

Nanografenos imperfectos: perfectos en la búsqueda de nuevas propiedades quirópticas

Sandra Míguez-Lago y Araceli G. Campaña

Resumen: El grafeno se ha convertido en la joven promesa en el campo de los materiales orgánicos gracias a sus excelentes propiedades químico-físicas. De la mano del grafeno, ha surgido una corriente emergente basada en la síntesis de compuestos tipo grafeno de dimensión nanométrica con estructuras bien definidas y elevada procesabilidad en disolución. Por ello, en este artículo de revisión muestreamos el panorama de los nanografenos abordando las últimas estrategias sintéticas en disolución, en busca de la incorporación de defectos endo- y exoesqueléticos, centrándonos en estructuras con heptaciclos y helicenos, evaluando la relación estructura propiedades, y en particular sus propiedades quirópticas.

Palabras clave: nanografenos·curvatura·heptaciclos·helicenos·óptica no lineal.

Abstract: Graphene has become the rising star in the field of organic materials by virtue of their outstanding chemico-physical properties. Hand in hand with graphene, a novel current has emerged, based on the synthesis of nanometric graphene-like compounds with well-defined structures and high in-solution processability. Therefore, in this review we sample the nanographene outlook tackling the last bottom up synthetic strategies in the search of both endo- and exoskeletal defects, focusing on structures containing heptacycles and helicenes, evaluating the structure-property relationships, and in particular their chiroptical properties.

Keywords: nanographenes·curvature·heptacycles·helicenes·nonlinear optics.

INTRODUCCIÓN

El grafeno es conocido por su excelente conducción térmica ($5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, unas 13 veces mayor que el cobre) y eléctrica ($0.96\cdot 10^8 \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 1,6 veces mayor que la del cobre), así como su flexibilidad (módulo de Young, $E^{2D} = 340 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$) y resistencia ($42 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$, 200 veces superior al acero estructural). Dichas propiedades se derivan de su estructura hexagonal 2D formada únicamente por carbonos con hibridación sp^2 . Sin embargo, cuando se observa al microscopio electrónico el grafeno producido por deposición en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas o exfoliación micromecánica del

grafito, descubrimos un grafeno plagado de defectos, mayoritariamente en forma de anillos de 5 y 7 átomos de carbono, seguidos de lejos por sus análogos de 8 y 9 miembros.^[1-3] Tanto es así, que dicha distorsión se ha utilizado ampliamente para convertir este material de gap electrónico nulo en versátiles semiconductores con aplicación en el campo de la optoelectrónica.

Para ello, la comunidad científica ha utilizado los conocidos como hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs, por sus siglas en inglés) nanodimensionales o nanografenos (NGs) en calidad de modelos discretos y solubles del propio grafeno.^[14] El diseño y síntesis de dichos modelos con defectos topológicos estratégicos, basados en la incorporación de anillos carbonados no hexagonales, acompañado de sus correspondientes caracterizaciones, suele ir de la mano del soporte de cálculos teóricos que nos ayudan a entender mejor la influencia de la presencia de dichos defectos en las propiedades de las moléculas objetivo.^[15]

Durante las últimas dos décadas, la estrategia sintética por antonomasia en este campo, o el llamado *bottom-up*, ha dado vastos frutos en la producción de diversos PAHs planos y regulares de anillos de 6 miembros, cuyas estructuras difieren a grandes rasgos en tamaño, forma, y tipo de periferia o borde.^[16,17] Mención especial, dentro de las metodologías *bottom-up*, merecen la multitud de ejemplos de PAHs,^[18] *nanoribbons* de grafeno^[19] (GNRs, por sus si-



S. Míguez-Lago



A. G. Campaña

Facultad de Ciencias.
Universidad de Granada
Avenida de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada
C-e: araceligc@ugr.es

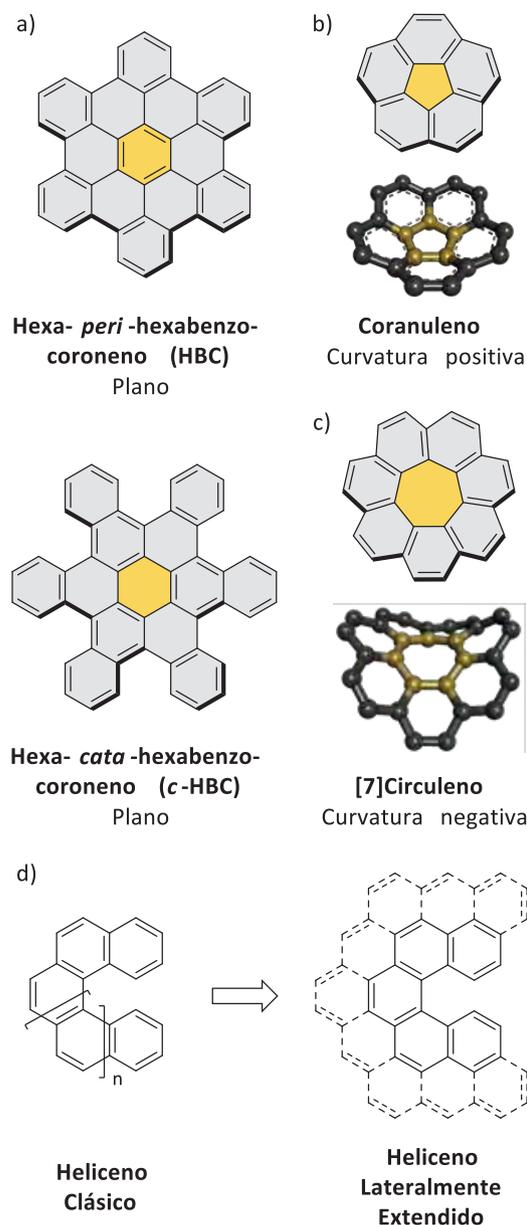
Recibido: 08/05/2020. Aceptado: 1/07/2020.

glas en inglés) o nanografenos^[20-22] sintetizados en superficies metálicas en condiciones de ultra-alto vacío, gracias al desarrollo de técnicas de microscopía que permiten una caracterización de estas nanoestructuras sin precedentes. Si bien, en este artículo de revisión nos centraremos en metodologías y ejemplos desarrollados en disolución. Ejemplos prototipo de dichos PAHs expandidos son el coroneno y el hexa-*peri*-hexabenzocoroneno (HBC) (Esquema 1a), siendo sus parientes de mayor dimensión los conocidos como GNRs. La escalada progresiva en la dimensión de dichos sistemas ha permitido afinar de forma certera en la relación dimensión-propiedades.^[23-26]

La introducción de curvatura en dichos sistemas ha supuesto un salto cualitativo en el diseño de nuevos PAHs,^{[27][28]} llevado a cabo por medio de la inclusión de modificaciones endoesqueléticas (presencia de anillos diferentes a hexaciclos) y exoesqueléticas (a través de la introducción de impedimento estérico, p. ej., en helicenos y ciclofanos). Un ejemplar representativo de la modificación endoesquelética es el coranuleno (Esquema 1b), con su forma cóncava (curvatura positiva) debida a la presencia de un anillo de 5 miembros, que sentó precedente para la síntesis de numerosos sistemas tipo bol, dando lugar a fragmentos de fullerenos.^[29] Paralelo al desarrollo de PAHs tipo bol surgió también el interés en las propiedades optoelectrónicas derivadas de la presencia de estructuras tipo silla (*saddle*) mostrando curvatura negativa, consecuencia de la introducción de anillos de 7 u 8 miembros en la red hexagonal (Esquema 1c).^[7] Sin embargo, dicho interés permaneció latente hasta la actualidad, experimentando recientemente un incremento en el número de publicaciones en las que además de las singulares síntesis de dichas estructuras, se ahonda en el consecuente efecto sobre sus propiedades y su aplicabilidad.^[30]

Por otra parte, la aproximación exoesquelética, fundamentada en generar torsión, o más concretamente helicidad, por medio de la *orto*-fusión de anillos bencénicos, desvía dichos sistemas conjugados de la planaridad por impedimento estérico. Esta irrupción en la tercera dimensión da lugar a moléculas denominadas [*n*]helicenos, clasificados de acuerdo a su longitud por el número *n* de anillos *orto*-fusionados. En relación a su extensión, los helicenos son clasificados como *lateralmente extendidos* cuando su extensión afecta a la amplitud lateral del sistema π (Esquema 1d).^[31]

En aras de llegar al objetivo final, centrado en desentrañar las relaciones estructura-propiedad de dichos nanografenos curvos, es conveniente analizar el mayor número de ejemplos posible de este tipo, y asimismo sus congéneres planos. Con todo, el carácter generalmente insoluble de estos últimos, debido a su tendencia a formar agregados supramoleculares, dificulta enormemente dicha tarea. Por ello se hace aún más acuciante la necesidad de explorar el mapa de las relaciones estructura-propiedad a través del esfuerzo sintético hacia al desarrollo de nuevos nanografenos distorsionados bien definidos estructuralmente e inequívocamente caracterizados.



Esquema 1. (a) HBC y *c*-HBC. (b) Coranuleno. (c) [7]Circuleno. (d) Heliceno clásico y lateralmente extendido

De este modo, en este artículo revisaremos una selección de los últimos avances en la síntesis en disolución de derivados de nanografeno curvados puramente carbonados centrándonos en los que incorporan heptágonos (Sección 2), los nanografenos helicoidales extendidos o superhelicenos (Sección 3), y por último una combinación híbrida de ambos tipos de defectos (Sección 4), profundizando en la aparición de nuevas propiedades como la luminiscencia circularmente polarizada (CPL) y su combinación con respuestas en absorción de doble fotón (TPA-CPL).

