.1 Hz, 1H), 2.24 (s, 3H), 2.22 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.1 (C), 145.9 (C), 143.9 (CH), 140.9 (CH), 135.9 (C), 135.2 (C), 134.2 (C), 133.5 (C), 132.7 (2C), 132.6 (C), 130.8 (C), 130.3 (CH), 130.2 (CH), 129.7 (C), 129.1 (CH), 128.7 (CH), 128.3 (CH), 128.2 (2CH), 128.1 (2CH), 127.9 (C), 126.1 (2CH), 126.0 (CH), 125.9 (2CH), 125.9 (4CH), 118.4 (CH), 117.7 (CH), 93.2 (C), 90.1 (C), 85.7 (C), 84.7 (C), 57.9 (CH), 56.7 (CH), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 566 (35, M^+), 447 (100), 430 (55). EM (IE) alta resolución $C_{42}H_{30}O_2$, calculado: 566.2246, experimental: 566.2233.

39 Síntesis del 11,13-dimetil-9,9a,10,11-tetrahidro-6b[1]*H*-6b,9:10,13a-diepoxibenzo[*de*]ciclohepta[*kl*]antracen-12(13*H*)-ona (400)

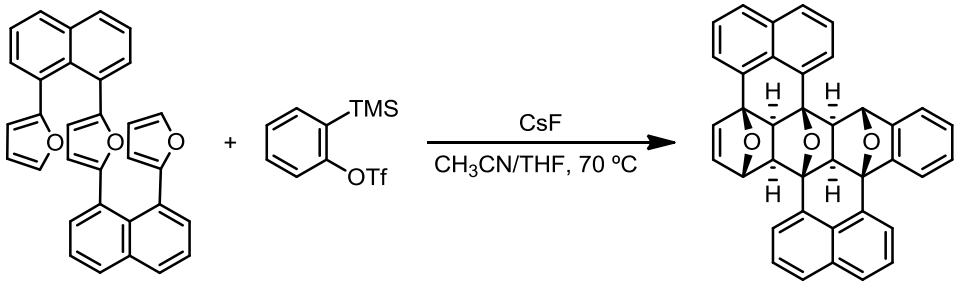


315 **401** (±) *cis,endo,exo,exo*-**400**

Una suspensión de 1,8-difurilnaftaleno (**315**, 150 mg, 0.58 mmol), cobre (en polvo, 110 mg, 1.7 mmol), yoduro sódico (520 mg, 3.5 mmol) y 2,4-dibromo-3-pentanona (**401**, 27 mg, 0.11 mmol) en CH_3CN (5 mL) se calentó a 30 ºC durante 30 min. A continuación, se añadió otra fracción de 2,4-dibromo-3-pentanona (**401**, 115 mg, 0.47 mmol) en CH_3CN (1 mL) mediante una adición lenta de 2 h. La mezcla se calentó a reflujo durante otras 17 h. La suspensión resultante se concentró bajo presión reducida y se añadió CH_2Cl_2 frío (50 mL) y una disolución saturada de cloruro amónico (50 mL). La fase acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 frío (3 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna

(SiO_2, hexano/AcOEt, de 9:1 a 1:1), obteniéndose el *cis,endo,exo,exo*-**400** (88 mg, 44%) como un sólido naranja (p.f.: 149 ºC, descomposición), y recuperándose un 39% de la sustancia de partida **315**. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 7.95 (dd, *J* = 8.5, 1.1 Hz, 1H), 7.93 (dd, *J* = 8.6, 0.9 Hz, 1H), 7.88 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H), 7.76 (dd, *J* = 7.0, 1.3 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J* = 8.0, 7.4 Hz, 1H), 7.55 (dd, *J* = 8.2, 7.0 Hz, 1H), 6.75 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 6.68 (dd, *J* = 5.7, 1.7 Hz, 1H), 5.00 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.46 (d, *J* = 4.6 Hz, 1H), 3.49 (c, *J* = 6.8, 1.0 Hz, 1H), 3.08 (m, 1H), 2.55 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.46 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 1.12 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 0.77 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 210.0 (C), 139.5 (CH), 138.1 (CH), 133.6 (C), 130.5 (C), 129.9 (CH), 129.2 (CH), 129.0 (C), 128.7 (C), 127.4 (CH), 126.2 (CH), 126.1 (CH), 125.6 (CH), 86.3 (C), 85.0 (C), 83.6 (CH), 82.7 (CH), 54.2 (CH), 50.7 (CH), 49.4 (CH), 46.6 (CH), 9.7 (CH_3), 9.3 (CH_3) ppm. EM (IQ), m/z (%): 345 (91, M^++1), 259 (53), 231 (100). EM (IQ) alta resolución $C_{23}H_{21}O_3$, calculado: 345.1491, experimental: 345.1487.

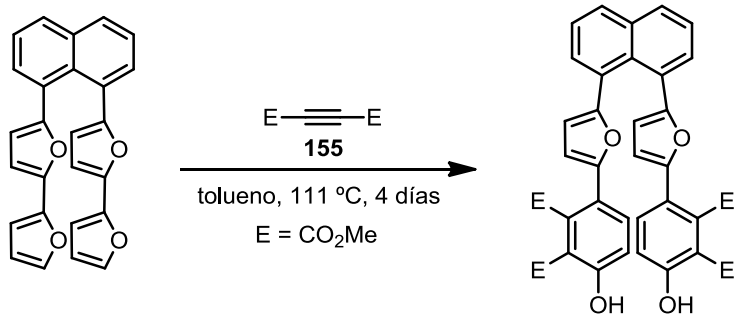
40 Reacción del 2,5-bis(8-(furan-2-il)naftalen-1-il)furano (337) con el trifluorometanosulfonato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (10)



337 **10** (±) *exo,exo,exo*-**404**

Sobre una disolución del compuesto **337** (85 mg, 0.19 mmol) en THF (2 mL) se añadió una disolución del triflato de o-(trimetilsilil)fenilo (**10**, 50 µL, 0.19 mmol) en CH_3CN (4 mL) y CsF (87 mg, 0.57 mmol). La mezcla resultante se calentó a 70 ºC con agitación vigorosa durante 20 h. La mezcla de reacción se disolvió en CH_2Cl_2 y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, de 8:1:1 a 7:2:1), obteniéndose el aducto *exo,exo,exo*-**404** (58 mg, 56%) como un sólido blanco. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.32 (d, J = 6.8 Hz, 1H), 8.26 (d, J = 6.5 Hz, 1H), 8.05 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 8.04(d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 8.01-7.97 (m, 3H), 7.85 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 7.67-7.56 (m, 4H), 7.46 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.36-7.24 (m, 3H), 6.86 (d, *J* = 5.7 Hz, 1H), 6.66 (dd, *J* = 5.6, 1.9 Hz, 1H), 6.31 (s, 1H), 6.01 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 2.72 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.68 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.59 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H), 2.57 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.1 (C), 147.0 (C), 139.9 (2CH), 134.3 (C), 134.0 (C), 130.9 (C), 130.47 (C), 130.45 (CH), 130.2 (CH), 129.96 (C), 129.94 (C), 129.6 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (C), 128.6 (2CH), 128.1 (CH), 127.6 (CH), 127.4 (C), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 125.5 (2CH), 120.3 (CH), 119.7 (CH), 87.2 (C), 86.9 (C), 81.8 (C), 81.7 (CH), 81.1 (C), 80.5 (CH), 62.0 (CH), 59.7 (CH), 56.4 (CH), 54.5 (CH) ppm. EM (IE), m/z (%): 528 (13, M^+), 510 (34), 482 (9), 231 (100). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{24}O_4$, calculado: 528.1725, experimental: 528.1727.

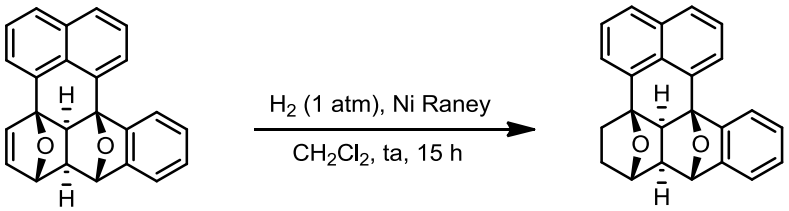
41 Preparación del tetrametil 6,6'-(5,5'-(naftaleno-1,8-diil)bis(furan-5,2-diil))bis(3-hidroxiftalato) (406)



338 **406**

En un matraz de 5 mL, se añadió una disolución de DMAD en tolueno (**155**, 90 µL, 1.0 M en tolueno, 0.090 mmol) sobre una disolución del tetrafurano **338** (35 mg, 0.090 mmol) en Et_2O (2 mL). La disolución resultante se mantuvo con agitación y a reflujo durante 4 días. La mezcla se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2, hexano/AcOEt, de 9:1 a 1:1), obteniéndose el compuesto **406** (30 mg, 49%) como un sólido naranja (p.f.: 88-90 ºC). ^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$), δ: 11.01 (s, 2H), 7.93 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.72 (dd, *J* = 7.1, 1.0 Hz, 2H), 7.60-7.54 (m, 2H), 7.51 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.84 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.26 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 6.18 (d, *J* = 3.4 Hz, 2H), 3.93 (s, 6H), 3.69 (s, 6H) ppm. ^{13}C RMN (125 MHz, $CDCl_3$), δ: 169.2 (2C), 169.1 (2C), 160.8 (4C), 154.0 (2C), 149.2 (2C), 135.0 (C), 133.7 (2CH), 130.5 (C), 130.3 (2CH), 129.5 (2CH), 128.4 (2C), 125.2 (2CH), 120.2 (2C), 119.0 (2CH), 109.1 (2C), 109.7 (2CH), 108.5 (2CH), 53.0 ($2CH_3$), 52.4 ($2CH_3$) ppm. EM (IQ), m/z (%): 677 (17, M^++1), 645 (27), 483 (39), 439 (40),195 (100). EM (IQ) alta resolución: $C_{38}H_{29}O_{12}$, calculado: 677.1657, experimental: 67.1659.

42 Reducción del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (422)

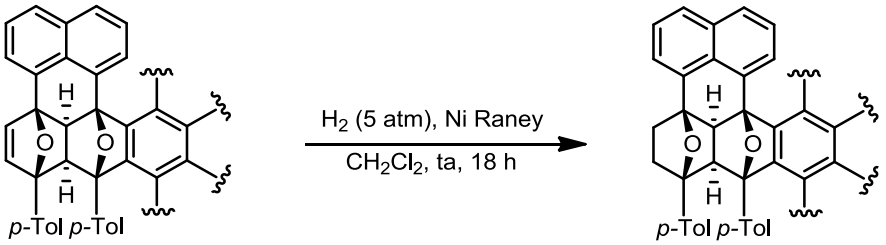


(±) *exo,exo*-**362** (±) **422**

Sobre una disolución del aducto *exo,exo*-**362** (100 mg, 0.30 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL) se añadió una suspensión de níquel Raney en MeOH (0.5 mL). La suspensión se mantuvo con agitación durante 18 h bajo una atmósfera de hidrógeno. La mezcla se filtró sobre Celita y se lavó con AcOEt/CH_2Cl_2 (1:1). La disolución se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, 5:4:1), obteniéndose el producto **422** (62 mg, 61%) como un sólido blanco (p.f.: 152-154 ºC). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.00 (dd, *J* = 7.4, 1.2 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.93 (dd, *J* = 7.14, 1.26 Hz, 1H), 7.65-7.56 (m, 2H), 7.36 (m, 1H), 7.31-7.23 (m, 3H), 5.46 (s, 1H), 4.85 (d, *J* = 5.3 Hz, 1H), 2.58 (m, 1H), 2.43 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.38 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.15 (m, 1H), 1.77-1.62 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 147.7 (2C), 146.5 (C), 134.1 (C), 130.6 (C), 130.2 (CH), 129.8 (CH), 128.4 (CH), 128.0 (C), 126.8 (CH), 126.7 (CH), 125.8 (CH), 125.6 (2CH), 119.9 (CH), 119.4

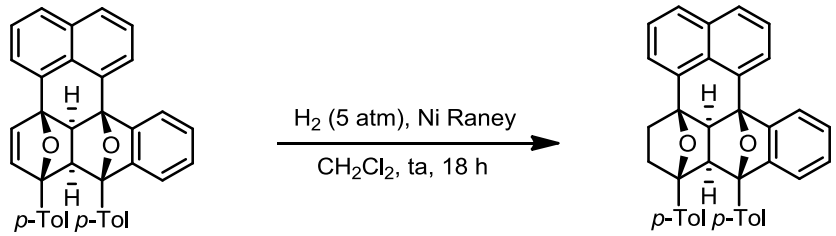
(CH), 86.3 (C), 82.0 (C), 81.4 (CH), 79.9 (CH), 54.5 (CH), 51.6 (CH), 33.0 (CH_2), 31.4 (CH_2) ppm. EM (IE), m/z (%): 338 (74, M^+), 308 (100), 292 (72). EM (IE) alta resolución $C_{24}H_{18}O_2$, calculado: 338.1301, experimental: 338.1307.

43 Procedimiento general de reducción de los aductos sustituidos 391, 393 y 396



Sobre una disolución del aducto sustituido correspondiente (1 equiv) en CH_2Cl_2 (0.01-0.02 M) se añadió una suspensión de níquel Raney en MeOH (0.5 mL). La suspensión se sometió a una presión de 5 atmósferas de H_2 durante 18 h. La mezcla se filtró sobre Celita y se lavó con AcOEt/CH_2Cl_2 (1:1). La disolución se concentró bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO_2), obteniéndose el producto reducido correspondiente.

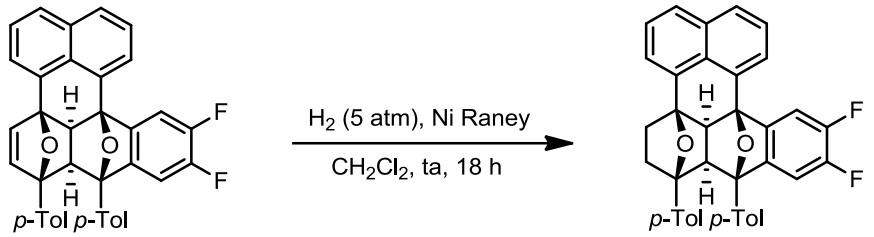
44 Preparación del 6,7-dimesitil-3b[1],4,5,6,6a,7-hexahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (454)



(±) *exo,exo*-**391** (±) *exo,exo*-**454**

Se siguió el procedimiento general 43, utilizando el aducto *exo,exo*-**391** (50 mg, 0.10 mmol) en CH_2Cl_2 (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt/CH_2Cl_2, 8:1:1), obteniéndose el compuesto **454** (45 mg, 90%) como un sólido blanco. ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.08-8.00 (m, 4H), 7.66 (dd, *J* = 8.2, 7.2 Hz, 1H), 7.31 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J* = 8.2, 7.3 Hz, 1H), 7.23 (dt, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H), 7.15 (dt, *J* = 7.4, 1.1 Hz, 1H), 7.00 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 6.97-6.88 (m, 4H), 6.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.36 (s ancho, 2H), 3.06 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.81 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.77 (dt, *J* = 12.1, 5.2 Hz, 1H), 2.40 (ddd, *J* = 11.9, 9.1, 5.1 Hz, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.08 (dt, *J* = 12.2, 3.9 Hz, 1H), 1.94 (ddd, *J* = 11.8, 9.1, 4.0 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 150.8 (C), 146.9 (C), 136.5 (C), 135.6 (C), 135.1 (C), 134.2 (C), 132.6 (C), 130.7 (C), 130.2 (CH), 130.0 (C), 129.7 (CH), 128.8 (4CH), 128.1 (C), 128.0 (2CH), 126.7 (2CH), 126.4 (CH), 126.0 (2CH), 125.8 (CH), 125.7 (CH), 119.51 (CH), 119.5 (2CH), 90.9 (C), 89.6 (C), 85.3 (C), 81.4 (C), 59.6 (CH), 55.7 (CH), 39.6 (CH_2), 35.4 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):518 (12, M^+), 408 (41), 399 (54), 382 (79), 119 (100). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{30}O_2$, calculado: 518.2246, experimental: 518.2249.

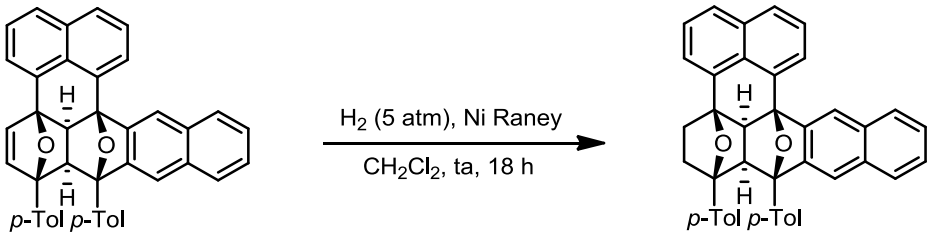
45 Preparación del 9,10-difluoro-6,7-di-*p*-tolil-3b[1],4,5,6,6a,7-hexahidro-3b,6:7,11b-diepoxibenzo[*a*]perileno (455)



(±) *exo,exo*-**393** (±) *exo,exo*-**455**

Se siguió el procedimiento general 43 (pág. 211), utilizando el aducto *exo,exo*-**393** (230 mg, 0.42 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 1:1), obteniéndose el compuesto **455** (155 mg, 66%) como un sólido sólido blanco (280 ºC, descomposición). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.08 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.06-8.00 (m, 2H), 7.97 (dd, *J* = 7.0, 0.8 Hz, 1H), 7.68 (dd, *J* = 8.0, 7.4 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 7.9, 7.5 Hz, 1H), 7.12 (dd, $J_{H\text{-}F}$ = 8.9 Hz, 6.8 Hz, 1H), 6.88 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 6.80 (dd, $J_{H\text{-}F}$ = 9.0 Hz, 6.9 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.37 (s ancho, 2H), 3.03 (d, *J* = 6.5 Hz, 1H), 2.78 (d, *J* = 6.4 Hz, 1H), 2.77 (dt, *J* = 12.1, 5.1 Hz, 1H), 2.40 (ddd, *J* = 12.1, 9.1, 5.1 Hz, 1H), 2.21 (s, 3H), 2.16 (s, 3H), 2.09 (dt, *J* = 12.1, 3.9 Hz, 1H), 1.95 (ddd, *J* = 12.8, 9.1, 4.0 Hz, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.5 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 250 Hz, C), 149.3 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 251 Hz, C), 146.8 (dd, $J_{C\text{-}F}$ = 4.8, 3.2 Hz, C), 142.9 (dd, $J_{C\text{-}F}$ = 5.5, 3.1 Hz, C), 136.2 (C), 135.8 (2C), 135.6 (2C), 134.2 (C), 131.8 (C), 130.6 (CH), 135.8 (C), 129.9 (CH), 129.7(C), 128.5 (CH), 128.2 (4CH), 127.3 (C), 126.5 (CH), 126.0 (CH), 125.8 (CH), 125.7 (4CH), 109.6 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 19.5 Hz, CH), 109.4 (d, $J_{C\text{-}F}$ = 19.7 Hz, CH), 90.7 (C), 85.3 (C), 59.4 (CH), 55.6 (CH), 39.5 (CH_2), 35.3 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):554 (11, M^+), 536 (11), 444 (16), 418 (32), 119 (100). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{28}F_2O_2$, calculado: 554.2057, experimental: 554.2057.

46 Preparación del 6,7-di-*p*-tolil-3b[1],4,5,6,6a,7-hexahidro-3b,6:7,13b-diepoxidibenzo[*fg,uv*]pentafeno (456)

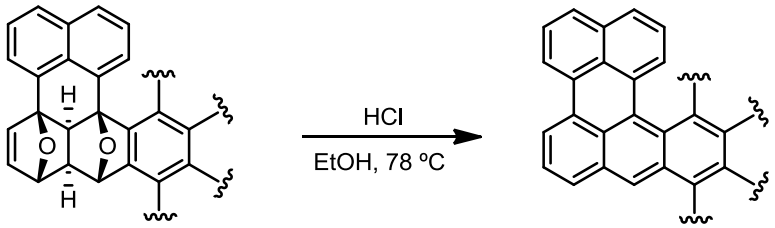


(±) *exo,exo*-**396** (±) *exo,exo*-**456**

Se siguió el procedimiento general 43 (pág. 211), utilizando el aducto *exo,exo*-**396** (340 mg, 0.60 mmol) en CH_2Cl_2 (20 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 1:1), obteniéndose el compuesto **456** (225 mg, 66%) como un sólido blanco (p.f.: 263 ºC, descomposición). ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.14 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 8.09 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.07-8.01 (m, 2H), 7.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.73-7.64 (m, 2H), 7.66 (s, 1H), 7.63 (m, 1H), 7.46-7.38 (m, 2H), 7.33 (s, 1H), 6.99 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 6.96-6.88 (m, 2H), 6.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.42 (s ancho, 2H), 3.15 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.90 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 2.77 (dt, *J* = 12.1, 5.0 Hz, 1H), 2.38 (m, 1H), 2.23 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 2.08 (dt, *J* = 12.1, 3.8 Hz, 1H), 1.93 (m, 1H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 148.7 (C), 145.1 (C), 136.4 (C), 135.6 (C), 135.2 (C), 134.2 (C), 132.7 (2C),

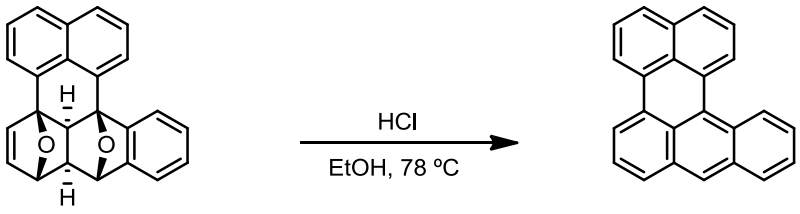
132.6 (C), 130.7 (C), 130.3 (CH), 129.9 (C), 129.8 (CH), 128.8 (CH), 128.3 (CH), 128.14 (CH), 128.10 (3CH), 128.0 (C), 126.4 (CH), 126.0 (CH), 125.89 (CH), 125.88 (CH), 125.83 (2CH), 125.82 (4CH), 118.0 (CH), 117.7 (CH), 90.8 (C), 89.9 (C), 85.1 (C), 81.6 (C), 60.0 (CH), 56.0 (CH), 39.6 (CH_2), 35.4 (CH_2), 21.0 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 568 (14, M^+), 550 (24), 449 (50), 431 (100). EM (IE) alta resolución $C_{42}H_{32}O_2$, calculado: 568.2402, experimental: 568.2385.

47 Procedimiento general de aromatización de los aductos derivados del 1,8-difurilnaftaleno (315).



Sobre una disolución del aducto correspondiente (1 equiv) en EtOH (0.05 M) se añadió una disolución concentrada de HCl (37.5% en agua, 4 equiv). La mezcla se agitó a 78 ºC bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz durante 5 h. A continuación se añadió H_2O (1 mL), y se concentró bajo presión reducida hasta eliminar el EtOH. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el producto aromático correspondiente.

48 Preparación del benzo[*a*]perileno (243) a partir del 3b[1],6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxybenzo[*a*]perileno (362)

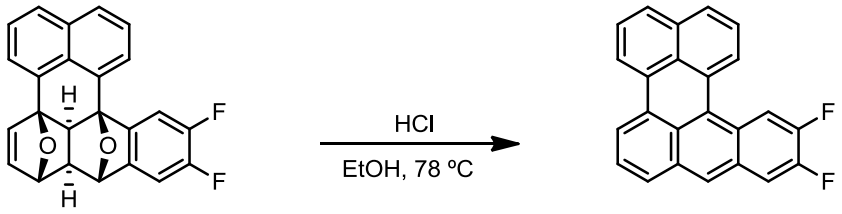


(±) *exo,exo*-**362** **243**

Siguiendo el procedimiento general 47, se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**362** (111 mg, 0.330 mmol), con HCl (110 µL, 1.32 mmol) en EtOH (7 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el producto **243** (72 mg, 72%) como un sólido rojo (p.f.: 108-110 ºC, bibl. 115-116 ºC).[159b] ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.81 (d, *J* = 9.5 Hz, 1H), 8.27 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 8.25 (s, 1H), 8.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 8.14 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.98 (d, *J* = 9.7 Hz, 1H), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.77 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.73 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.55 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.54 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.50 (t, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.47-7.44 (m, 2H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 134.3 (C), 133.4 (C), 131.5 (C), 131.3 (C), 131.2 (C), 131.1 (C), 130.0 (C), 128.8 (C), 128.7 (CH), 128.3 (C), 128.2 (CH), 127.6 (C), 127.44 (CH), 127.46 (CH), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 126.4 (2CH), 126.0 (CH), 125.6 (CH), 125.4 (CH), 120.4 (CH), 120.3 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 302 (M^+, 100), 150 (14). EM (IE) alta resolución $C_{24}H_{14}$, calculado: 302.1095, experimental: 302.1096. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε): 507 (25640), 474 (18320), 278 (53740 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

[159b] Clar, E.; Kelly, W.; Stewart, D. G.; Wright, J. W. *J. Chem. Soc.* **1956**, 2652.

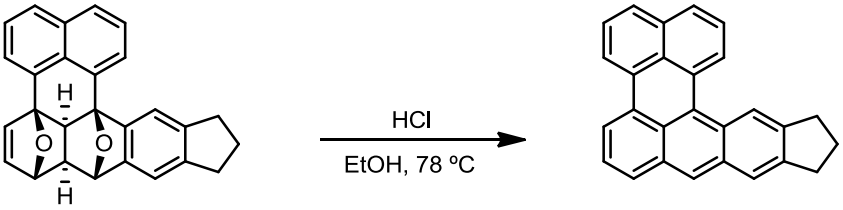
49 Preparación del 9,10-difluorobenzo[*a*]perileno (423)



(±) *exo,exo*-**368** **423**

Siguiendo el procedimiento general 47 (pág. 213), se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**368** (396 mg, 1.06 mmol), con HCl (350 µL, 4.24 mmol) en EtOH (20 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2, hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **423** (180 mg, 50%) como un sólido rojo (162-164 ºC). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.53 (dd, J_{H-F} = 13.5, 8.2 Hz, 1H), 8.24 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.14 (m, 3H), 7.84 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.1Hz, 1H), 7.64 (dd, J_{H-F} = 10.6, 8.7 Hz, 1H), 7.61-7.52 (m, 3H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.5 (dd, J_{C-F} = 249, 16.6 Hz, C), 150.0 (dd, J_{C-F} = 253, 17.5 Hz, C), 134.3 (C), 131.7 (C), 130.9 (C), 130.8 (C), 130.7 (C), 130.6 (C), 129.9 (C), 127.8 (CH), 127.6 (CH), 127.5 (C), 127.4 (CH), 127.1 (CH), 126.7 (CH), 126.1 (2CH), 125.5 (dd, J_{C-F} = 6.6, 3.2 Hz, CH), 120.7 (CH), 120.6 (CH), 113,1 (d, J_{C-F} = 16.2 Hz, CH), 112.8 (d, J_{C-F} = 19.7 Hz, CH) ppm.[321] EM (IE), m/z (%): 338 (100, M^+), 318 (9), 168 (25). EM (IE) alta resolución $C_{24}H_{12}F_2$, calculado: 338.0901, experimental: 338.0907. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε): 501 (55104), 469 (40495), 276 (120441 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

50 Preparación del 10,11-dihidro-9*H*-indeno[5,6-*a*]perileno (424)

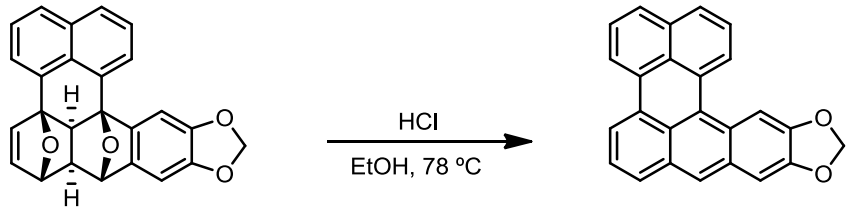


(±) *exo,exo*-**373** **424**

Siguiendo el procedimiento general 47 (pág. 213), se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**373** (110 mg, 0.28 mmol), con HCl (92 µL, 1.1 mmol) en EtOH (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **424** (55 mg, 57%) como un sólido rojo. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.65 (s, 1H), 8.27 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.21 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.09 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 1H), 7.76 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.55 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.47 (m, 1H), 3.09 (dt, J = 7.1, 2.6 Hz, 4H), 2.18 (p, J = 7.2 Hz, 2H) ppm. ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ: 145.0 (C), 143.3 (C), 134.4 (C), 133.4 (C), 131.8 (C), 131.4 (C), 131.1 (C), 131.0 (C), 130.3 (C), 128.9 (C), 127.7 (CH), 127.5 (C), 127.4 (CH), 127.3 (C), 127.2 (CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 126.0 (2CH), 125.2 (CH), 122.4 (CH), 120.4 (CH), 120.2 (CH), 120.0 (CH), 33.0 (CH_2), 32.4 (CH_2), 26.2 (CH_2) ppm. EM (IE), m/z (%): 342 (100, M^+), 313 (7), 171 (9). EM (IE) alta resolución $C_{27}H_{18}$, calculado: 342.1407, experimental: 342.1409. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε): 510 (25680), 478 (15720), 280 (3718 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

[321] Se obtuvo un espectro de ^{13}C RMN complejo debido a los acoplamientos carbono-flúor.

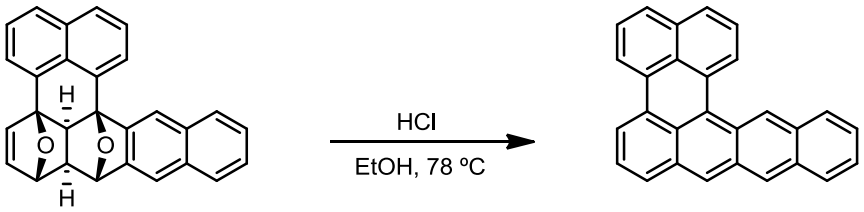
51 Preparación del dibenzo[6,7:11,12]tetrafeno[2,3-*d*][1,3]dioxol (425)



(±) *exo,exo*-**376** **425**

Siguiendo el procedimiento general 47 (pág. 213), se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**376** (62 mg, 0.16 mmol), con HCl (60 µL, 0.64 mmol) en EtOH (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **425** (14 mg, 23%) como un sólido rojo (p.f.: 157 ºC, descomposición). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.19 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.14 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 2H) 7.70 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.57-7.42 (m, 3H), 7.15 (s, 1H), 6.06 (s, 2H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 149.7 (C), 147.5 (C), 134.4 (C), 131.7 (C), 131.6 (C), 131.3 (C), 130.9 (C), 130.7 (C), 130.2 (C), 127.3 (C), 127.2 (CH), 127.04 (C), 127.01 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.7 (C), 126.5 (CH), 125.9 (CH), 125.3 (CH), 125.2 (CH), 120.1 (CH), 120.0 (CH), 103.1 (CH), 102.1 (CH), 101.2 (CH_2) ppm. EM (IE), m/z (%): 346 (100, M^+), 287 (48), 173 (24), 144 (47). EM (IE) alta resolución $C_{25}H_{14}O_2$, calculado: 346.0990, experimental: 346.0990. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε): 500 (33740), 470 (245000), 272 (44700 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

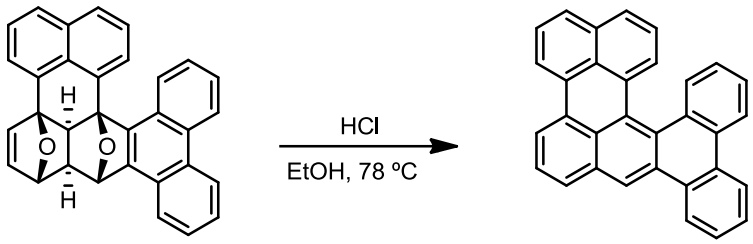
52 Preparación del dibenzo[*fg,uv*]pentafeno (426)



(±) *exo,exo*-**379** **426**

Siguiendo el procedimiento general 47 (pág. 213), se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**379** (140 mg, 0.37 mmol), con HCl (130 µL, 1.5 mmol) en EtOH (5 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **426** (74 mg, 57%) como un sólido violeta. ^{1}H NMR (400 MHz, $Cl_2CDCDCl_2$) δ: 9.48 (s, 1H), 8.61 (s, 1H), 8.54-8.42 (m, 2H), 8.28 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H), 8.11 (d, *J* = 7.0 Hz, 1H), 8.01 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.80 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.65 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.61 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.53-7.42 (m, 3H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$), δ: 137.5 (C), 135.5 (C), 134.9 (C), 134.8 (C), 134.5 (C), 134.4 (C), 134.3 (C), 134.1 (C), 133.0 (C), 132.0 (CH), 131.1 (CH), 131.0 (CH), 130.9 (C), 130.8 (CH), 130.7 (CH), 130.4 (CH), 130.3 (C), 130.2 (C), 130.0 (CH), 129.7 (CH), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 123.8 (CH), 123.5 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 352 (M^+, 100), 175 (22), 129 (54). EM (IE) alta resolución $C_{28}H_{16}$, calculado: 352.1254, experimental: 352.1252. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε): 589 (13920), 546 (9340), 295 (45780 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

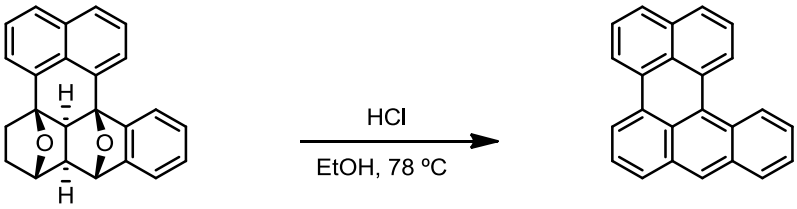
53 Preparación del fenantro[9,10-*a*]perileno (427)



(±) *exo,exo*-**386** **427**

Sobre una disolución del aducto *exo,exo*-**386** (86 mg, 0.20 mmol) en EtOH (5 mL), bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz, se añadió HCl concentrado (37.5 %, 70 µL, 0.80 mmol) y se calentó durante 4 h. A continuación se añadió H_2O (1 mL), y se concentró bajo presión reducida hasta eliminar el EtOH. El residuo resultante se lavó con Et_2O (6 x 5 mL). Las fases orgánicas conjuntas se concentran obteniéndose el producto **427** como un sólido rojo (70 mg, 87%).^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.63 (s, 1H), 8.57-8.43 (m, 3H), 8.28 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.24 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.87 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.67-7.59 (m, 3H), 7.54 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H),7.52 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.38 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.13 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 6.99 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (100 MHz, $CDCl_3$), δ: 134.4 (C), 132.3 (C), 132.2 (C), 131.6 (C), 131.2 (C), 131.1 (C), 131.0 (C), 130.9 (C), 130.8 (C), 130.4 (CH), 130.0 (C), 129.9 (CH), 129.7 (C), 129.5 (C), 129.4 (C), 127.9 (C), 127.7 (2CH), 127.65 (CH), 127.63 (CH), 127.57 (CH), 127.51 (CH), 126.5 (CH), 126.3 (CH), 125.7 (CH), 125.4 (CH), 124.0 (CH), 123.9 (CH), 123.2 (CH), 120.6 (CH), 120.2 (CH), 120.1 (CH) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 402 (M^+, 100), 401 (99), 400 (88), 200(40). EM (IE) alta resolución $C_{32}H_{18}$, calculado: 402.1406, experimental: 402.1409. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε):507 (1160), 327 (28400), 287 (*sh*, 45580), 250 (51320, mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

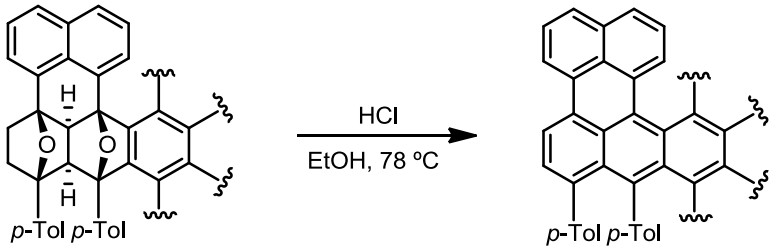
54 Preparación del benzo[a]perileno (243) a partir del 3b^1,6,6a,7-tetrahidro-3b,6:7,11b-diepoxybenzo[*a*]perileno (422)



(±) *exo,exo*-**422** **243**

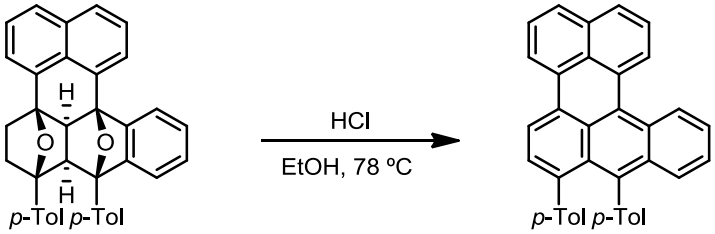
Sobre una disolución del compuesto **422** (527 mg, 1.56 mmol) en EtOH (30 mL), bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz, se añadió HCl concentrado (37.5%, 260 µL, 3.12 mmol) y se calentó durante 4 h. A continuación se añadió H_2O (1.5 mL), y se concentró bajo presión reducida hasta eliminar el EtOH. El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **243** (323 mg, 69%) como un sólido rojo.

55 Procedimiento general de deshidratación de los aductos hidrogenados 454-456



Sobre una disolución del aducto reducido correspondiente (1 equiv) en EtOH (0.05-0.01 M) se añadió una disolución concentrada de HCl (37.5% en agua, 4 equiv). La mezcla se agitó a 78 ºC bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz durante 5 h. A continuación se añadió H_2O (1 mL), y se concentró bajo presión reducida hasta eliminar el EtOH. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el producto aromático sustituido correspondiente.

