

Síntesis de acenos superiores

Ruth Dorel

Resumen: Tanto la excepcional eficiencia de los derivados del pentaceno en el campo de la electrónica molecular como la mejora en las propiedades semiconductoras predicha para los acenos con un sistema aromático más extendido han estimulado en los últimos años el desarrollo de nuevos métodos sintéticos y estrategias de funcionalización para la preparación de acenos superiores al tetraceno con el objetivo de obtener nuevos y mejorados materiales funcionales.

Palabras clave: acenos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, síntesis, policiclos, semiconductores.

Abstract: The outstanding performance of pentacene-based molecules in molecular electronics as well as the predicted enhanced semiconducting properties of extended acenes has stimulated in recent years the development of new synthetic approaches and stabilization strategies for the preparation of acenes larger than tetracene with the aim of obtaining improved functional materials.

Keywords: acenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, synthesis, polycycles, semiconductors.

INTRODUCCIÓN

Los acenos son una familia de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituidos por anillos de benceno fusionados de forma lineal y, debido a sus excepcionales propiedades optoelectrónicas, han sido a lo largo de las últimas décadas objeto de amplio estudio por parte de la comunidad científica. Así, los acenos resultan atractivos como candidatos para ser implementados en dispositivos de electrónica molecular^[1] tales como transistores de efecto de campo (OFETs),^[2] diodos orgánicos de emisión de luz (OLEDs)^[3] o células fotovoltaicas.^[4]

Al contrario de lo que sucede con los miembros más pequeños de la serie, los acenos con más de cuatro anillos de benceno (tetraceno) no pueden extraerse a partir de fuentes naturales y, por consiguiente, sólo son accesibles a través de rutas sintéticas que, a menudo, implican múltiples etapas. Las prometedoras propiedades semiconductoras del pentaceno^[5] junto con las predicciones teóricas de unas propiedades mejoradas para sus homólogos superiores^[6] han estimulado un interés renovado en el desarrollo de nuevas estrategias para la preparación y aplicación de acenos superiores. Sin embargo, tanto la síntesis como la implementación de acenos superiores al pentaceno en materiales funcionales están limitadas por el hecho de que tanto la solubilidad como la estabilidad de dichos compuestos dis-

minuyen drásticamente conforme el número de anillos fusionados aumenta. Así, los acenos superiores típicamente se descomponen a través de procesos fotooxidativos^[7] así como a través de procesos de dimerización u oligomerización.^[8]

La naturaleza inestable de los acenos superiores también se puede explicar en términos de los sextetos aromáticos de Clar.^[9] Cualquier aceno posee únicamente un sexteto aromático distribuido a lo largo de todo el sistema conjugado (Figura 1a). Esto conlleva un rápido decrecimiento de la diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO (Figura 1b)^[10] y por consiguiente un incremento de la reactividad química con cada anillo adicional fusionado,^[11] lo cual convierte la síntesis de los acenos más largos en un auténtico reto. De hecho, pese a que ya en 1939 se describie-



R. Dorel

University of Groningen
Stratingh Institute for Chemistry
Nijenborgh 4, 9747AG Groningen (The Netherlands)
C-e: r.dorel@rug.nl

Recibido: 01/02/2018. Aceptado: 04/05/2018.

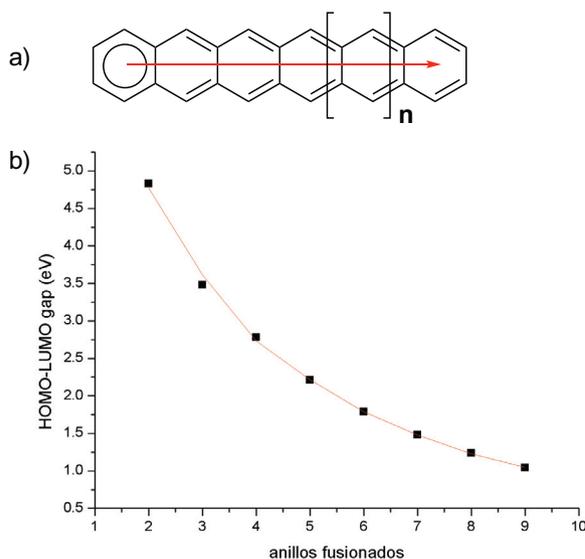


Figura 1. a) Sexteto de Clar en la serie de los acenos. b) Predicción teórica de la diferencia de energías entre los orbitales HOMO y LUMO en la serie de acenos^[10]

ran algunos trabajos seminales sobre la síntesis de acenos superiores al pentaceno,^[12] la naturaleza inestable de estos compuestos ha imposibilitado hasta hace muy poco tiempo una caracterización inequívoca de los mismos.