NANOGRAFENOS INCLUYENDO HEPTACICLOS

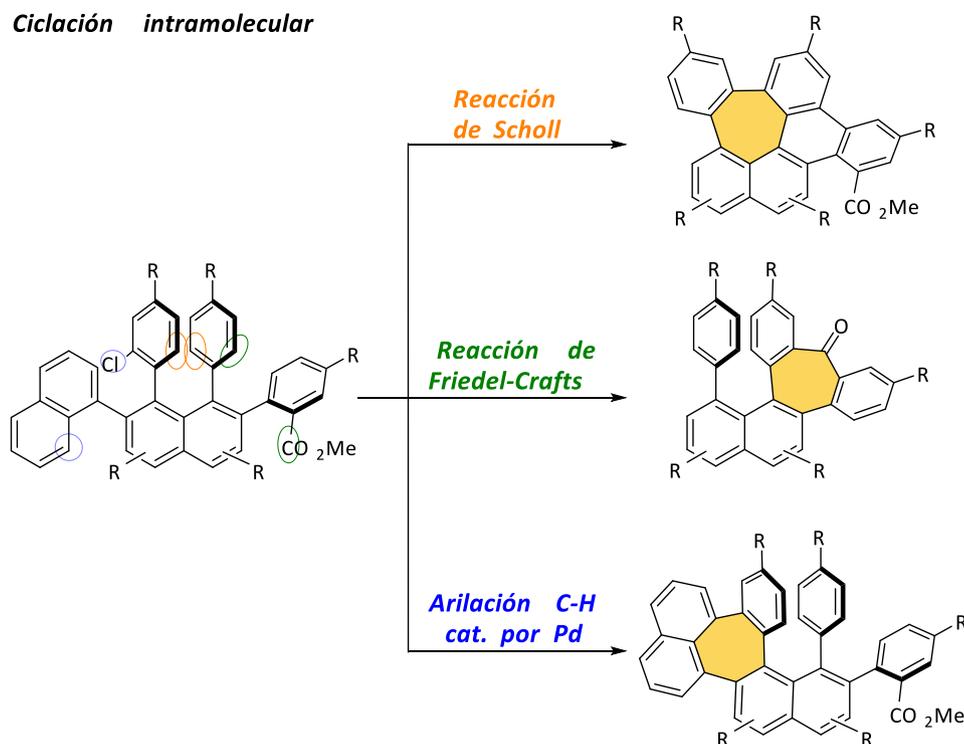
La cuna de la síntesis de nanografenos estructuralmente definidos está repartida entre universidades en Bélgica, Escocia y Alemania, de la mano de Halleux, Clar y Schmidt respectivamente, responsables de las primeras comunicaciones de procedimientos sintéticos de HBC.^[32] Otro hito en la síntesis de esta interesante molécula fue marcado por Müllen y colaboradores a finales de los 90 con su revelador procedimiento basado en la ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular de hexafenilbenzeno.^[33] A este le siguieron numerosas síntesis de oligofenilenos por medio de ciclotrimerización de alquinos catalizada por cobalto o cicloaddición de Diels-Alder, partiendo en un caso de los correspondientes fenilacetilenos y en el segundo de tetrafenilciclopentadienona y difenilacetilenos.^[24-26,34-38] Gran parte de dichos oligofenilenos fueron a posteriori convertidos con éxito en novedosos PAHs π -extendidos empleando diversas metodologías, entre las que destaca el acoplamiento oxidativo de arenos no funcionalizados,^[35] secundado por las numerosas contribuciones del grupo de investigación de Müllen.^[39]

Estrategias sintéticas

Como alternativa a sus estrategias precedentes, y remontándose a la publicación original del cristal de Mackay,^[40,41] formado por una estructura curvada gráfica que consta de 12 octágonos y 80 hexágonos, se han desarrollado numerosas metodologías de *bottom-up*, lleva-

das por el afán de distorsionar de forma controlada la planaridad del nanografeno primitivo, ocasionando así no solo una modificación morfológica sino también una alteración de sus propiedades optoelectrónicas. En particular, para la introducción de carbociclos heptagonales, existen tres tipos de aproximaciones principales:^[42] La primera pasa por construir la periferia π -extendida alrededor de un carbociclo heptagonal inicial. En segundo lugar, contando con un mayor número de adeptos, se encuentra la inclusión de dicho anillo heptacíclico en la etapa final de la ruta sintética, a menudo llevada a cabo vía ciclodeshidrogenación oxidativa intramolecular (Esquema 2). La metodología más popular empleada para tal fin dentro de este grupo suele ser la reacción de Scholl, la cual combina típicamente un ácido de Lewis y un oxidante, y presenta ventajas como versatilidad, eficiencia, elusión de funcionalización previa, y su uso en cascada, siendo su mayor exponente la formación de 126 nuevos enlaces C-C en un único paso.^[39] Sin embargo, esta celebrada reactividad es también el origen de su baja regioselectividad y de reordenamientos no controlados. Esta problemática presente en la formación de hexaciclos puramente carbonados se acentúa en el caso de los heptaciclos, complicando el diseño de rutas sintéticas adecuadas. Por ello, recientemente se han desarrollado diversas alternativas basadas en, bien arilaciones C-H catalizadas por Pd, o bien reacciones de Friedel-Crafts intramoleculares (Esquema 2).

Asimismo, otra estrategia reportada recientemente por Miao, fundada en la expansión de anillo de ciclohexanonas ha demostrado ser otra herramienta útil



Ciclotrimerización de alquinos: Nuestra aproximación



Esquema 3. Estrategia de ciclotrimerización en la síntesis de PAHs conteniendo heptaciclos

en la producción de defectos heptagonales dentro de redes aromáticas hexagonales.^[43]

En este contexto, en nuestro grupo de investigación, inspirados por las síntesis desarrolladas para la preparación de HBCs, apostamos por una ruta convergente basada en la ciclotrimerización intermolecular de alquinos adecuadamente funcionalizados que permite en un único paso la formación del heptaciclo y el esqueleto aromático polifenilénico (Esquema 3).^[44] Previo a ello, la obtención de los productos de partida se realiza por medio de sencillas reacciones de acoplamiento cruzado, que brindan la posibilidad de incluir funcionalizaciones específicas, que servirán a posteriori como punto de partida en la expansión del sistema π del nanografeno distorsionado.

Ejemplos de nanografenos con heptaciclos

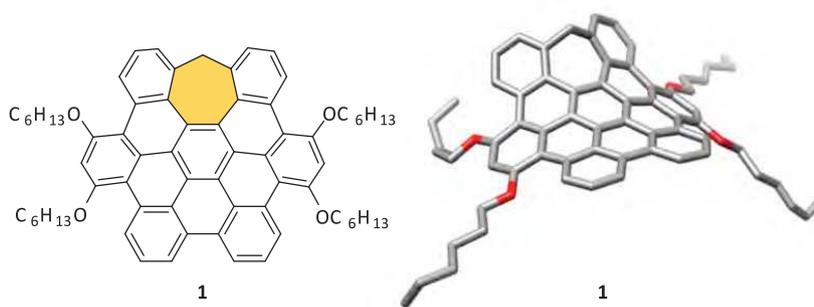
El ejemplo de eslabón policíclico aromático más simple conteniendo un carbociclo de 7 miembros es el [7]circuleno (Esquema 1), cuya síntesis fue inicialmente reportada por Yamamoto y colaboradores.^[45] Pese a dichos precedentes, no fue hasta aproximadamente 2 décadas después que Miao y colaboradores retomaron la síntesis de nanografenos con carboheptaciclos en su estructura, sintetizando así un análogo π -isoelectrónico del hexa-*peri*-hexabenzocoroneno con curvatura negativa por medio de reacción de Diels-Alder, imitando

previas estrategias sintéticas empleadas por Müllen y colaboradores (Esquema 4).^[46] En este trabajo, cabe mencionar la importancia de la sustitución con grupos metóxido en *orto* y *para* a la posición de ciclodeshidrogenación para promover la reacción,^[47] así como la inclusión de cadenas alquílicas para favorecer la solubilidad del compuesto **1**, y la obtención de un cristal adecuado para rayos X que evidencia la curvatura negativa de la estructura. En cuanto a sus propiedades sobresalen su coeficiente de extinción molar dos órdenes de magnitud mayor en comparación con HBC y su emisión fluorescente en el verde.