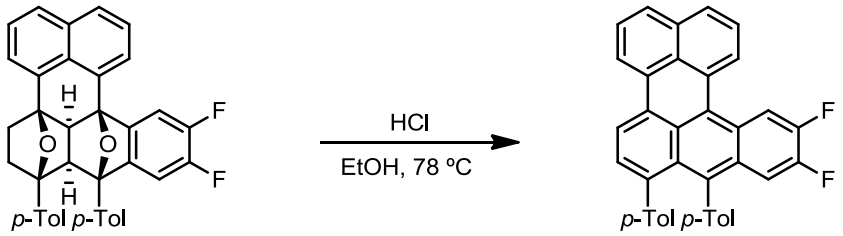
56 Preparación del 6,7-di-*p*-tolilbenzo[*a*]perileno (429)



(±) *exo,exo*-**454** **429**

Siguiendo el procedimiento general 55, se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**454** (250 mg, 0.48 mmol), con HCl (160 µL, 1.9 mmol) en EtOH (10 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **429** (96 mg, 42%) como un sólido rojo (p.f.: 171-172 ºC). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.77 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 8.30 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 8.23 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 8.17 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.65-7.57 (m, 3H), 7.43 (m, 1H), 7.30-7.24 (m, 2H), 6.82 (s, 4H), 6.77 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.74 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 141.7 (C), 140.8 (C), 137.1 (C), 135.7 (C), 137.4 (C), 134.6 (C), 134.1 (C), 133.4 (C), 132.2 (2CH), 131.6 (2C), 130.4 (CH), 130.0 (C), 129.8 (C), 129.7 (C), 129.6 (2CH), 129.0 (CH), 128.6 (C), 128.5 (C), 128.3 (C), 127.9 (2CH), 127.5 (2CH), 127.2 (CH), 127.1 (CH), 127.0 (2CH), 126.8 (CH), 126.1 (CH), 125.8 (CH), 125.3 (CH), 120.6 (CH), 120.0 (CH), 21.2 (CH_3), 21.1 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):482 (100, M^+), 390 (13), 376 (21). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{26}$, calculado: 482.2035, experimental: 482.2034. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε): 527 (80216), 494 (59359), 285 (138117 mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

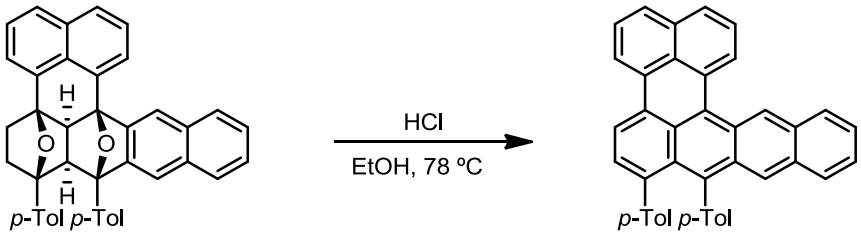
57 Preparación del 9,10-difluoro-6,7-di-*p*-tolilbenzo[*a*]perileno (430)



(±) *exo,exo*-**455** **430**

Siguiendo el procedimiento general 55 (pág. 217), se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**455** (150 mg, 0.28 mmol), con HCl (90 µL, 1.1 mmol) en EtOH (20 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **430** (57 mg, 39%) como un sólido rojo (p.f.: 175-177 ºC). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.51 (dd, J_{H-F} = 13.1, 8.7 Hz, 1H), 8.29 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.17 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 8.13 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.63 (dd, *J* = 7.9, 7.7 Hz, 1H), 7.62 (dd, *J* = 7.7, 7.6 Hz, 1H), 7.33-7.25 (m, 2H), 6.83 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.81-6.75 (m, 4H), 6.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 2.29 (s, 3H), 2.28 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 151.2 (dd, J_{C-F} = 251, 17.6 Hz, C), 149.5 (dd, J_{C-F} = 251, 17.1 Hz, C), 141.3 (C), 140.5 (C), 136.8 (C), 136.6 (C), 136.2 (C), 134.8 (C), 134.0 (C), 131.8 (2CH), 131.3 (C), 131.2 (2C),130.7 (CH), 129.9 (C), 129.8 (C), 129.6 (2CH), 129.5 (C), 128.5 (C), 128.3 (C), 128.2 (2CH), 128.1 (CH), 127.6 (2CH), 127.5 (CH), 127.3 (CH), 126.9 (CH), 126.2 (CH), 125.5 (C), 120.7 (CH), 120.3 (CH), 112.7 (d, J_{C-F} = 19.3 Hz, CH), 112.5 (d, J_{C-F} = 18.6 Hz,CH), 21.1 (CH_3), 21.0 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):518 (100, M^+), 536 (11), 431 (29), 412 (17). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{24}F_2$, calculado: 518.1846, experimental: 518.1846. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε):519 (31349), 488 (23420), 283 (54950, mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

58 Preparación del 6,7-di-*p*-tolildibenzo[*fg,uv*]pentafeno (431)

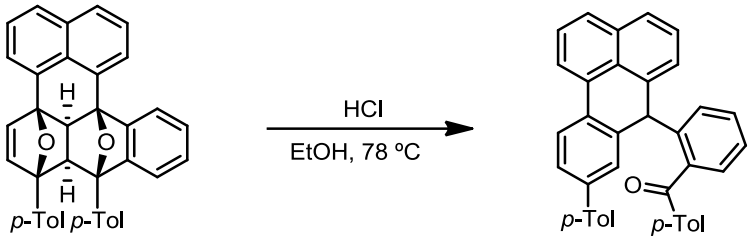


(±) *exo,exo*-**456** **431**

Siguiendo el procedimiento general 55 (pág. 217), se hizo reaccionar el aducto *exo,exo*-**456** (225 mg, 0.39 mmol), con HCl (130 µL, 1.6 mmol) en EtOH (40 mL). El residuo se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, 9:1), obteniéndose el compuesto **431** (40 mg, 19%) como un sólido azul (118.-20 ºC). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ: 9.44 (s, 1H), 8.38 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.32 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 8.26 (s, 1H), 8.11 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.92 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.79 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.75 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.62 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.37 (m, 1H), 7.31 (m, 1H), 7.22 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.78 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.75 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 2.34 (s, 3H), 2.29 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ: 141.8 (C), 140.7 (C), 137.5 (C), 137.0 (C), 135.8 (2C), 134.6 (2C), 134.2 (C), 132.4 (2CH), 132.2 (C), 132.1 (C), 131.8 (C), 131.6 (C), 131.2 (C), 130.0 (C), 130.2 (CH), 129.7 (C), 129.6 (C), 129.4 (2CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.3 (CH), 128.0 (2CH), 127.6 (2CH), 127.2 (CH), 127.1 (C), 127.0 (CH), 126.9 (CH), 126.3 (CH), 125.8 (CH), 125.4 (CH), 125.3 (CH), 125.1 (CH), 120.7 (CH), 119.9 (CH), 21.2 (CH_3), 21.0 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%): 532

(100, M^+), 441 (21), 424 (12). EM (IE) alta resolución: $C_{42}H_{28}$, calculado: 532.2194, experimental: 532.2191. UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε):610 (28780), 566 (19393), 320 (56812), 300 (66939, mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

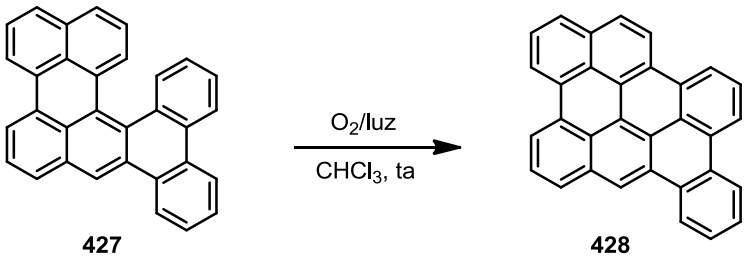
59 Preparación del *p*-tolil(2-(9-(*p*-tolil)-7*H*-benzo[*de*]antracen-7-il)fenil)metanona (432)



(±) *exo,exo*-**391** **432**

Sobre una disolución del aducto *exo,exo*-**391** (42 mg, 0.081 mmol) en EtOH (5 mL), bajo atmósfera de argón y en ausencia de luz, se añadió HCl concentrado (37.5 %, 140 µL, 0.16 mmol) y se calentó durante 4 h. A continuación se añadió H_2O (1 mL), y se concentró bajo presión reducida hasta eliminar el EtOH. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (empleando argón y en ausencia de luz; SiO_2; hexano/CH_2Cl_2, de 9:1 a 3:2), obteniéndose el producto **432** (30 mg, 75%) como un sólido verde claro (p.f.: 213-216 ºC). ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ: 8.13 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.93 (J = 8.1 Hz, 2H), 7.77 (J = 8.2 Hz, 1H), 7.67 (J = 7.7 Hz, 1H), 7.58-7.50 (m, 2H), 7.48 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.43(m, 1H), 7.41-7.29 (m, 5H), 7.26 (s, 1H), 7.17 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.15-7.10 (m, 2H), 6.98 (m, 1H), 6.13 (s, 1H), 2.50 (s, 3H), 2.38 (s, 3H) ppm. ^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ: 198.2 (C), 147.0 (C), 144.5 (C), 140.1 (C), 139.0 (C), 137.3 (C), 137.1 (C), 137.03 (C), 137.00 (C), 135.4 (C), 133.7 (C), 130.8 (2CH), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 130.3 (C), 130.0 (C), 129.4 (2CH), 129.3 (2CH), 128.7 (CH), 127.8 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (C), 127.1 (CH), 126.5 (2CH), 126.3 (CH), 126.0 (CH), 125.9 (CH), 125.2 (CH), 124.9 (CH), 123.7 (CH), 118.9 (CH), 44.9 (CH), 21.6 (CH_3), 20.9 (CH_3) ppm. EM (IE), m/z (%):500 (63, M^+), 408 (100), 379 (48). EM (IE) alta resolución $C_{38}H_{28}O$, calculado: 500.2140, experimental: 500.2139.

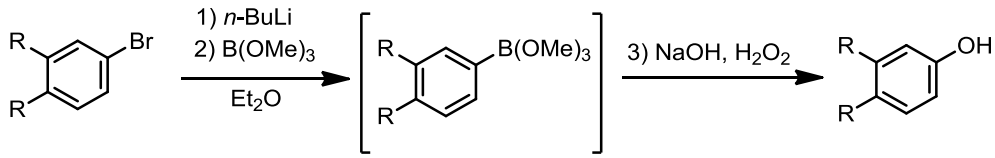
60 Preparación del dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno (428)



427 **428**

Una disolución del compuesto **427** (2.0 mg, 0.0050 mmol) en $CDCl_2CDCl_2$ (1mL) se expuso al aire y luz ambiente durante 1 h obteniéndose **428** de forma cuantitativa como un sólido naranja. ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_2CDCl_2$, 353K) δ: 9.38 (s, 1H), 9.30 (d, J = 8.5 Hz, 1H), 9.11 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 9.06 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 9.00-8.96 (m, 3H), 8.88 (m, 1H), 8.49 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 8.31-8.27 (m, 2H), 8.23 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 8.12 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 8.02 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.88-7.77 (m, 2H) ppm. EM (IE), *m/z* (%): 400 (M^+, 100), 200 (22). EM (IE) alta resolución $C_{32}H_{16}$, calculado: 400.1255, experimental: 400.1252 UV/Vis (CH_2Cl_2), λ_{max} (ε):452 (18960), 424 (12580), 327 (49560), 313 (*sh*, 36020), 246 (46800, mol^{-1} dm^3 cm^{-1}) nm.

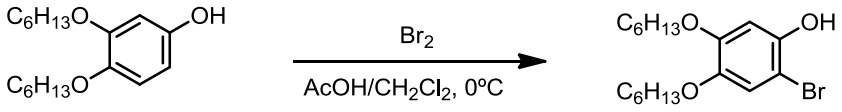
61 Preparación del 3,4-bis(hexiloxi)fenol (447)



445, R = OC_6H_{13} **446**, R = OC_6H_{13} **447**, R = OC_6H_{13}

Sobre una disolución del compuesto **445** (3.82 g, 10.7 mmol) en Et_2O (100 mL) se adicionó, gota a gota, *n*-BuLi (7.00 mL, 2.30 M en hexano, 16.1 mmol) a ta, y se mantuvo con agitación durante 3 h. A continuación, se añadió $B(OMe)_3$ (2.64 mL, 23.6 mmol), y la mezcla resultante se mantuvo con agitación durante 15 h. Entonces, se añadió una disolución acuosa de NaOH (40 mL, 4.9 M, 197 mmol) y H_2O_2 (30% en agua, 25.2 mL, 247 mmol), y la disolución resultante se mantuvo con agitación durante 1 h. Se separaron las fases, y la acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/AcOEt 9:1), obteniéndose el producto **447** (2.24 g, 71%) como un sólido blanco (p.f.: 82.5-84.3ºC). ^{1}H RMN (500 MHz, $CDCl_3$), δ: 6.74 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 2.8 Hz, 1H), 6.30 (dd, J = 8.6, 2.8 Hz, 1H), 6.00 (s, 1H), 3.92 (t, J = 6.8 Hz, 2H), 3.85 (t, J = 6.7 Hz, 2H), 1.79-1.71 (m, 4H), 1.47-1.38 (m, 4H), 1.35-1.27 (m, 8H), 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 6H) ppm. ^{13}C RMN (125 MHz, $CDCl_3$), δ: 150.8 (C), 150.30 (C), 142.3 (C), 116.5 (CH), 106.3 (CH), 102.2 (CH), 71.0 (CH_2), 68.9 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.0 (CH_2), 25.6 ($2CH_2$), 22.5 ($2CH_2$), 13.9 ($2CH_3$) ppm. EM (IE), m/z (%): 294 (M^+, 28), 210 (14) 126 (100). EM (IE) alta resolución $C_{18}H_{30}O_3$, calculado: 294.2195, experimental: 294.2197.

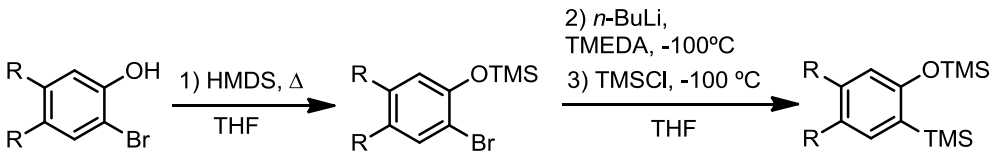
62 Preparación del 2-bromo-4,5-bis(hexiloxi)fenol (448)



447 **448**

En un matraz de fondo redondo de 1 L se disolvió el compuesto **447** (3.06 g, 10.4 mmol) en ácido acético glacial (200 mL) y CH_2Cl_2 (20 mL). A continuación, se enfrió la disolución a 0 ºC y se adicionó gota a gota una disolución de Br_2 (0.430 mL, 8.30 mmol) en ácido acético glacial (25 mL). La mezcla resultante se mantuvo con agitación durante 2 h. A continuación se añadió una disolución acuosa saturada de $Na_2S_2O_5$ (50 mL) y Et_2O (50 mL). Una vez separadas las fases, la acuosa se extrajo con Et_2O (2 x 25 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/ CH_2Cl_2 9:1), obteniéndose el producto **448** (2.44 g, 63%) como un aceite marrón. ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 6.95 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 5.25 (s, 1H), 3.92 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 3.90 (t, J = 6.6 Hz, 2H), 1.84-1.71 (m, 4H), 1.51-1.39 (m, 4H), 1.38-1.28 (m, 8H), 0.90 (t, J = 6.5 Hz, 6H) ppm. ^{13}C RMN (125 MHz, $CDCl_3$), δ: 150.3 (C), 146.98 (C), 143.5 (C), 117.9 (CH), 102.0 (CH), 98.6 (C), 70.7 (CH_2), 69.2 (CH_2), 31.6 (CH_2), 31.5 (CH_2), 29.3 (CH_2), 29.0 (CH_2), 25.7 ($2CH_2$), 22.6 ($2CH_2$), 14.0 ($2CH_3$) ppm. EM (IE), m/z (%): 374 (36.1), 372 (35.7) 204 (100.0), 206 (98.8) EM (IE) alta resolución $C_{18}H_{29}{}^{79}BrO_3$, calculado: 372.1300, experimental: 372.1303; $C_{18}H_{29}{}^{79}BrO_3$, calculado: 374.1280, experimental: 374.1270.

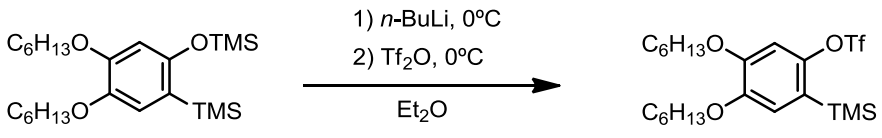
63 Preparación del (4,5-bis(hexiloxi)-2-((trimetilsilil)oxi)fenil)trimetilsilano (450)



448, R = OC_6H_{13} **449**, R = OC_6H_{13} **450**, R = OC_6H_{13}

En un matraz de fondo redondo de 250 mL se calentó el bromofenol **448** (2.44 g, 6.56 mmol) y HMDS (1.71 mL, 7.87 mmol), a 80 ºC durante 45 min. A continuación la mezcla de reacción se sometió a vacío para eliminar NH_3 y exceso de HMDS. Después de comprobar por ^{1}H RMN la formación cuantitativa del sililéter correspondiente **449**, el crudo se disolvió en THF (40 mL), se enfrió a -100ºC y se adicionó TMEDA (0.500 mL, 3.28 mmol) y *n*-BuLi (5.42 mL, 2.42 M en hexano, 13.1 mmol). La mezcla de reacción resultante se mantuvo con agitación durante 1 h, dejando subir la temperatura del baño hasta alcanzar -30ºC. De nuevo se enfrió la mezcla de reacción a -100ºC, se adicionó lentamentte TMSCl (2.68 mL, 21.0 mmol) y la mezcla resultante se mantuvo con agitación durante 1 h, dejando subir la temperatura del baño hasta -30ºC. La mezcla de reacción se elaboró en frío con una disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ (50 mL) y, una vez separadas las fases, la acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/CH_2Cl_2 99:1), aislándose el del (4,5-bis(hexiloxi)-2-((trimetilsilil)oxi)fenil)trimetilsilano (**450**, 1.60 g, 56%) como un aceite incoloro. Datos espectrocópicos de **449**: ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 7.00 (s, 1H), 6.45 (s, 1H), 3.92 (dt, *J* = 6.6, 2.2 Hz, 4H), 1.87-1.70 (m, 4H), 1.54-1.40 (m, 4H), 1.39-1.27 (m, 8H), 0.98-0.85 (m, 6H), 0.29 (s, 9H) ppm. Datos espectrocópicos de **450**: ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 6.87 (s, 1H), 6.36 (s, 1H), 3.95 (t, *J* = 6.6, 4H), 3.94 (t, *J* = 6.2, 4H) 1.87-1.70 (m, 4H), 1.54-1.41 (m, 4H), 1.01-0.85 (m, 8H), 1.41-1.29 (m, 6H), 0.31 (s, 9H), 0.23 (s, 9H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 155.2 (C), 151.2 (C), 143.0 (C), 122.3 (CH), 119.9 (C), 104.0 (CH), 70.9 (CH_2), 69.0 (CH_2), 31.7 (CH_2), 31.6 (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.2 (CH_2), 25.7 ($2CH_2$), 22.64 (CH_2), 22.62 (CH_2), 14.03 (CH_3), 14.01 (CH_3), 0.7 ($3CH_3$), -0.7 ($3CH_3$) ppm. EM (IE), m/z (%): 438 (M^+, 100), 269 (24). EM (IE) alta resolución $C_{24}H_{46}O_3Si_2$, calculado: 438.2986, experimental: 438.2990.

64 Preparación del trifluorometanosulfonato de 4,5-bis(hexiloxi)-2-((trimetilsilil)fenil) trimetilsilano (443)

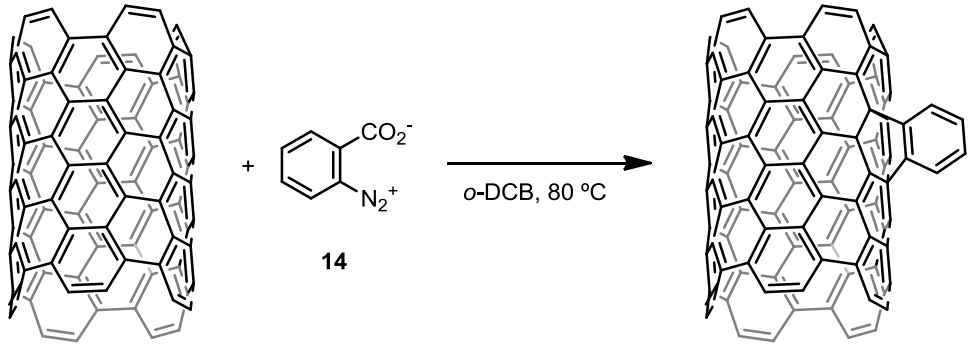


450 **443**

Sobre una disolución del compuesto **450** (1.52 g, 3.46 mmol) en Et_2O (40 mL) a 0 ºC se adicionó, gota a gota, *n*-BuLi (2.86 mL of 2.42 M en hexano, 6.92 mmol). Terminada la adición, la disolución se mantuvo con agitación durante 4 h. A continuación, la mezcla se enfrió de nuevo a 0 ºC y se adicionó, lentamente, Tf_2O (1.23 mL, 6.92 mmol). La disolución resultante se mantuvo con agitación durante 15 h. La mezcla de reacción se elaboró con una disolución

saturada de $NaHCO_3$ (70 mL). Una vez separadas las fases, la acuosa se extrajo con Et_2O (3 x 70 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron con Na_2SO_4 anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO_2; hexano/CH_2Cl_2 99:1), aislándose el triflato **443** (1.47 g, 85%) como un aceite incoloro. ^{1}H RMN (300 MHz, $CDCl_3$), δ: 6.92 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 4.00 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 2H), 1.86-1.77 (m, 4H), 1.52-1.43 (m, 4H), 1.39-1.31 (m, 8H), 0.93-0.89 (m, 6H), 0.34 (s, 9H) ppm. ^{13}C RMN (75 MHz, $CDCl_3$), δ: 150.9 (C), 148.4 (C), 147.9 (C), 122.9 (C), 119.7 (CH), 119.3 (c, $J_{C\text{-}F}$ = 325 Hz, C), 105.89 (CH), 69.8 (CH_2), 69.3 (CH_2), 29.3 (CH_2), 28.9 (CH_2), 31.6 (CH_2), 31.5 (CH_2), 25.7 (CH_2), 25.6 (CH_2), 22.6 (CH_2), 22.6 (CH_2), 14.0 (CH_3), 13.9 (CH_3), -0.7 ($3CH_3$) ppm. EM (IE), m/z (%):498 (M^+, 46), 181 (100). EM (IE) alta resolución $C_{22}H_{37}F_3O_5SSi$, calculado: 438.2986, experimental: 438.2990.

65 Funcionalización de SWCNTs con bencino mediante la descomposición térmica de la sal de diazonio 14 (Método A).



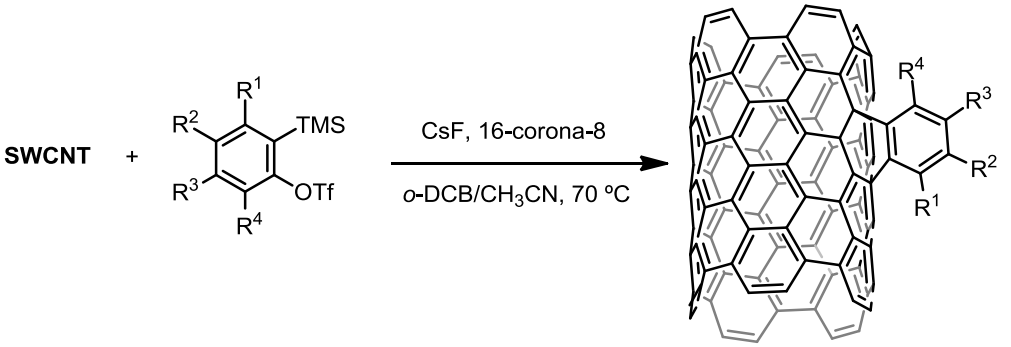
14

SWCNT **440**

Sobre una suspensión de SWCNT (15 mg) en *o*-DCB (10 mL) se adicionó, vía pipeta, una suspensión de la sal de diazonio **14** (20 mmol), preparada previamente mediante el método de Friedmann y Logullo,[66] en THF durante 4 h. La suspensión resultante se filtró (filtro MILLIPORE, tipo FLGP, Φ = 0.2 µm) y lavó con H_2O y hexano. El sólido se purificó mediante centrifugación y lavados con Et_2O, DMF y MeOH para obtener **440**.

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

66 Procedimiento general de funcionalización de SWCNTs con arinos (1) mediante la descomposición de triflatos de o-(trimetilsilil)arilo inducida por iones fluoruro (Método B).

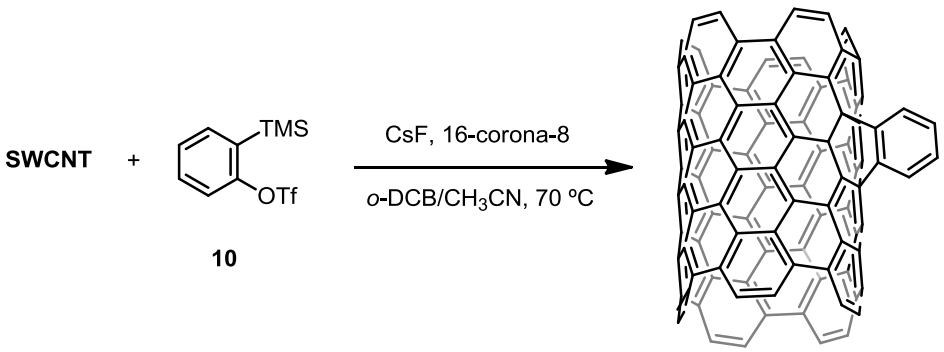


10, R^1, R^2, R^3, R^4 = H
366, R^1, R^4 = H; R^2, R^3 = F
443, R^1, R^4 = H; R^2, R^3 = OC_6H_{13}
384, R^1R^2 = R^3R^4 = $(CH)_4$

440, R^1, R^2, R^3, R^4 = H
451, R^1, R^4 = H; R^2, R^3 = F
452, R^1, R^4 = H; R^2, R^3 = OC_6H_{13}
453, R^1R^2 = R^3R^4 = $(CH)_4$

Sobre una suspensión de SWCNTs (1.0 equiv de carbono) en *o*-DCB a 80 ºC, se adicionó una disolución de triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo (4.0 equiv) en acetonitrilo. A continuación, se añadió éter 18-corona-6 (3.6 equiv) y CsF (12 equiv), y la mezcla de reacción se mantuvo a reflujo durante 15 h. La suspensión resultante se filtró (filtro MILLIPORE, tipo FLGP, Φ = 0.2 µm) y lavó con H_2O y hexano. El sólido se purificó mediante centrifugación y lavados con Et_2O, DMF, H_2O y MeOH, obteniéndose los SWCNTs funcionalizados correspondientes.

67 Reacción de SWCNTs con trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)fenilo (10)

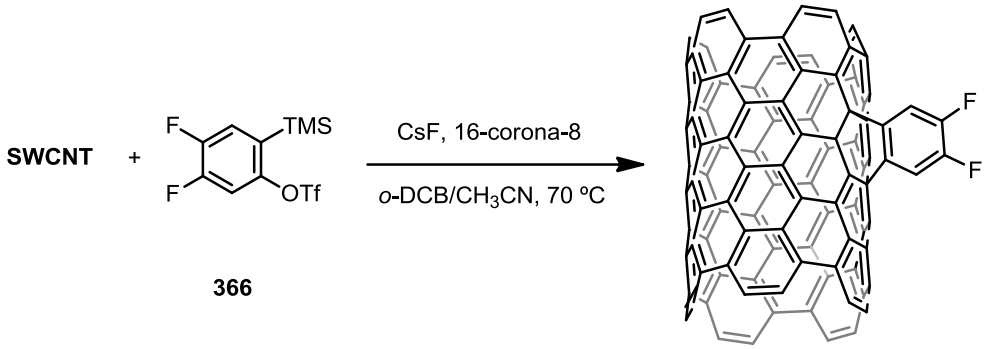


10

440

Se siguió el procedimiento general 66, utilizando SWCNTs (13 mg) en *o*-DCB (25 mL), triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo (**10**, 1.01 mL, 4.17 mmol) en acetonitrilo (12 mL), éter 18-corona-6 (661 mg, 2.50 mmol) y CsF (1.90 g, 12.5 mmol). El sólido se purificó mediante centrifugación y lavados con Et_2O, DMF, H_2O y MeOH, obteniéndose SWCNTs funcionalizados **440** (17 mg). FTIR (KBr), ν: 1659 (C=C) cm^{-1}.

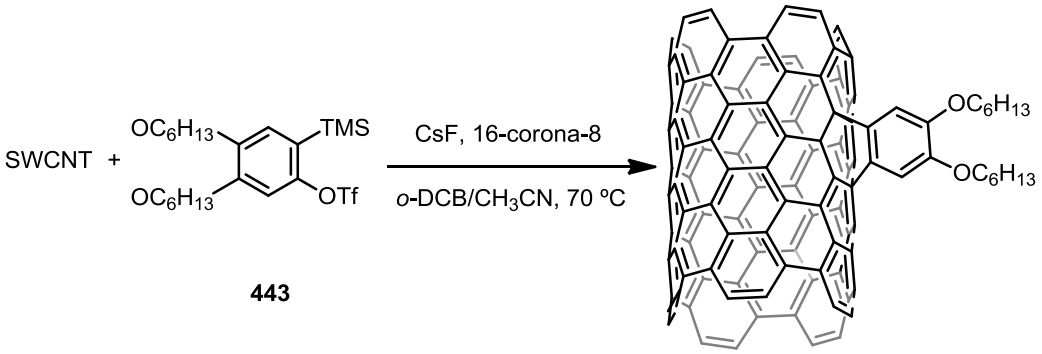
68 Reacción de SWCNTs con trifluorometanosulfonato de 4,5-difluoro-2-(trimetilsilil)fenilo (366)



366 **451**

Se siguió el procedimiento general 66 (pág. 223), utilizando SWCNTs (10 mg) en *o*-DCB (20 mL), triflato de 4,5-difluoro-2-(trimetilsilil)fenilo (**366**, 1.11 g, 3.33 mmol) en acetonitrilo (10 mL), éter 18-corona-6 (791 mg, 2.99 mmol) y CsF (1.51 g, 9.96 mmol). El sólido se purificó mediante centrifugación y lavados con Et_2O, DMF, H_2O y MeOH, obteniéndose SWCNTs funcionalizados **451** (22 mg). FTIR (KBr), ν: 1653 (C=C), 1151 (C-F) cm^{-1}.

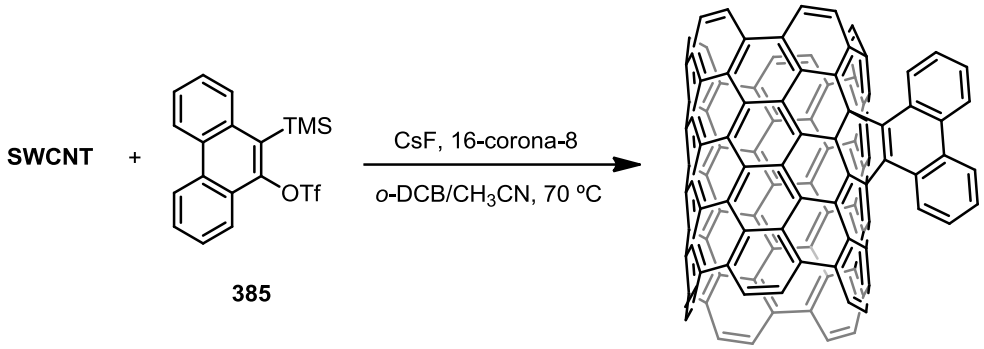
69 Reacción de SWCNTs con trifluorometanosulfonato de 4,5-bis(hexiloxi)-2-(trimetilsilil)fenilo (443)



443 **452**

Se siguió el procedimiento general 66 (pág. 223), utilizando SWCNTs (5 mg) en *o*-DCB (10 mL), triflato de 4,5-bis(hexiloxi)-2-(trimetilsilil)fenilo (**443**, 830 g, 1.67 mmol) en acetonitrilo (5 mL), éter 18-corona-6 (265 mg, 1.00 mmol) y CsF (762 mg, 5.01 mmol). El sólido se purificó mediante centrifugación y lavados con Et_2O, DMF, H_2O y MeOH, obteniéndose SWCNTs funcionalizados **452** (9 mg). FTIR (KBr), ν: 2918, 2850 (C-H), 1634 (C=C) cm^{-1}.

70 Reacción de SWCNTs con trifluorometanosulfonato de 10-(trimetilsilil)fenantren-9-ilo (384)



385 **453**

Se siguió el procedimiento general 66 (pág. 223), utilizando SWCNTs (10 mg) en *o*-DCB (20 mL), triflato de 10-(trimetilsilil)fenantren-9-ilo (**384**, 1.32 g, 3.33 mmol) en acetonitrilo (10 mL), éter 18-corona-6 (791 mg, 2.99 mmol) y CsF (1.514 g, 9.96 mmol). El sólido se purificó mediante centrifugación y lavados con Et_2O, DMF, H_2O, MeOH y CH_2Cl_2, obteniéndose SWCNTs funcionalizados **453** (19 mg). FTIR (KBr), ν: 1443, 1383 (C-H) cm^{-1}.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

En la primera parte de esta tesis doctoral nos hemos centrado en **el estudio de las reacciones de cicloadición (4+2) en cascada de oligofuranos con arinos** como método de construcción de sistemas policíclicos aromáticos.

Este estudio supuso el desarrollo de métodos de síntesis de oligómeros de furano mediante distintos reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por metales de transición.

Se estudiaron las reacciones de cicloadición en cascada de diferentes oligómeros de furano con distintos dienófilos. En primer lugar, se demostró la posibilidad de llevar acabo reacciones de cicloadición en cascada del 1,8-difurilnaftaleno con alquinos como el acetilendicarboxilato de dimetilo y con distintos arinos, obteniéndose los aductos correspondientes de forma altamente diastereoselectiva con rendimientos buenos o excelentes. Resultados similares se obtuvieron para las reacciones de cicloadición en cascada de arinos con los derivados sustituidos del 1,8-difurilnaftaleno: el 1,8-bis[5-(*p*-tolil)furan-2-il]naftaleno y el 1,8-bis(5-mesitilfuran-2-il)naftaleno. La regio y estereoquímica de los procesos se estudió mediante espectroscopía RMN y difracción de rayos X de monocristal.

Se demostró también la posibilidad de llevar a cabo reacciones de cicloadición en cascada (4+3)/(4+2), entre el 1,8-difurilnaftaleno y el catión oxalilo. Cabe destacar que mediante esta reacción sin precedentes se controló la configuración relativa de ocho centros asimétricos adyacentes.

Se estudió, además, la reactividad de oligofuranos superiores en cicloadiciones en cascada. El 2,5-bis(8-(furan-2-il)naftalen-1-il)furano reaccionó con bencino en una secuencia estereoselectiva de tres cicloadiciones en cascada (4+2)/(4+2)/(4+2). Cabe destacar que mediante esta transformación se generaron seis nuevos enlaces C-C y se controló la configuración relativa de diez centros asimétricos adyacentes.

Se estudió la aromatización de los aductos derivados de las cicloadiciones con arinos. De esta forma, se obtuvo una nueva familia de derivados del perileno con gran diversidad estructural.

En relación con los derivados de perileno sintetizados, se analizaron distintos parámetros de interés en el campo de la electrónica molecular, como las energías de los orbitales frontera, la estabilidad cinética en condiciones atmosféricas y su empaquetamiento en estado sólido. La mayoría de los poliarenos obtenidos presentan *gaps* HOMO-LUMO similares al pentaceno y son inestables en condiciones ambientales debido a procesos de fotooxidación. Concretamente, se observó que los

derivados del perileno con una unidad de tetraceno mostraron valores de *gap* inferior al pentaceno y orbitales HOMO de alta energía, que favorecen su tendencia a la fotooxidación. Por otra parte, la presencia de grupos atrayentes de carga, cómo por ejemplo átomos de flúor, produjeron un descenso en la energía de los orbitales HOMO, lo que implicó una disminución de la reactividad. Además, se observó cómo la sustitución con grupos tolilo aumentó la estabilidad cinética en los derivados del perileno correspondientes.

Curiosamente, el fenantro[9,10-*a*]perileno disuelto en condiciones ambientales experimentó una fotociclodeshidrogenación espontánea para dar lugar al dibenzo[*cd,n*]nafto[3,2,1,8-*pqra*]perileno. Se realizó microscopía NC-AFM de este poliareno en colaboración con Leo Gross, Gerhard Meyer y colaboradores, investigadores del IBM Resarch-Zurich. Ello permitió obtener una imagen de la estructura de una única molécula de éste con resolución atómica y detectar diferencias sutiles en la densidad de carga y en la longitud de los enlaces C-C, que se relacionaron con los distintos órdenes de enlace.

Por último, se evaluó el comportamiento como semiconductores orgánicos de la mayor parte de los derivados del perileno sintetizados en esta tesis doctoral. Se construyeron OFETs con los correspondientes poliarenos utilizando diferentes arquitecturas (*top-contact*, *bottom-contact*) y distintos métodos de deposición del material orgánico (*drop casting*, *spin coating*, y sublimación a alto vacío). Las películas orgánicas se caracterizaron mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), difracción de rayos X, y se realizaron medidas de la actividad electrónica de los dispositivos. Los OFETs obtenidos no presentaron actividad eléctrica típica de OFETs, debido probablemente, a razones morfológicas de la película orgánica.

Una segunda parte de esta tesis doctoral se centró en **un nuevo tipo de funcionalización de SWCNTs mediante reacciones de cicloadición con arinos**, como primera aproximación sintética para la obtención de nanoengranajes moleculares. En primer lugar, se optimizó la funcionalización de nanotubos de carbono con bencino utilizando diferentes métodos de generación. A continuación, se funcionalizaron SWCNTs con arinos sustituidos, lo que permitió obtener derivados de nanotubos de carbono con una solubilidad parcial en disolventes orgánicos comunes. Todos los nanotubos funcionalizados se caracterizaron por distintas técnicas analíticas que confirmaron la eficiencia de la funcionalización: espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) y microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HR-TEM).

Summary & Conclusions

The synthesis and characterization of carbon-based nanostructures such as graphene, carbon nanotubes (CNTs) or polycyclic aromatic compounds (PACs) represents one of the main challenges of current research in material science. In particular, this PhD Thesis was focused on the construction of derivatives of these organic nanostructures by cycloaddition reactions.

The main part of this thesis was dedicated to **the development of cascade cycloadditions of oligofurans with arynes, as a new synthetic methodology to obtain PACs** with potential electronical applications.

First of all, oligofurans were synthesized using different cross-coupling reactions catalyzed by metal transitions.

The reactivity of the oligofuran-based system was investigated in cascade cycloadditions with different dienophiles. Firstly, (4+2)/(4+2) cascade cycloadditons of 1,8-difurylnaphthalene were studied with an alkyne, such as dimethyl acetylenedicarboxylate, and with different arynes. The corresponding adducts were obtained in good to excellent yields with high diastereoselectivity. Cascade cycloaddition reactions of aryl-substituted derivatives of 1,8-difurylnaphthalene [1,8-bis(5-(*p*-tolyl)furan-2-yl)naphthalene and 1,8-bis(5-mesitylfuran-2-yl)naphthalene] afforded the corresponding adducts. The regio and stereoselectivity of the processes were studied by NMR and single crystal X-ray diffraction.

Other cascade cycloadditions of oligofurans were tested. In particular, the reaction of 1,8-difurylnaphthalene with oxalyl cation triggered a (4+2)/(4+3) cascade cycloaddition. Worth of note was the stereoselective formation in this reaction of four new C-C bonds and eight adjacent stereocenters.

The reactivity of higher oligofurans was also studied in cascade cycloadditions. A trisfuran [2,5-bis(8-(furan-2-yl)naphthalen-1-yl)furan] reacted with benzyne in a (4+2)/(4+2)/(4+2) cascade cycloaddition. Remarkably, this transformation involved the stereoselective formation of six new C-C bonds and ten adjacent stereocenters.

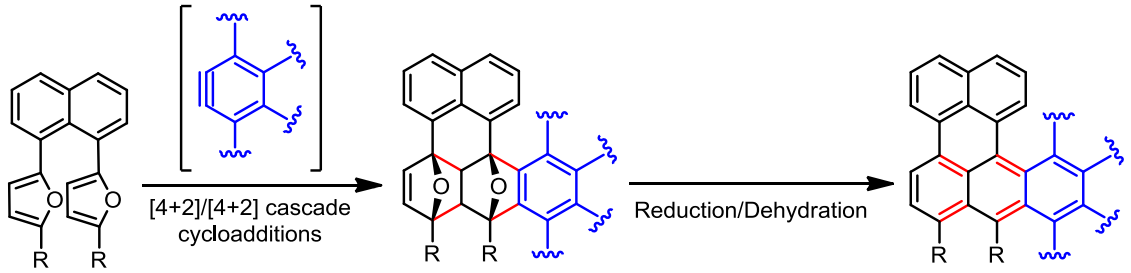
The subsequent aromatization of adducts derived from cascade cycloadditions of arynes was performed. In this way, a new family of perylene derivatives was obtained with high structural diversity.

In order to evaluate the potential of these compounds as electronic molecular materials, different parameters of interest were studied such as the energies of frontier orbitals, the kinetic stability against atmospheric conditions and the solid-state packing. Most of these polyarenes showed HOMO-LUMO gaps close to the one

of pentacene, and exhibited low stability under ambient conditions due to photooxidation processes. On the other hand, the presence of substituents in these polyarenes, such as fluorine atoms, reduced the HOMO energy level, leading to a lower reactivity. In addition, the substitution with tolyl groups favored the kinetic stability of the corresponding perylene derivatives.

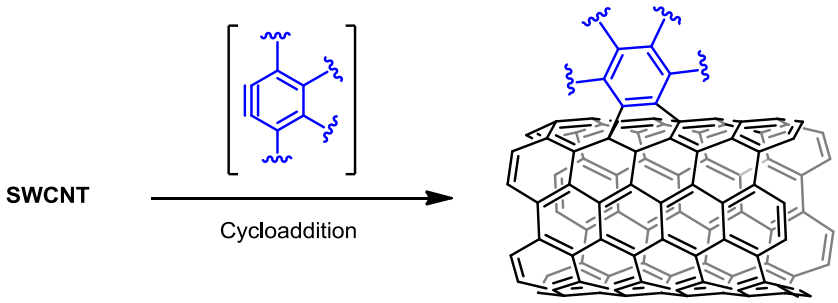
Curiously, phenanthro[9,10-*a*]perylene afforded dibenzo[*cd,n*]naphtho[3,2,1,8-*pqra*]perylene by spontaneous cyclodehydrogenation in solution under ambient conditions. Non-contact AFM microscopy of this polyarene was performed in collaboration with Dr. Leo Gross, Dr. Gerhard Meyer *et al.*, researchers of IBM Research-Zurich. This technic was able to resolve the chemical structure of an individual molecule with atomic resolution, to detect differences in the charge density and in the bond lengths, which were related to the different bond orders within the polyarene.

Finally, the role of these perylene derivatives as organic semiconductors was studied by manufacture and characterization of the corresponding organic field effect transistors (OFETs). The electronic devices were built using different approaches (top-contact or bottom-contact) and different organic film deposition methods (drop casting, spin coating, and organic sublimation under high-vacuum). The organic films were characterized by atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction, and the activity of OFETs was measured. Unfortunately, the devices didn't show electrical activity as OFETs, probably, due to the morphology of the thin films.



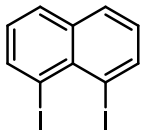
The second part of this PhD Thesis was focused on **the functionalization of single wall carbon nanotubes (SWCNTs) with arynes**. Theoretical studies about functionalized CNTs developed by NASA, suggested that functionalized CNTs with arynes may be a good candidate to molecular gears. First of all, this functionalization of SWCNTs was optimized using different generation methods of benzyne: by thermal decomposition of the corresponding diazonium salt, and by fluoride-induced decomposition of *o*-(trimetilsilil)phenyl triflate. The last method allowed us to obtain a better functionalization and to use different arynes. Therefore SWCNTs were functionalized with substituted arynes, obtaining derivatives with partial solubility in common organic solvents. All functionalized carbon nanotubes were

characterized by Raman spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM).