Otro ejemplo coetáneo fue el reportado por Kuck y colaboradores en el que se sintetizó un PAH en forma de bol, fruto de la fusión de tribenzotriquinaceno (TBTQ) y pentafenilbenceno, que posteriormente sería convertido en HBC por reacción de Scholl en presencia de un cóctel $\text{AlCl}_3/\text{Cu}(\text{OTf})_2/\text{CS}_2$.^[48]

La serendipia, en forma de reordenamiento, ha contribuido también en gran medida a la obtención de nanografenos torsionados con heptaciclos. Tal es el caso publicado por Durola y colaboradores, con una estructura sintetizada empleando las condiciones clásicas de Scholl (FeCl_3) que combina un [5]heliceno y un hexa[7]circuleno, confluyendo en una estructura altamente torsionada.^[49]

Es un año más tarde, cuando se produce el gran despegue en la síntesis de nanografenos *saddle*, cuando en 2013, Itami, Scott y colaboradores presentaron un caso



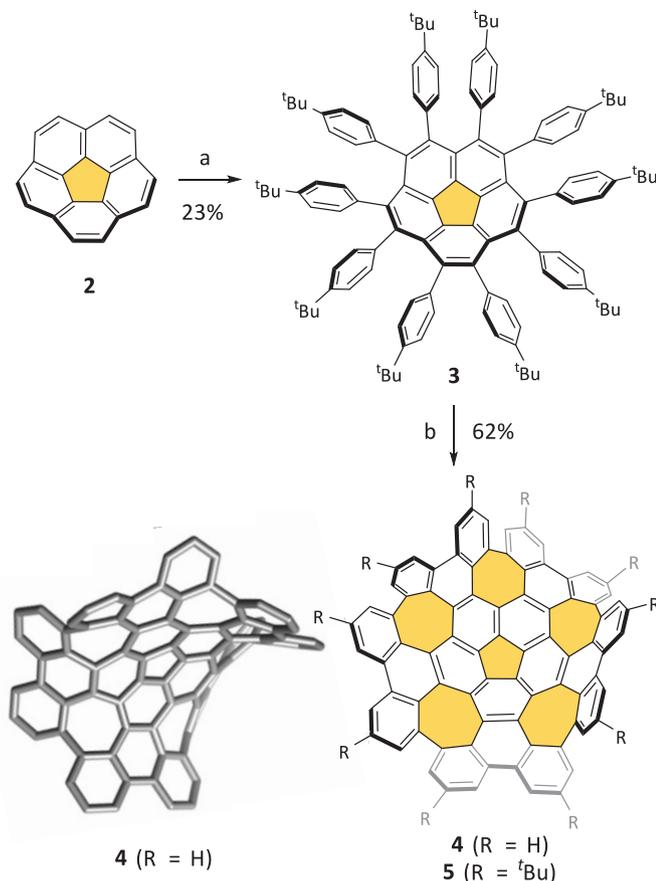
Esquema 4. Compuesto 1. Estructura cristalina de rayos X (hidrógenos omitidos para mayor claridad)

excepcional con hasta 5 heptaciclos en su esqueleto decorando un núcleo de coranuleno a través de una elegante activación C-H catalizada por Pd, seguida por ciclo-deshidrogenación tanto con FeCl_3 como con la mezcla 2,3-dicloro-5,6-diciano-*p*-benzoquinona/ ácido trifluorometanosulfónico (DDQ/TfOH) (Esquema 5).^[50-52] Sorprendentemente, dicha estrategia sintética ha sido empleada con fines diametralmente opuestos tanto en la planarización de coranulenos,^[53] como en la curvatura de acenos.^[54] La estructura cristalina de uno de los derivados de **4** obtenidos refleja dos enantiómeros del hexa[7]circuleno con quiralidad alternante (*P,M,P,M,P*) y (*M,P,M,P,M*). Además, el compuesto en cuestión presenta una excelente solubilidad, derivada del elevado grado de distorsión de su estructura, y un gap HOMO-LUMO mayor a sus análogos planos.^[16] Para completar su caracterización, estudios de voltametría cíclica mostraron 3 procesos reversibles de reducción que le confieren un carácter de aceptor electrónico, sumado a 2 procesos de oxidación, atribuidos a la presencia de heptaciclos en su estructura. Como culmen de esta línea de investigación, Itami y colaboradores lograron la síntesis de este mismo derivado con cadenas hidrofílicas de tetraetilenglicol, presentando el compuesto **5** propiedades optoelectrónicas similares a sus congéneres

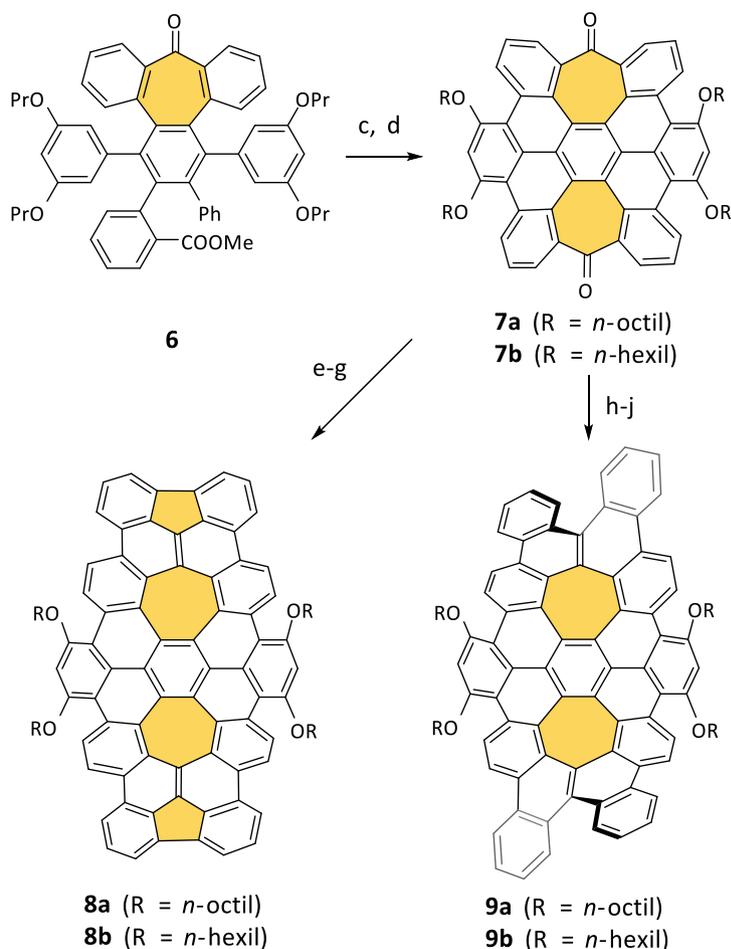
hidrofóbicos, un aceptable grado de biocompatibilidad y actividad citotóxica selectiva mediada por radiación láser.^[52]

Y yendo un paso más allá, el mismo grupo ha caracterizado este último derivado **5** con microscopía electrónica de efecto túnel (STM) con resolución submolecular, hecho de gran relevancia dada la prototípica deficiente adsorción en superficie de los derivados de nanografeno distorsionados frente a sus respectivos análogos planos.^[55] Aumentando en complejidad en la serie de nanografenos distorsionados con heptaciclos, Itami, Scott y colaboradores también han utilizado la síntesis por medio de arilación C-H catalizada por Pd de otro derivado en forma helicoidal conteniendo en esta ocasión 3 heptaciclos.^[56]

Por su parte, Miao y colaboradores contribuyeron nuevamente a dar un salto cualitativo en este campo de conocimiento, integrando este tipo de semiconductores en transistores orgánicos de película fina (*thin film OFETs*).^[57] En este caso la formación de un segundo heptaciclo, posterior a otro inicialmente presente, tiene lugar por medio de un tándem acilación de Friedel Crafts/ciclo-deshidrogenación oxidativa, y ulterior expansión π a través de la derivatización de los grupos carbonilo (Esquema 6).



Esquema 5. Síntesis de los compuestos **4** y **5** y estructura de rayos X de **4** (hidrógenos omitidos por claridad). Reactivos y condiciones: (a) $\text{tris}(p\text{-}t\text{Bu}C_6H_4)_3\text{B}(\text{OAc})_2$, Pd(OAc)₂, *o*-cloranilo, DCE, 80°C, repetir 3-4 ciclos; (b) FeCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 , t.a., 1 h. DCE = dicloroetano



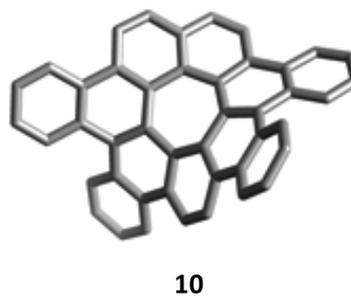
Esquema 6. Síntesis de los compuestos **8a,b** and **9a,b**. Reactivos y condiciones: (a) (i) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, t.a., 1 h; (ii) CH₃SO₃H, 80°C, 4 h, 45%; (b) (i) BBr₃, CH₂Cl₂, reflujo, 4 h; (ii) K₂CO₃, RBr, DMF, 80°C, 16 h, 42% (R = *n*-octil), 43% (R = *n*-hexil); (c) *n*BuLi, fluoreno, THF, t.a. a reflujo, 6h, 93% (R = *n*-octil), 91% (R = *n*-hexil); (d) TsOH, Ac₂O, tolueno, reflujo, 48 h, 52% (R = *n*-octil), 70% (R = *n*-hexil); (e) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, t.a., 3h, 40% (R = *n*-octil), 45% (R = *n*-hexil); (f) PPh₃, CBr₄, tolueno, reflujo, 16 h, 93% (R = *n*-octil), 84% (R = *n*-hexil); (g) ácido fenilborónico, Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, tolueno, H₂O, EtOH, reflujo, 36 h, 70% (R = *n*-octil), 37% (R = *n*-hexil); (h) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, t.a., 1h, 81% (R = *n*-octil), 63% (R = *n*-hexil). TsOH = ácido *p*-toluenosulfónico

La fluorescencia de dichos compuestos, reportada en un artículo independiente, resultó ser desdeñable en disolución, debido a su gran libertad conformacional, no así en estado sólido, donde se observan fenómenos de emisión inducida por agregación (AIE).^[58]

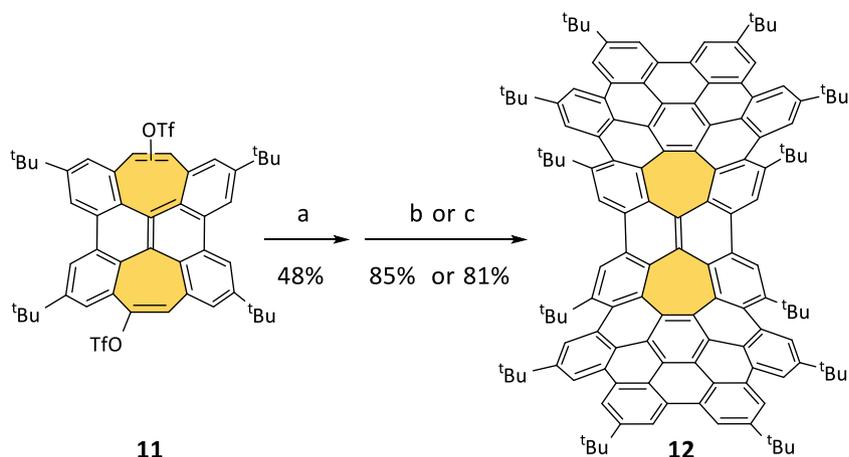
Nuevamente en 2017 Miao y colaboradores contribuyeron a este campo con la publicación del tetrabenzo[7]circuleno **10** constituido por dos [4]helicenos y un heptaciclo, dando lugar a cristales de sus dos enantiómeros (*P,M,P*) y (*M,P,M*).^[59] Dicho nanografeno mostró además carácter semiconductor de tipo *p* con bajas movilidades de transportadores de carga, a través de la formación de un complejo 1:1 con C₆₀ obtenido por co-cristalización, del que se sugiere una potencial aplicación en células solares (Esquema 7).

Tras tan vastos ejemplos de la aplicabilidad de la reacción de Scholl en la obtención de nanografenos distorsionados, queda constancia no solo de su eficacia y alto poder reactivo sino también de la dificultad de su control

a nivel intramolecular. Dicha metodología ha hecho en ciertos casos de su mayor defecto, una virtud. Este es el caso de Tobe y colaboradores, los cuales divulgaron en 2017 el inesperado resultado de una síntesis de este tipo en el que el heptaciclo final nace del reordenamiento de un ciclooctatetraeno.^[60]



Esquema 7. Estructura cristalina de rayos X del compuesto (*P,M,P*)-**10** (hidrógenos omitidos para mayor claridad)



Esquema 8. Síntesis del compuesto **12**: (a) 2,3,4,5-tetrakis(4-(*tert*-butil)fenil)ciclopenta-2,4-dien-1-ona, $t\text{BuOK}$, Et_2O ; (b) FeCl_3 , CH_3NO_2 , CH_2Cl_2 ; (c) DDQ, TfOH

Recientemente, en 2018, Miao y colaboradores describieron la síntesis de un nanografeno tipo silla formado por 2 heptaciclos y 86 carbonos aromáticos, cuya síntesis comienza con una bisantenoquinona que da lugar a una expansión de anillo por tratamiento con $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ originando el compuesto **11** que contiene dos anillos de 7 miembros, seguido por sendas reacciones de Diels-Alder y Scholl desembocando en el compuesto **12** (Esquema 8).^[43]

En 2018 Martín y colaboradores, combinando curvatura negativa y positiva, llevaron a cabo la síntesis de los nanografenos conteniendo anillos penta- y heptagonales **13** y **14** además de los habitualmente hexagonales, donde la clave sintética está en reacciones de Scholl a baja temperatura. La evaluación de sus datos electroquímicos sugiere una disminución en el gap HOMO-LUMO en comparación con sus análogos planos (Esquema 9).^[61]

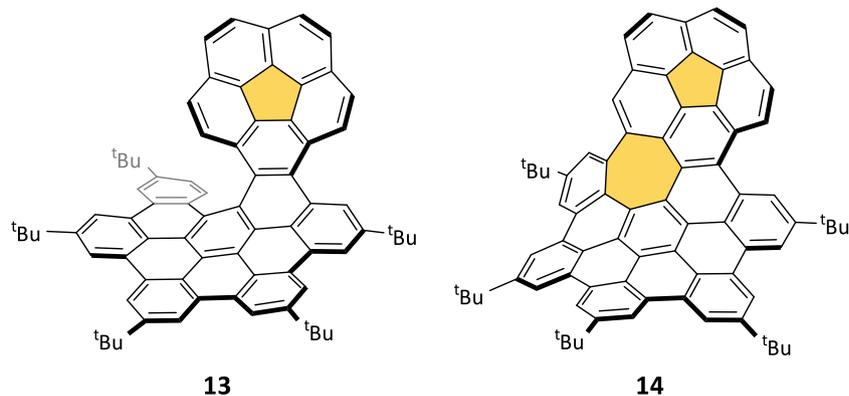
Por último, si bien no menos importante, el último caso de nanografeno distorsionado del que tenemos conocimiento reportado por Würthner y colaboradores,^[62] el cual presenta carbociclos heptagonales es un fragmento de la Schwarzita 6-1-2-p cuyo precursor, de 9 anillos fusionados, ha sido sintetizado a través de acoplamiento

crucado de Suzuki multietapa dando lugar a sus dos anillos heptagonales (Esquema 10).

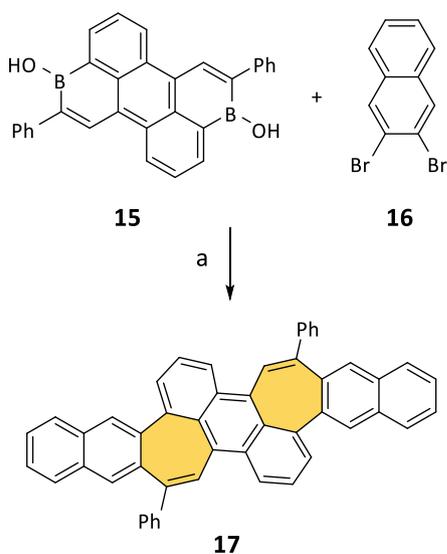
NANOGRAFENOS HELICOIDALES: SUPERHELICENOS

Con respecto a la introducción de curvatura en los nanografenos, la alternativa exoesquelética ha sido sin duda la aproximación más ampliamente estudiada. La inclusión de helicenos en el armazón de los nanografenos puede alterar drásticamente sus propiedades optoelectrónicas, llegando hasta a interrumpir la conjugación de su sistema π . Del mismo modo que en el caso de las modificaciones endoesqueléticas, el uso de modificaciones exoesqueléticas también tiende a mejorar su solubilidad, y da lugar en virtud de su quiralidad a propiedades quirópticas como la rotación óptica (OR), el dicroísmo circular (CD),^[63] y la luminiscencia circularmente polarizada (CPL).^[64-67]

En este artículo, dado el interés que suscita el grafeno y la introducción de quiralidad en su estructura, así como la abundante bibliografía disponible en torno a los helicenos clásicos, aquí nos centraremos únicamente en destacar aquellos de gran dimensión, los cuales con-



Esquema 9. Estructura de los compuestos **13** y **14**



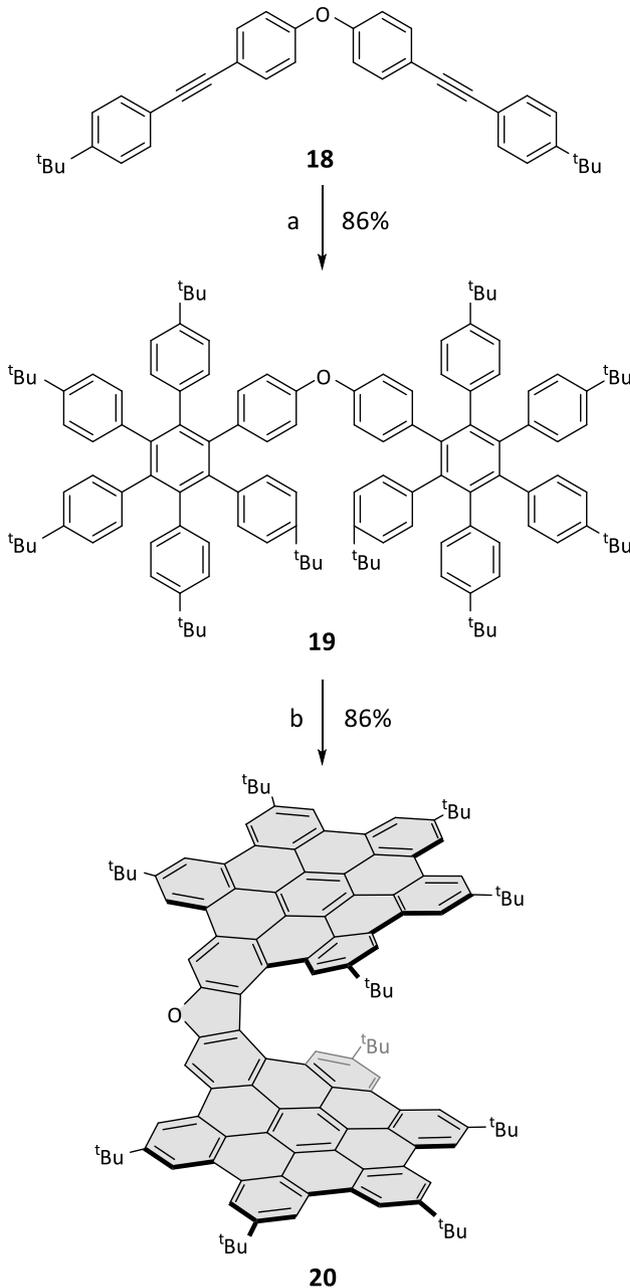
Esquema 10. Síntesis del nanografeno **17** por acoplamiento de Suzuki. a) Pd, dba₃·CHCl₃, [t-Bu₄PH][BF₄], Cs₂CO₃, t-AmOH/H₂O, 90°C, 65 h, 41%

tienen PAHs π -extendidos preferentemente puramente carbonados, acuñados por Jux y colaboradores como *superhelicenos*.^[68]