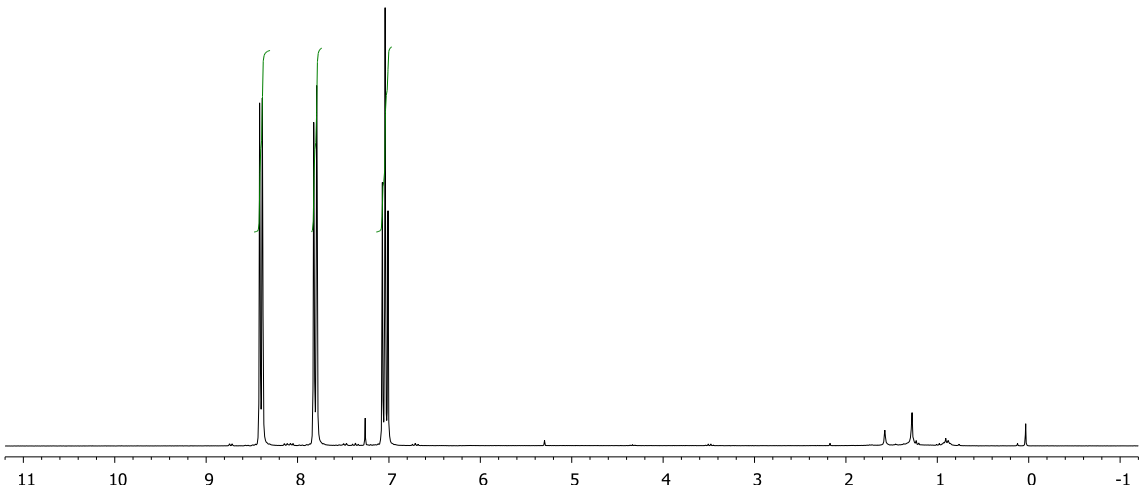


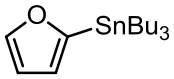
ESPECTROS

ESPECTROS

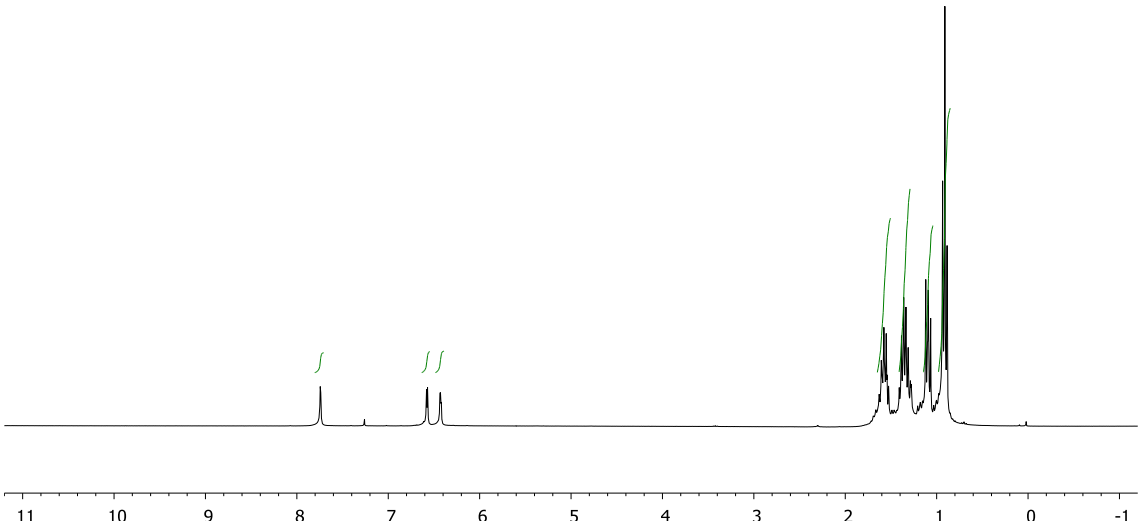


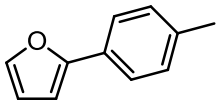
318



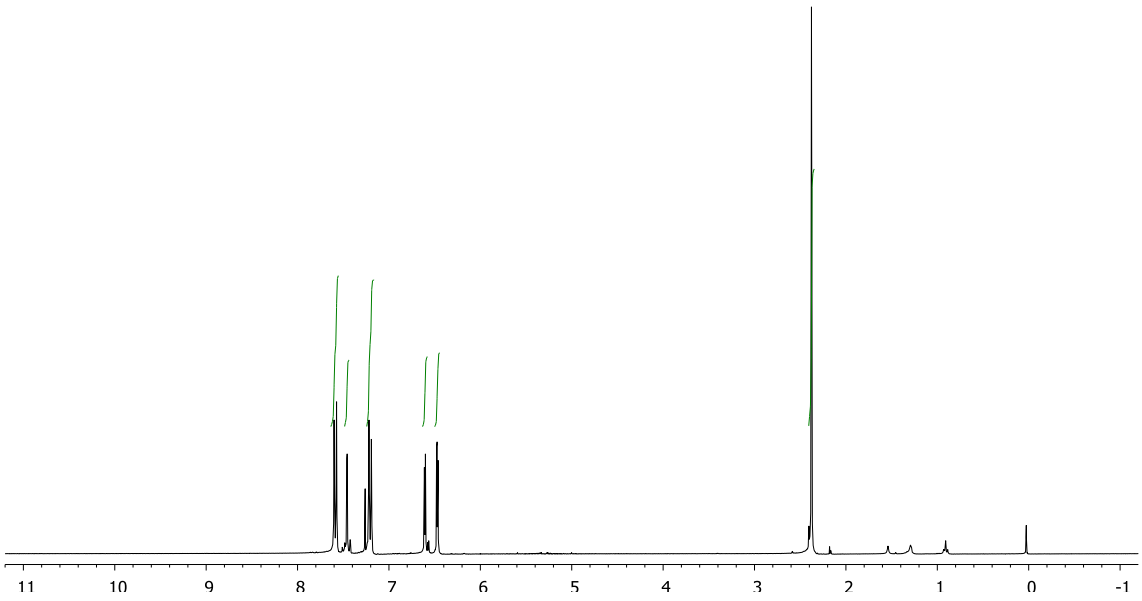


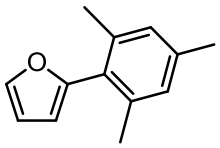
328



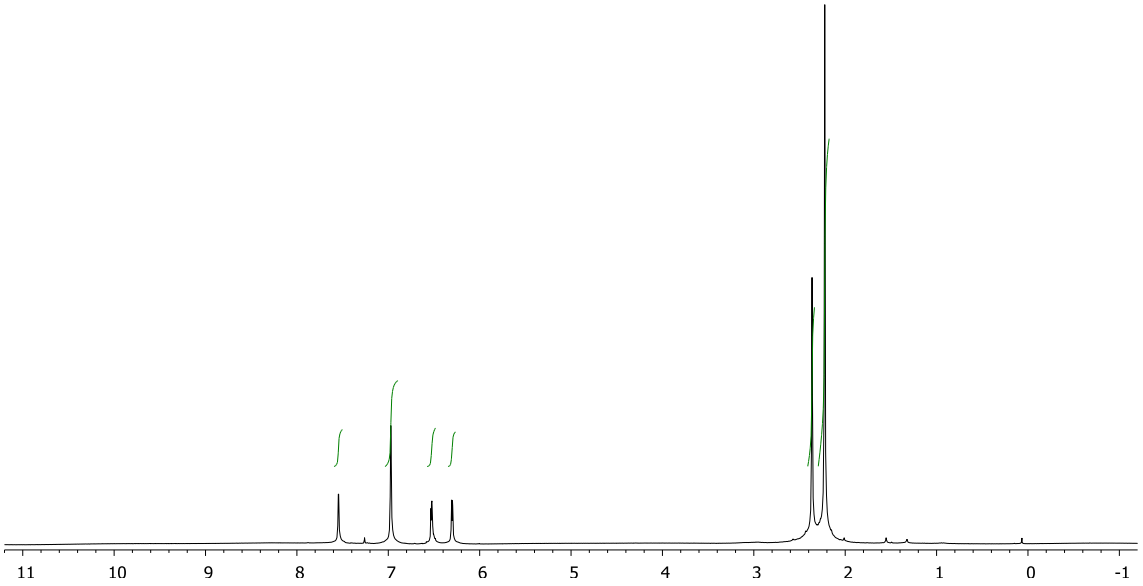


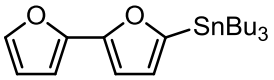
331



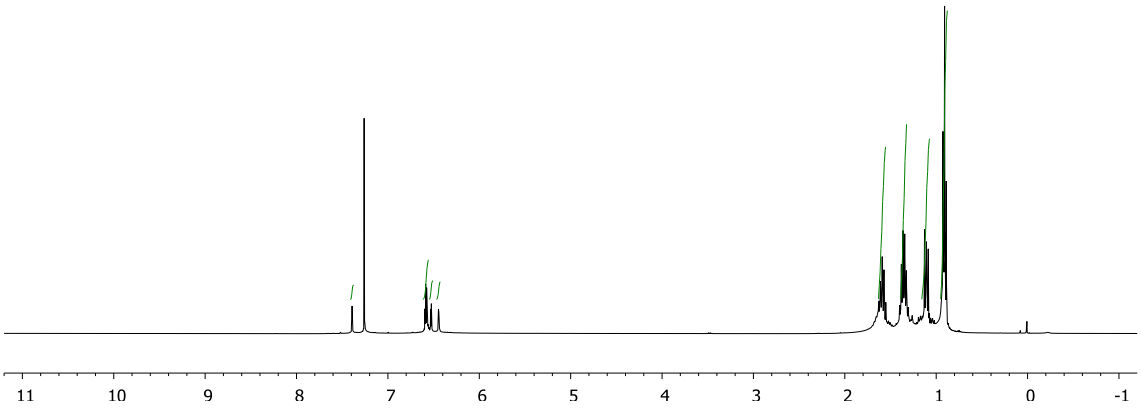


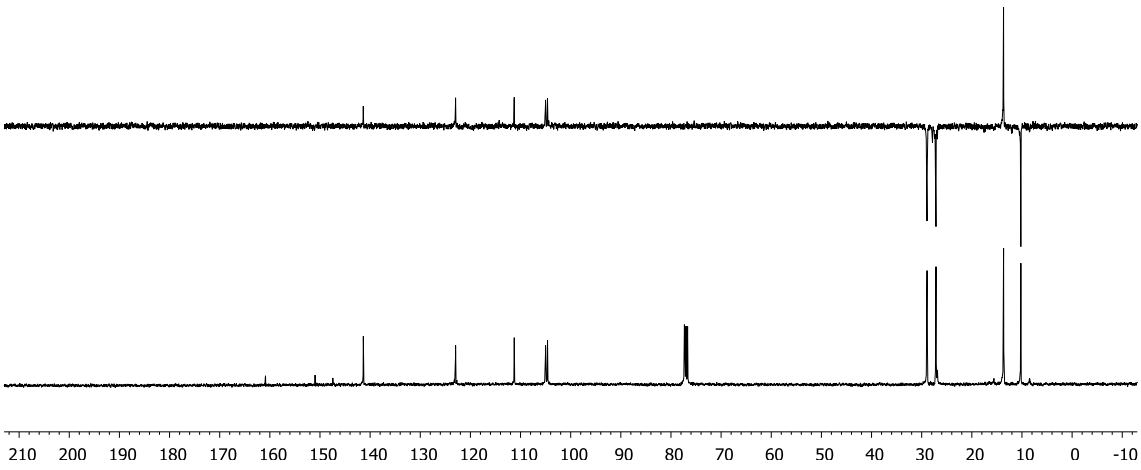
333

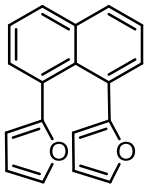



O
O
SnBu3

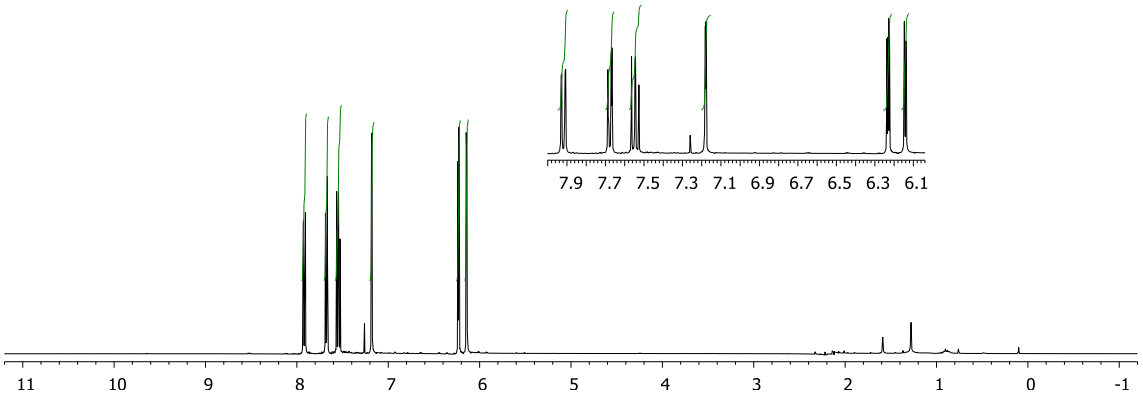
349

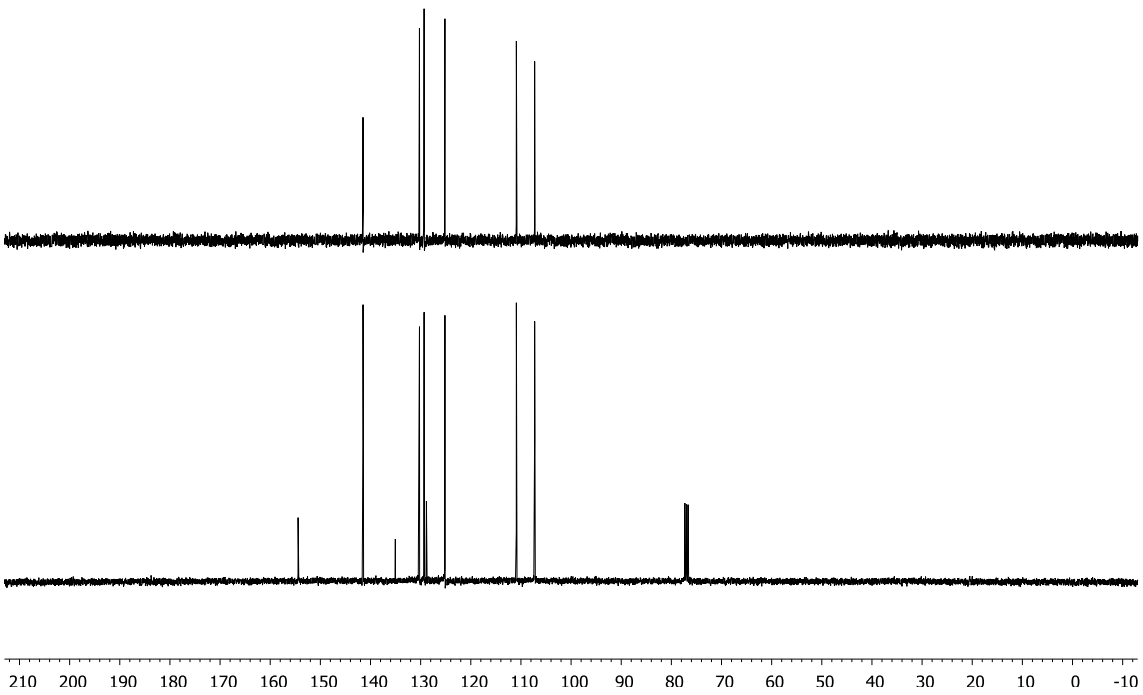

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

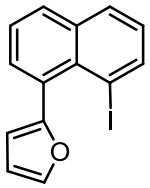

210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10



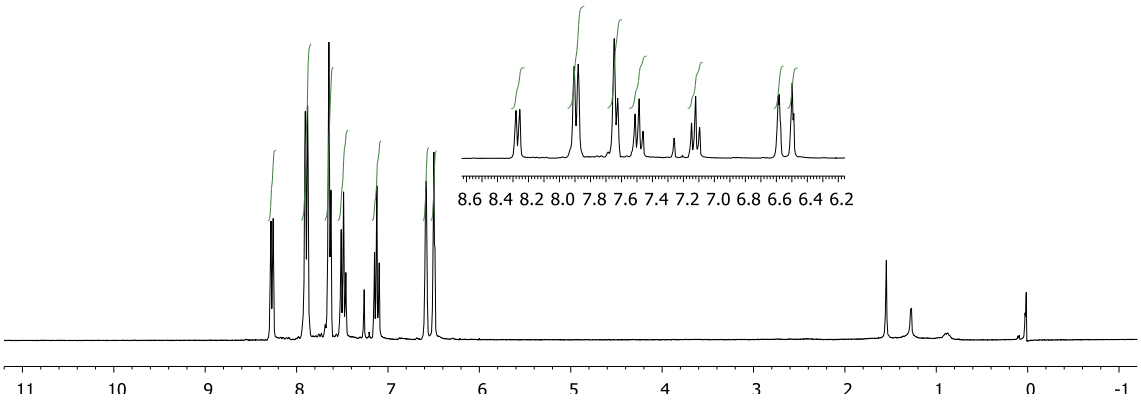
315

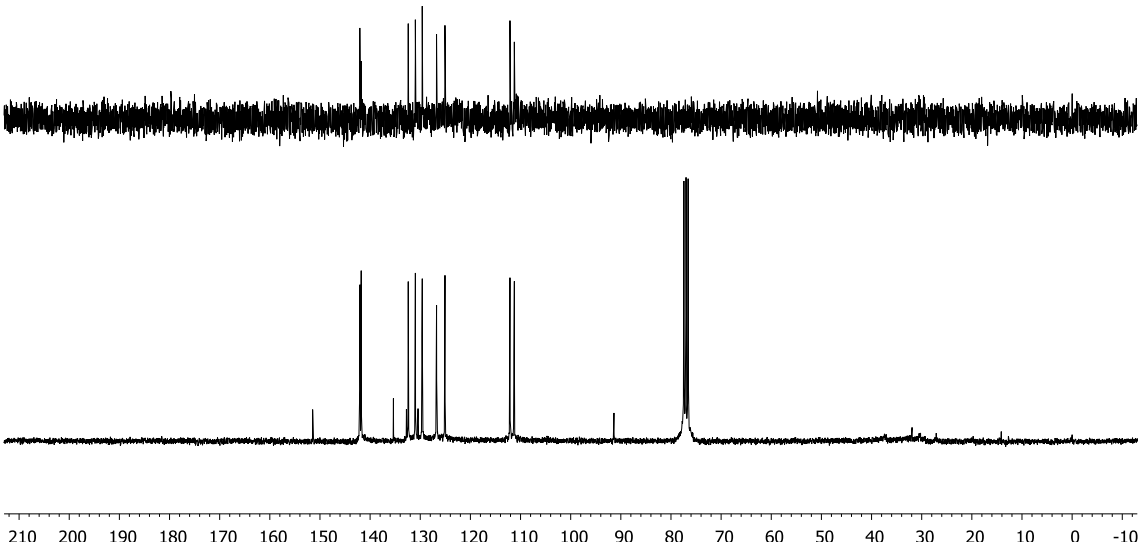

7.9 7.7 7.5 7.3 7.1 6.9 6.7 6.5 6.3 6.1
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

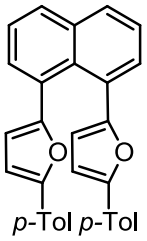

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



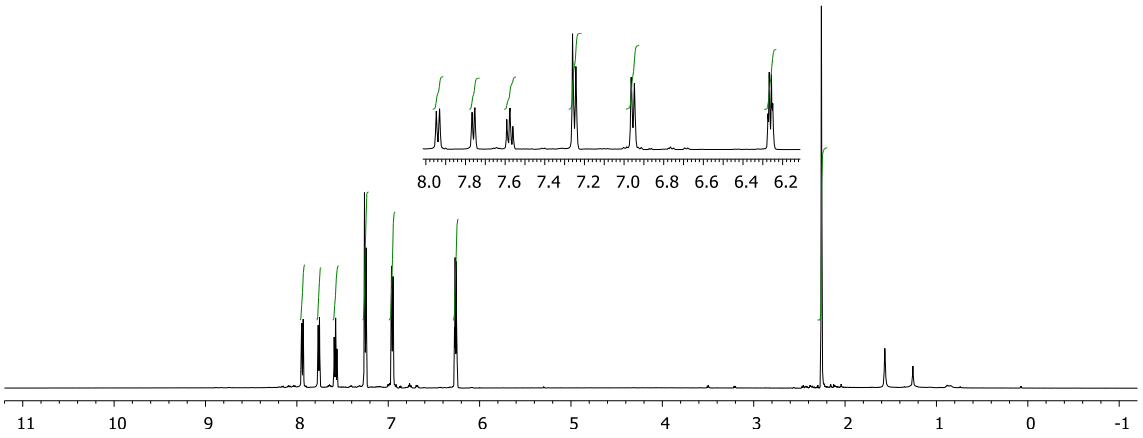
325

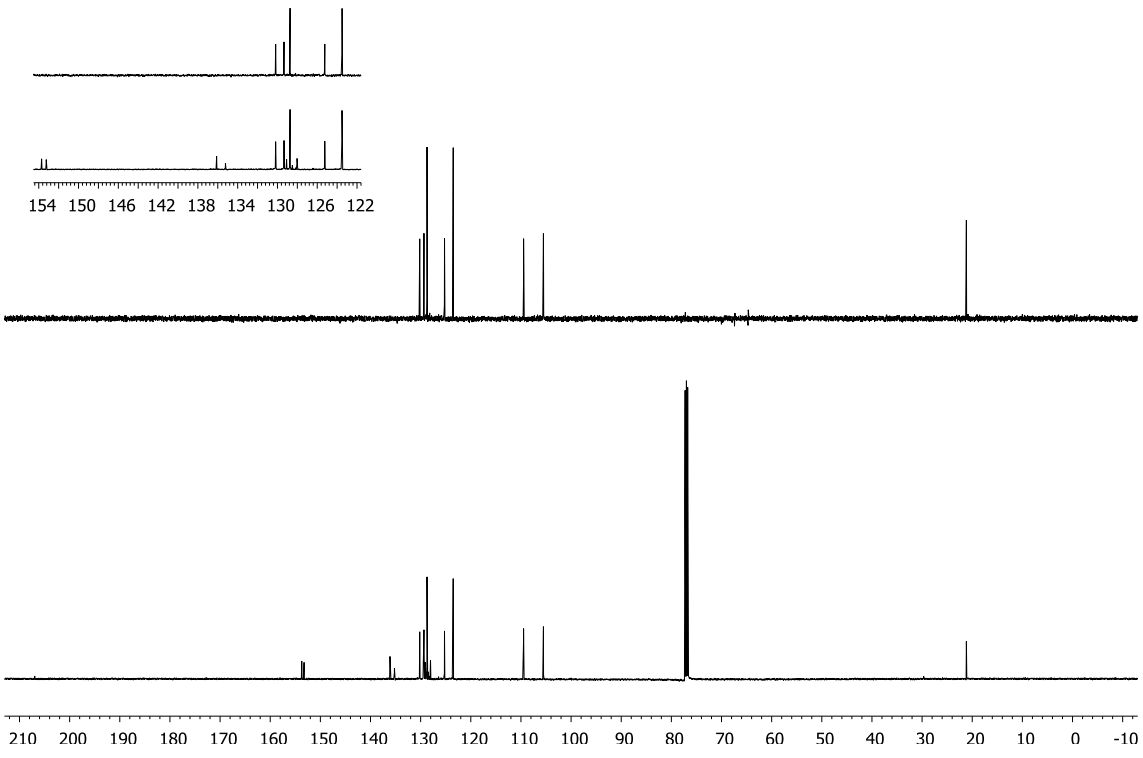

8.6 8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

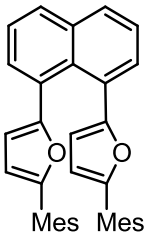

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


O
O
p-Tol *p*-Tol

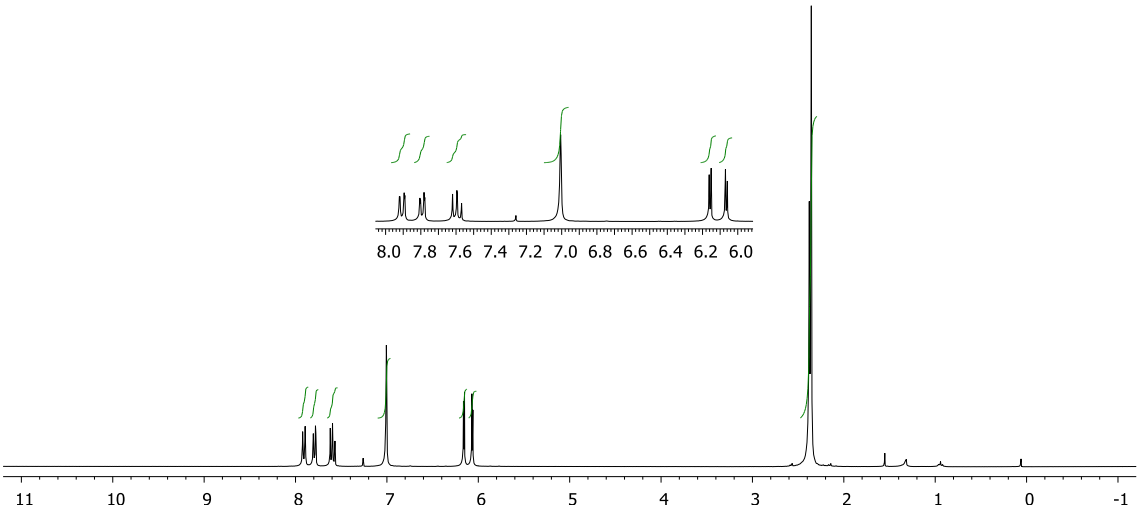
316

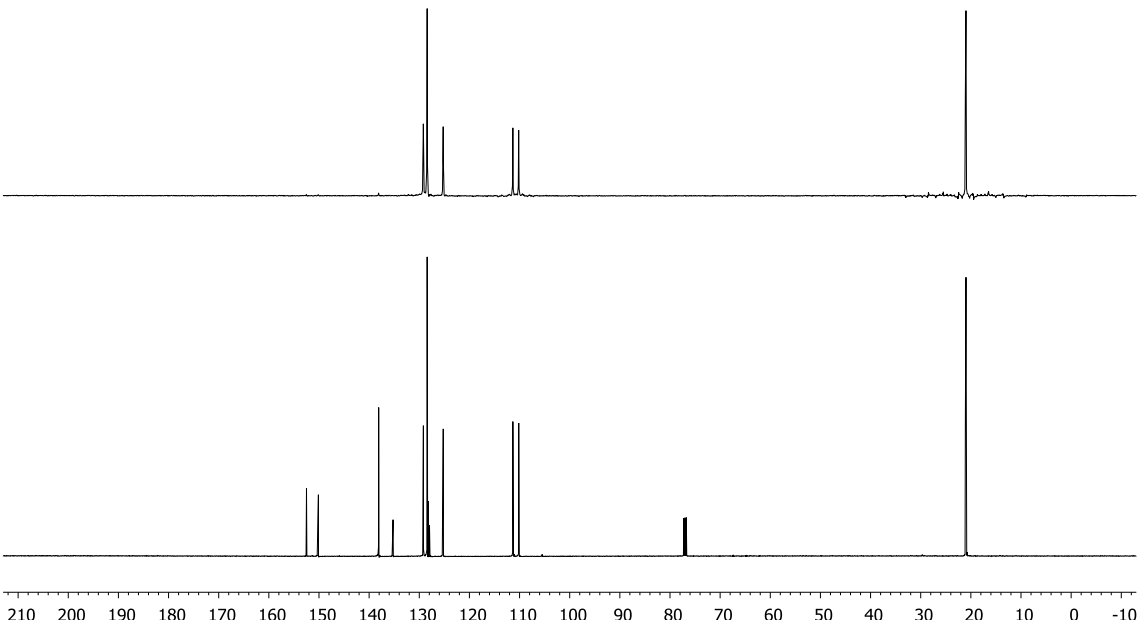

8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

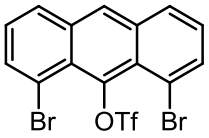

154 150 146 142 138 134 130 126 122
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


O
O
Mes
Mes

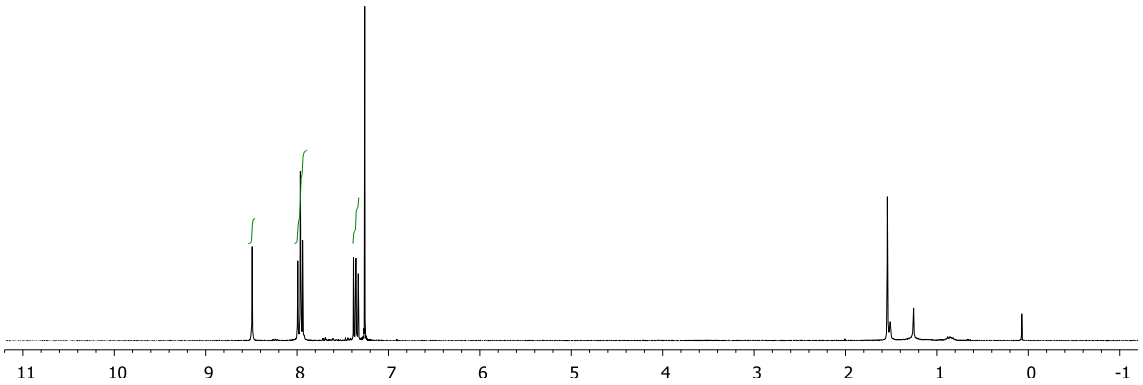
317

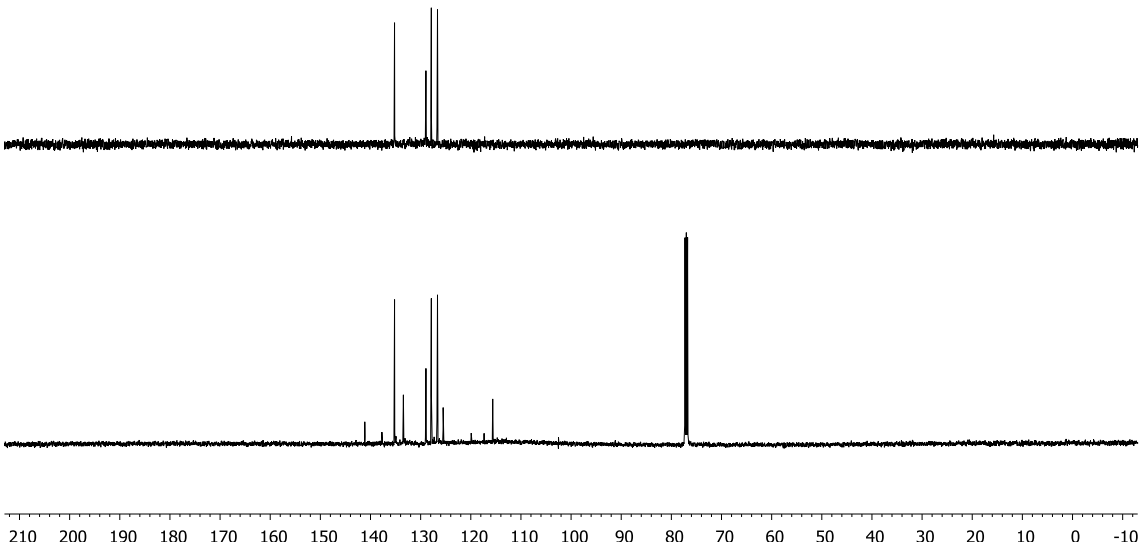

8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

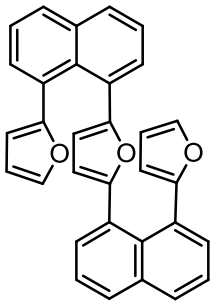

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


Br
OTf
Br

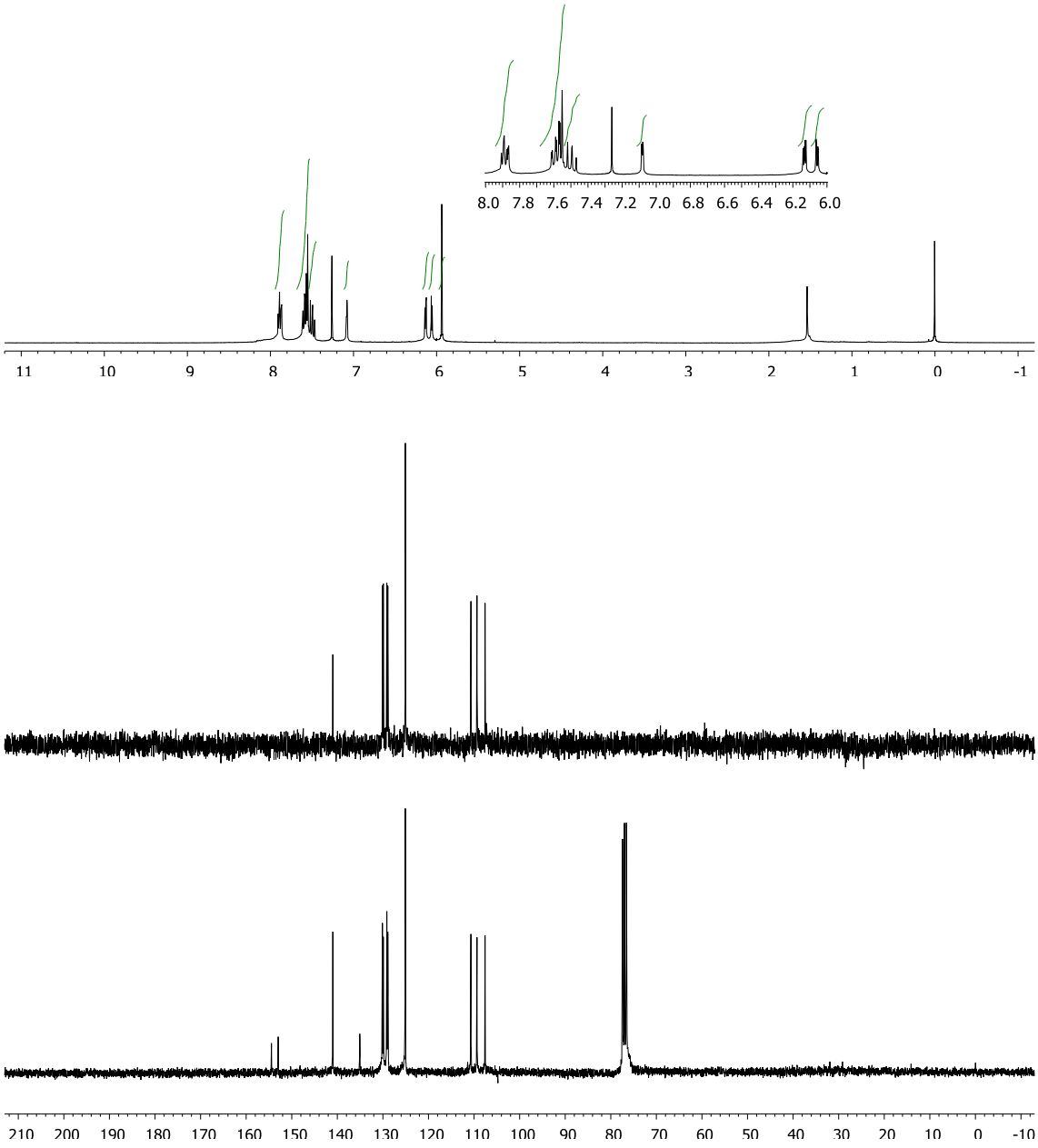
339

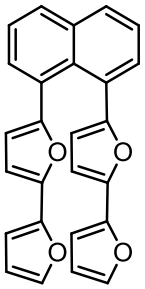

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1


210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

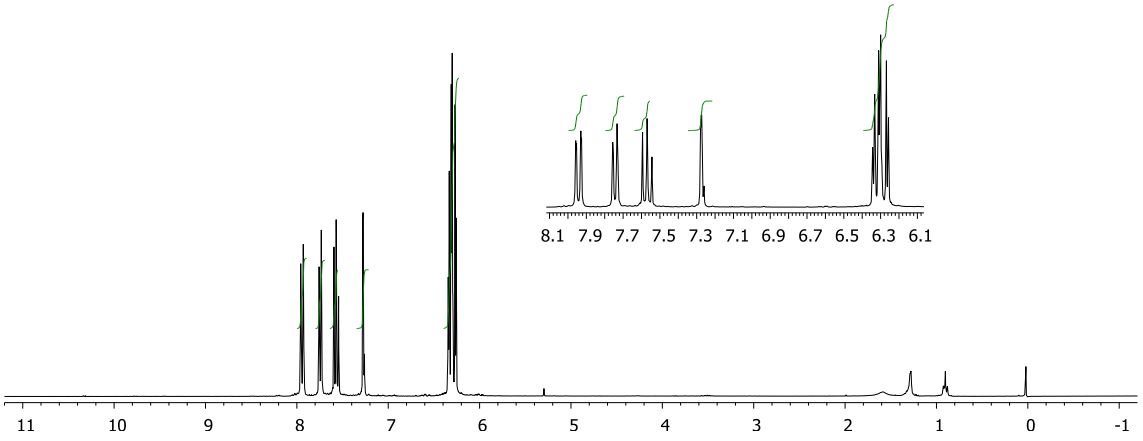


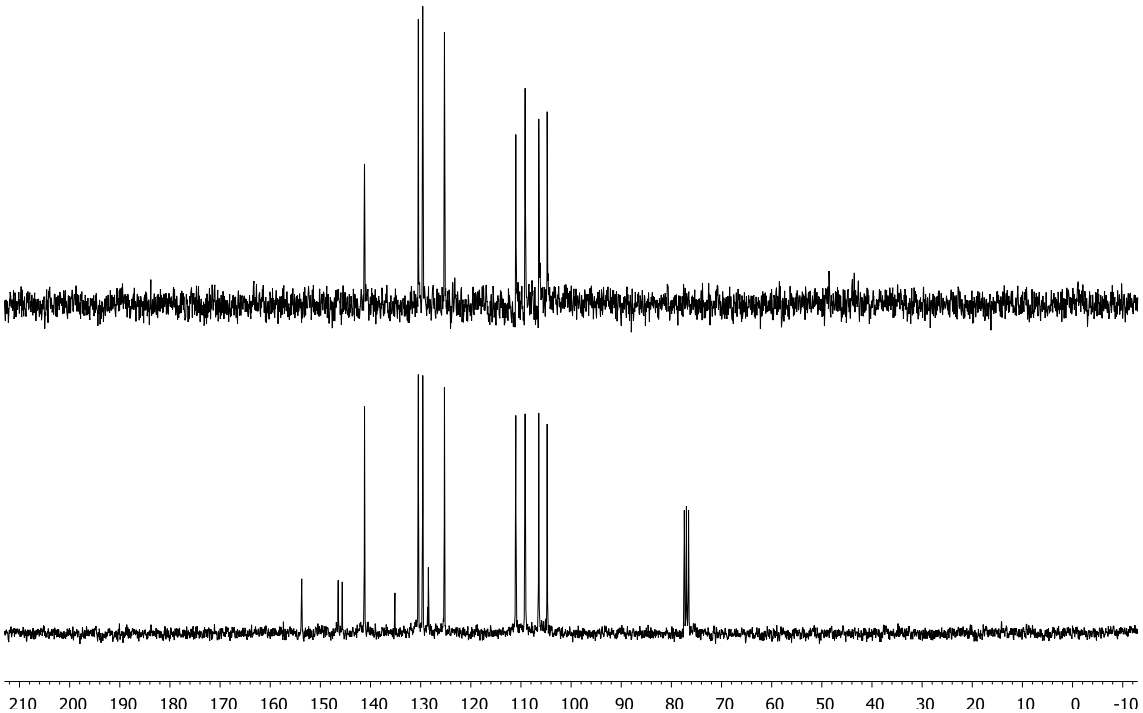
337

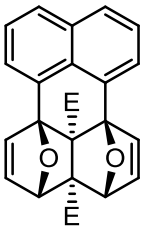

8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



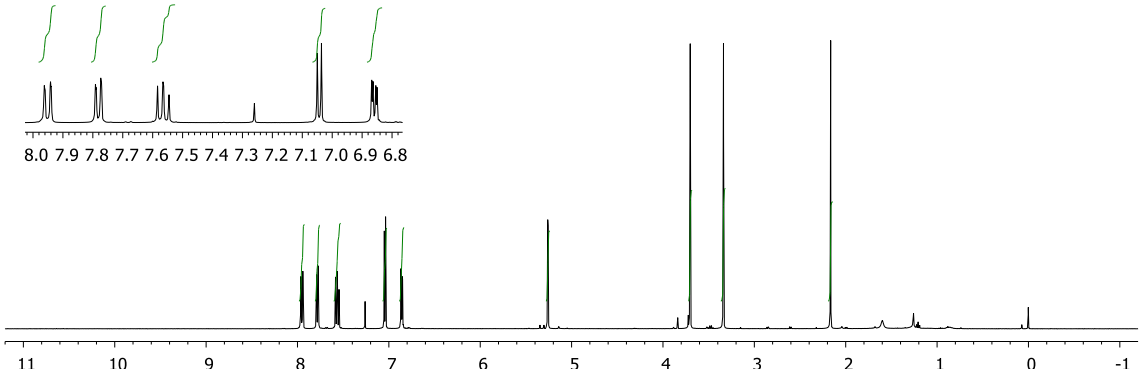
338

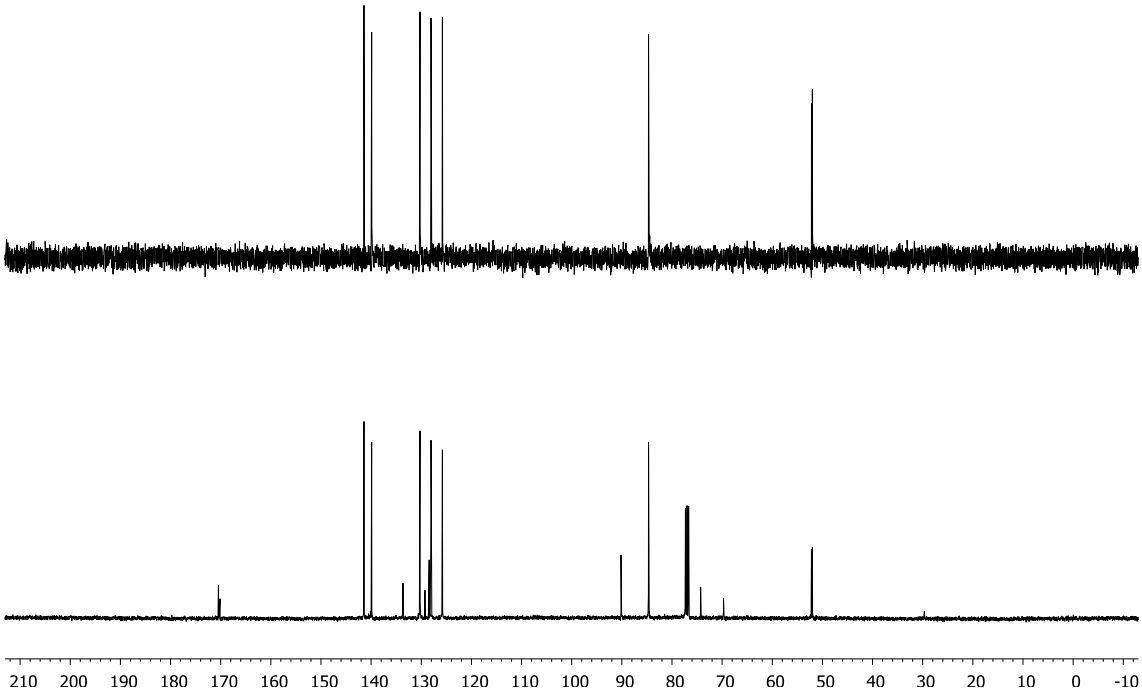

8.1 7.9 7.7 7.5 7.3 7.1 6.9 6.7 6.5 6.3 6.1
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