Ejemplos de superhelicenos y propiedades

El interés en los *superhelicenos* radica en la expectativa de que presenten mejores propiedades físicas^[69,70] y magnéticas^[71] que el grafeno común. Así, el primer ejemplo reportado por Jux y colaboradores en 2018, consistió en dos HBCs unidos por un oxa[7]heliceno. Si bien este ejemplo incluye O en su estructura, sirvió para definir el término *superheliceno* como helicenos basados en unidades de HBCs, por analogía a la denominación del HBC como superbenceno previamente acuñada por Müllen. Así, la síntesis de **20** comienza con una doble brominación de difeniléter en posición *para*-seguida por una doble Sonogashira con *p*-*tert*-butilfenilacetileno, posteriormente extendida vía Diels-Alder y reacción de Scholl dando lugar a un cierre de anillo formando un furano.^[72] Cabe destacar del compuesto **20** su elevado rendimiento cuántico de fluorescencia (80-85%) y el desplazamiento batocrómico de su espectro de absorción UV/vis, apuntando a la presencia de conjugación a través del furano (Esquema 11).

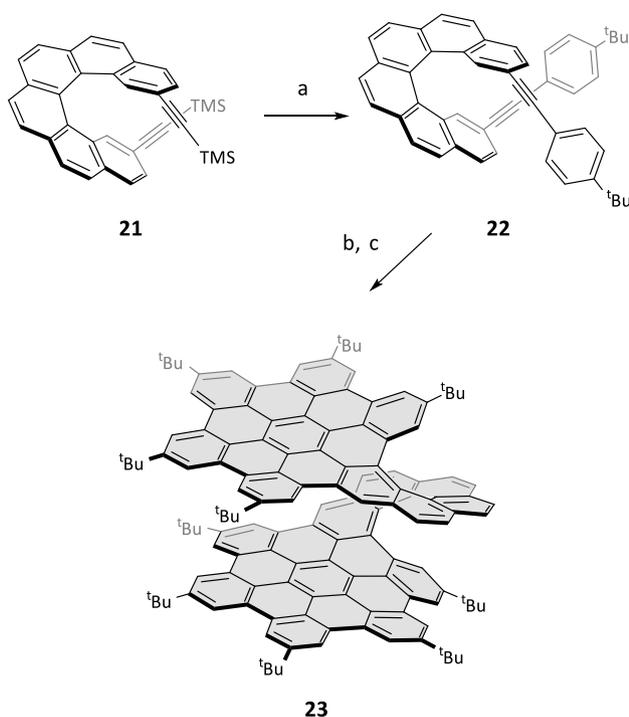
Simultáneamente Martín y colaboradores aportaron nuevamente un avance en el campo, presentando el primer modelo de grafeno bicapa (**23**) constando de dos unidades de HBC unidas por un carbo[10]heliceno, cuya síntesis parte de un precursor enantiopuro (**22**) el cual es sometido a una estrategia sintética análoga a la anteriormente citada.^[73] Subrayaremos aquí la obtención de un cristal y su consiguiente análisis por difracción de rayos-X y la caracterización de uno de sus enantiómeros por



Esquema 11. Últimos pasos de la síntesis del oxa[7]superheliceno **20**; a) Reacción de Diels-Alder: tetra-(4-*tert*-butilfenil)-ciclopentadienona (2.5 equiv.), tolueno, N₂, 23 h a 220°C; b) DDQ (15 equiv.), TfOH (30 equiv.), CH₂Cl₂, N₂, 25 min a 0°C, 20 h a t.a.

espectroscopía de CD, la cual apunta a un fenómeno de agregación quiral en disolución dependiente de la concentración (Esquema 12).

Dentro de esta categoría se engloban también los nanografenos multihelicénicos,^[74] cuyos ejemplos más recientes han sido reportados por los grupos de Nuckolls,^[75] Juríček,^[76] y Feng y Müllen y colaboradores,^[39] basado en el uso de tanto HBC como su isómero estructural hexacata-hexabenzocoroneno (*c*-HBC) (Esquema 1a), torsionado por la presencia de sus seis [4]carbohelicenos.^[75,77]



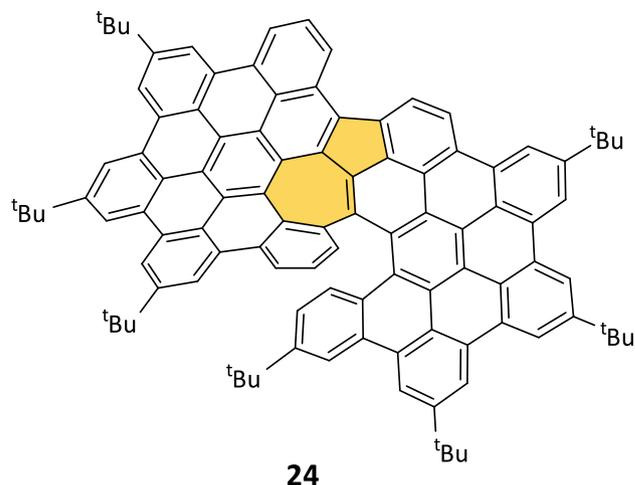
Esquema 12. Síntesis del nanografeno helicoidal bicapa **23**. (a) 1-(*tert*-butil)-4-yodobenceno, DIPA, CuI, PdCl₂(PPh₃)₂, TBAF, THF, 25°C. (b) 2,3,4,5-tetrakis(4-(*tert*-butil)fenil)ciclopenta-2,4-dien-1-ona, μW, 280°C. (c) FeCl₃, MeNO₂/CH₂Cl₂, 25°C. DIPA = diisopropilamina. TBAF = fluoruro de tetrabutilamonio. THF = tetrahidrofurano

Tanto los [4] como los [5] carbohelicenos presentan gran inestabilidad configuracional, impidiendo el aislamiento de compuestos enantiopuros o mezclas enantioenriquecidas, inconveniente que se ha demostrado paliar bien por introducción de sustituyentes, o por combinación de distintos helicenos en la misma molécula,^[76] o bien por expansión del sistema π.^[78] Dentro de los nanografenos helicoidales sintetizados en disolución su mayor representante hasta el momento ha sido reportado por Wang y colaboradores y está compuesto de siete HBCs y seis carbo[7]helicenos, siendo completamente caracterizado cada uno de sus enantiómeros, los cuales son récord en intensidad de efecto Cotton en sistemas puramente carbonados.^[79] Finalmente, cabe destacar que este tipo de helicenos también han sido caracterizados en superficie por el grupo de Peña y colaboradores.^[22]

En vista de lo anteriormente citado, la aparición de esta nueva familia de compuestos denominada superhelicenos, imitando las propiedades del grafeno helicoidal clama sin duda a la exploración en mayor profundidad de este campo.^[80]

COMBINANDO DEFECTOS: NUEVAS PROPIEDADES

La combinación de heptaciclos y helicenos provee a los nanografenos de curvatura negativa y de quiralidad, lo que, sumado a las ya consabidas propiedades del grafeno, los hace atractivos en la búsqueda de nuevas propiedades

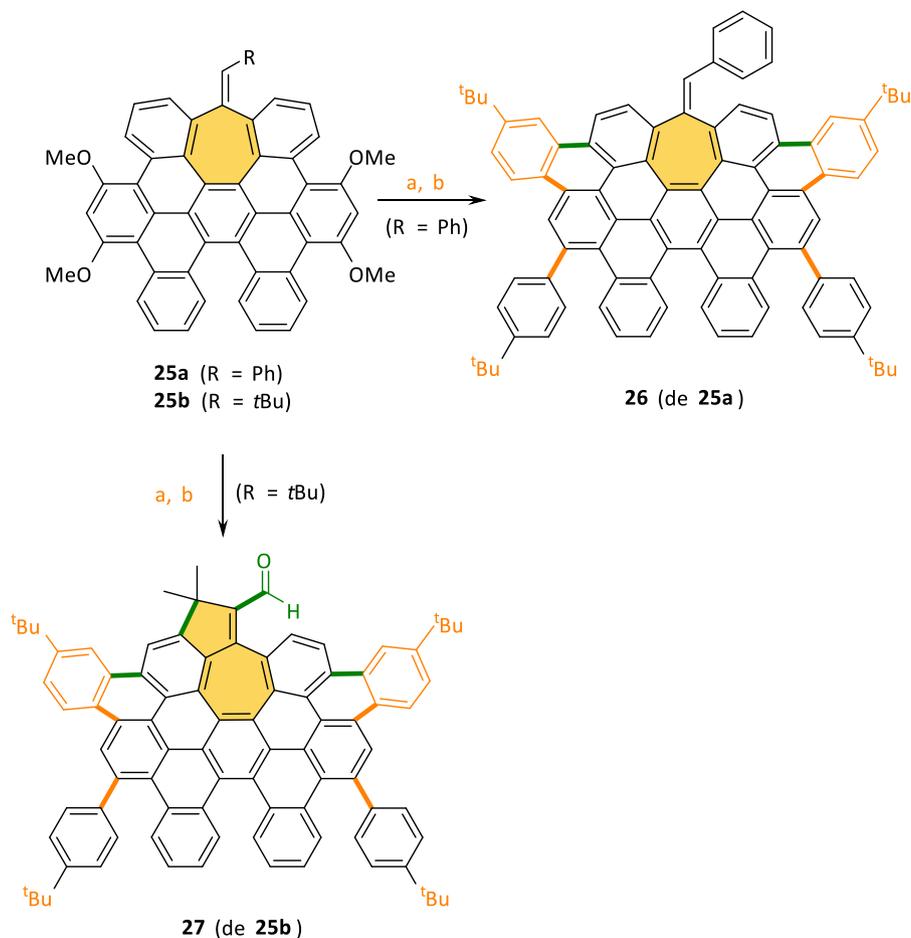


Esquema 13. Estructura del superheliceno conteniendo azuleno **24**

químico-físicas, entre ellas, la CPL, basado en la emisión de luz circularmente polarizada, poco explorada hasta el momento en sistemas grafénicos. Dentro de esta categoría, un caso reportado a finales de 2019 por Liu, Feng y colaboradores, conjuga la presencia de dos HBCs con una unidad de azuleno cuyo anillo de 7 miembros forma parte del [6]heliceno central, dando lugar al compuesto **24**.^[81] La aproximación sintética innova con una cicloaromatización de diinos *orto*-sustituidos promovida por ICl además de la ciclodeshidrogenación en la etapa final en la que se forma el azuleno.^[82] Desafortunadamente ni la resolución de su racemato ni su fluorescencia fueron reportadas en este caso (Esquema 13).

Entre los escasos ejemplos de híbridos de heptaciclohelicénicos nos encontramos también con el reportado por Itami y colaboradores, formado por un heptaciclo y un ditia[6]heliceno.^[83] En nuestro grupo de investigación, hemos desarrollado, partiendo de compuestos de partida sencillos en un solo paso una metodología para obtener derivados polifenílicos incluyendo un heptaciclo tropónico y sustituidos con grupos Me, *t*Bu, MeO y F en posiciones concretas (Sección 2.1.), los cuales, tras ciclodeshidrogenación han dado lugar a productos con diferente número de anillos aromáticos (Esquema 14), algunos de ellos caracterizados, entre otras, por espectroscopía de difracción de rayos-X.^[44] Ambas funcionalizaciones permiten extender la estructura grafénica de manera controlada. Por ejemplo: *i*) el carbonilo de la tropona es susceptible de ser convertido en diferentes olefinas por adición de nucleófilos y *ii*) los grupos MeO pueden servir de electrófilos por medio de reacción de Kumada-Tamao-Corriu mediada por níquel,^[84] y nuevamente ciclados en condiciones de Scholl.^[44]

En la búsqueda de nuevas propiedades ópticas no lineales Campaña y colaboradores diseñaron la síntesis del nanografeno heptabenzo[5]helicénico **28** con forma de cinta de 2x1 nm decorado con grupos dadores de electrones en un extremo y aceptores de electrones en el otro (Esquema 15).^[85] Prueba inequívoca de su caracteri-



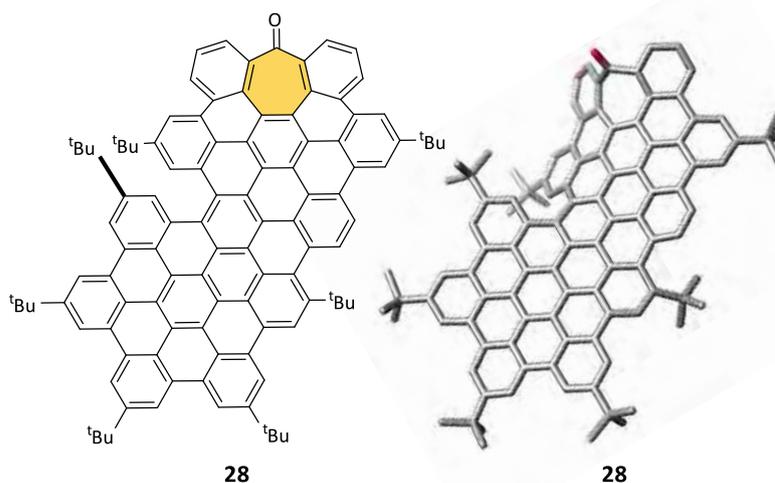
Esquema 14. Síntesis de **26** y **27**. (a) Ni(cod)₂, PCy₃, *p*-tBuPhMgBr, tolueno, 100°C, 16 h, 79% (R = Ph), 59% (R = tBu); (b) DDQ, CH₃SO₃H, CH₂Cl₂, 47% (para R = Ph), 44% (R = tBu). cod = 1,5-ciclooctadieno

zación es su estructura cristalina obtenida por difracción de rayos-X, que arroja un ángulo de torsión de 30° en torno al [5]heliceno, junto a una curvatura negativa característica derivada de la inclusión del anillo heptagonal. Ambas distorsiones resultan en su elevada solubilidad en disolventes orgánicos comunes (hasta 16 mg·mL⁻¹ en CH₂Cl₂), lo que resulta evidente al comparar con sistemas puramente hexagonales de tamaños similares, incluso con cadenas *tert*-butílicas laterales.^[86] En cuanto a las propiedades optoelectrónicas de **28**, cabe mencionar su emisión fluorescente (rendimiento cuántico = 13%), tanto por excitación en el UV/vis como por excitación con dos fotones poco energéticos NIR (*photon upconversion*) basada en absorción de dos fotones (TPA, por sus siglas en inglés *two-photon absorption*), y la caracterización de sus dos enantiómeros por ECD, previa resolución quiral, mostrando un espectro de absorción hasta los 600 nm. Pero sin duda, lo más reseñable de este ejemplo reside en ser el primer nanografeno helicoidal para el que se describe su CPL, con un g_{lum} (factor de disimetría en CPL) del orden de 10⁻⁴ en torno a los 560 nm.

Inspirados por estos resultados, y movidos por el afán no solo de ampliar la dimensionalidad sino también de

mejorar las propiedades optoelectrónicas de este *nanoribbon*, se diseñó una ruta sintética directa y sencilla para la síntesis de un nuevo nanografeno distorsionado con forma de trisquel (**30**) (Esquema 16).^[87] A diferencia del ejemplo anterior, el precursor tipo polifenileno derivatizado con *p*-*tert*-butilfenilacetileno **29** es sometido a ciclotrimerización catalizada por cobalto y posteriormente ciclodeshidrogenación con el fin de conseguir la aromatización total de la estructura. Este nanografeno compuesto por 52 anillos aromáticos, forma triangular de 2.5 nm de lado, 4 HBCs, 3 heptaciclos, y 3 octabenz[5]helicenos presenta con respecto a su predecesor, como cabía esperar, un desplazamiento batocrómico de 100 nm tanto en absorción como en emisión, un coeficiente de extinción de un orden de magnitud mayor, un rendimiento cuántico de fluorescencia del doble (28%), un gap HOMO-LUMO un 10% menor. A pesar de la presencia de tres unidades de carbo[5]heliceno en la estructura, en este caso los valores de g_{lum} fueron muy similares al *nanoribbon* **28**.

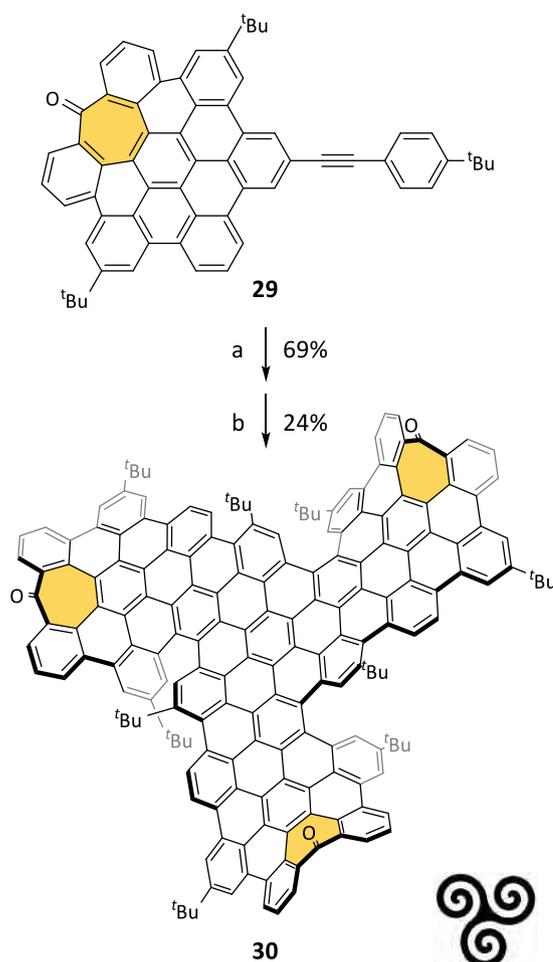
En la línea de combinar los defectos endo- y exoqueléticos, e inspirados por las nuevas propiedades de las espirales nanográficas, Campaña y colaboradores