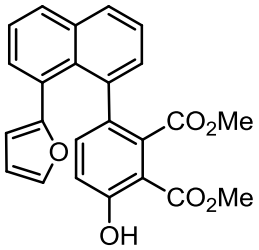

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



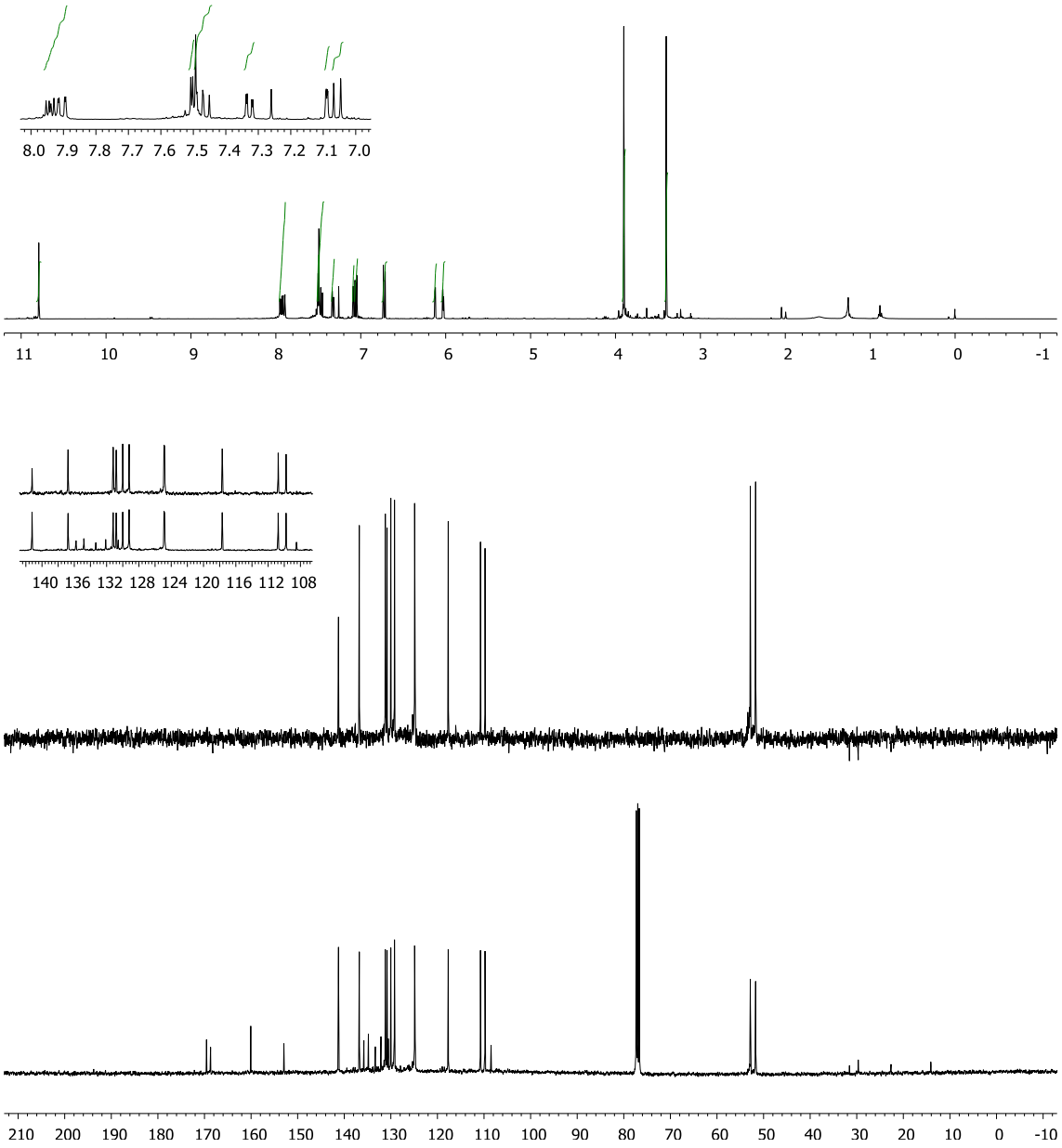
exo,exo-**352**, E = CO_2Me

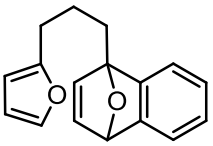




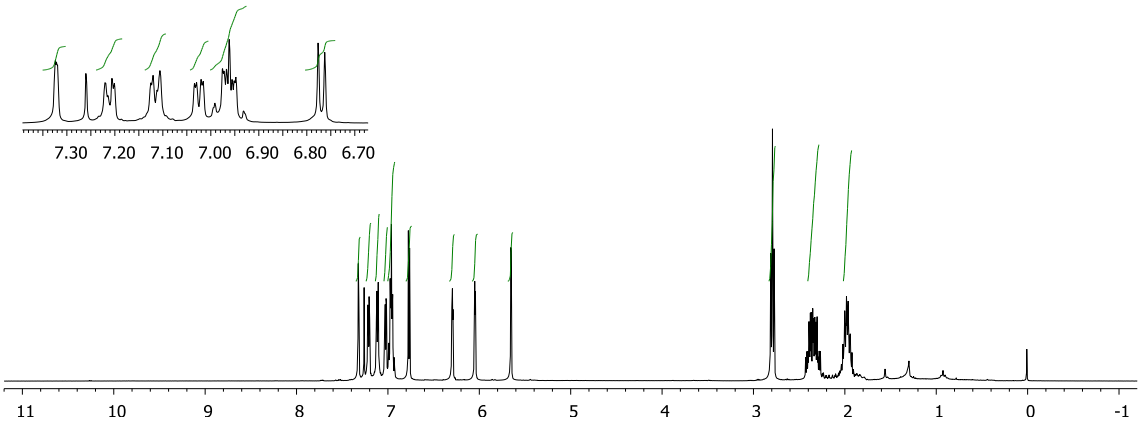

CO2Me
O
CO2Me
OH

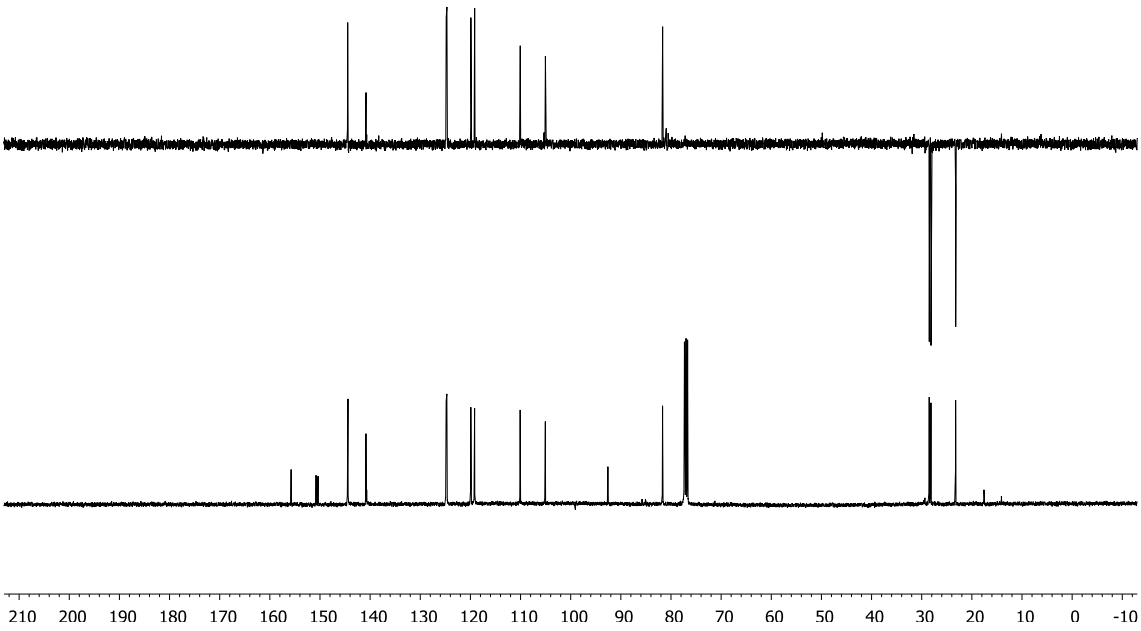
353

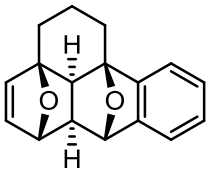

8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
140 136 132 128 124 120 116 112 108
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



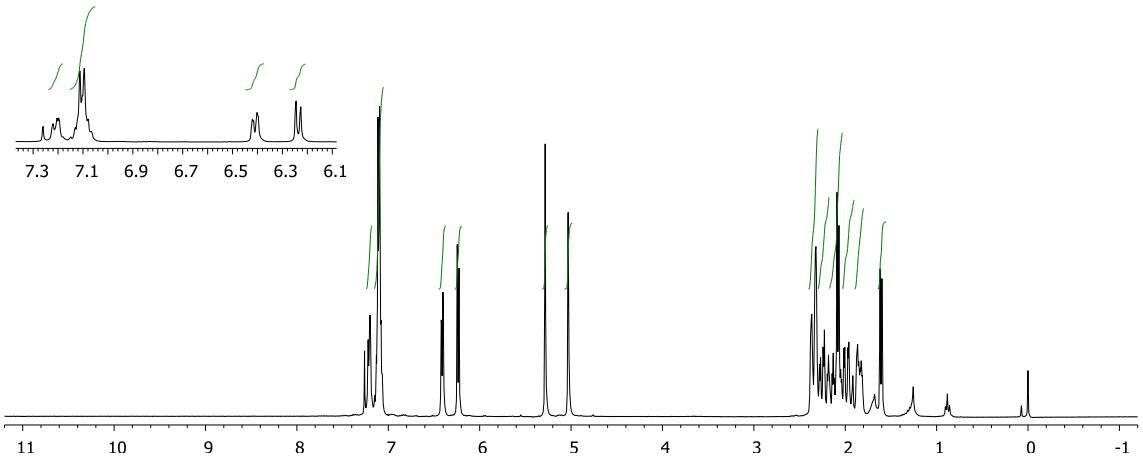
364

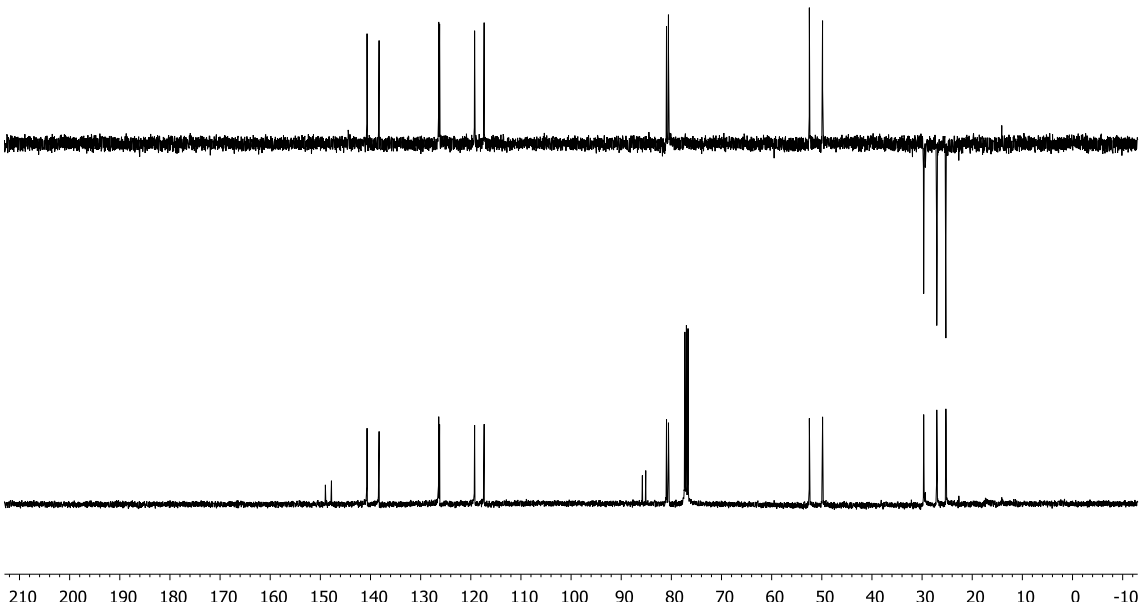

7.30 7.20 7.10 7.00 6.90 6.80 6.70
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

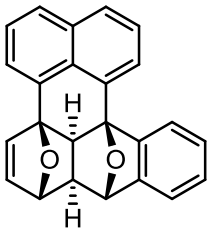

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



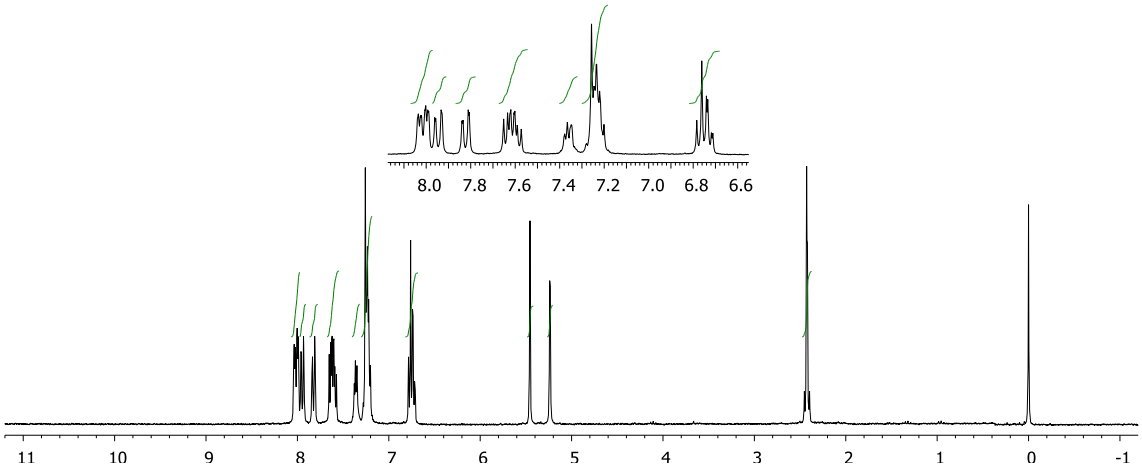
(±) *exo,exo*-**365**

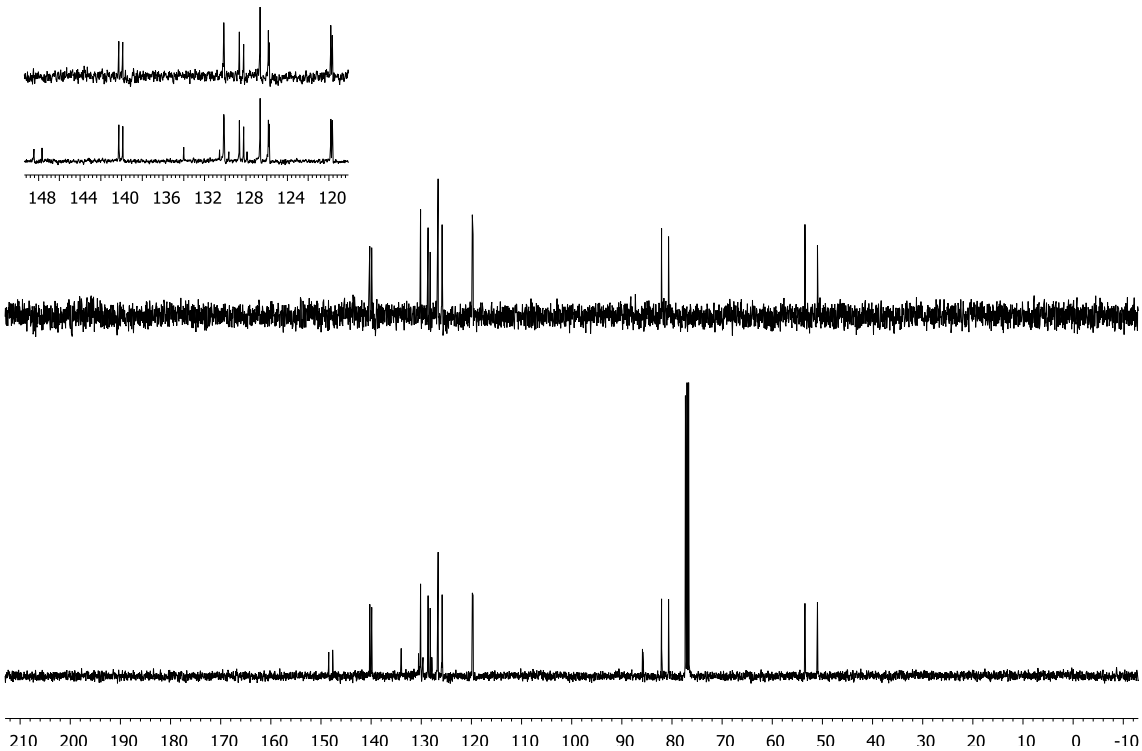

7.3
7.1
6.9
6.7
6.5
6.3
6.1
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

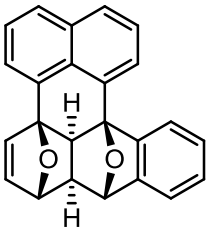

210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10


H
O
O
H

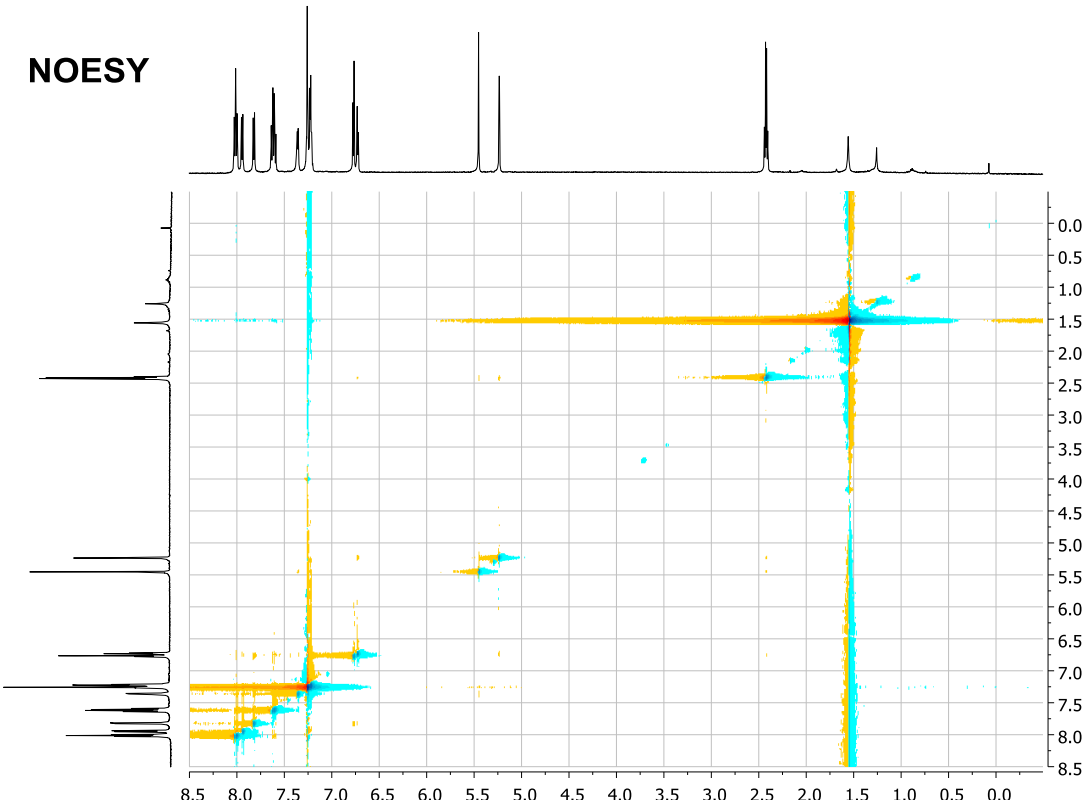
(±) *exo,exo*-**362**

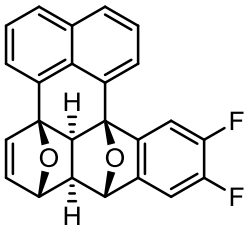

8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1


148 144 140 136 132 128 124 120
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

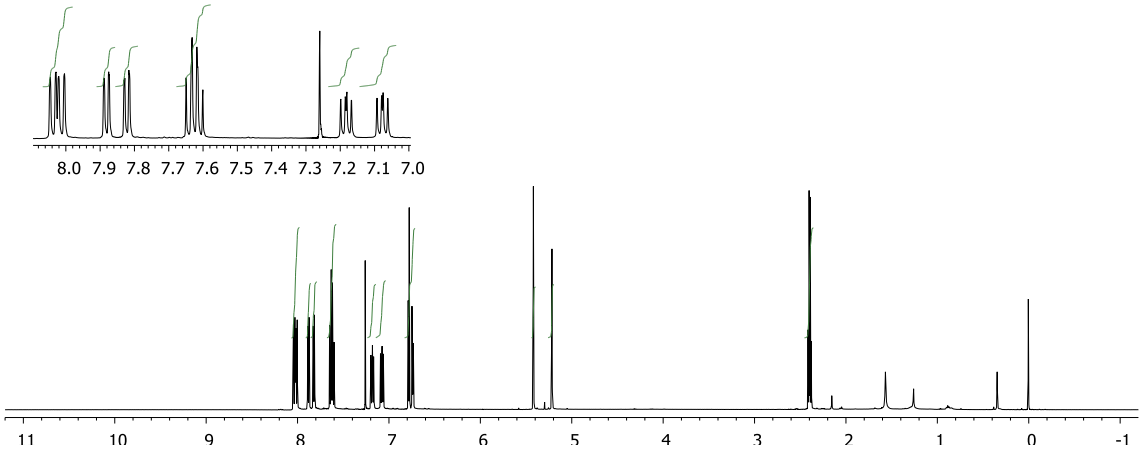

H
O
O
H

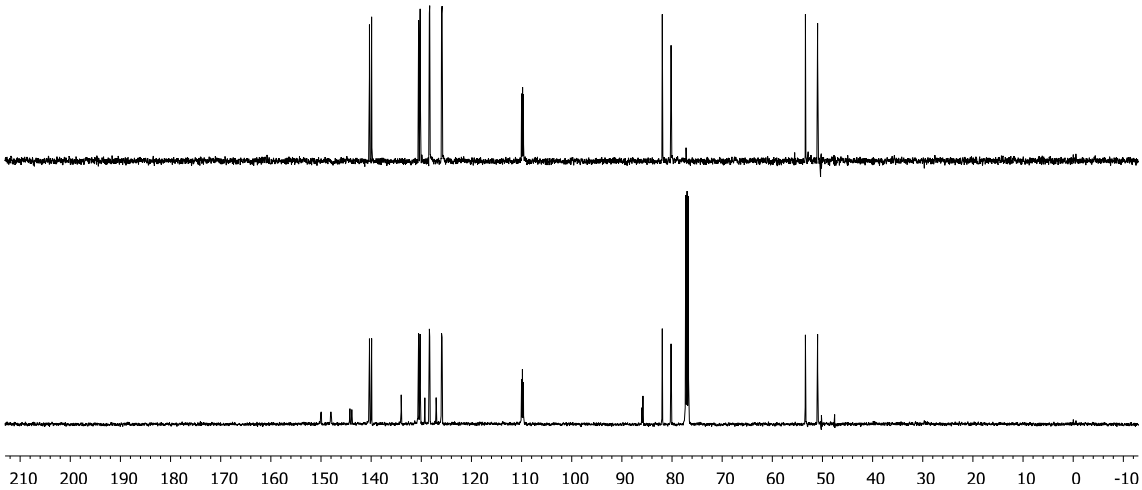
(±) *exo,exo*-**362**

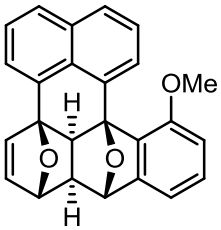

NOESY
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
5.5
6.0
6.5
7.0
7.5
8.0
8.5
8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0


H
F
O
O
F
H

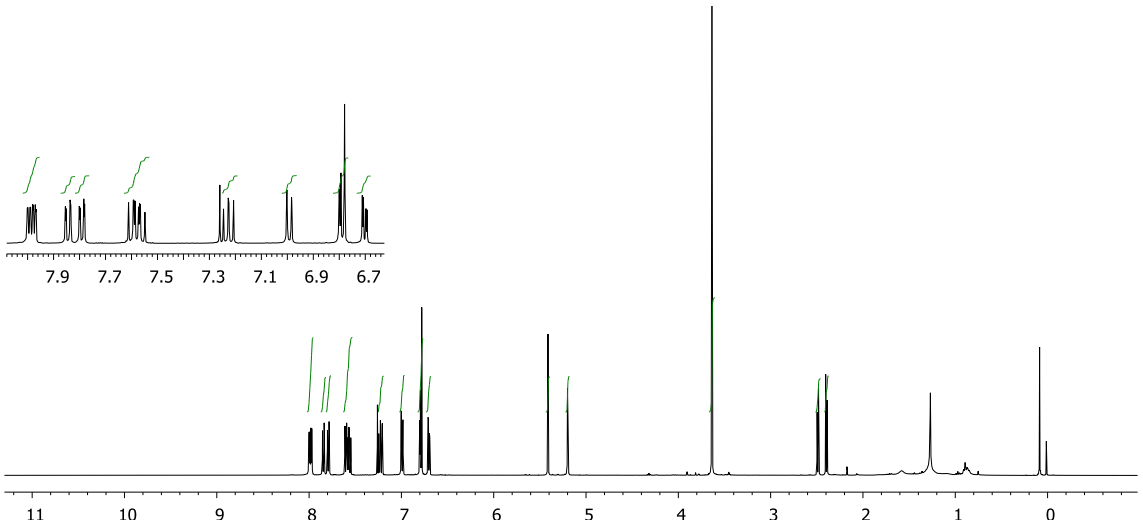
(±) *exo,exo*-**368**

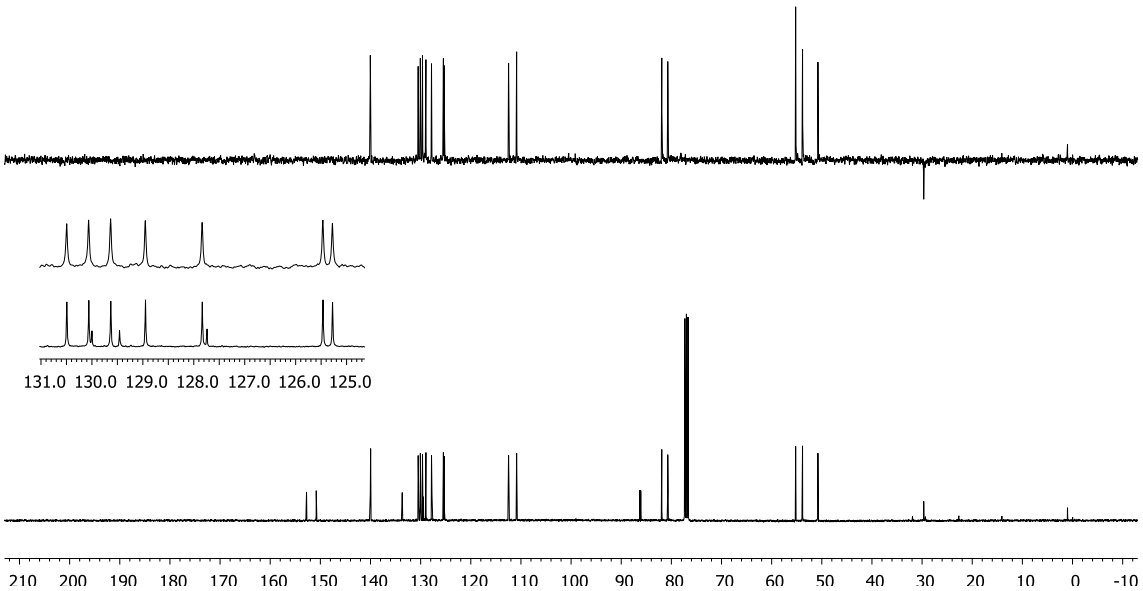

8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

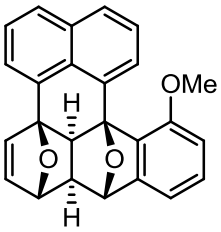

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


OMe
H
O
O
H

(±) *exo,exo*-**370**

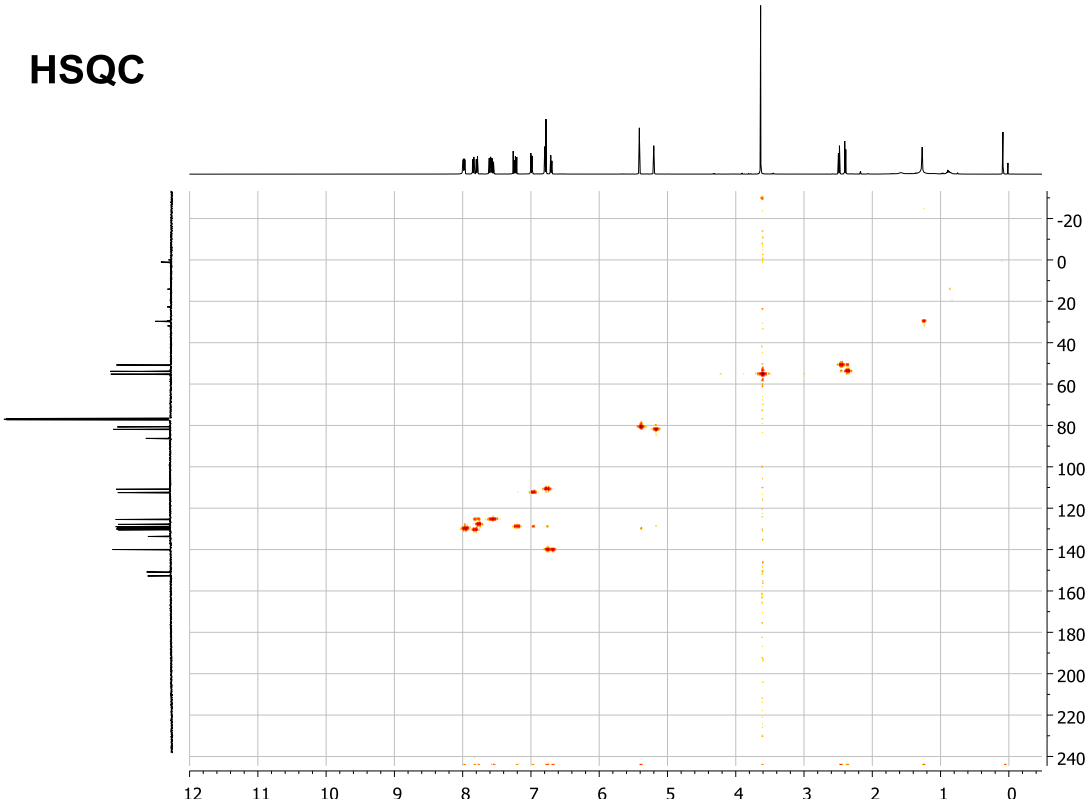

7.9 7.7 7.5 7.3 7.1 6.9 6.7
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

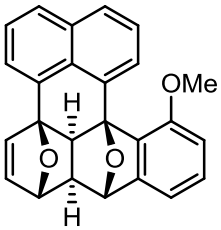

131.0 130.0 129.0 128.0 127.0 126.0 125.0
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



(±) *exo,exo*-**370**

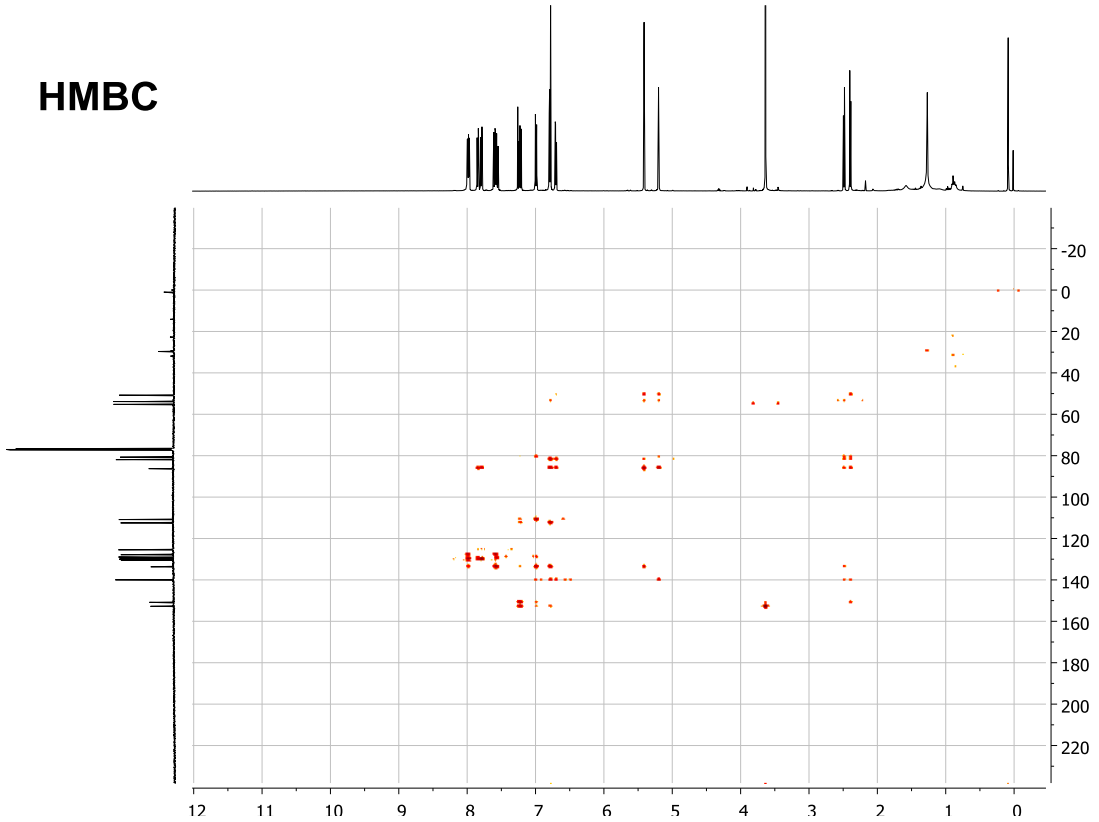
HSQC

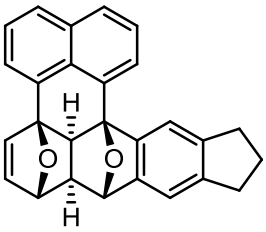




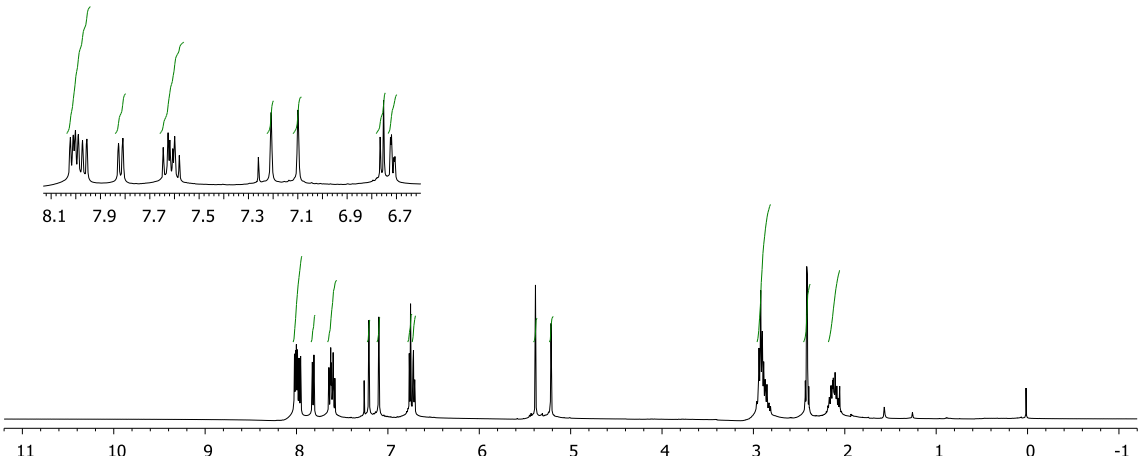
(±) *exo,exo*-**370**

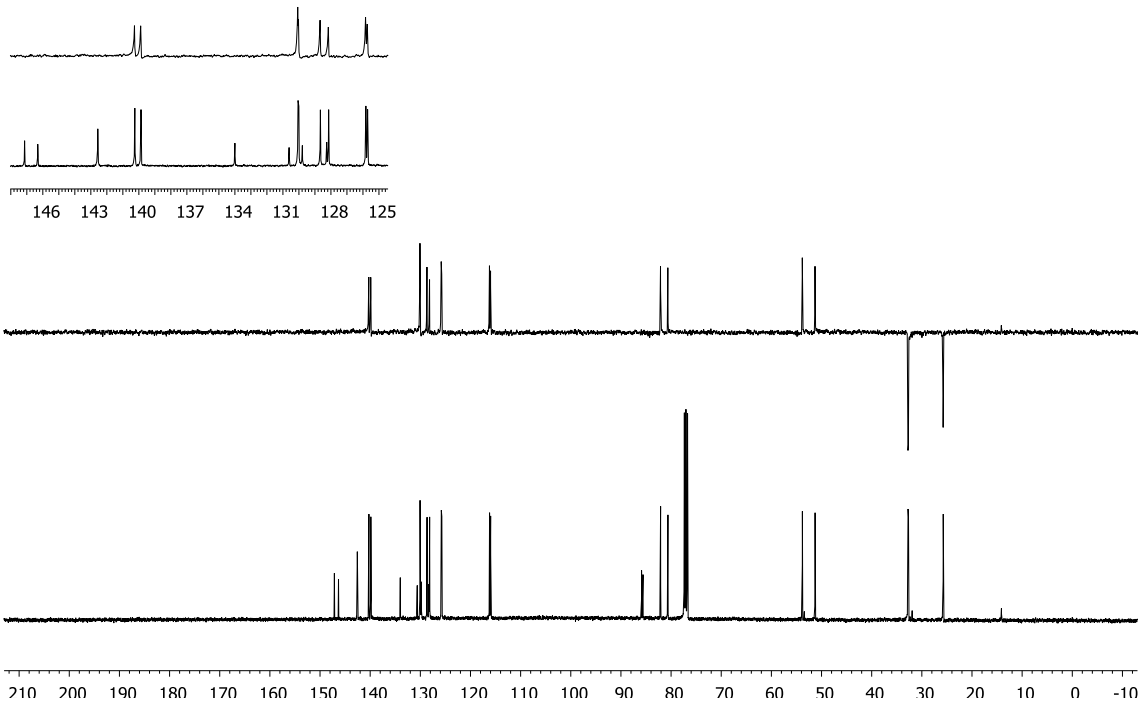
HMBC

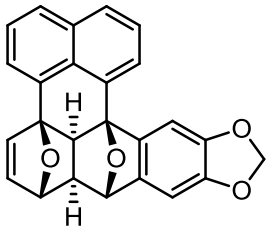



H
O
O
H

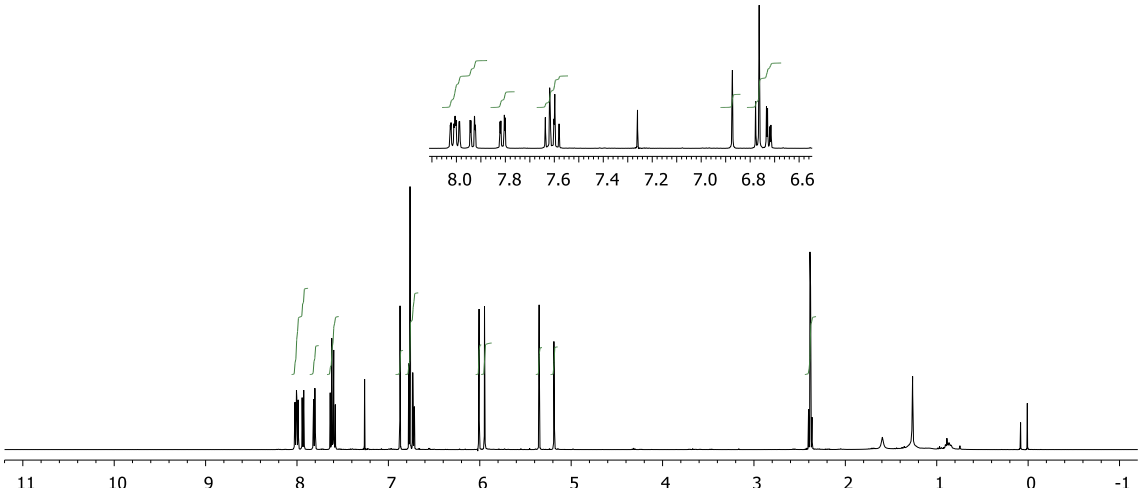
(±) *exo,exo*-**373**

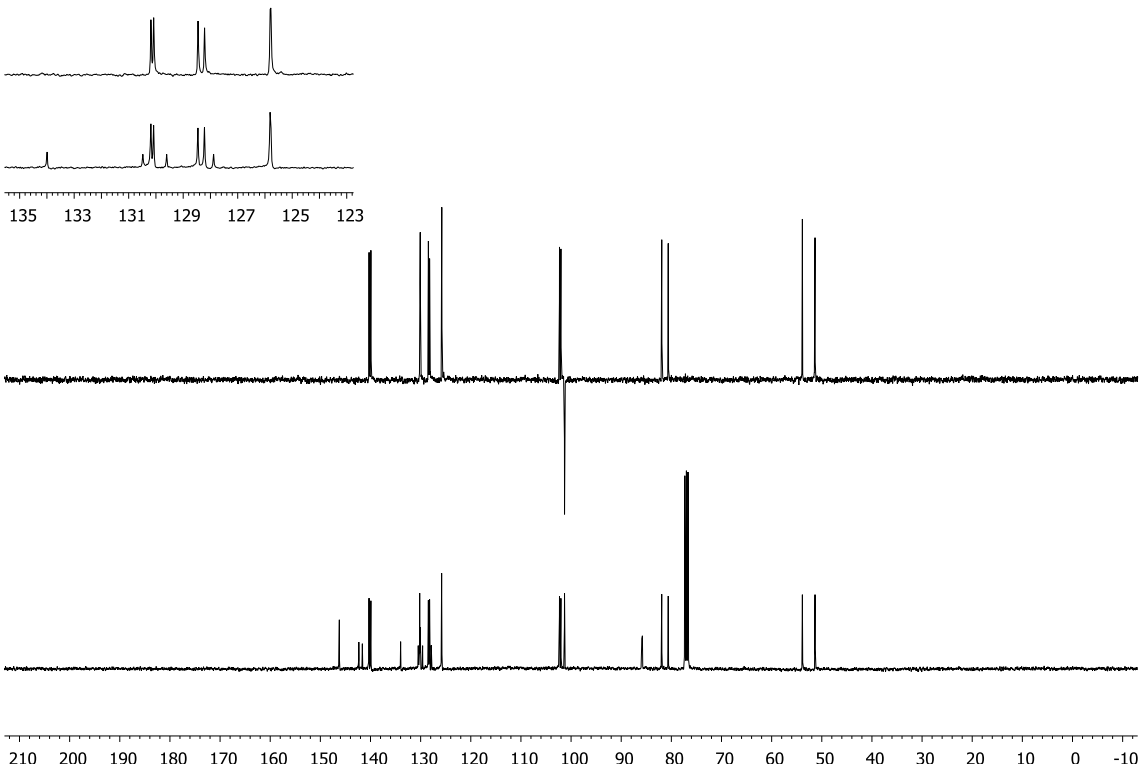

8.1 7.9 7.7 7.5 7.3 7.1 6.9 6.7
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

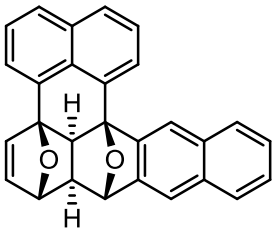

146 143 140 137 134 131 128 125
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



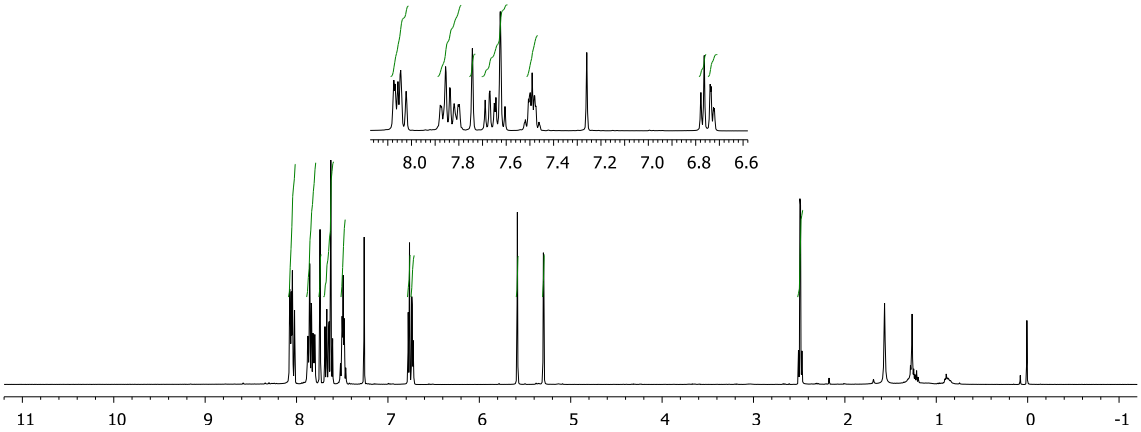
(±) *exo,exo*-**376**

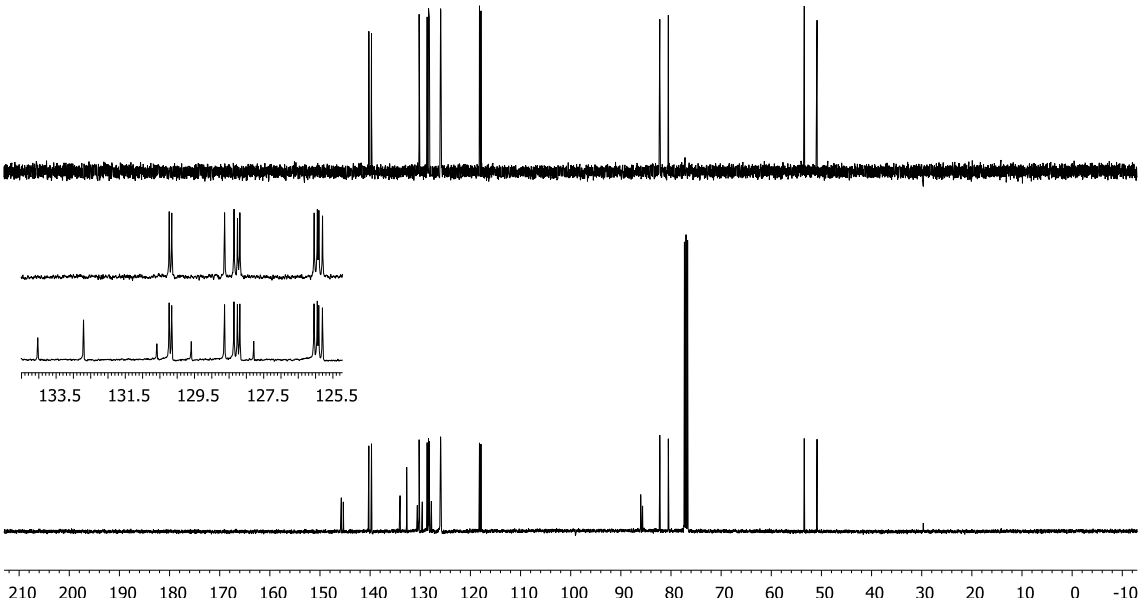

8.0
7.8
7.6
7.4
7.2
7.0
6.8
6.6
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

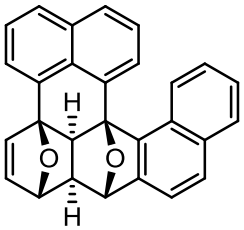

135
133
131
129
127
125
123
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10


H
O
O
H

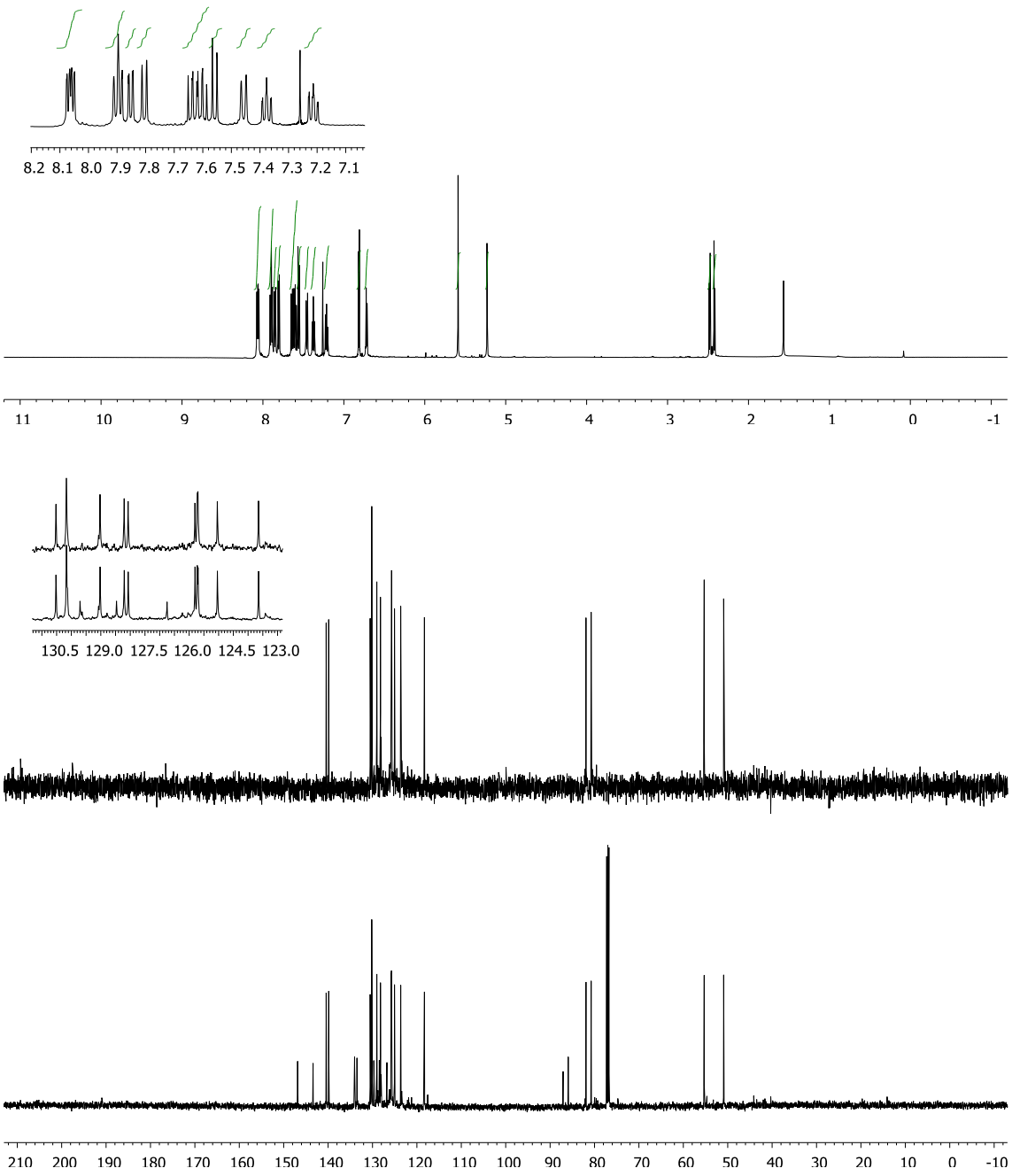
(±) *exo,exo*-**379**

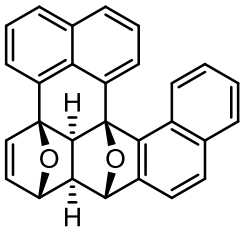

8.0
7.8
7.6
7.4
7.2
7.0
6.8
6.6
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1


133.5
131.5
129.5
127.5
125.5
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

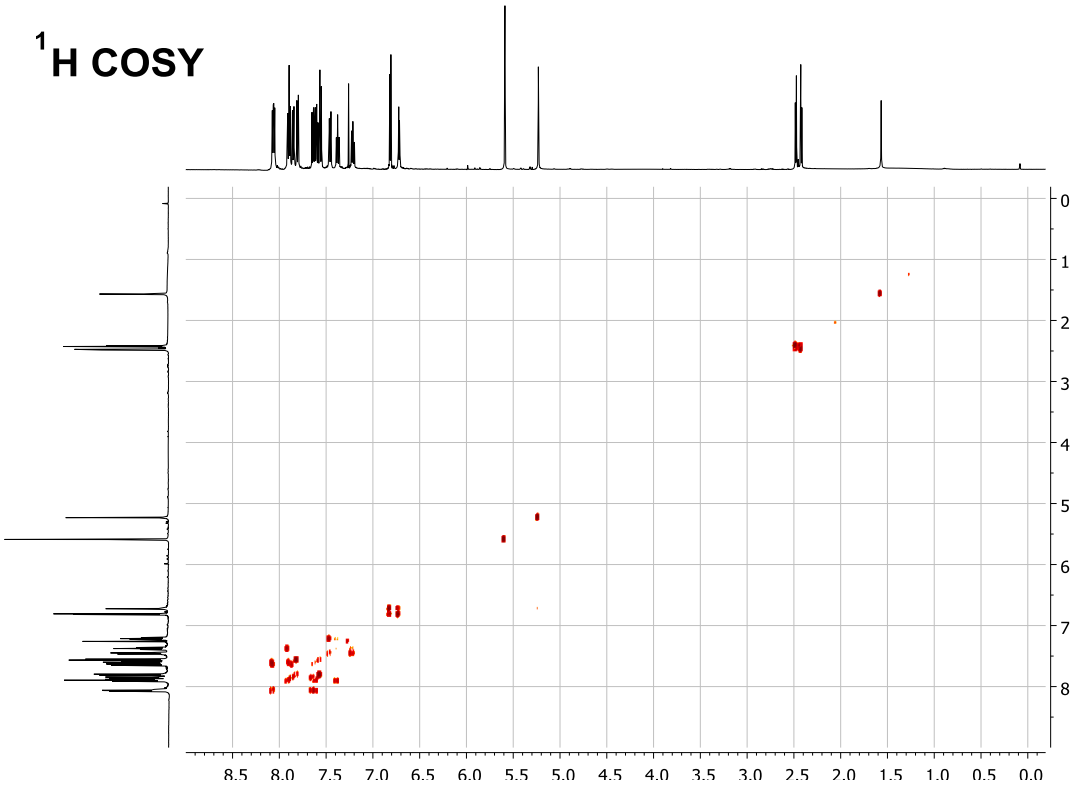

H
O
O
H

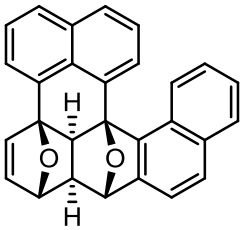
(±) *exo,exo*-**382**


8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
130.5 129.0 127.5 126.0 124.5 123.0
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

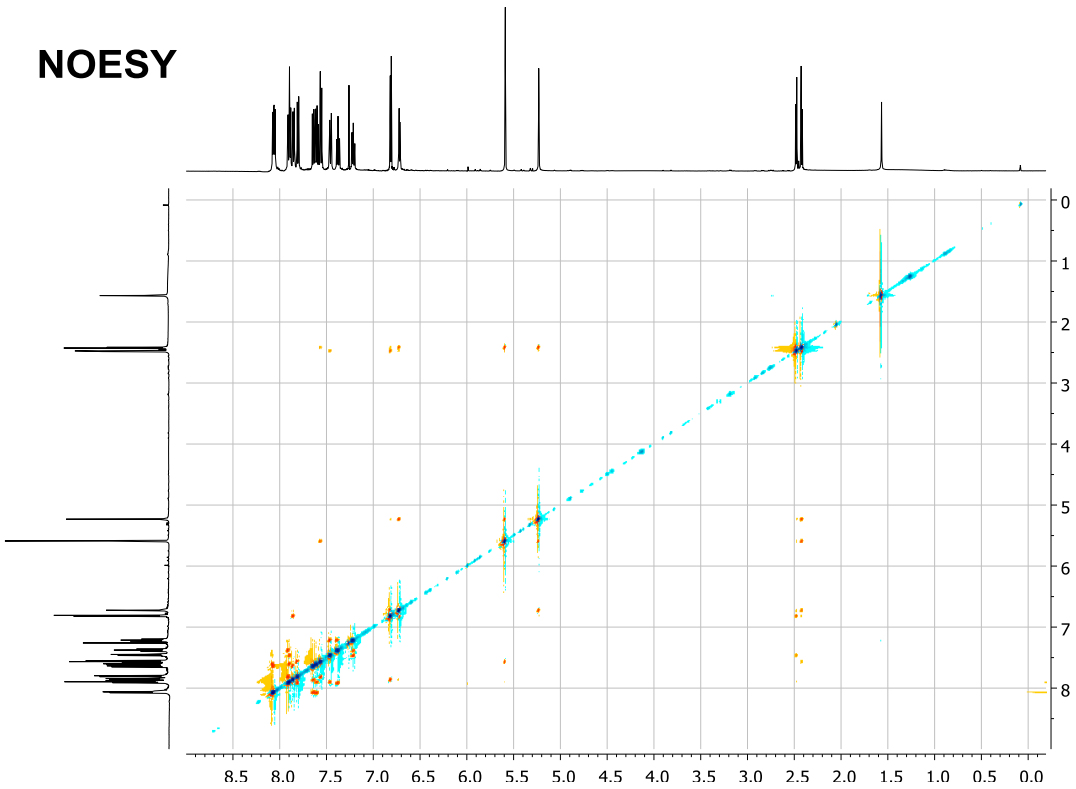

H
O
O
H

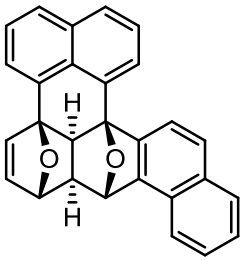
(±) *exo,exo*-**382**


^{1}H COSY
0
1
2
3
4
5
6
7
8
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0

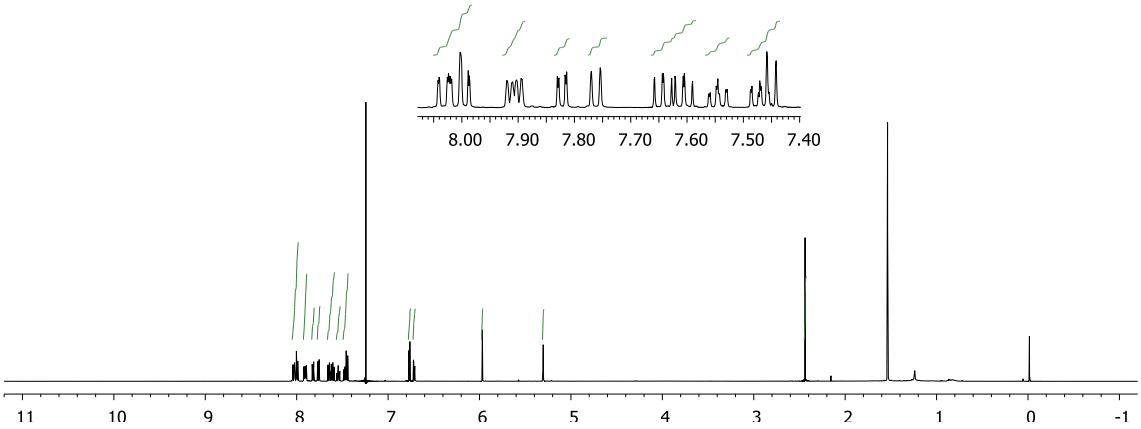

H
O
O
H

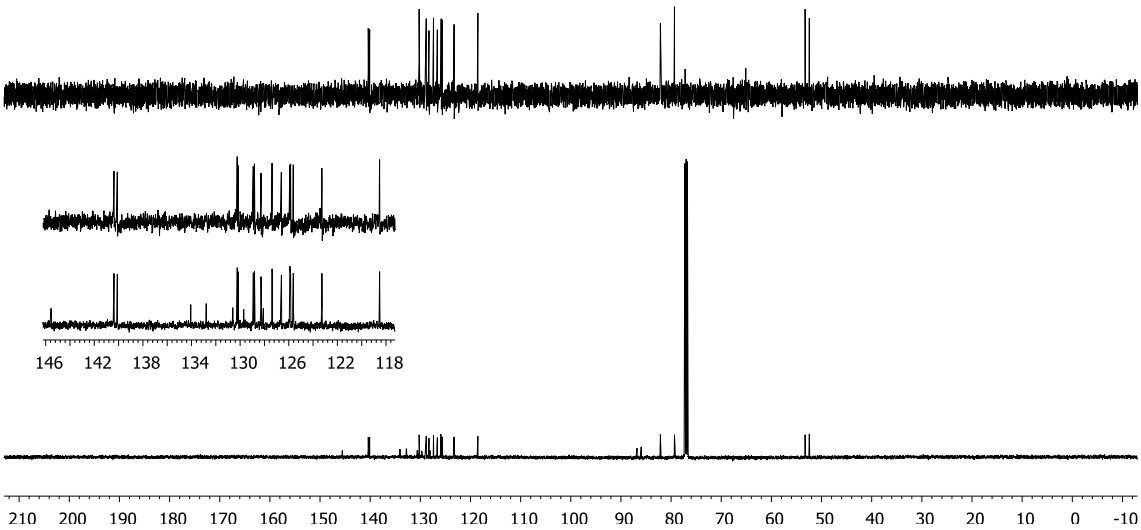
(±) *exo,exo*-**382**

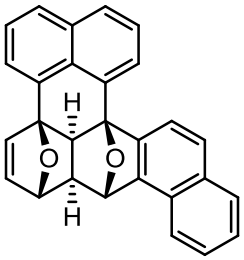

NOESY
0
1
2
3
4
5
6
7
8
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
6.0
5.5
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0


H
O
O
H

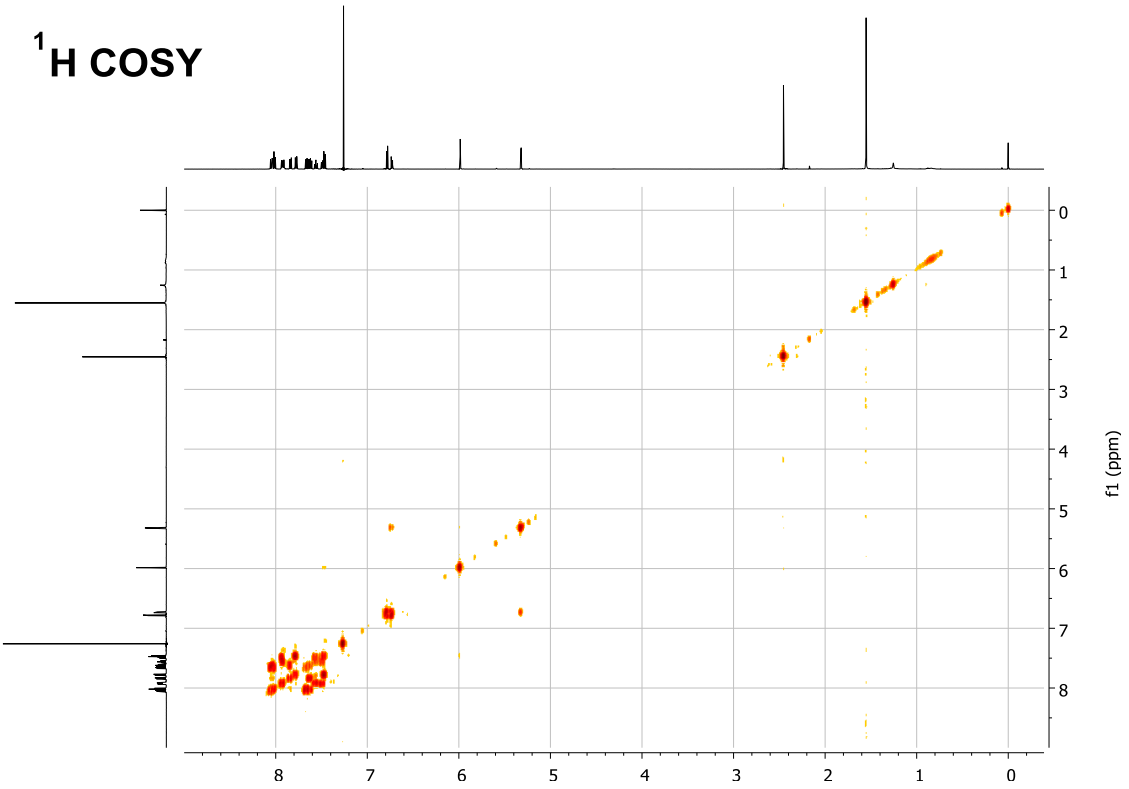
(±) *exo,exo*-**383**

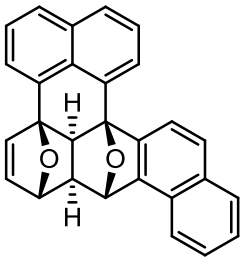

8.00 7.90 7.80 7.70 7.60 7.50 7.40
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1


146 142 138 134 130 126 122 118
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



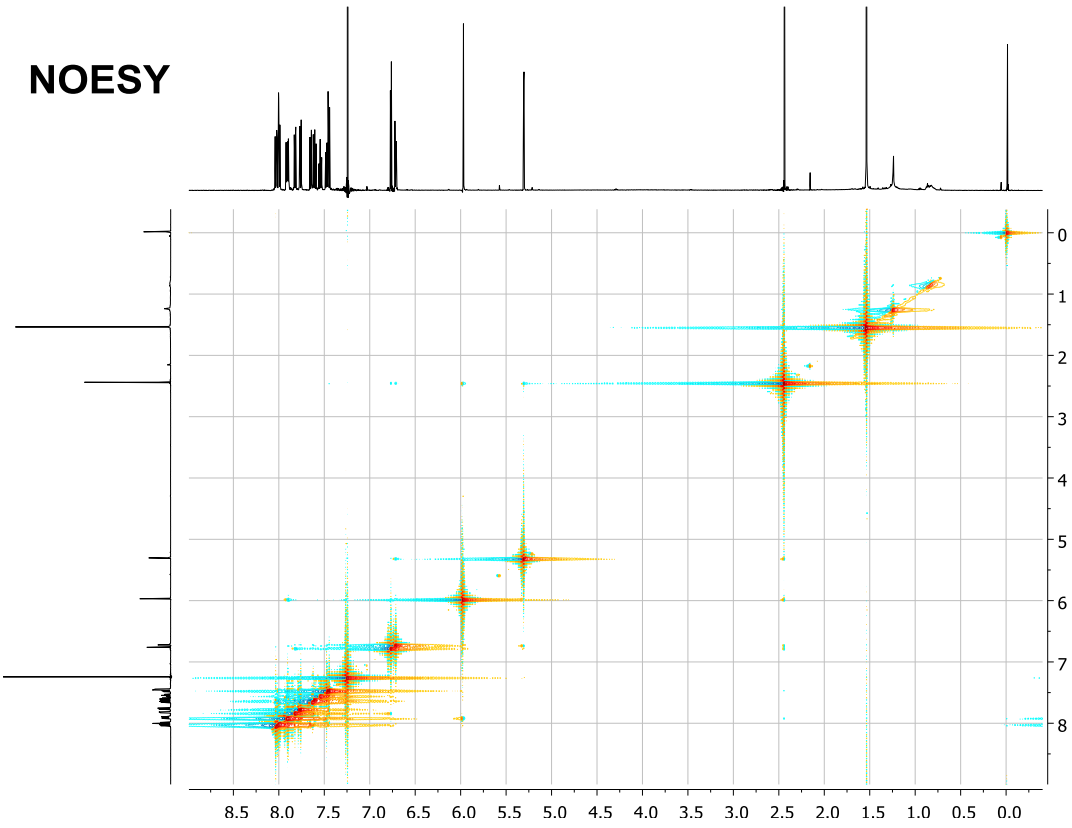
(±) *exo,exo*-**383**

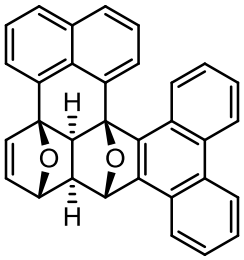




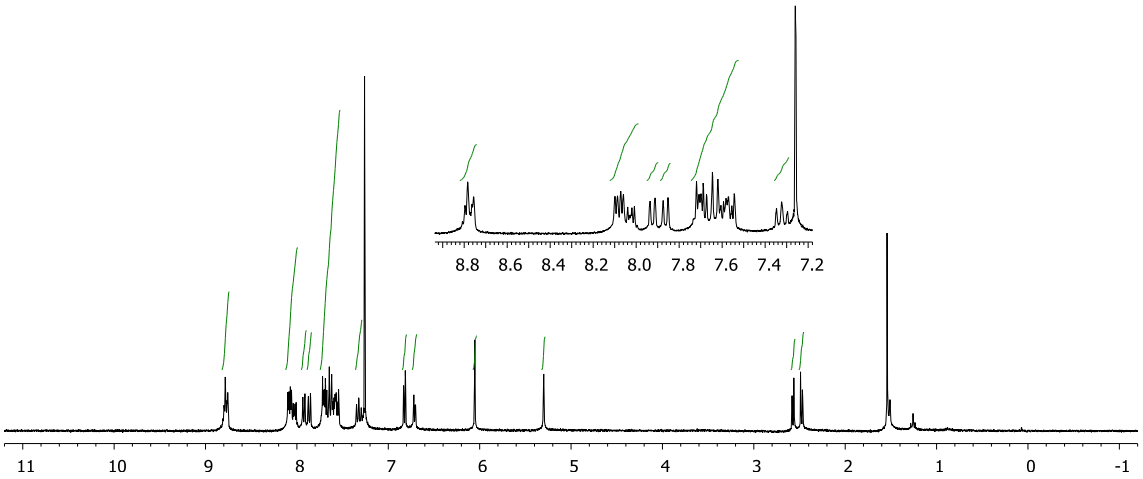
(±) *exo,exo*-**383**

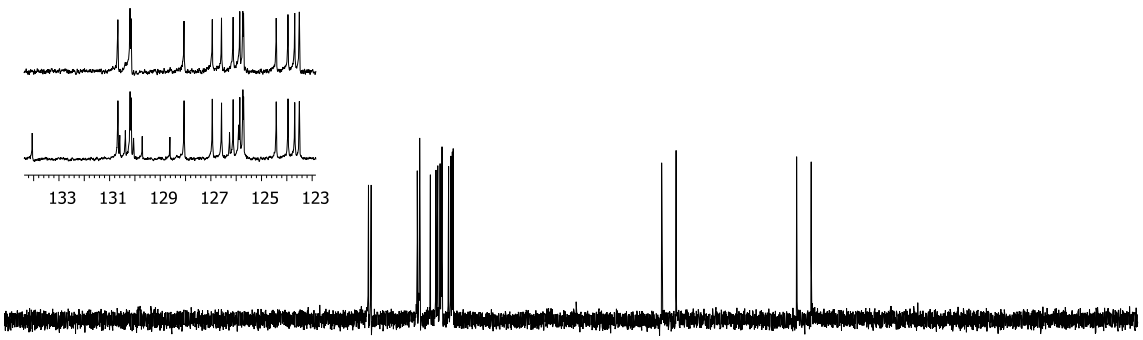
NOESY

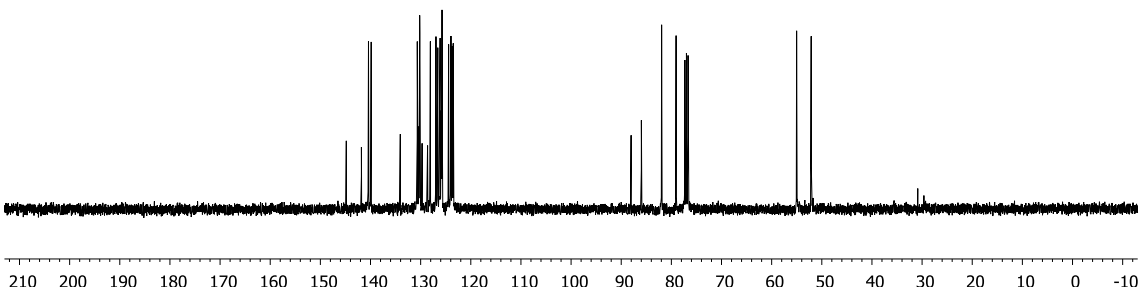


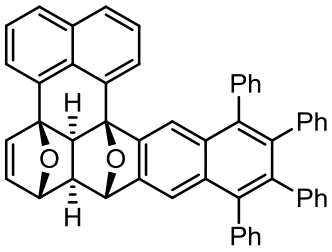

H
O
O
H

(±) *exo,exo*-**386**

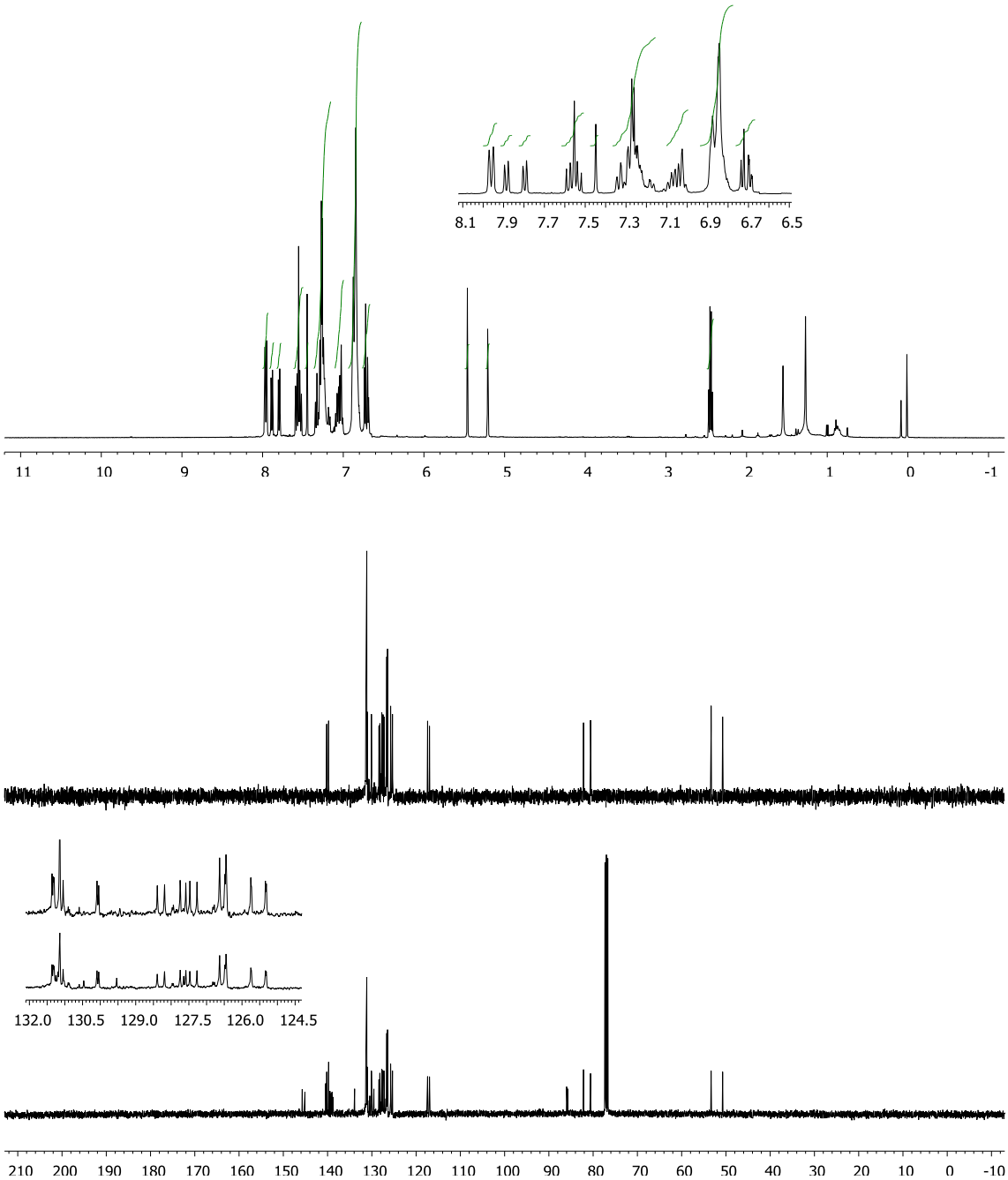

8.8 8.6 8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

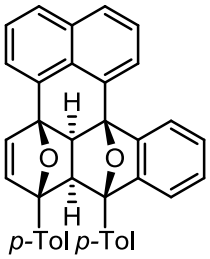

133 131 129 127 125 123


210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

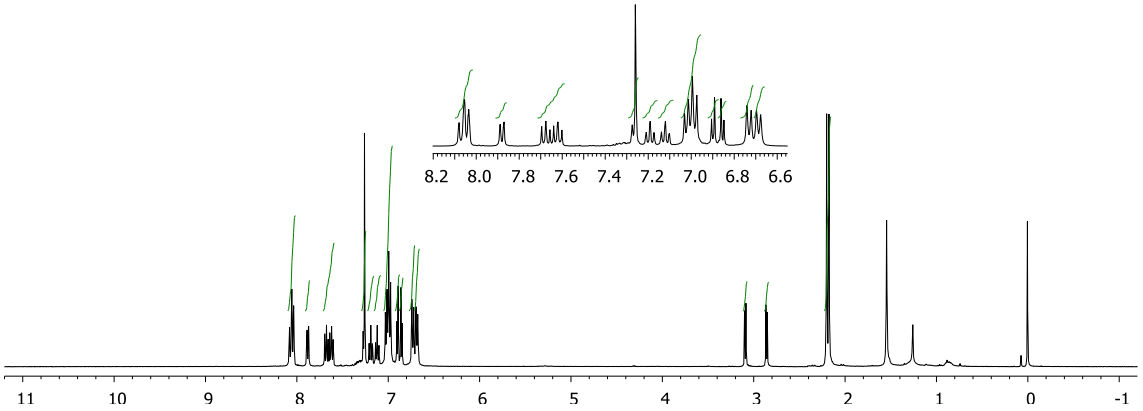

Ph
Ph
Ph
Ph
H
O
O
H

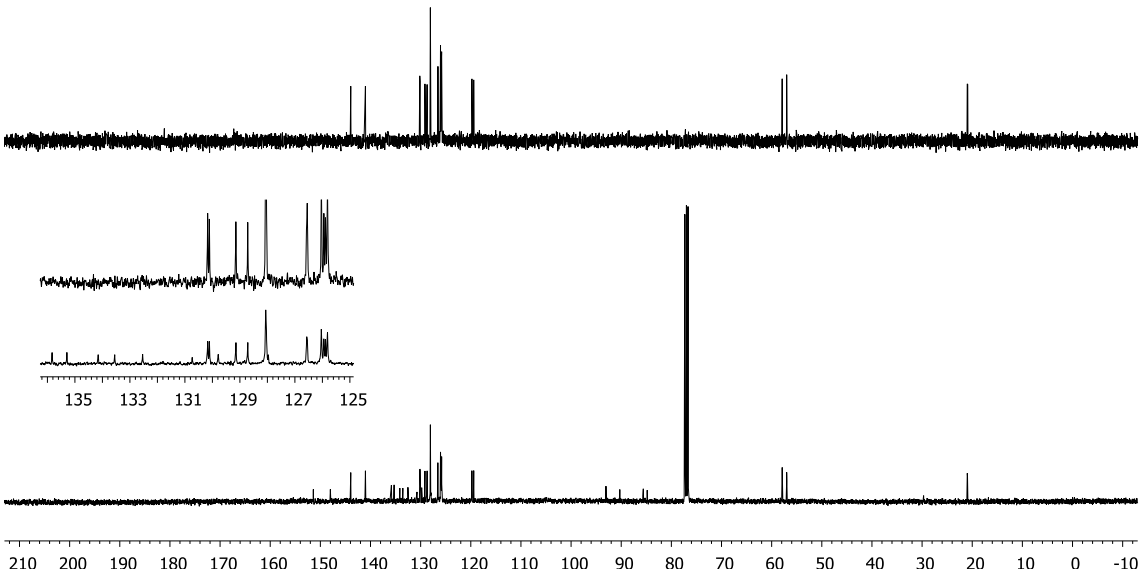
(±) *exo,exo*-**389**


8.1 7.9 7.7 7.5 7.3 7.1 6.9 6.7 6.5
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
132.0 130.5 129.0 127.5 126.0 124.5
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
O
O
H
p-Tol
p-Tol

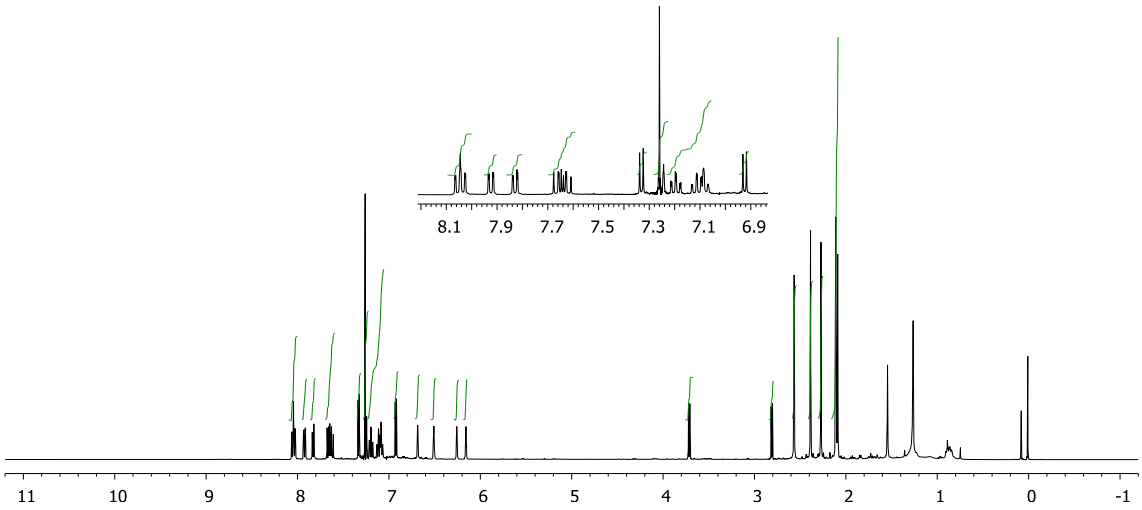
(±) *exo,exo*-**391**

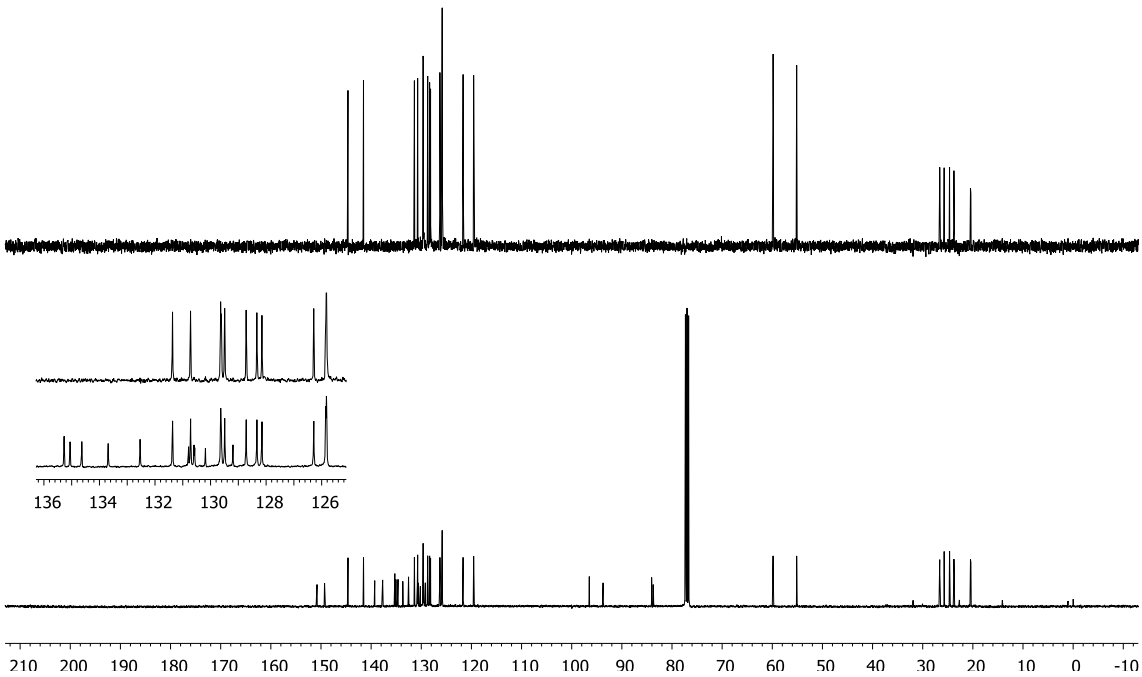

8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

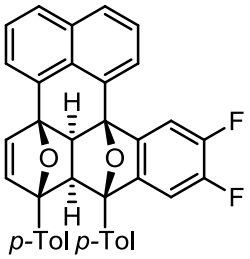

135 133 131 129 127 125
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
O
O
H
Mes
Mes