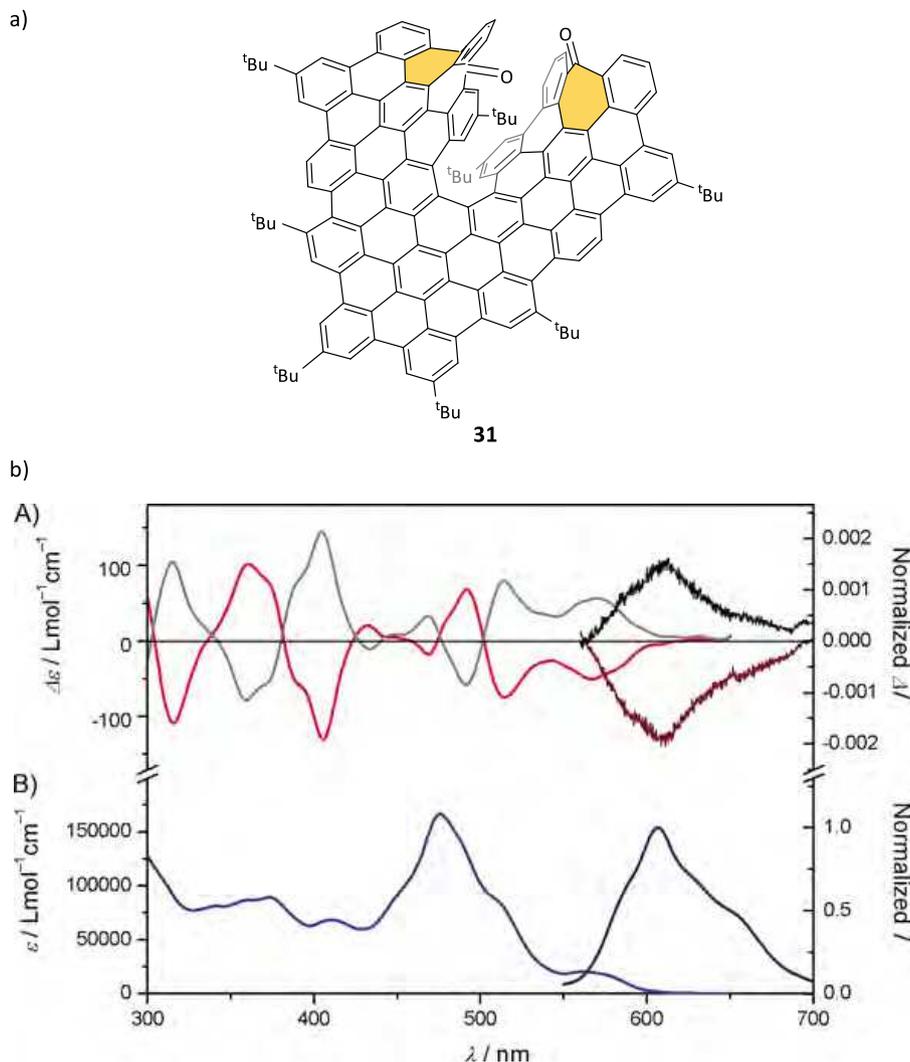
Esquema 15. Síntesis y estructura cristalina de rayos-X del nanoribbon **28**. (a) 4-*tert*-butilfenilacetileno, PdCl₂(PPh₃)₂, Cul Et₃N, THF, 16 h; (b) Ph₂O, reflujo, 8 h; (c) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, 0°C, 10 min.

llevaron a cabo el diseño de un nanografeno de la familia de los *superhelicenos* de 3 nm de largo y 1 nm de ancho, formado por 3 HBCs, 2 heptaciclos, y un undecabenzocarboc[7]heliceno central en la estructura (Esquema 17).^[88] La ruta sintética dirigida a **31**, basada en una secuencia Sonogashira/Diels-Alder/reacción de Scholl, presenta gran versatilidad a la hora de introducir diferentes sustituyentes. En cuanto a su estructura, destacar que se trata de una cinta completamente helicoidal, en la que el carbo[7]heliceno central se encuentra lateralmente π -extendido, dando lugar a la primera unidad reportada de undecabenzocarboc[7]heliceno. En cuanto a sus propiedades, cabe reseñar la observación de CPL con valores de g_{lum} ($2 \cdot 10^{-3}$ a 610 nm) de un orden de magnitud mayor a los dos ejemplos presentados anteriormente, previa resolución quiral de sus enantiómeros. Esto junto a la presencia de absorción de dos fotones con una sección eficaz (*cross-section*, $\sigma_2 = 870$ GM a 800 nm) siete veces mayor a los anteriores, sienta las bases para la aplicación de este tipo de moléculas en procesos de CPL inducido por dos fotones (TPCPL) en sistemas puramente orgánicos.^[89]

Además de la contribución al desarrollo de nuevos cromóforos helicoidales conteniendo defectos endoesqueléticos, Campaña y colaboradores han centrado recientemente su atención en la elucidación de las relaciones estructura-propiedad de *nanoribbons* conteniendo anillos tropónicos así como sus análogos planos, determinando el efecto positivo de la presencia del heptaciclo en la TPA (incrementando la sección eficaz) y el gap HOMO-LUMO (disminuyéndolo).^[86] Asimismo, de forma paralela, el grupo de Campaña y colaboradores continúan la expedición en la búsqueda de estructuras helicoidales cada vez más simples maximizando sus respuestas quirales tanto lineales como no lineales.^[90]



Esquema 16. Síntesis del nanografeno (*M,M,M*) **30** e imagen de un trisquel. (a) Co₂(CO)₈, tolueno, 110°C, 16 h. (b) DDQ, CF₃SO₃H, CH₂Cl₂, 0°C, 10 min.



Esquema 17. (a) Estructura del superheliceno **31**. (b) Parte superior, ECD experimental (izquierda) y CPL (derecha, $\lambda_{exc} = 490$ nm) de los enantiómeros (*M*) (rojo y burdeos) y (*P*) (gris y negro) de **31** en CH_2Cl_2 a ca. 5×10^{-6} M. Parte inferior, UV/vis experimental (azul claro) y fluorescencia (azul oscuro, $\lambda_{exc} = 490$ nm) de **31** en CH_2Cl_2 a ca. 5×10^{-6} M

CONCLUSIONES

La combinación de defectos endo- y exoesqueléticos (heptaciclos y helicenos en este caso) ha resultado ser una herramienta excelente en la modificación de las propiedades quirópticas y la mejora de la solubilidad de los nanogrfenos. Entre las estrategias sintéticas existentes destacan las características de sistemas π -extendidos como la ciclotrimerización de alquinos, la ciclodeshidrogenación oxidativa, las reacciones de acoplamiento cruzado y la cicloadición de Diels-Alder, ya sea partiendo de productos de partida incluyendo dichos defectos o bien formándolos en el transcurso de la ruta sintética. Aquí se presta especial atención al orden relativo en la secuencia sintética, que juega un papel crucial en el producto o distribución de productos obte-