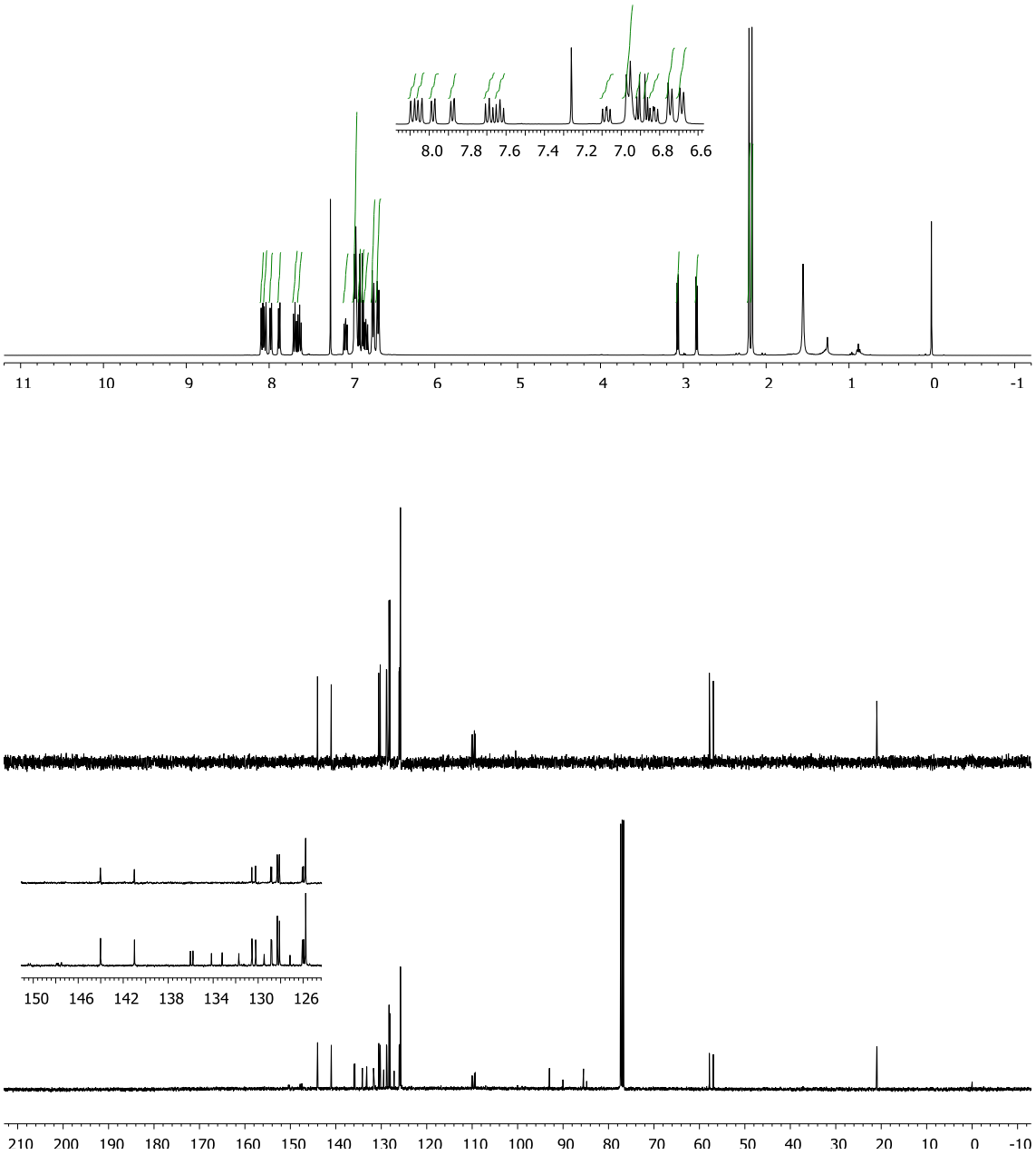
(±) *exo,exo*-**392**

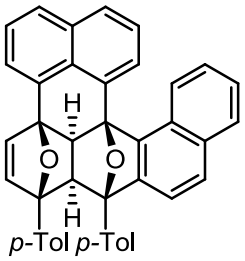

8.1
7.9
7.7
7.5
7.3
7.1
6.9
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1


136
134
132
130
128
126
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

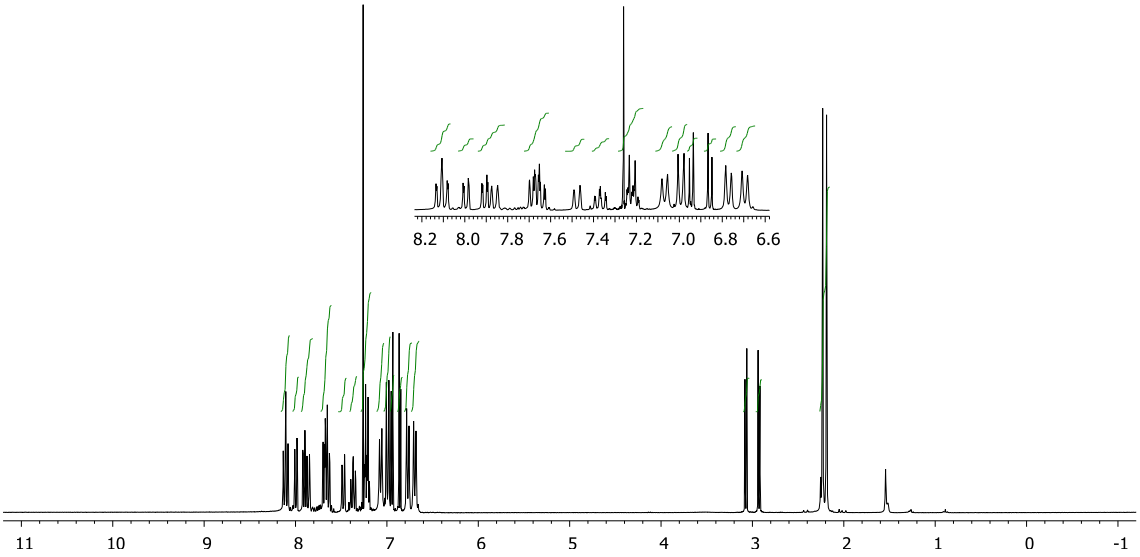

H
O
O
F
F
H
p-Tol
p-Tol

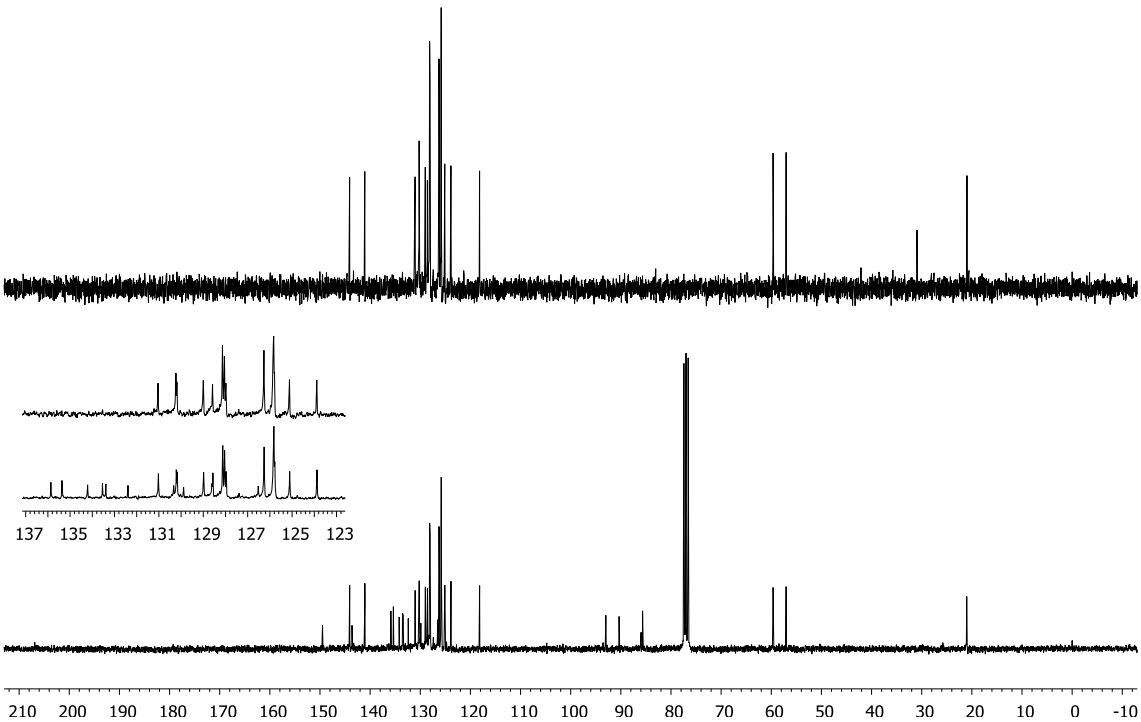
(±) *exo,exo*-**393**

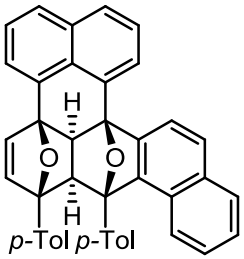

8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
150 146 142 138 134 130 126
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
O
O
H
p-Tol *p*-Tol

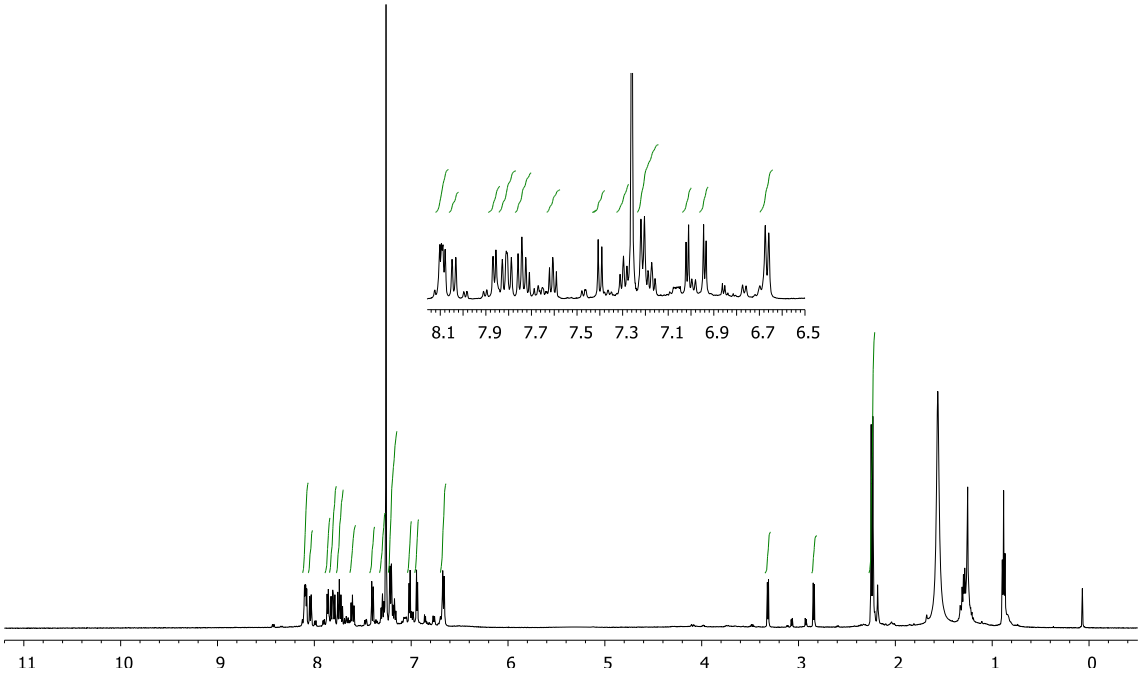
(±) *exo,exo*-**394**

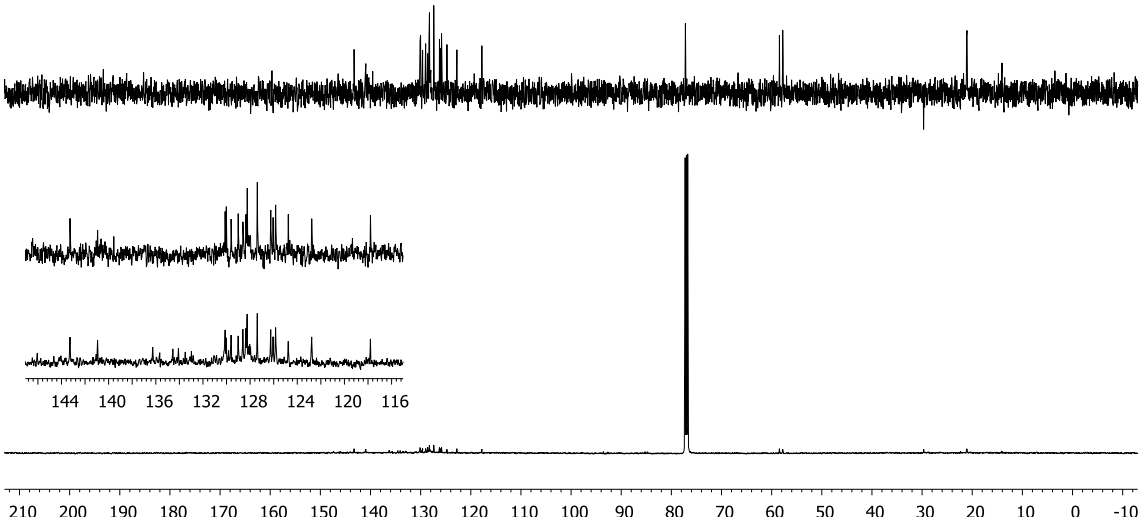

8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

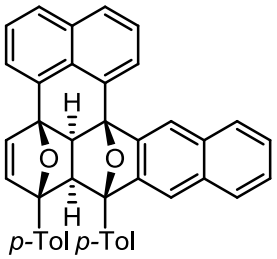

137 135 133 131 129 127 125 123
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
O
O
H
p-Tol *p*-Tol

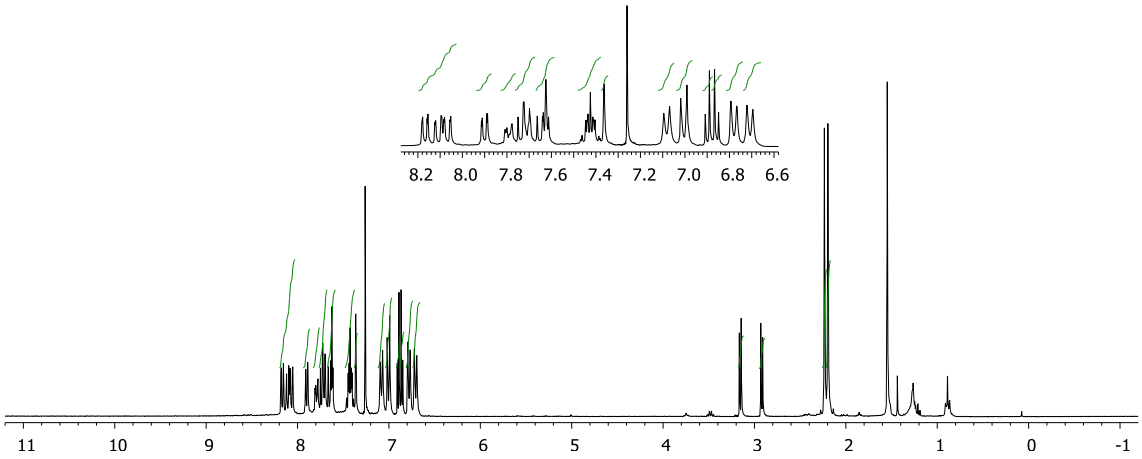
(±) *exo,exo*-**395**

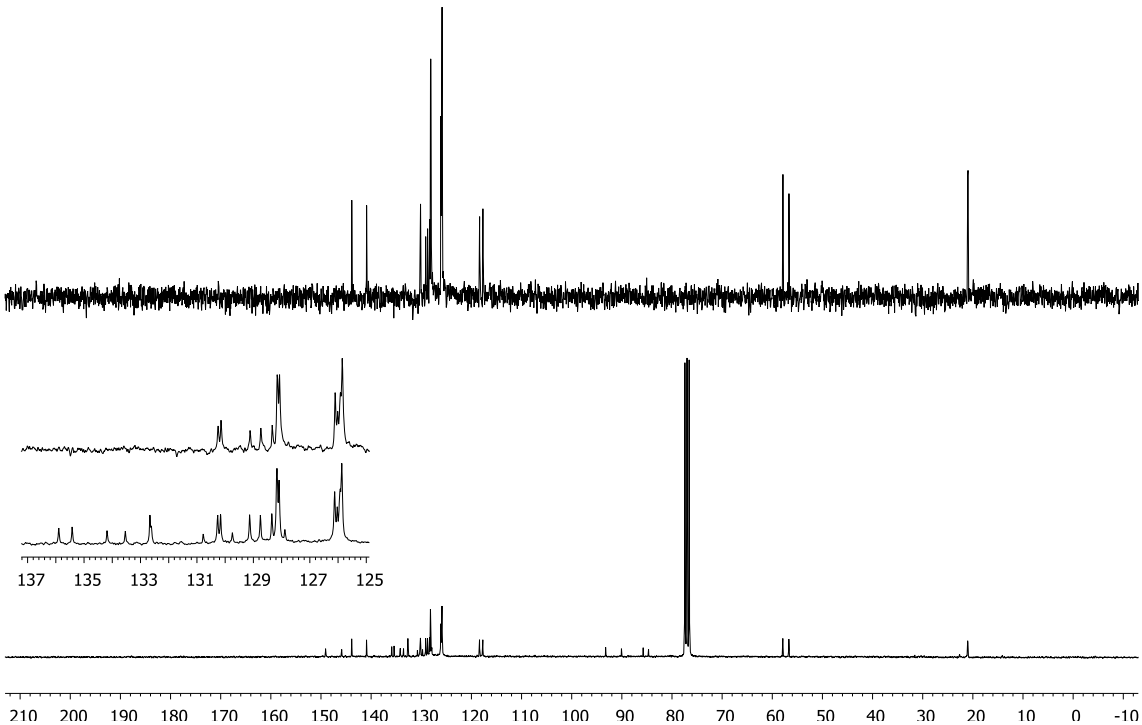

8.1 7.9 7.7 7.5 7.3 7.1 6.9 6.7 6.5
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

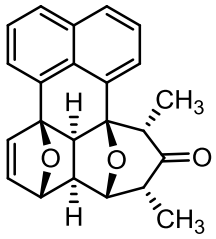

144 140 136 132 128 124 120 116
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
O
O
H
p-Tol
p-Tol

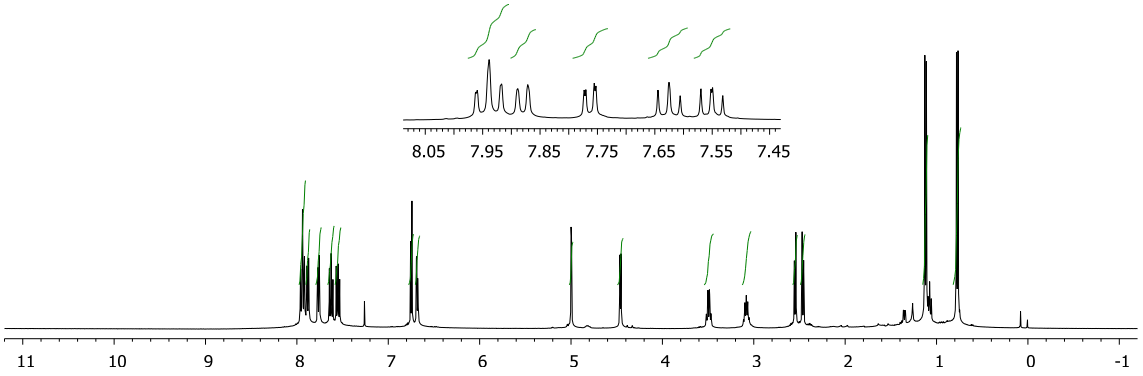
(±) *exo,exo*-**396**

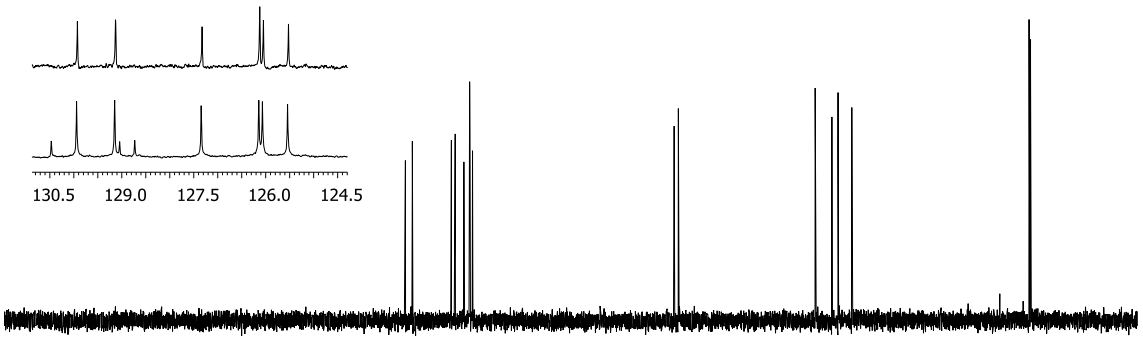

8.2
8.0
7.8
7.6
7.4
7.2
7.0
6.8
6.6
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

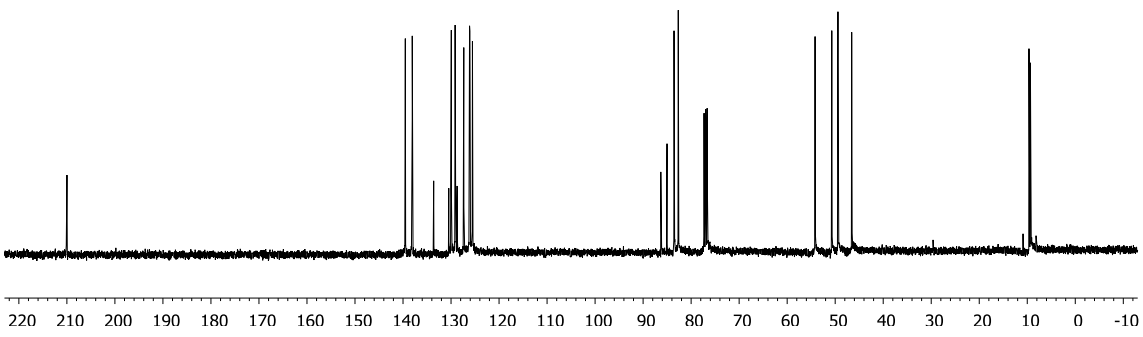

137
135
133
131
129
127
125
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

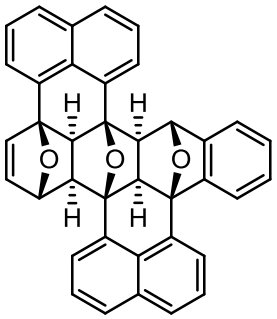


(±) *cis,endo,exo,exo*-**400**

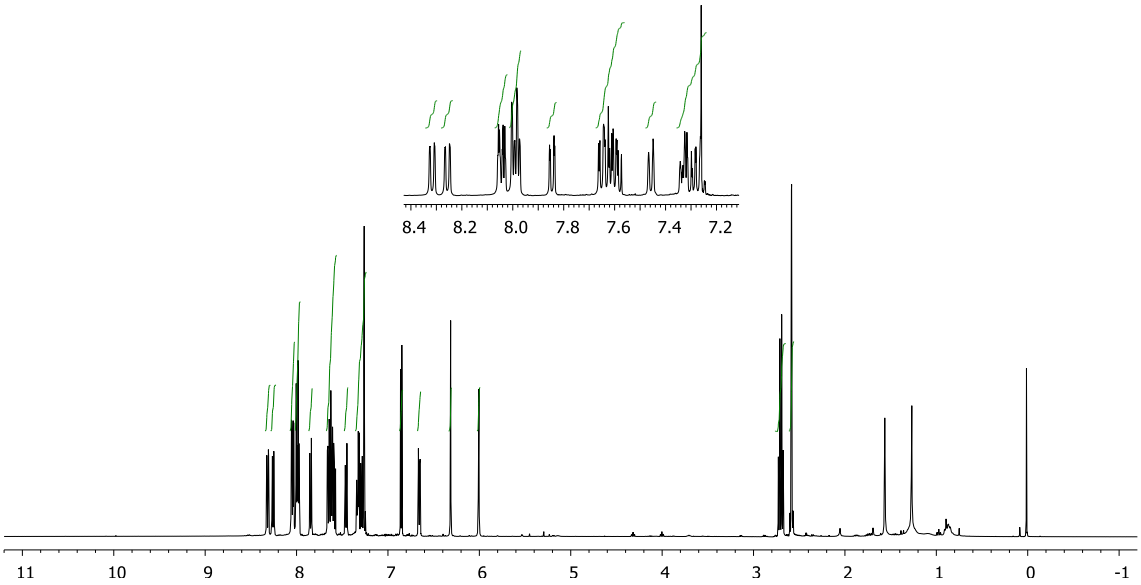


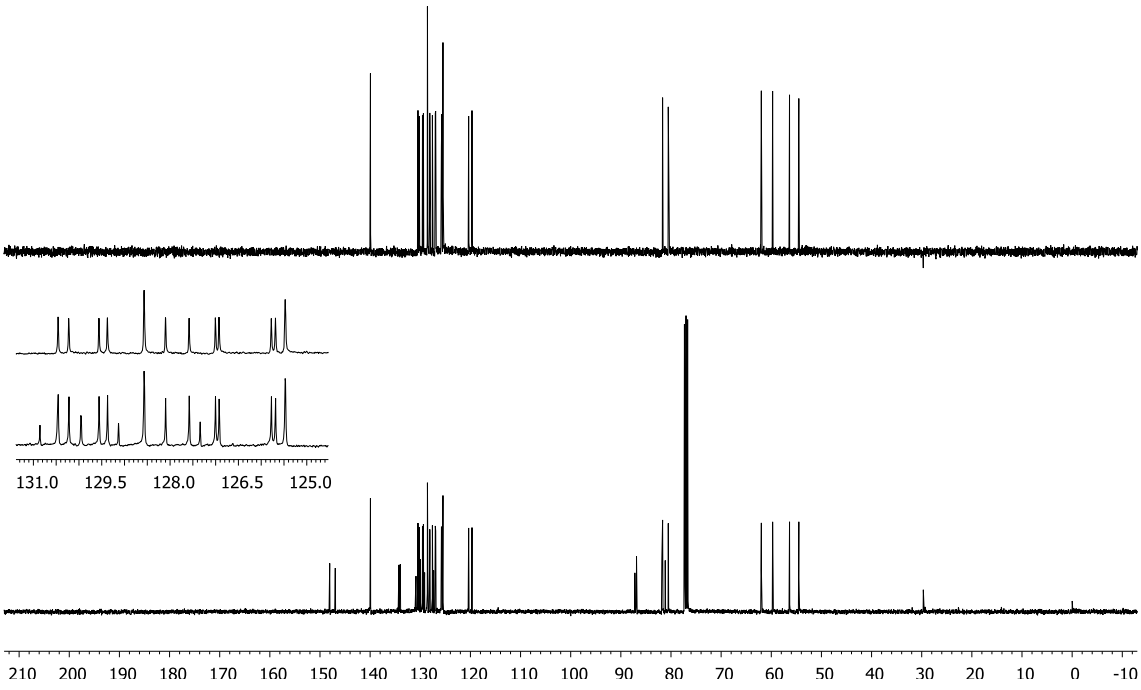


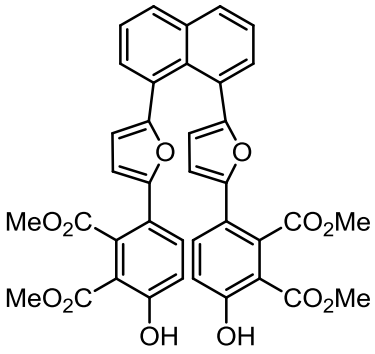




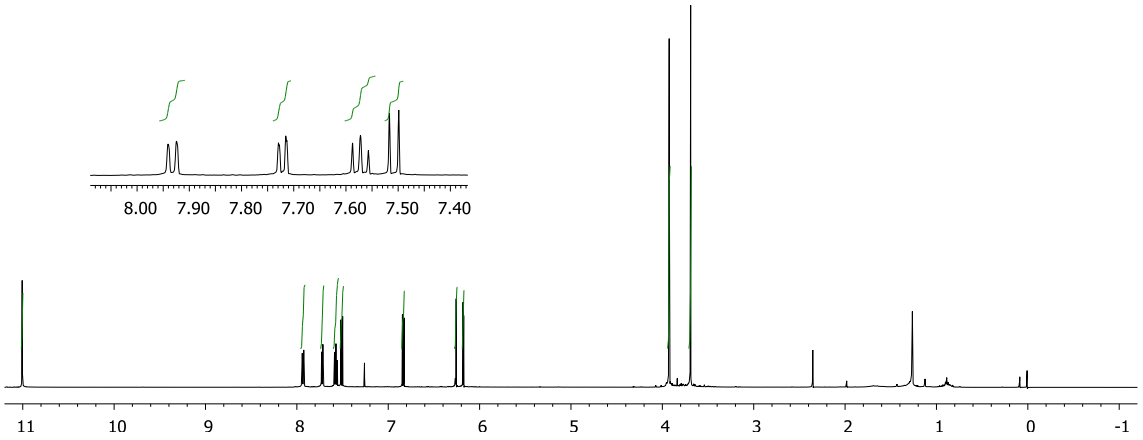
(±) *exo,exo,exo*-**404**

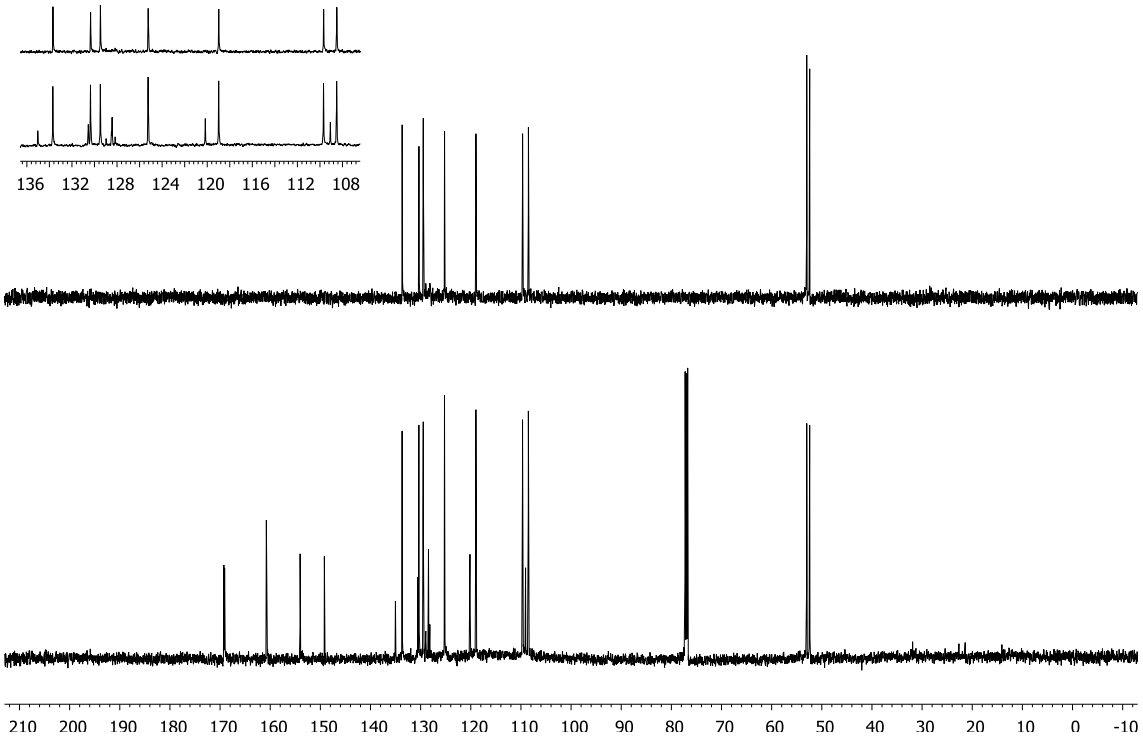


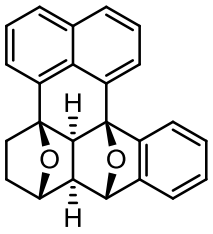



MeO2C
CO2Me
MeO2C
CO2Me
OH
OH
O
O

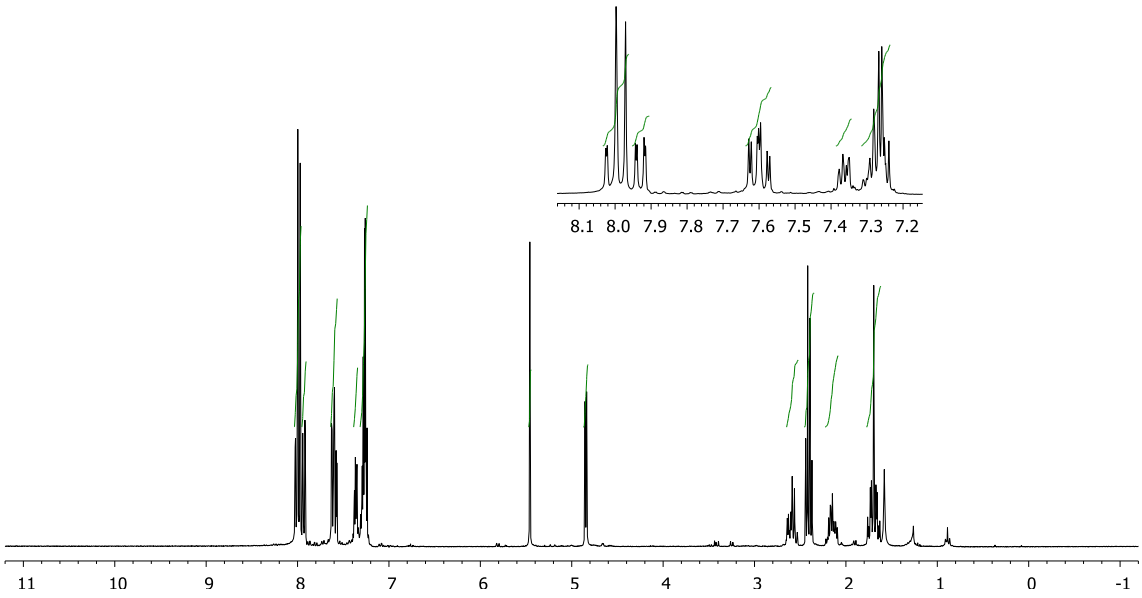
406

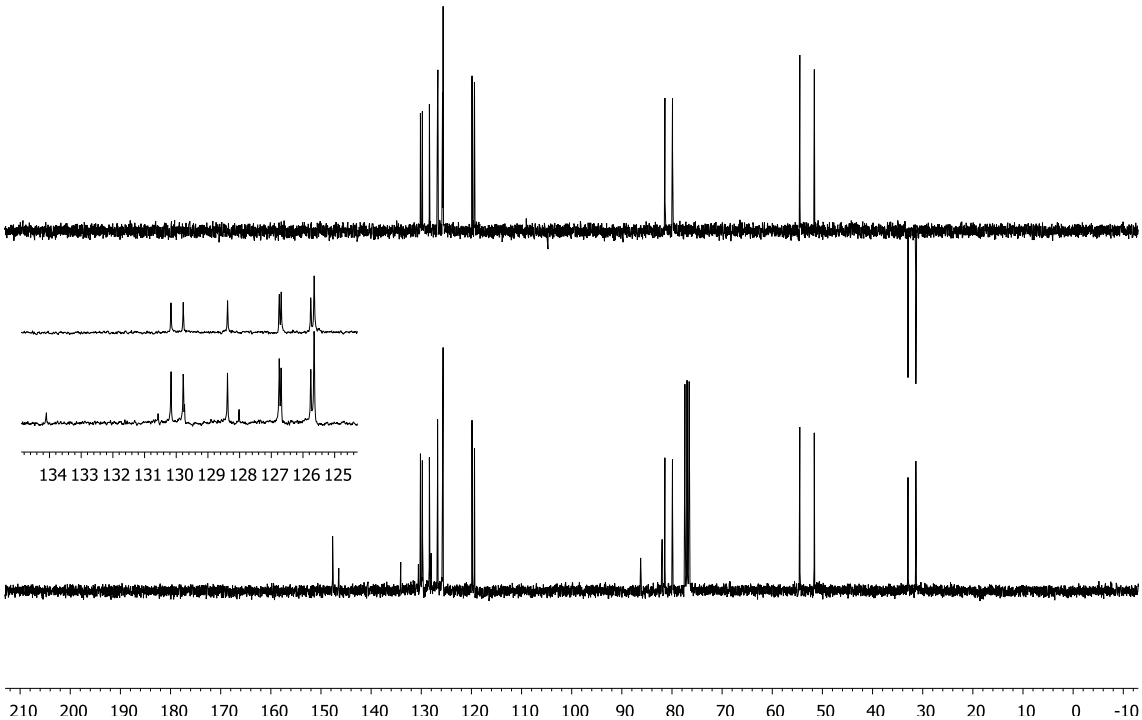

8.00 7.90 7.80 7.70 7.60 7.50 7.40
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

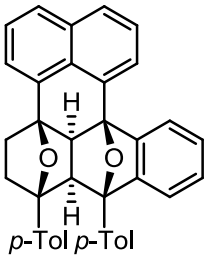

136 132 128 124 120 116 112 108
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
O
O
H

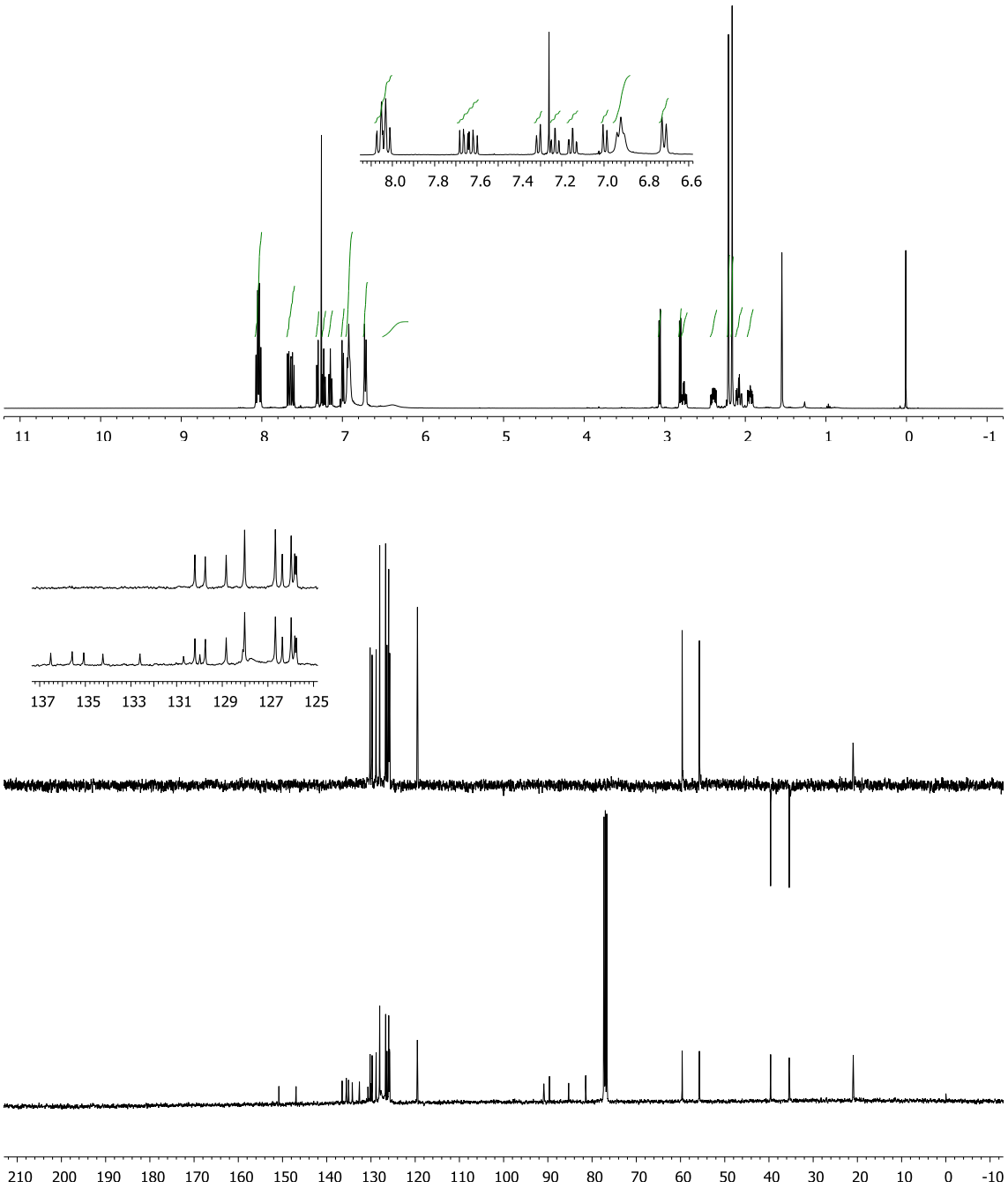
(±) *exo,exo*-**422**

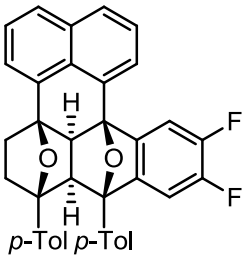

8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1


134 133 132 131 130 129 128 127 126 125
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

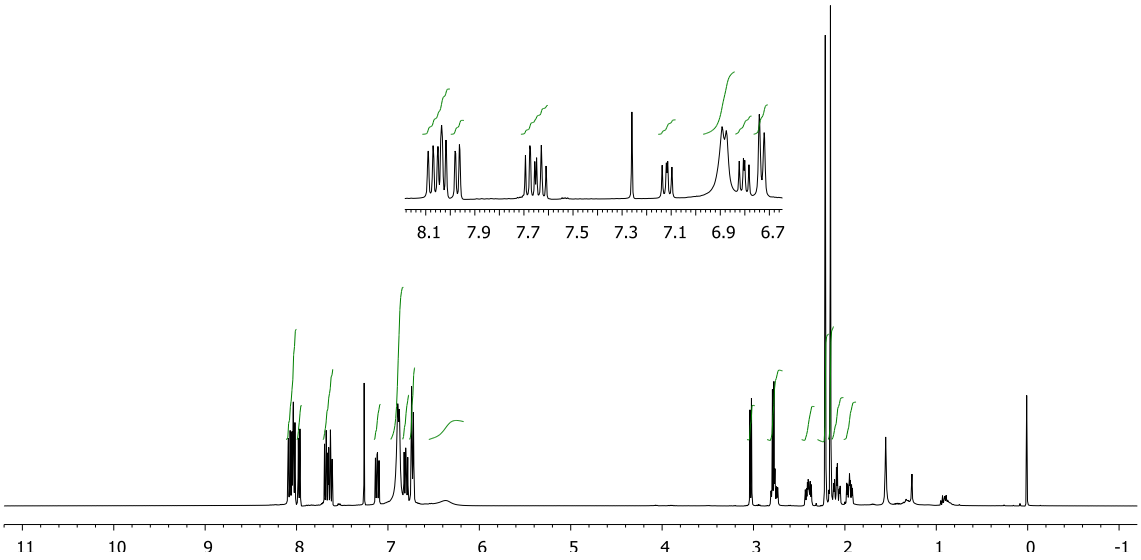

H
O
O
H
p-Tol *p*-Tol

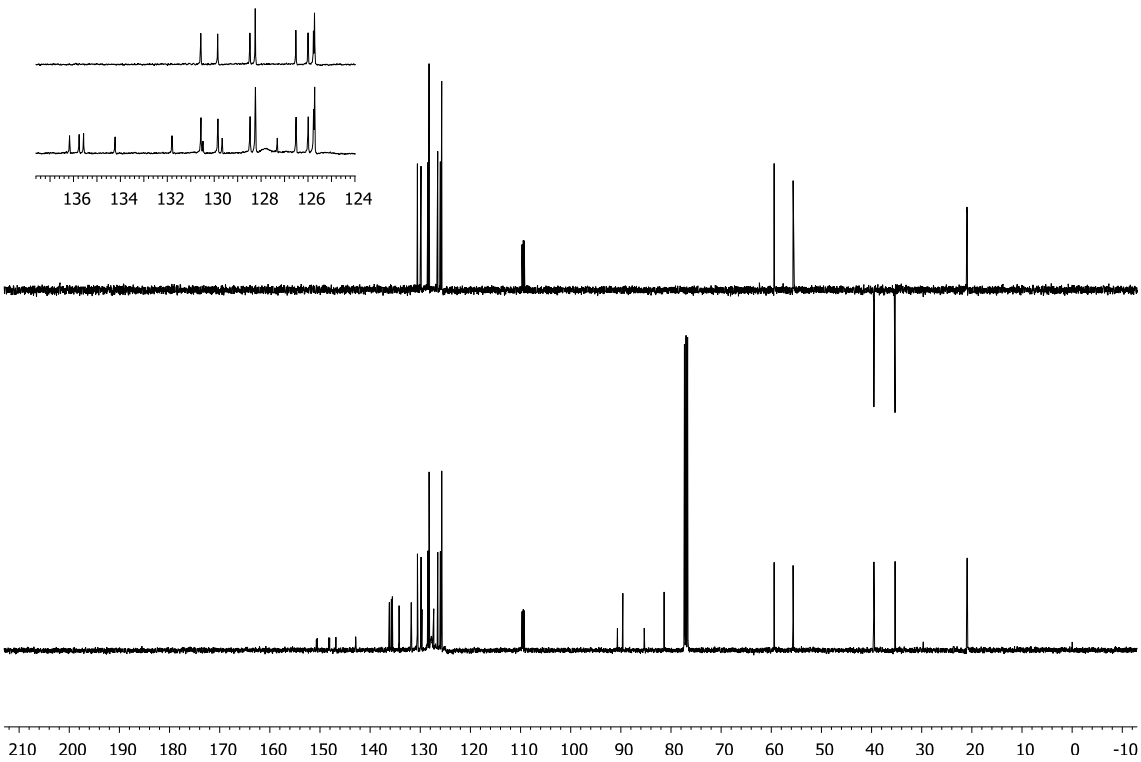
(±) *exo,exo*-**454**

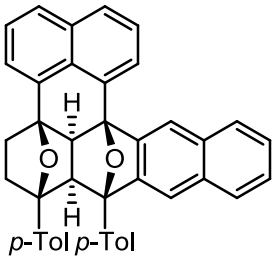

8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1
137 135 133 131 129 127 125
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


H
F
O
O
F
H
p-Tol *p*-Tol

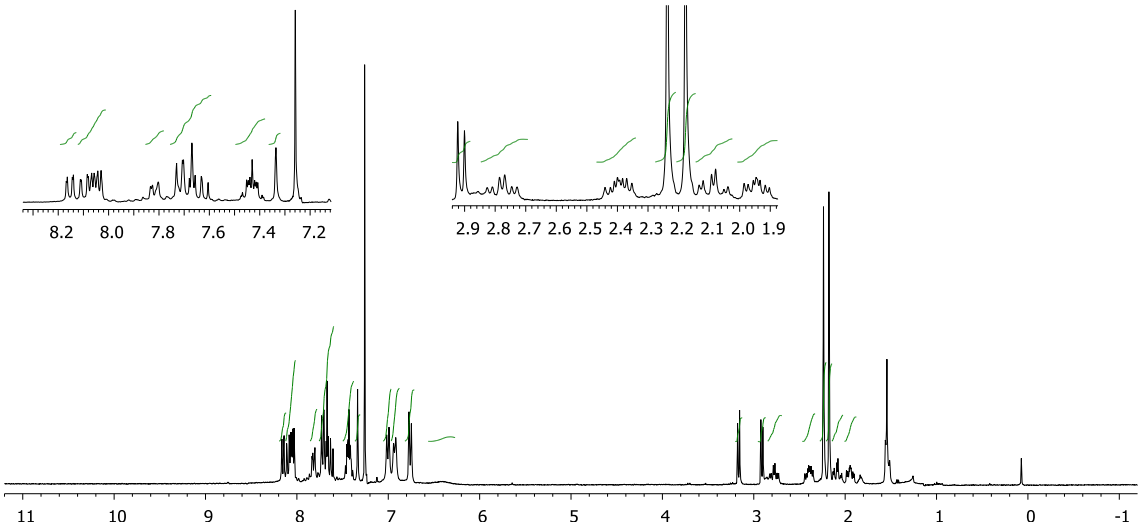
(±) *exo,exo*-**455**

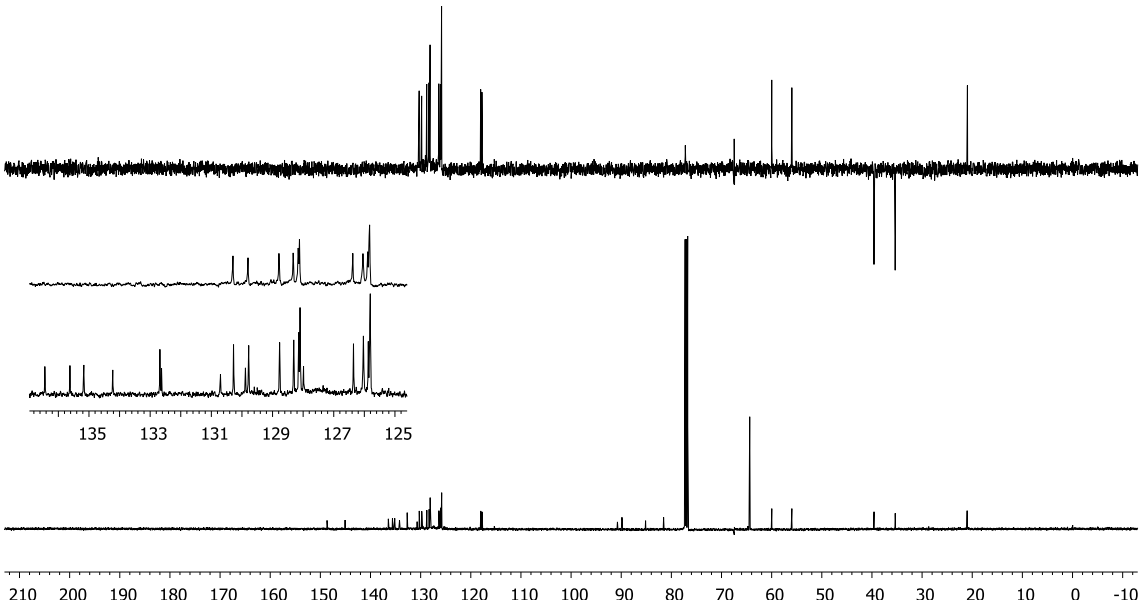

8.1
7.9
7.7
7.5
7.3
7.1
6.9
6.7
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

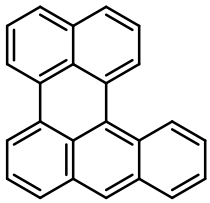

136
134
132
130
128
126
124
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10


H
O
O
H
p-Tol
p-Tol

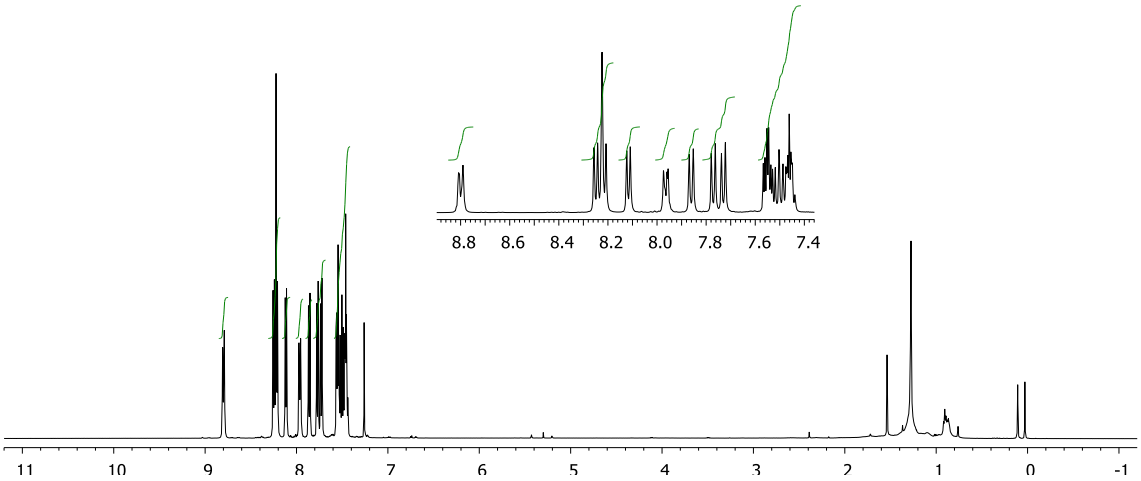
(±) *exo,exo*-**456**

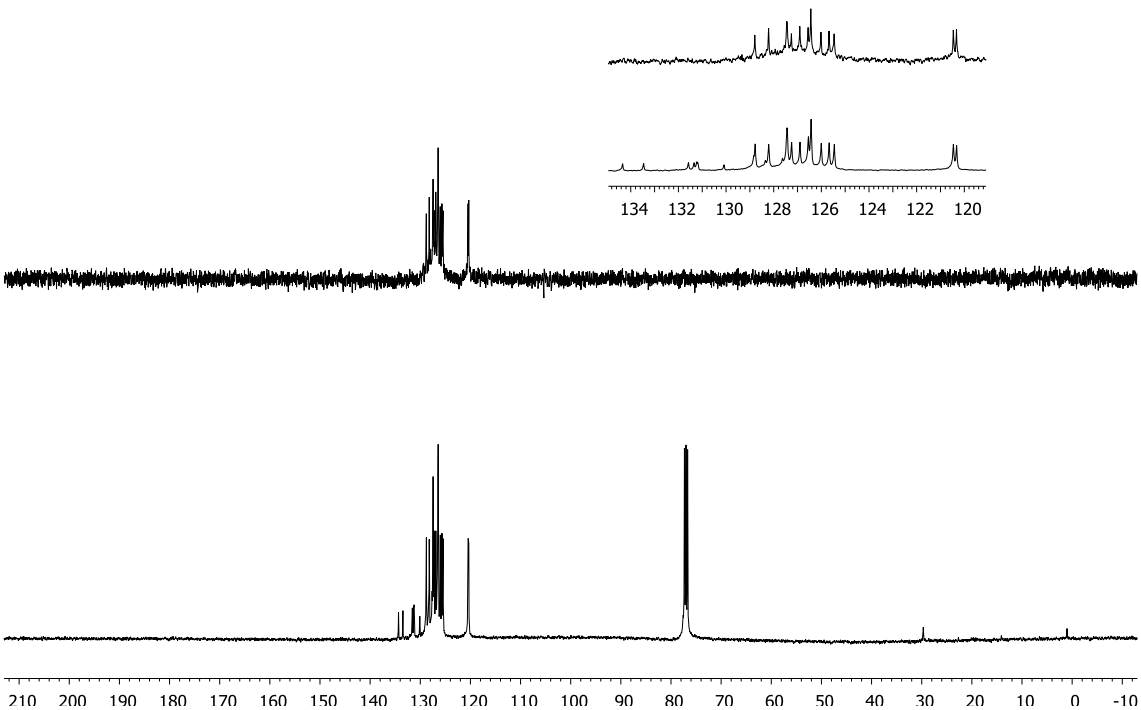

8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2
2.9 2.8 2.7 2.6 2.5 2.4 2.3 2.2 2.1 2.0 1.9
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

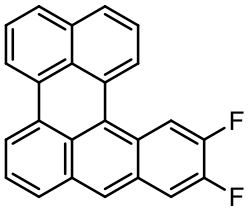

135 133 131 129 127 125
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



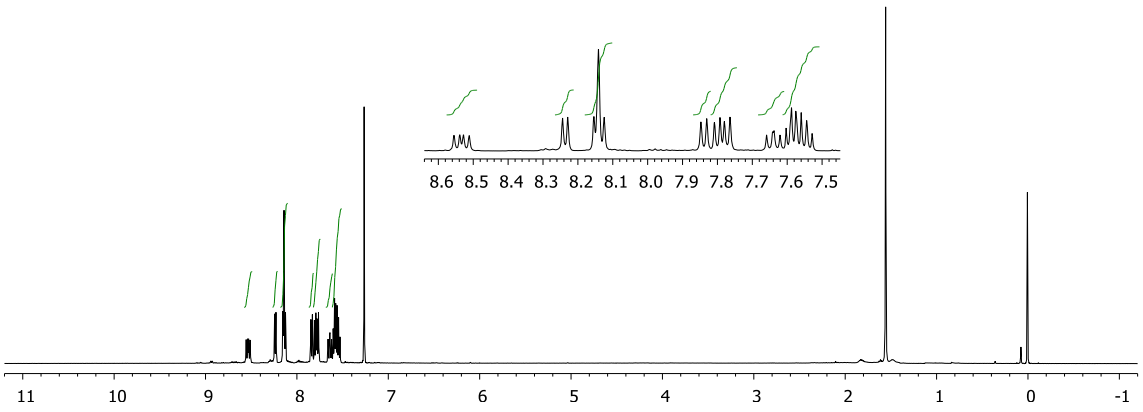
243

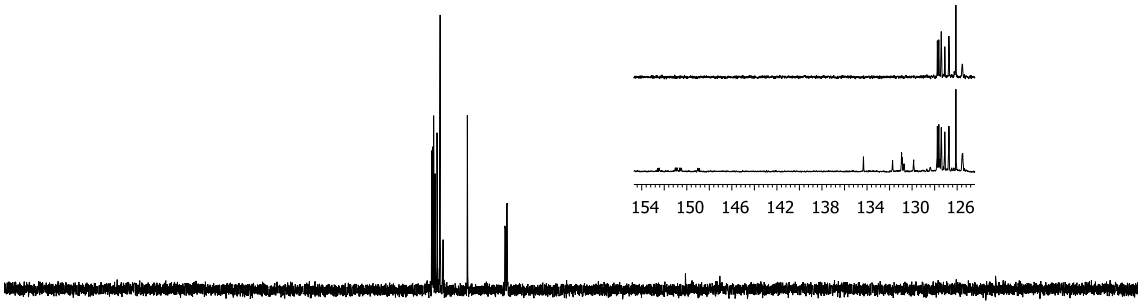

8.8
8.6
8.4
8.2
8.0
7.8
7.6
7.4
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

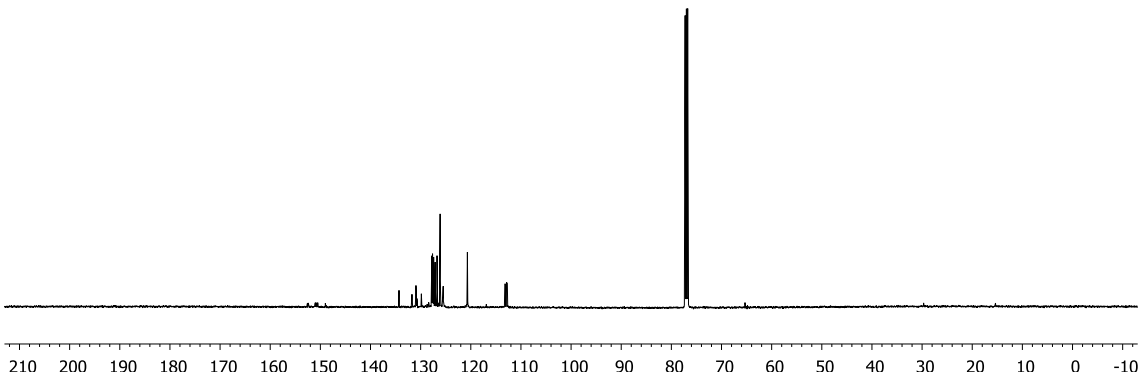

134
132
130
128
126
124
122
120
210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

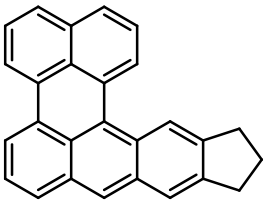

F
F

423

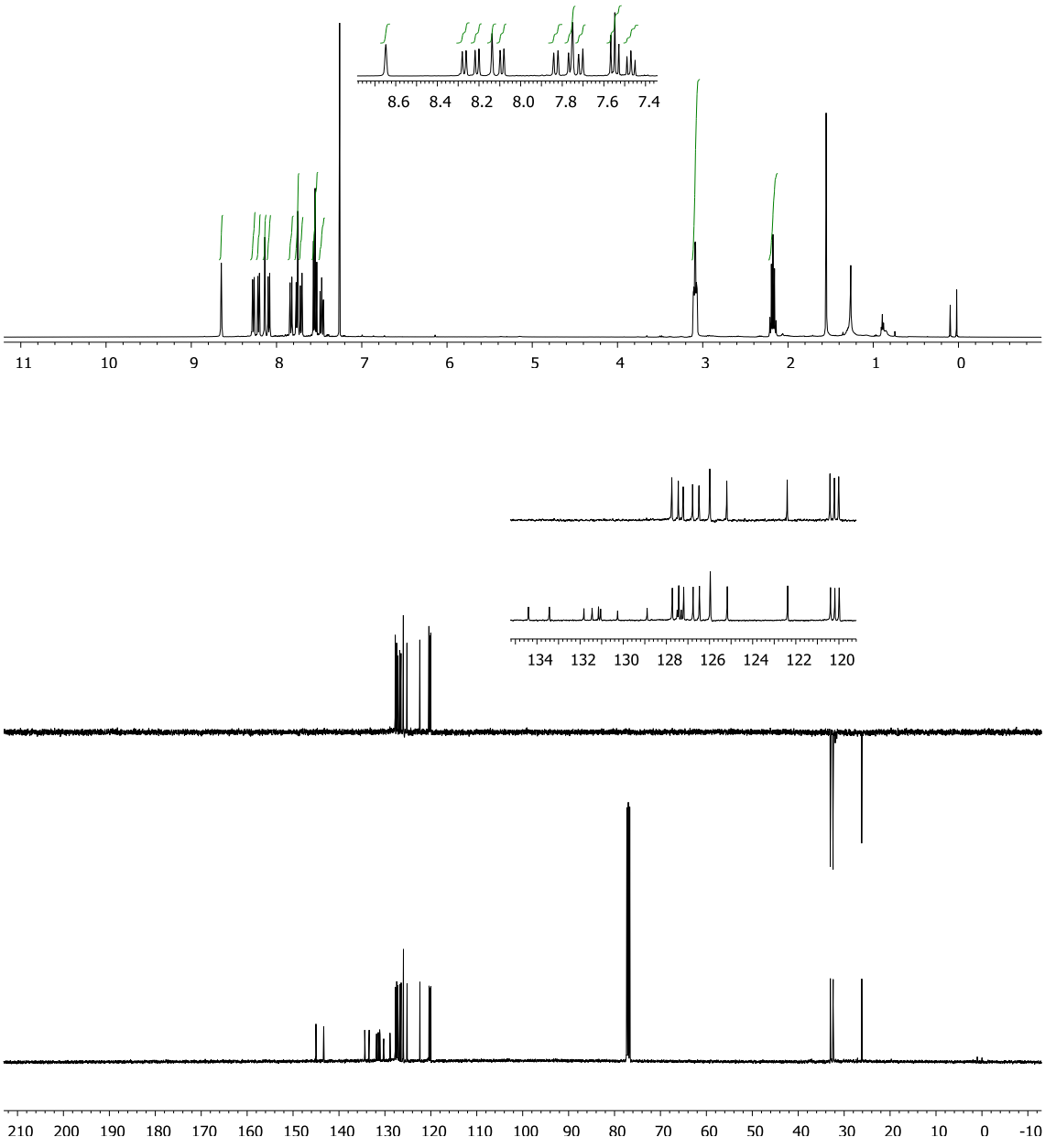

8.6 8.5 8.4 8.3 8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

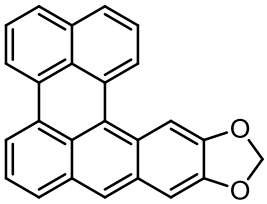

154 150 146 142 138 134 130 126


210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

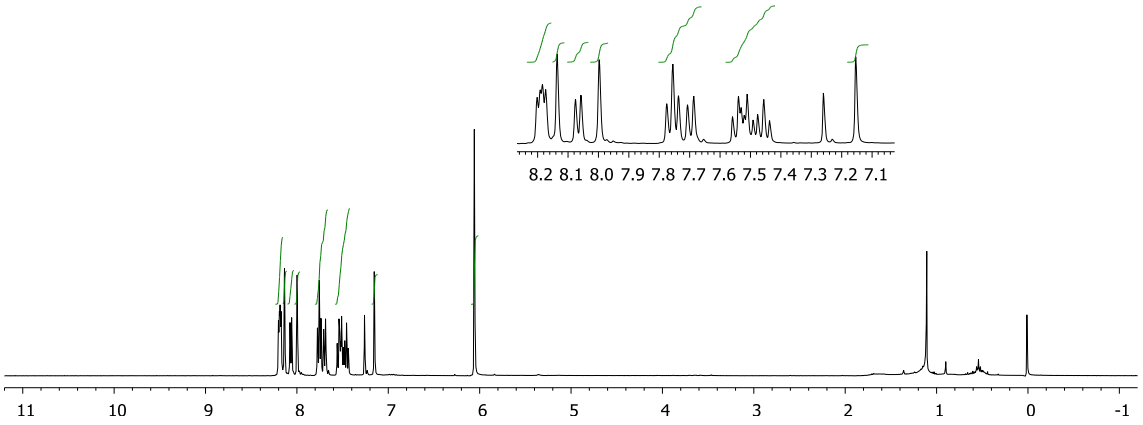


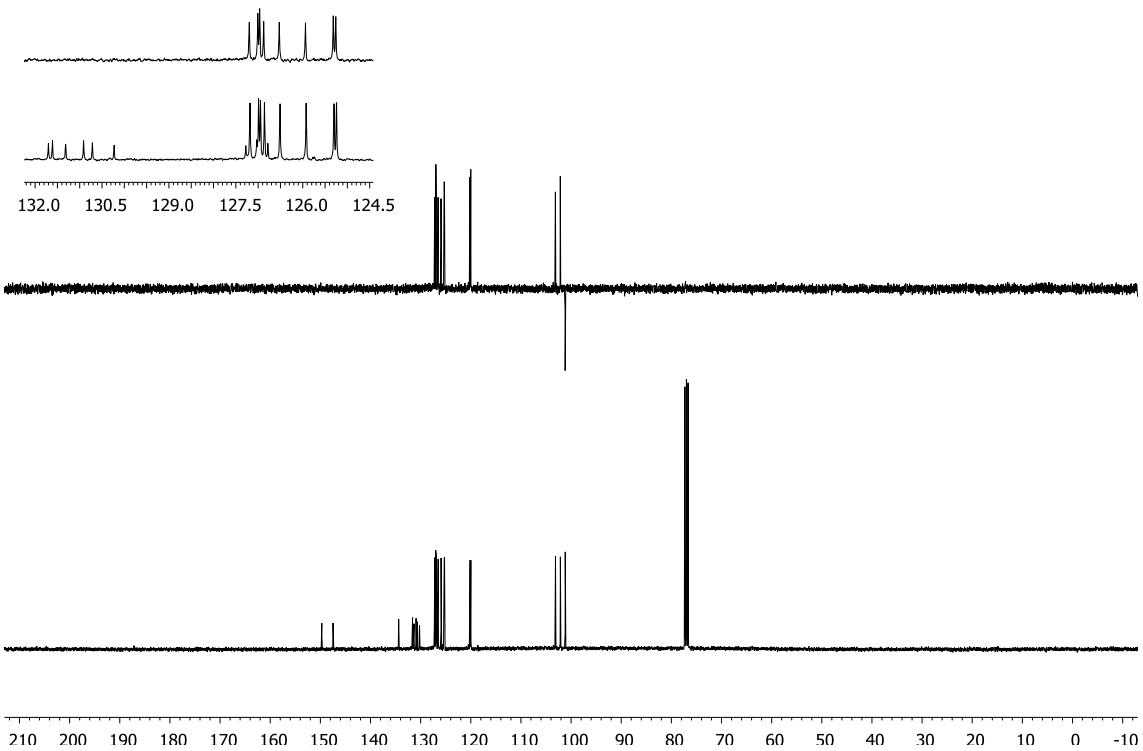
424

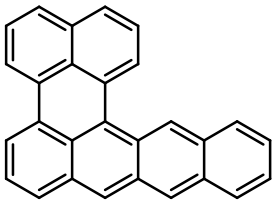

8.6 8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0
134 132 130 128 126 124 122 120
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


O
O

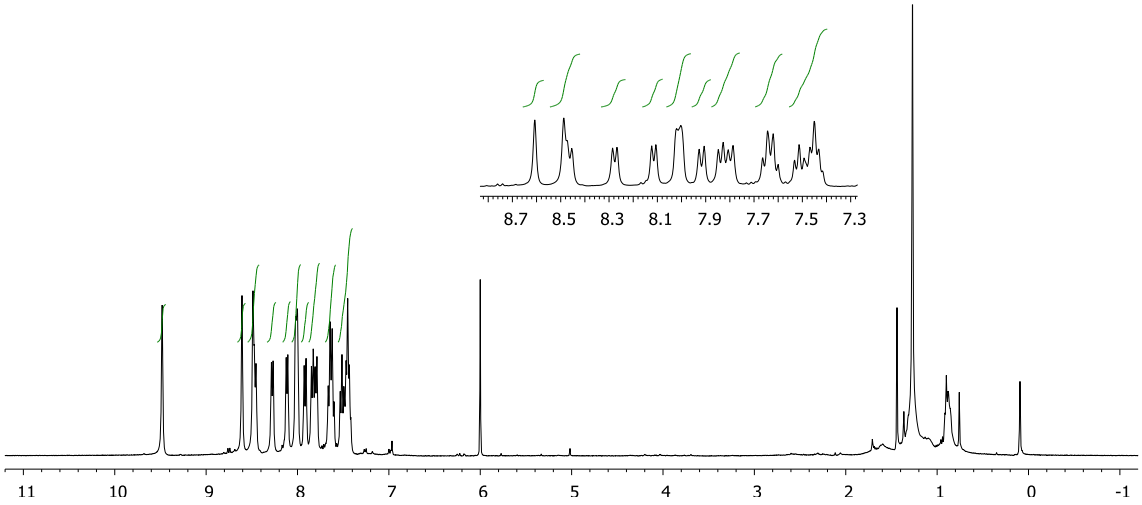
425

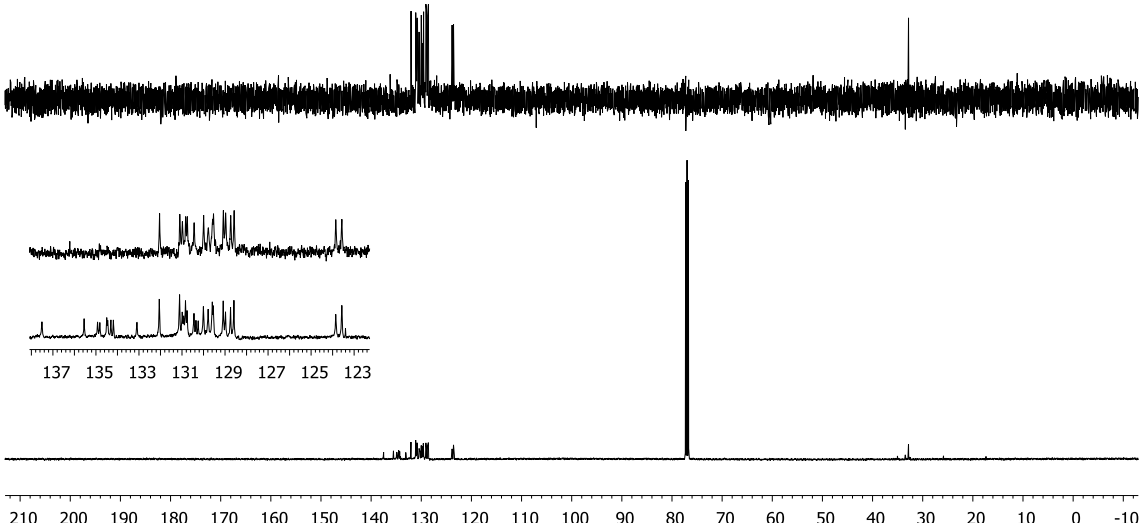

8.2 8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

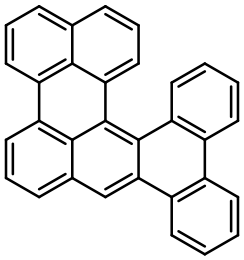

132.0 130.5 129.0 127.5 126.0 124.5
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



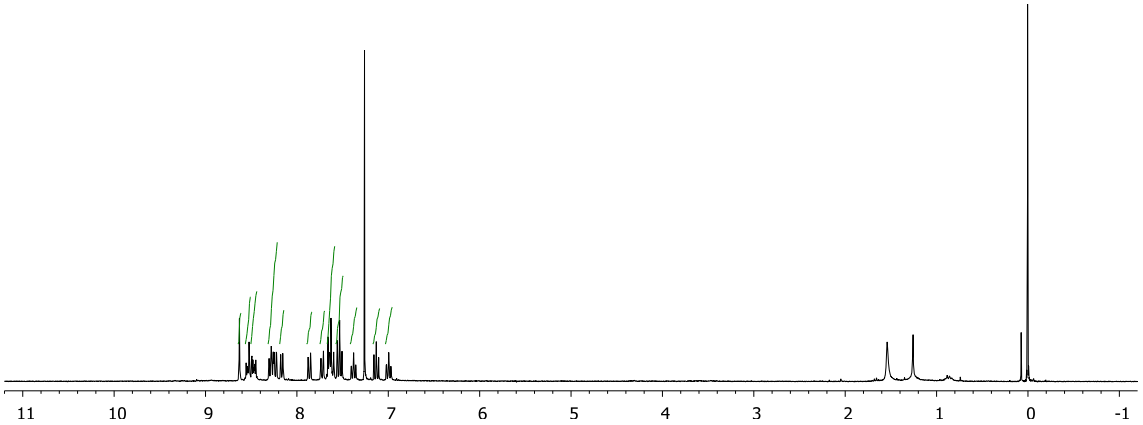
426

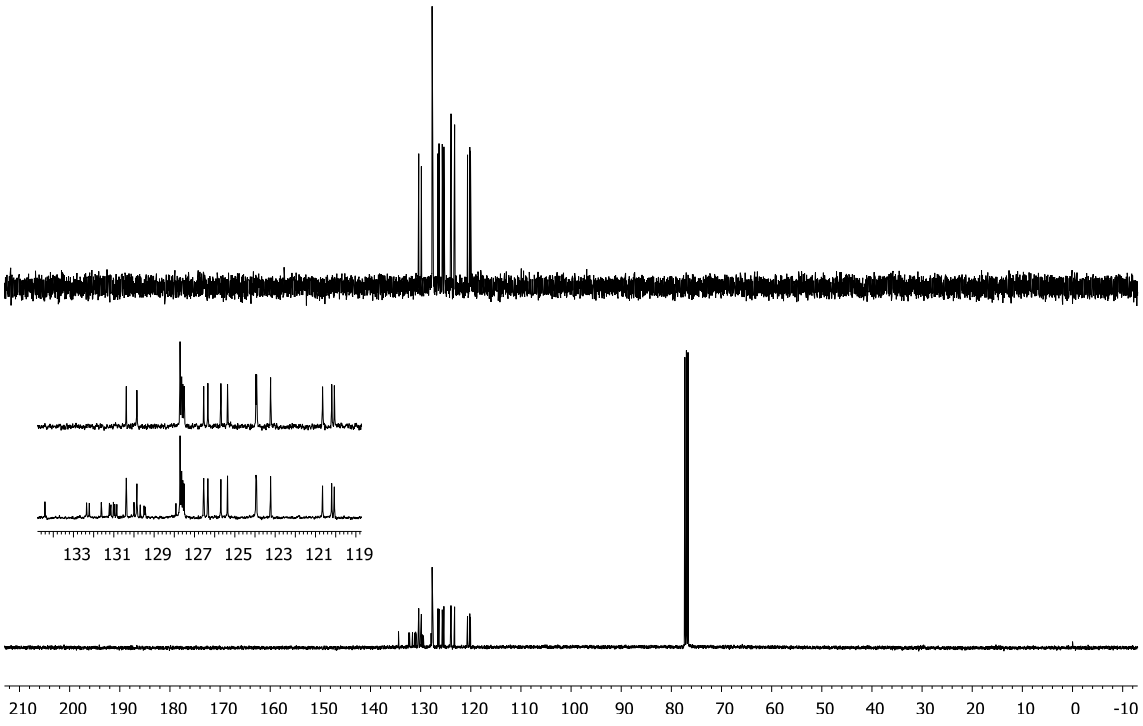

8.7 8.5 8.3 8.1 7.9 7.7 7.5 7.3
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

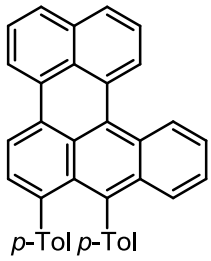

137 135 133 131 129 127 125 123
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10



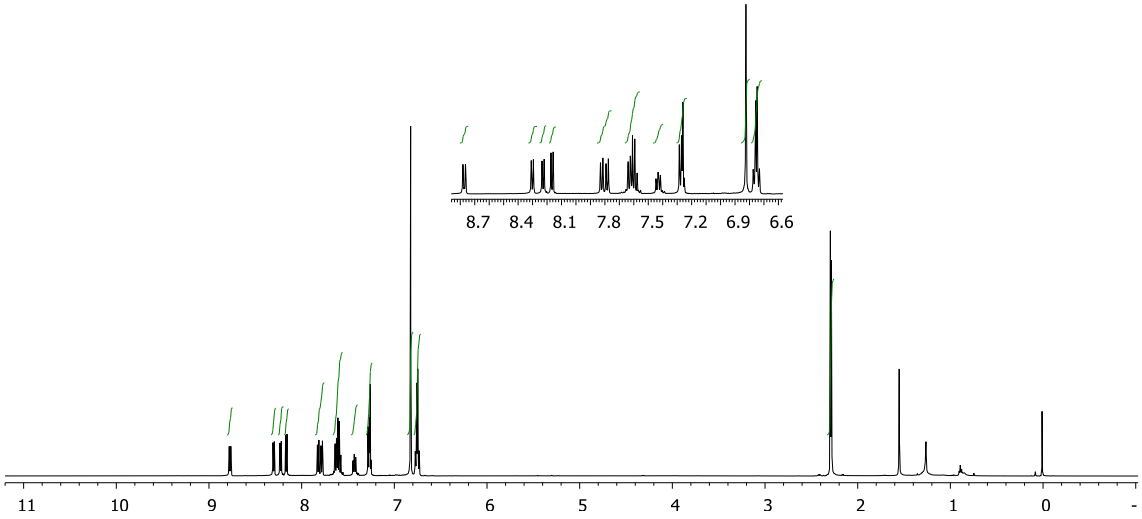
427

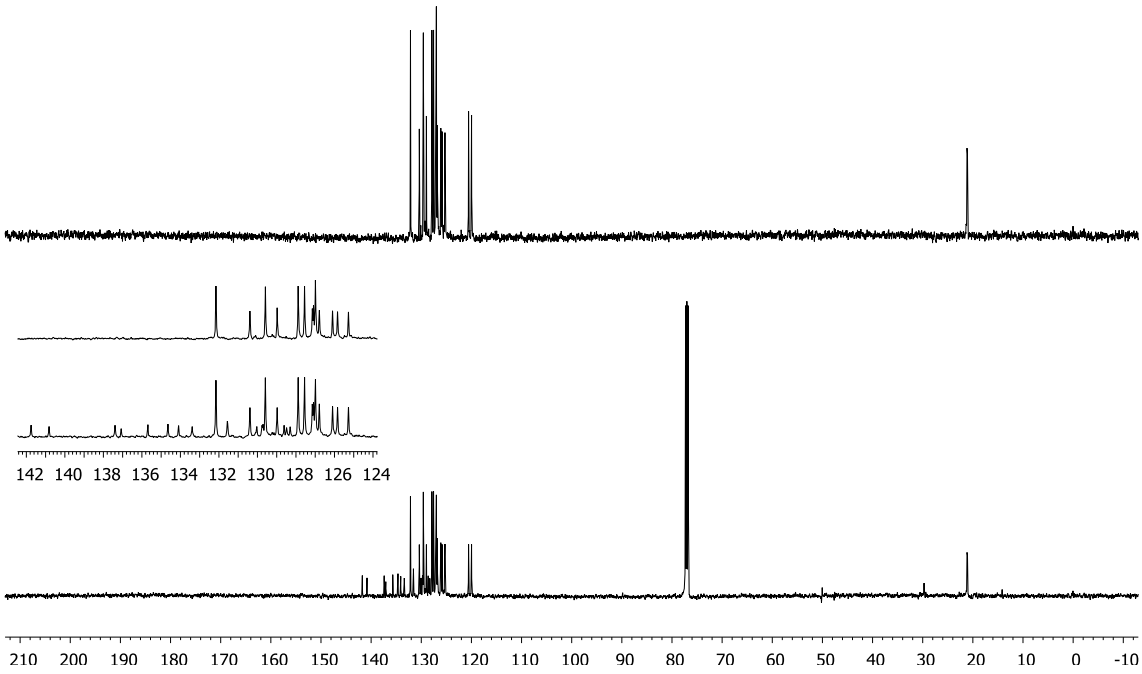

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

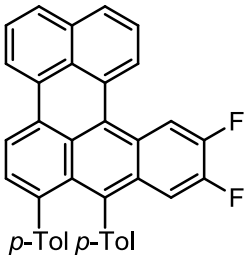

133 131 129 127 125 123 121 119
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


p-Tol *p*-Tol

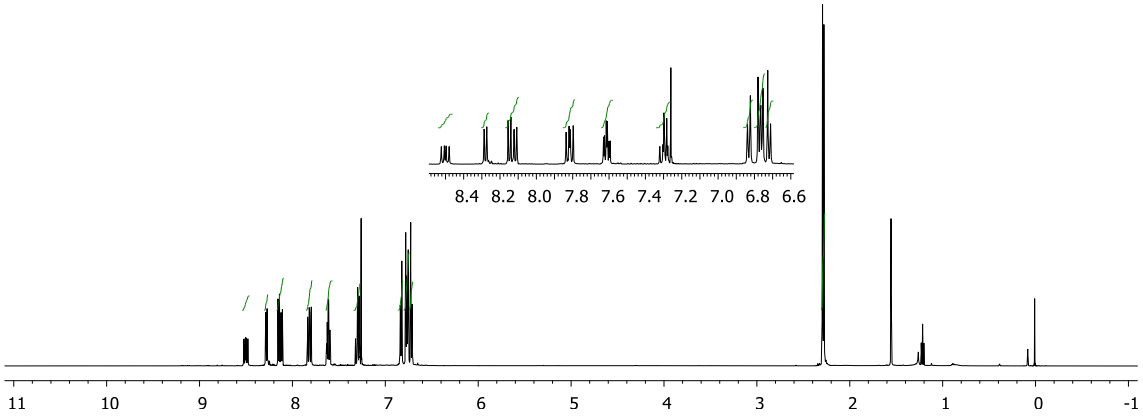
429

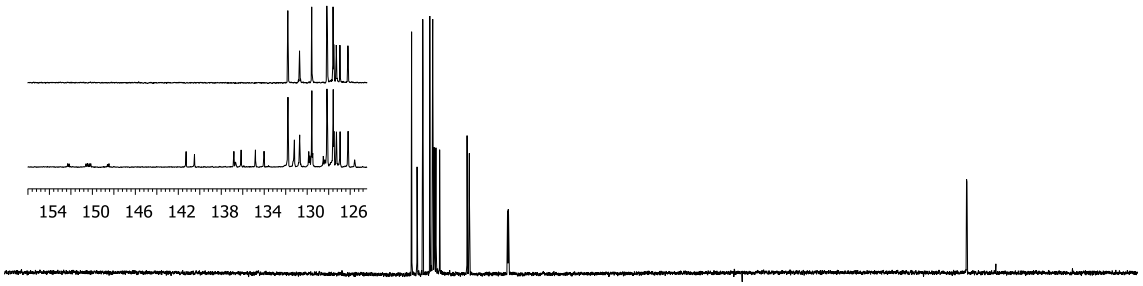

8.7 8.4 8.1 7.8 7.5 7.2 6.9 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -

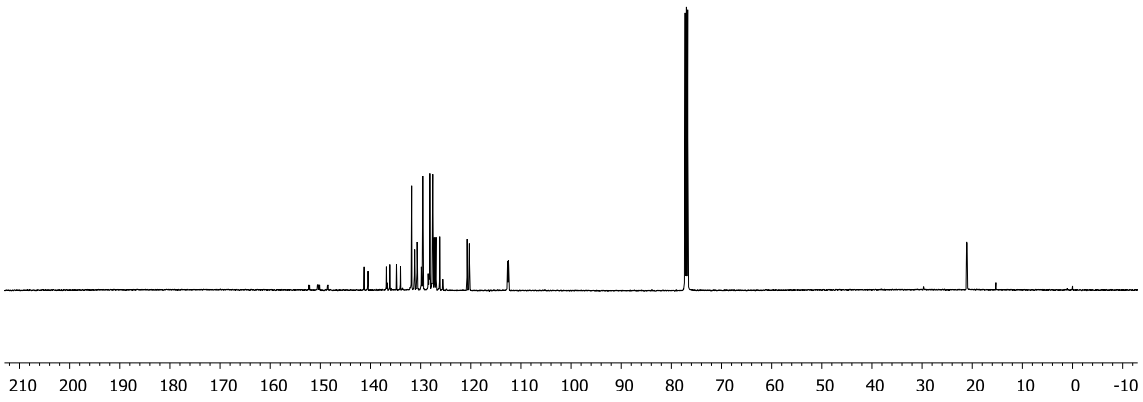

142 140 138 136 134 132 130 128 126 124
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