nidos. Entre las propiedades quirópticas comúnmente analizadas que surgen de la introducción de dichos defectos nos encontramos con el dicroísmo circular (CD), la luminiscencia polarizada circularmente (CPL) y sus variantes no lineales absorción de dos fotones (TPA) y luminiscencia polarizada circularmente de dos fotones (TPCPL), las cuales arrojan datos como incrementos en el coeficiente de absorción, variación de los gaps HOMO-LUMO, elevados rendimientos cuánticos de fluorescencia y mejora en la sección eficaz en TPA. Por ello, la exploración de este tipo de nanogrfenos distorsionados junto con el establecimiento de relaciones estructura-propiedad propulsará sin duda en un futuro su aplicación sistemática en dispositivos optoelectrónicos.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos la financiación recibida por parte de distintas entidades (European Research Council, ERC-STG, H2020; Ministerio de Economía y Competitividad, MEC/FEDER; Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades, MICIU/FEDER; Junta de Andalucía/FEDER y Universidad de Granada). Asimismo, queremos agradecer a todos nuestros colaboradores y especialmente a los miembros de los grupos NanographOUT, MOOrFun y a la Unidad de Excelencia de Química (UEQ) de la Universidad de Granada. Finalmente, deseamos expresar nuestro reconocimiento a todos los científicos que han contribuido al desarrollo del campo objeto de este artículo de revisión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Iijima, T. Ichihashi, Y. Ando, *Nature* **1992**, *356*, 776-778.
- [2] A. W. Robertson, K. He, A. I. Kirkland, J. H. Warner, *Nano Lett.* **2014**, *14*, 908-914.
- [3] J. M. Leyssale, G. L. Vignoles, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 8200-8216.
- [4] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, *Nature* **2004**, *430*, 870-873.
- [5] J. C. Meyer, C. Kisielowski, R. Erni, M. D. Rossell, M. F. Crommie, A. Zettl, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3582-3586.
- [6] J. Lahiri, Y. Lin, P. Bozkurt, I. I. Oleynik, M. Batzill, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 326-329.
- [7] F. Banhart, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, *ACS Nano* **2011**, *5*, 26-41.
- [8] P. Y. Huang, C. S. Ruiz-Vargas, A. M. Van Der Zande, W. S. Whitney, M. P. Levendorf, J. W. Kevek, S. Garg, J. S. Alden, C. J. Hustedt, Y. Zhu, et al., *Nature* **2011**, *469*, 389-392.
- [9] K. Kim, Z. Lee, W. Regan, C. Kisielowski, M. F. Crommie, A. Zettl, *ACS Nano* **2011**, *5*, 2142-2146.
- [10] S. Kurasch, J. Kotakoski, O. Lehtinen, V. Skákalová, J. Smet, C. E. Krill, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3168-3173.
- [11] B. Brunel, C. Blanch, V. Petrolli, A. Delon, R. Pierrat, G. Cappello, *New J. Phys.* **2017**, *15*, 035024.
- [12] O. Lehtinen, N. Vats, G. Algara-Siller, P. Knyrim, U. Kaiser, *Nano Lett.* **2015**, *15*, 235-241.
- [13] S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, E. Bichoutskaia, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3143-3176.
- [14] R. Rieger, K. Müllen, *J. Phys. Org. Chem.* **2010**, *23*, 315-325.
- [15] H. Terrones, R. Lv, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75*, 062501.
- [16] F. Dötz, J. D. Brand, S. Ito, L. Gherghel, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7707-7717.
- [17] Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*, 1-14.
- [18] L. Feng, T. Wang, H. Jia, J. Huang, D. Han, W. Zhang, H. Ding, Q. Xu, P. Du, J. Zhu, *Chem. Commun.* **2020**, DOI 10.1039/d0cc01043j.
- [19] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sanchez-Sanchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, et al., *Nature* **2016**, *531*, 489-492.
- [20] R. Zuzak, I. Pozo, M. Engelund, A. Garcia-Lekue, M. Vilas-Varela, J. M. Alonso, M. Szymonski, E. Guitián, D. Pérez, S. Godlewski, et al., *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 10143-10148.
- [21] K. Xu, J. I. Urgel, K. Eimre, M. Di Giovannantonio, A. Keerthi, H. Komber, S. Wang, A. Narita, R. Berger, P. Ruffieux, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7726-7730.
- [22] R. Zuzak, J. Castro-Esteban, P. Brandimarte, M. Engelund, A. Cobas, P. Piątkowski, M. Kolmer, D. Pérez, E. Guitián, M. Szymonski, et al., *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10256-10259.
- [23] M. D. Watson, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1267-1300.
- [24] J. Wu, W. Pisula, K. Müllen, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718-747.
- [25] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640-7654.
- [26] A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 295-309.
- [27] M. Rickhaus, M. Mayor, M. Juríček, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1643-1660.
- [28] H. Christoph, J. Grunenberg, H. Hopf, I. Dix, P. G. Jones, M. Scholtissek, G. Maier, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5604-5616.
- [29] Y. T. Wu, J. S. Siegel, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4843-4867.
- [30] A. Eftekhari, H. Garcia, *Mater. Today Chem.* **2017**, *4*, 1-16.
- [31] G. R. Kiel, S. C. Patel, P. W. Smith, D. S. Levine, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18456-18459.
- [32] A. Halleux, R. H. Martin, G. S. D. King, *Helv. Chim. Acta* **1958**, *41*, 1177-1183.
- [33] V. S. Iyer, M. Wehmeier, J. D. Brand, M. A. Keegstra, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1997**, *36*, 1604-1607.
- [34] K. Mochida, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10716-10719.
- [35] M. Grzybowski, K. Skonieczny, H. Butenschön, D. T. Gryko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9900-9930.
- [36] T. Jin, J. Zhao, N. Asao, Y. Yamamoto, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3554-3576.
- [37] Y. Segawa, T. Maekawa, K. Itami, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54*, 66-81.
- [38] K. Ozaki, K. Kawasumi, M. Shibata, H. Ito, K. Itami, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6251.
- [39] K. Müllen, X. Feng, *From Polyphenylenes to Nanographenes and Graphene Nanoribbons* | Klaus Müllen | Springer, Springer International Publishing, **2017**.
- [40] A. L. Mackay, H. Terrones, *Nature* **1991**, *352*, 762.
- [41] T. Lenosky, X. Gonze, M. Teter, V. Elser, *Nature* **1992**, *355*, 333-335.
- [42] I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, A. Millán, A. G. Campaña, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 6705-6718.
- [43] S. H. Pun, C. K. Chan, J. Luo, Z. Liu, Q. Miao, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 1581-1586.
- [44] I. R. Márquez, N. Fuentes, C. M. Cruz, V. Puente-Muñoz, L. Sotorrios, M. L. Marcos, D. Choquesillo-Lazarte, B. Biel, L. Crovetto, E. Gómez-Bengoa, et al., *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1068-1074.
- [45] K. Yamamoto, H. Sonobe, H. Matsubara, M. Sato, S. Okamoto, K. Kitaura, *Angew. Chemie Int. Ed.* **1996**, *35*, 69-70.
- [46] J. Luo, X. Xu, R. Mao, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 13796-13803.
- [47] B. T. King, J. Kroulík, C. R. Robertson, P. Rempala, C. L. Hilton, J. D. Korinek, L. M. Gortari, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 2279-2288.
- [48] E. U. Mughal, D. Kuck, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 8880-8882.

- [49] A. Pradhan, P. Dechambenoit, H. Bock, F. Durola, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2266-2274.
- [50] K. Kawasumi, Q. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 739-744.
- [51] K. Kato, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Chem. - An Asian J.* **2015**, *10*, 1635-1639.
- [52] H. A. Lin, Y. Sato, Y. Segawa, T. Nishihara, N. Sugimoto, L. T. Scott, T. Higashiyama, K. Itami, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 2874-2878.
- [53] Q. Zhang, K. Kawasumi, Y. Segawa, K. Itami, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15664-15667.
- [54] Y. Xiao, J. T. Mague, R. H. Schmehl, F. M. Haque, R. A. Pascal, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 2831-2833.
- [55] J. I. Urgel, M. Di Giovannantonio, Y. Segawa, P. Ruffieux, L. T. Scott, C. A. Pignedoli, K. Itami, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13158-13164.
- [56] K. Kawai, K. Kato, L. Peng, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 1932-1935.
- [57] K. Y. Cheung, X. Xu, Q. Miao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 3910-3914.
- [58] N. L. C. Leung, N. Xie, W. Yuan, Y. Liu, Q. Wu, Q. Peng, Q. Miao, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15349-15353.
- [59] X. Gu, H. Li, B. Shan, Z. Liu, Q. Miao, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2246-2249.
- [60] S. Nobusue, K. Fujita, Y. Tobe, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3227-3230.
- [61] J. M. Fernández-García, P. J. Evans, S. Medina Rivero, I. Fernández, D. García-Fresnadillo, J. Perles, J. Casado, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 17188-17196.
- [62] J. M. Farrell, V. Grande, D. Schmidt, F. Würthner, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58*, 16504-16507.
- [63] N. Berova, L. Di Bari, G. Pescitelli, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 914-931.
- [64] F. Zinna, L. Di Bari, *Chirality* **2015**, *27*, 1-13.
- [65] E. M. Sánchez-Carnerero, A. R. Agarrabeitia, F. Moreno, B. L. Maroto, G. Muller, M. J. Ortiz, S. De La Moya, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13488-13500.
- [66] M. Li, S. H. Li, D. Zhang, M. Cai, L. Duan, M. K. Fung, C. F. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 2889-2893.
- [67] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials.*, Wiley, **2014**.
- [68] M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968-1006.
- [69] H. Zhan, G. Zhang, C. Yang, Y. Gu, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 7605-7612.
- [70] H. Zhan, Y. Zhang, C. Yang, G. Zhang, Y. Gu, *Carbon N. Y.* **2017**, *120*, 258-264.
- [71] F. Xu, H. Yu, A. Sadrzadeh, B. I. Yakobson, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 34-39.
- [72] D. Reger, P. Haines, F. W. Heinemann, D. M. Guldi, N. Jux, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5938-5942.
- [73] P. J. Evans, J. Ouyang, L. Favereau, J. Crassous, I. Fernández, J. Perles, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 6774-6779.
- [74] C. Li, Y. Yang, Q. Miao, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 884-894.
- [75] S. Xiao, M. Myers, Q. Miao, S. Sanaur, K. Pang, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7390-7394.
- [76] P. Ravat, R. Hinkelmann, D. Steinebrunner, A. Prescimone, I. Bodoky, M. Juríček, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 3707-3710.
- [77] E. Clar, J. F. Stephen, *Tetrahedron* **1965**, *21*, 467-470.
- [78] Y. Hu, G. M. Paternò, X. Y. Wang, X. C. Wang, M. Guizzardi, Q. Chen, D. Schollmeyer, X. Y. Cao, G. Cerullo, F. Scotognella, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 12797-12803.
- [79] Y. Zhu, X. Guo, Y. Li, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5511-5517.
- [80] M. Daigle, D. Miao, A. Lucotti, M. Tommasini, J. F. Morin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6213-6217.
- [81] J. Ma, Y. Fu, E. Dmitrieva, F. Liu, H. Komber, F. Hennesdorf, A. A. Popov, J. J. Weigand, J. Liu, X. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 5637-5642.
- [82] T.-A. Chen, R.-S. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8023-8027.
- [83] T. Fujikawa, Y. Segawa, K. Itami, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 7745-7749.
- [84] J. Cornella, C. Zarate, R. Martin, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 8081-8097.
- [85] C. M. Cruz, I. R. Márquez, I. F. A. Mariz, V. Blanco, C. Sánchez-Sánchez, J. M. Sobrado, J. A. Martín-Gago, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 3917-3924.
- [86] S. Castro-Fernández, C. M. Cruz, I. F. A. Mariz, I. R. Márquez, V. G. Jiménez, L. Palomino-Ruiz, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7139-7145.
- [87] C. M. Cruz, I. R. Márquez, S. Castro-Fernández, J. M. Cuerva, E. Maçôas, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 8068-8072.
- [88] C. M. Cruz, S. Castro-Fernández, E. Maçôas, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 14782-14786.
- [89] Y. Dang, X. Liu, Y. Sun, J. Song, W. Hu, X. Tao, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 1689-1696.
- [90] P. Reine, A. M. Ortuño, I. Mariz, M. Ribagorda, J. M. Cuerva, A. G. Campaña, E. Maçôas, D. Miguel, *Front. Chem.* **2020**, *8*, 306.