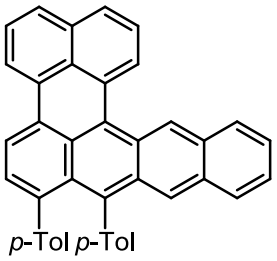

F
F
p-Tol *p*-Tol

430

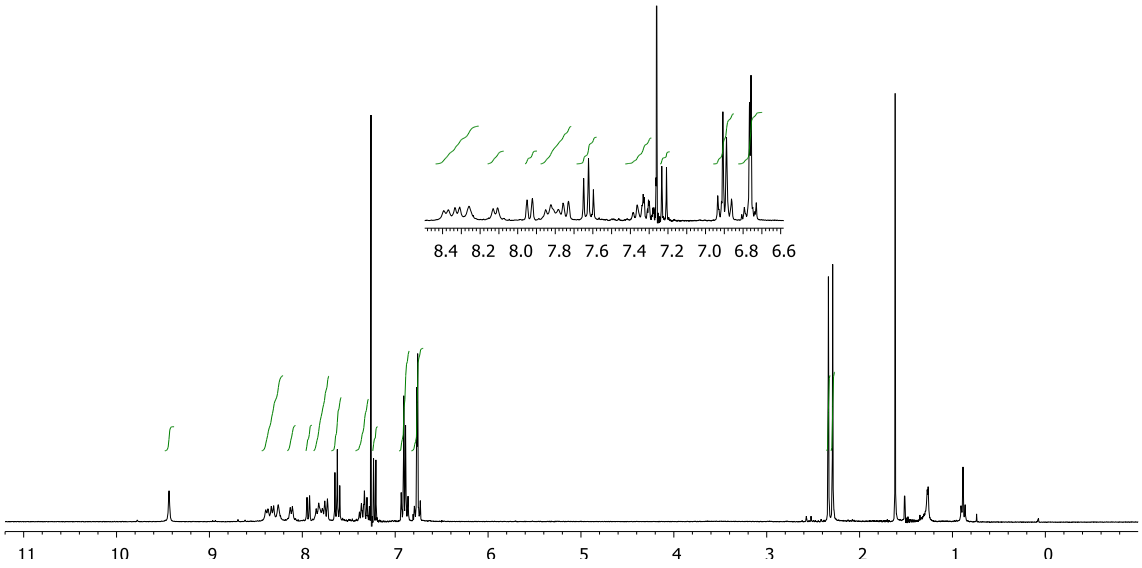

8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1

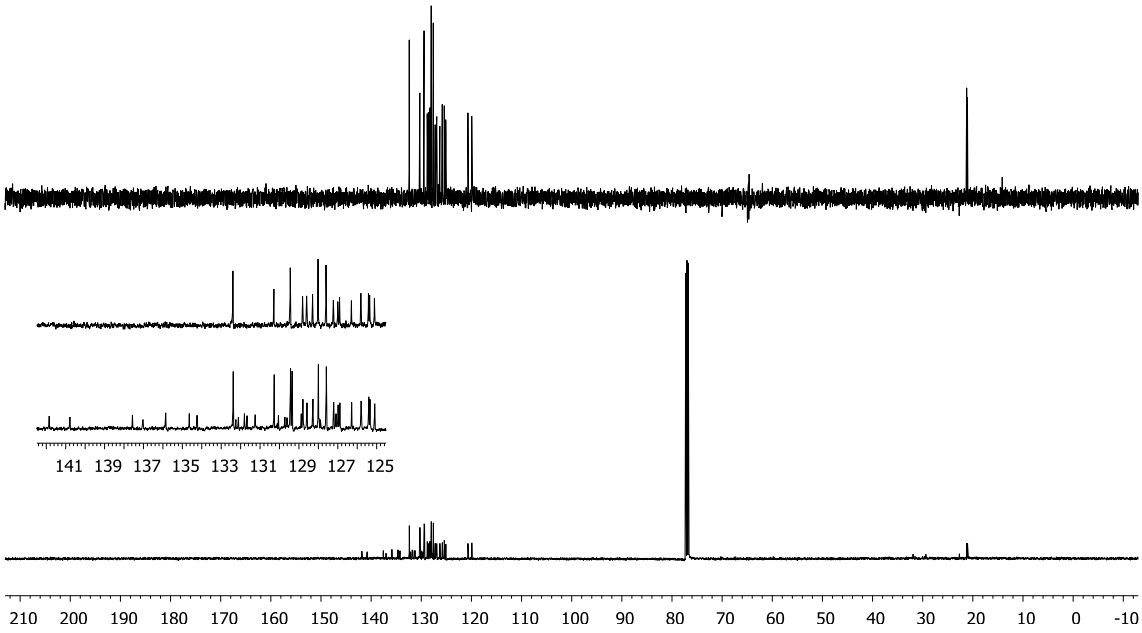

154 150 146 142 138 134 130 126

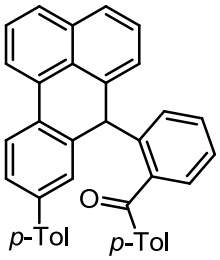

210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


p-Tol *p*-Tol

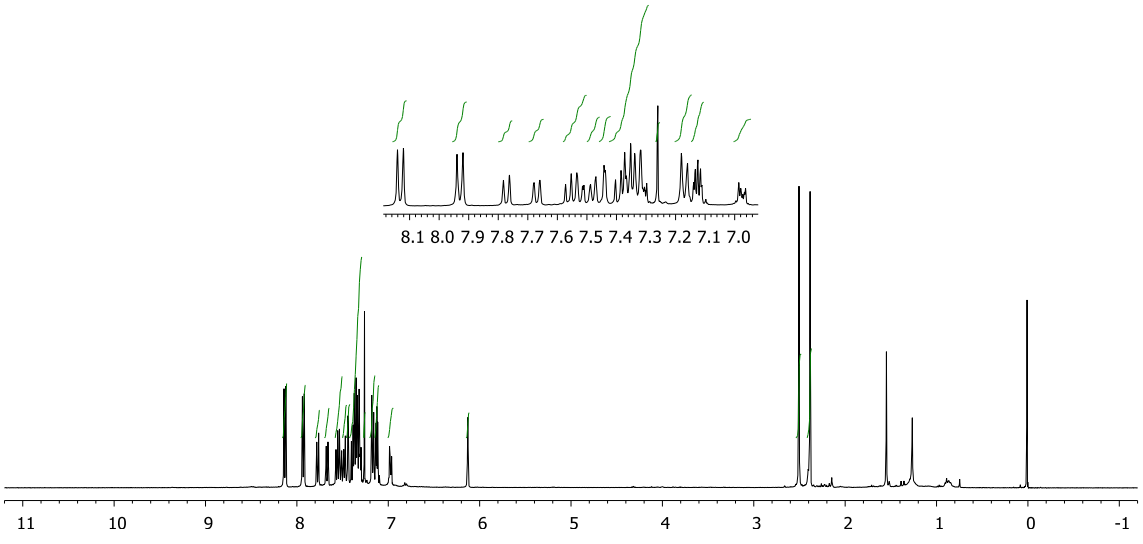
431

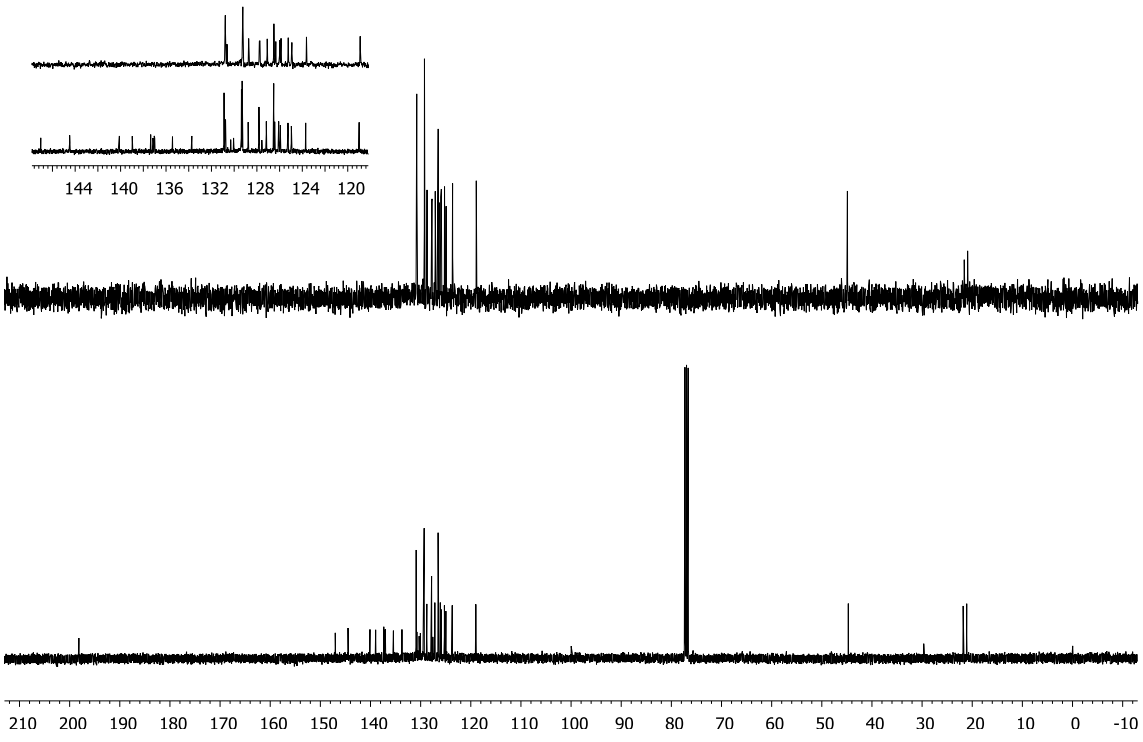

8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

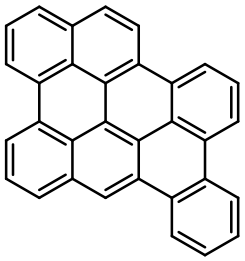

141 139 137 135 133 131 129 127 125
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10


O
p-Tol
p-Tol

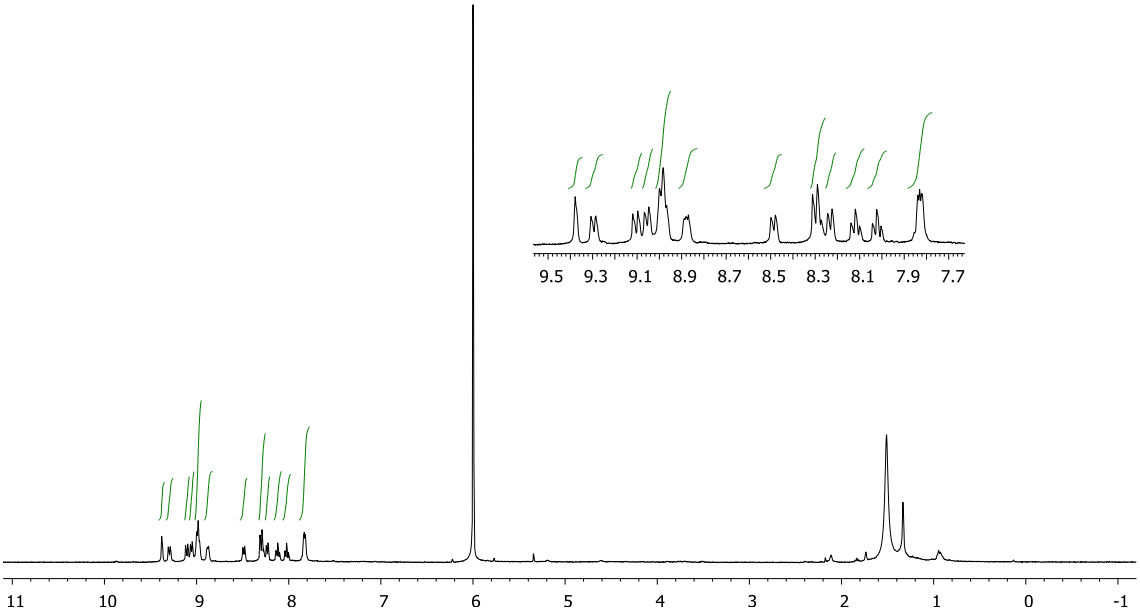
432

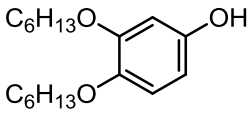

8.1 8.0 7.9 7.8 7.7 7.6 7.5 7.4 7.3 7.2 7.1 7.0
11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0 -1


144 140 136 132 128 124 120
210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10

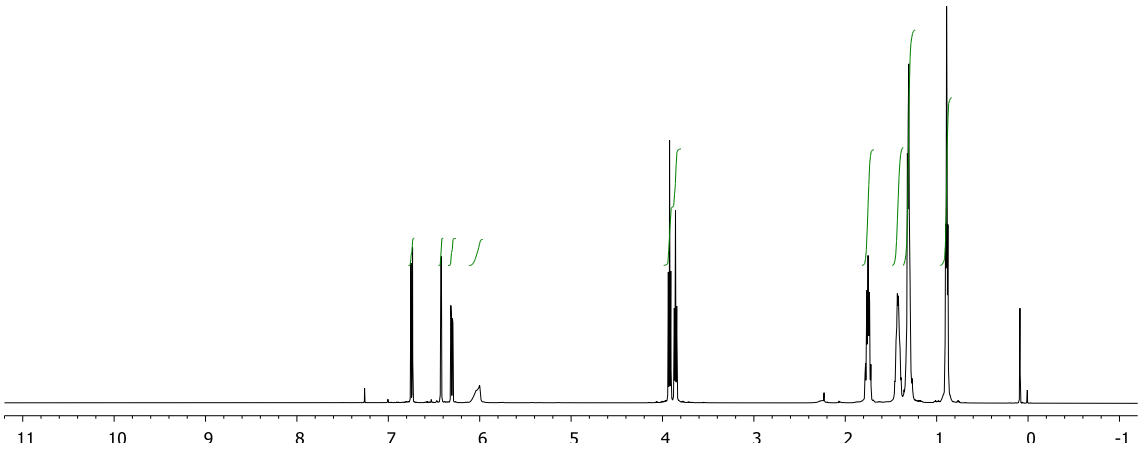


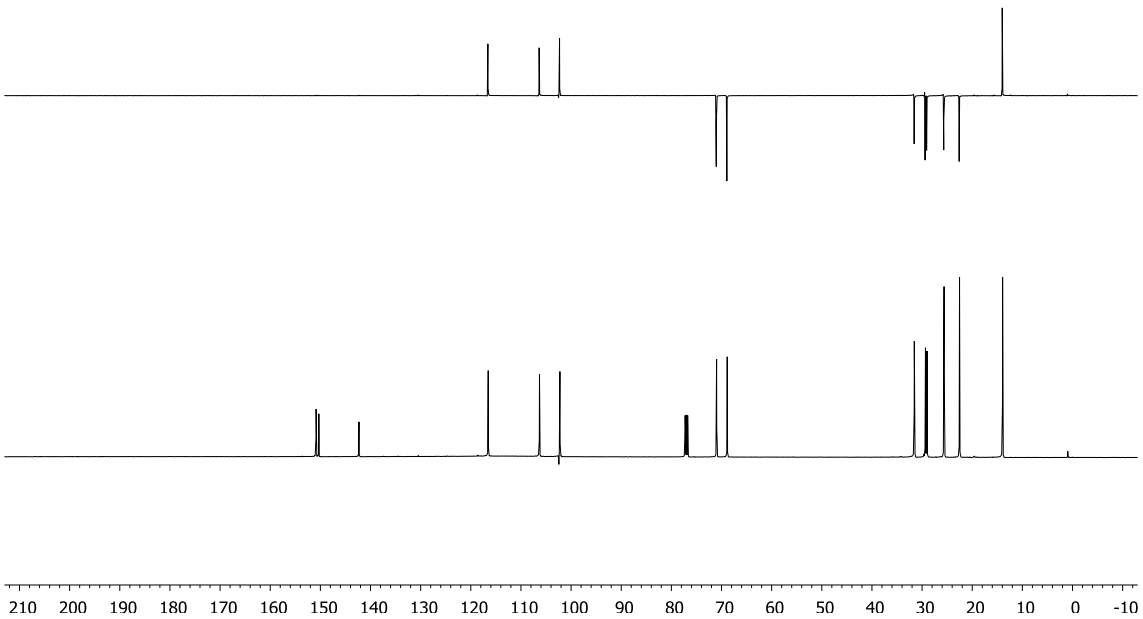
428

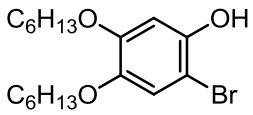



C6H13O
OH
C6H13O

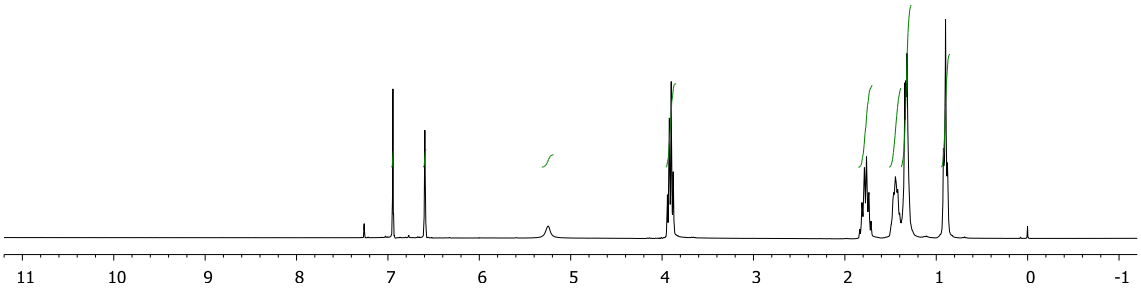
447

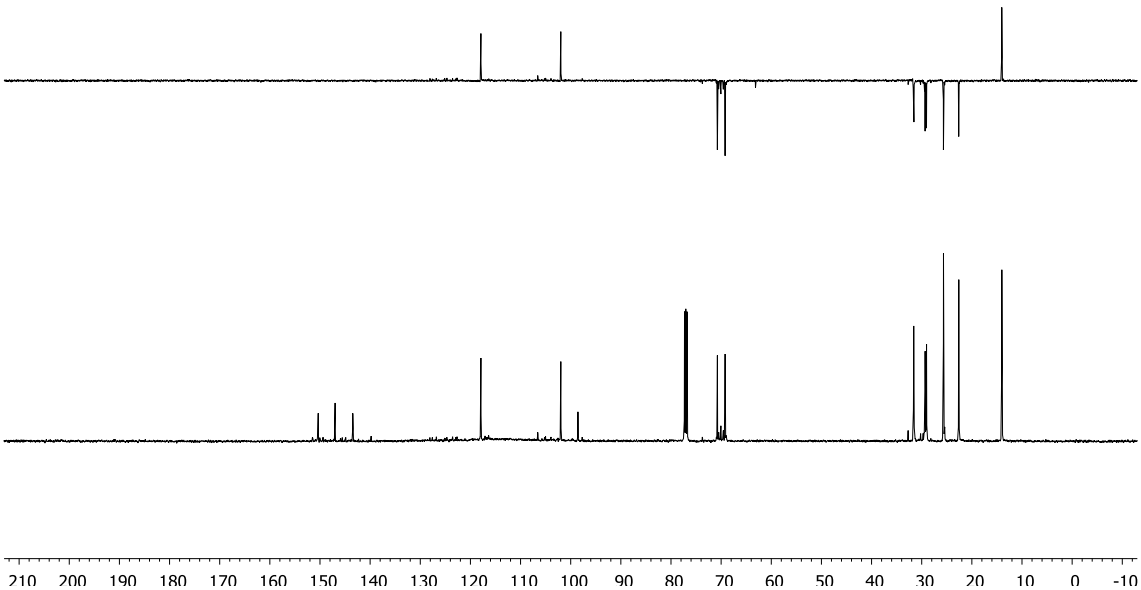

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

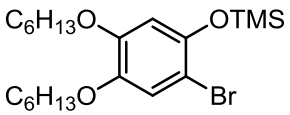

210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10


C6H13O
OH
C6H13O
Br

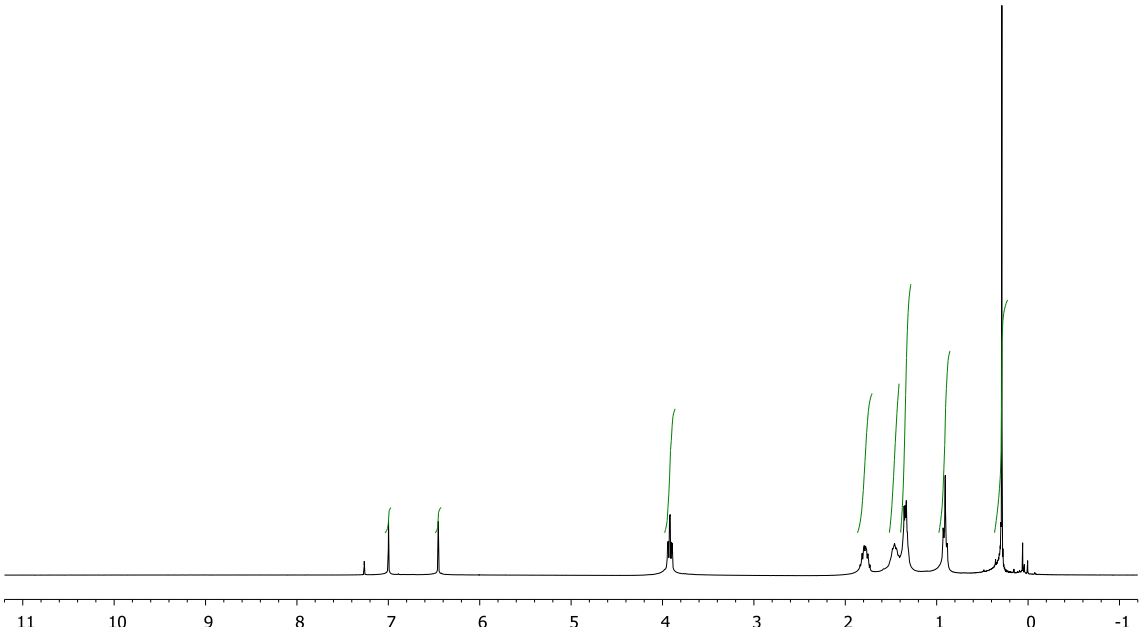
448

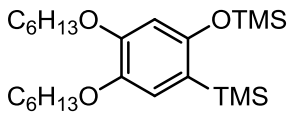

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1


210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

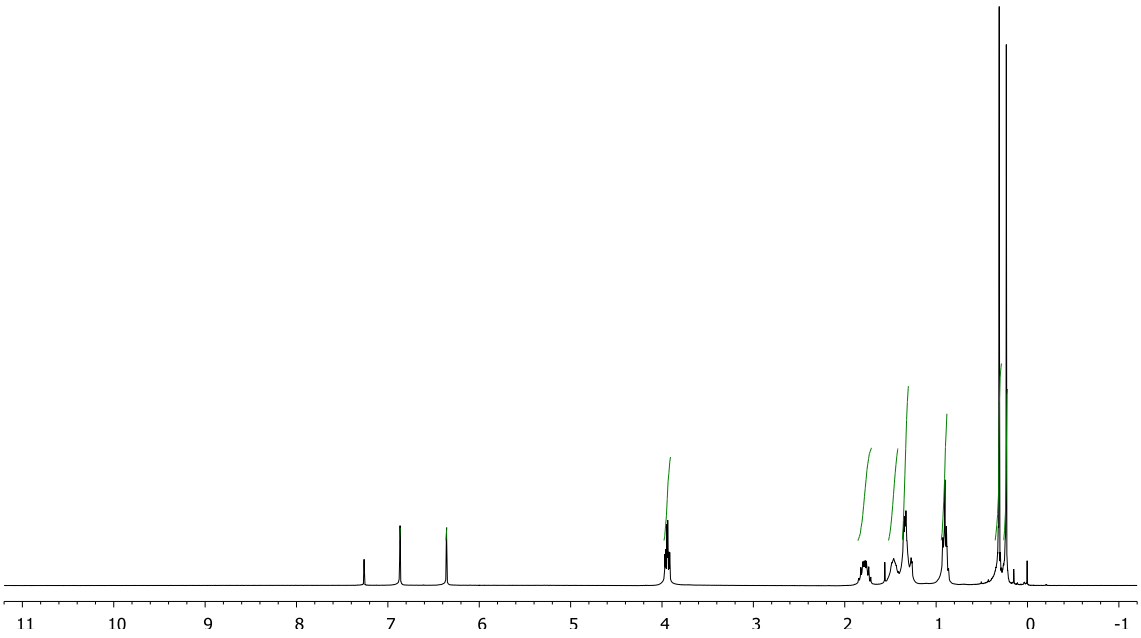


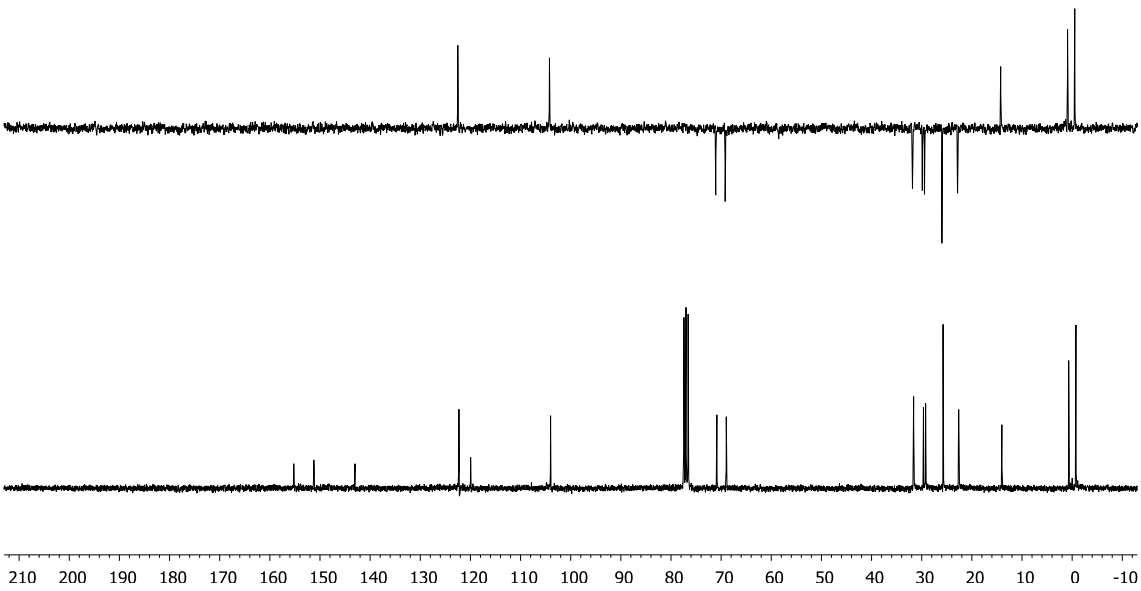
449

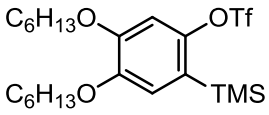



C6H13O
OTMS
C6H13O
TMS

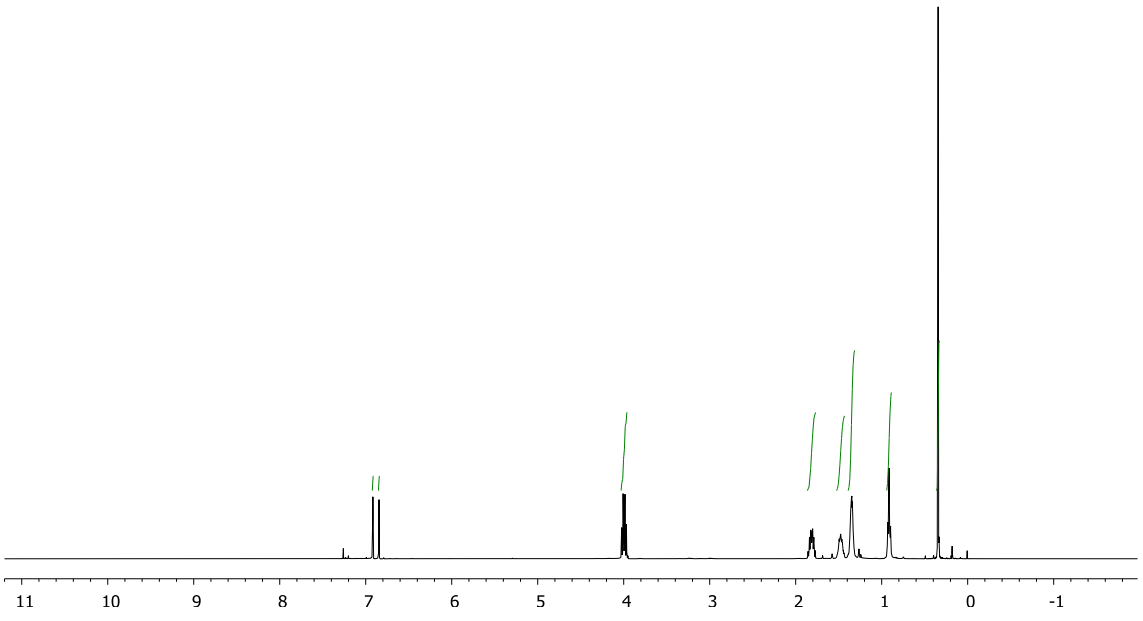
450

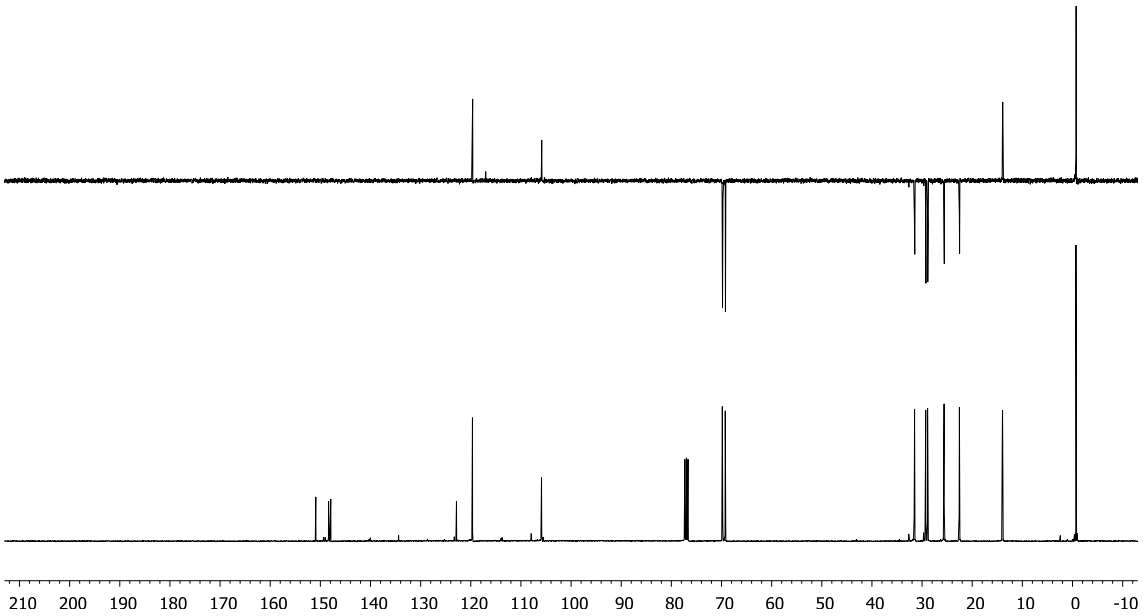

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1

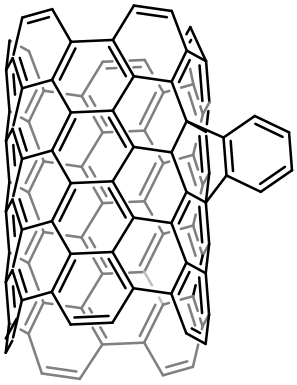

210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10


C6H13O
OTf
C6H13O
TMS

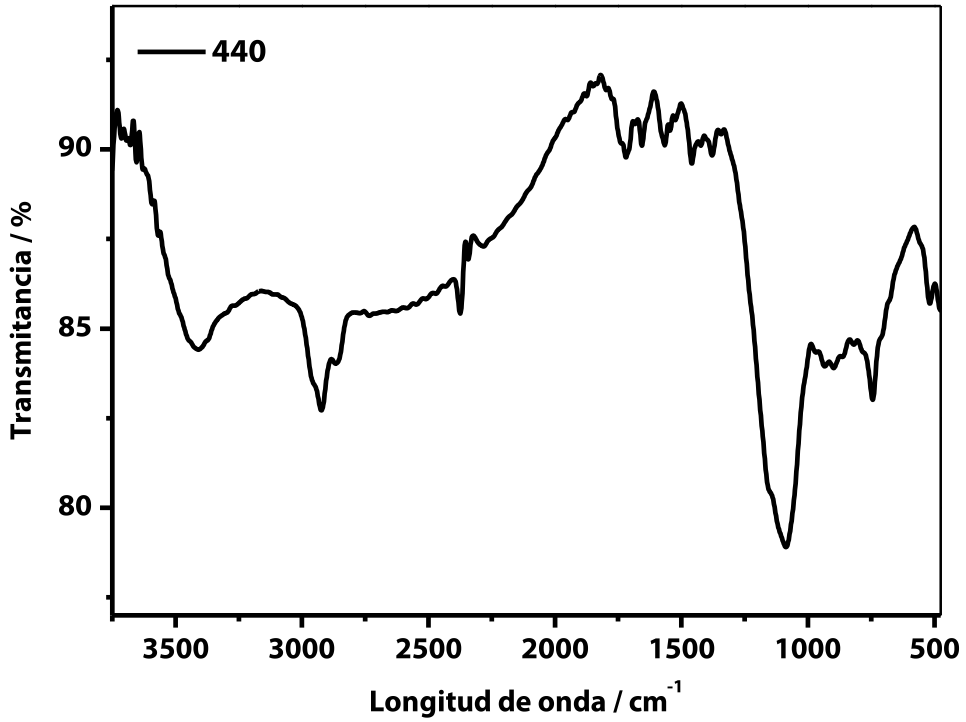
443

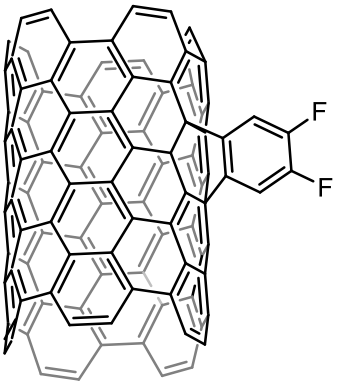

11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
-1


210
200
190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
-10

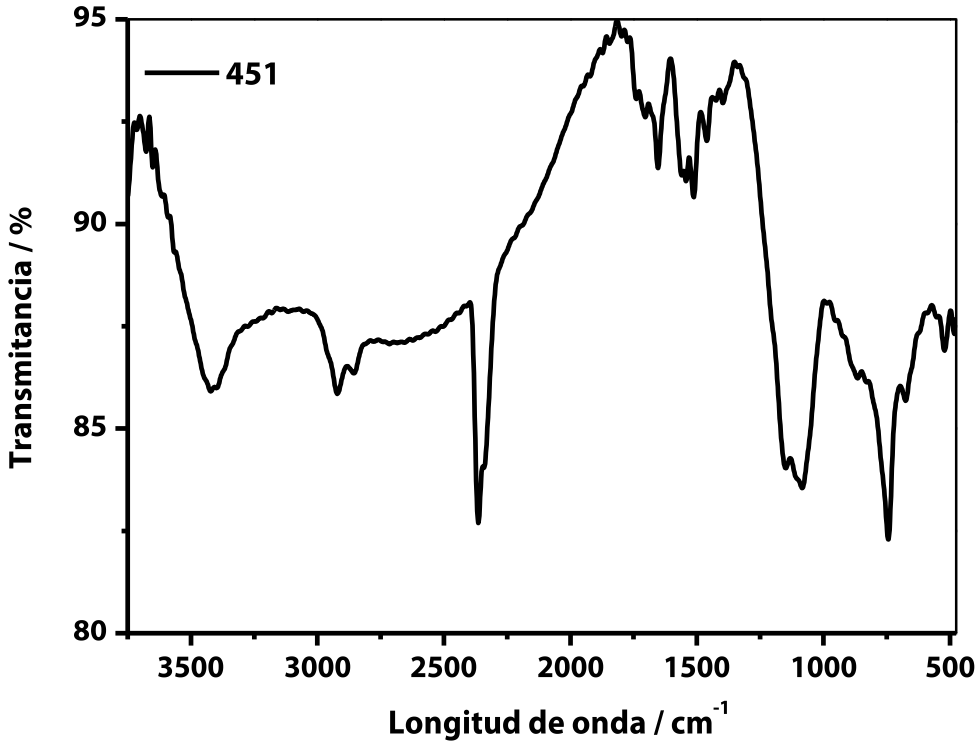


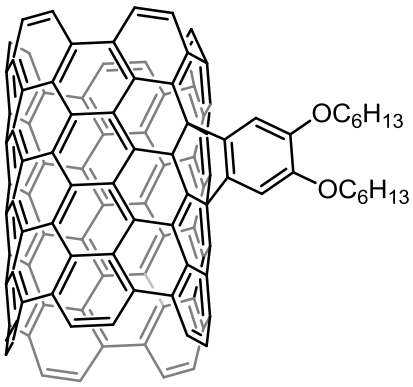
440


440
90
85
80
Transmitancia / %
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Longitud de onda / cm-1

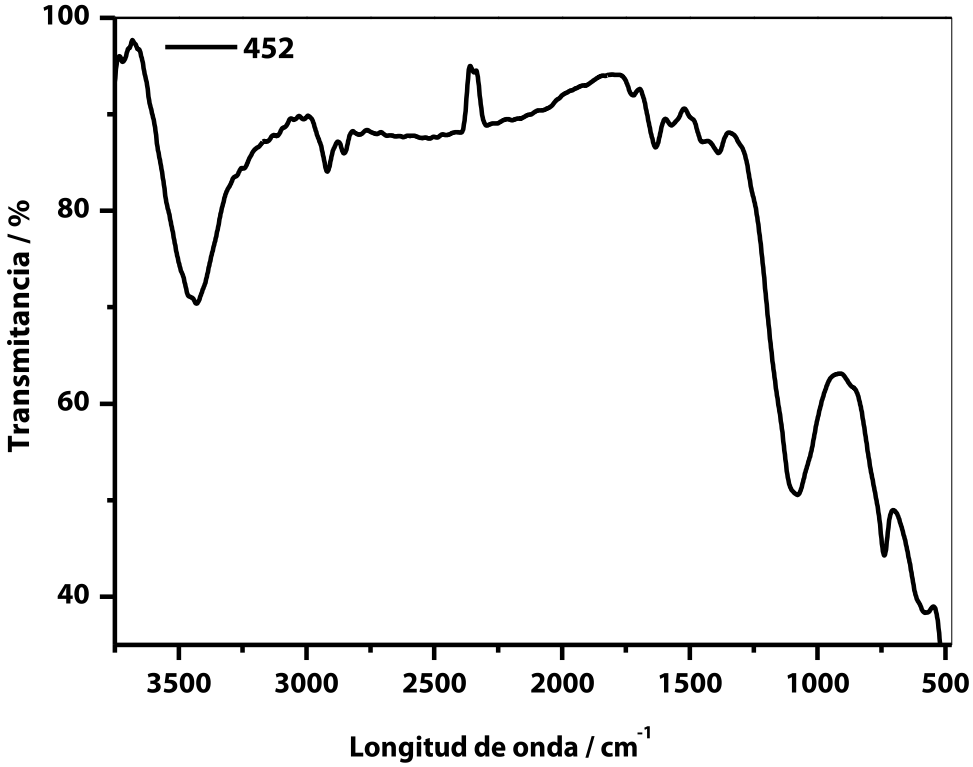

F
F

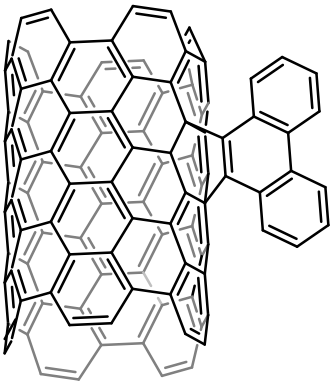
451


451
95
90
85
80
Transmitancia / %
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Longitud de onda / cm-1

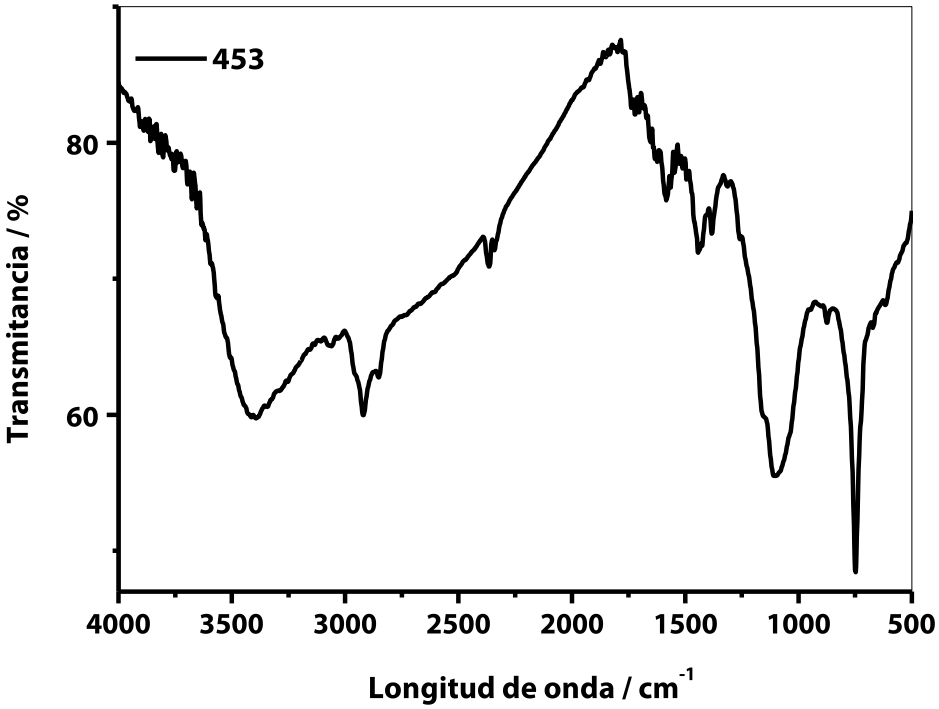

OC_6H_{13}
OC_6H_{13}

452


100
80
60
40
452
Transmitancia / %
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Longitud de onda / cm-1



453


453
80
60
Transmitancia / %
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Longitud de onda / cm-1