La reactividad de los acenos está fuertemente influenciada por los sustituyentes unidos al núcleo aromático y, por consiguiente, se han desarrollado a lo largo de los años diferentes estrategias de funcionalización con el objetivo de eludir la (foto)inestabilidad intrínseca a los acenos superiores.^[13] Un bloqueo estérico del anillo central de la molécula minimiza las reacciones intermoleculares impidiendo así procesos de dimerización u oligomerización, mientras que la incorporación de sustituyentes que influyen electrónicamente el núcleo aromático es una estrategia común para reducir la tendencia a la fotooxidación. Por otro lado, la introducción de heteroátomos en la estructura de los acenos tiene un notable efecto en sus propiedades físicas y químicas.^[14] Así, los heteroacenos presentan un mayor potencial de oxidación y una mayor diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO, lo cual se traduce en una mayor estabilidad en comparación con los correspondientes hidrocarburos.

En los últimos años se han sintetizado una variedad de acenos estabilizados con diferentes sustituyentes con el objetivo de mejorar tanto su procesabilidad como sus propiedades optoelectrónicas. Sin embargo, no existe una estrategia general para la síntesis y funcionalización de anillos de benceno linealmente fusionados.^[13,15] En este contexto, el objetivo del presente trabajo es compilar las diferentes estrategias que se han empleado en los últimos años para la preparación de derivados estabilizados de acenos superiores al tetraceno así como para la preparación de los correspondientes hidrocarburos no funcionalizados. La discusión se ha organizado de acuerdo con el tipo de transformación empleada para formar el núcleo aromático de los acenos tal y como se muestra en la Figura 2.

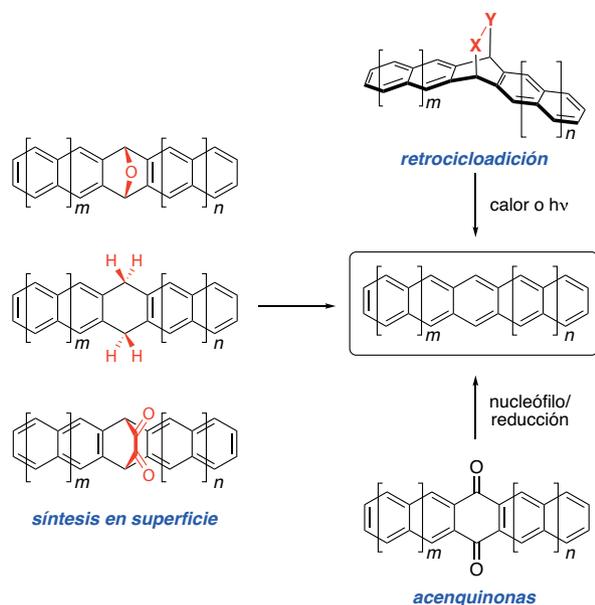


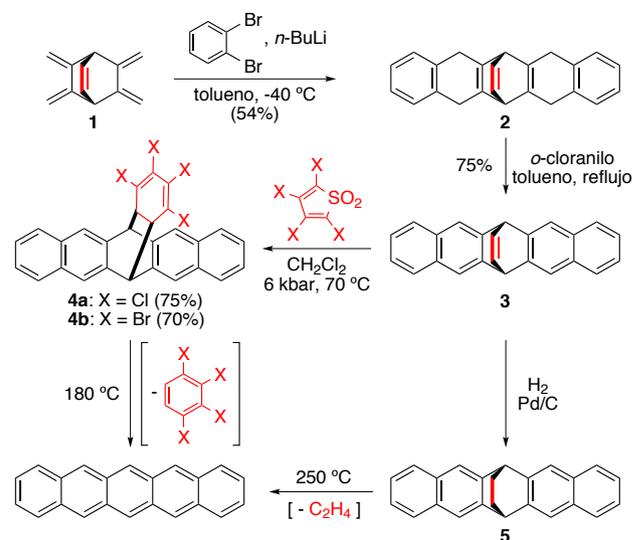
Figura 2. Estrategias generales para la síntesis de acenos superiores

ACENOS POR RETROCICLOADICIÓN

Una manera de abordar la síntesis de los acenos superiores es utilizar precursores estabilizados con grupos solubilizantes que sean a su vez acenos enmascarados y puedan por tanto ser convertidos en acenos mediante la eliminación de dichos grupos.^[16] Esta estrategia ha permitido no sólo la preparación de nuevos dispositivos electrónicos basados en acenos sino también el acceso a la serie de acenos superiores no sustituidos hasta el nonaceno,^[15a] los cuales debido a su elevada reactividad sólo pudieron ser generados en matrices sólidas de gases inertes.

Eliminaciones inducidas térmicamente

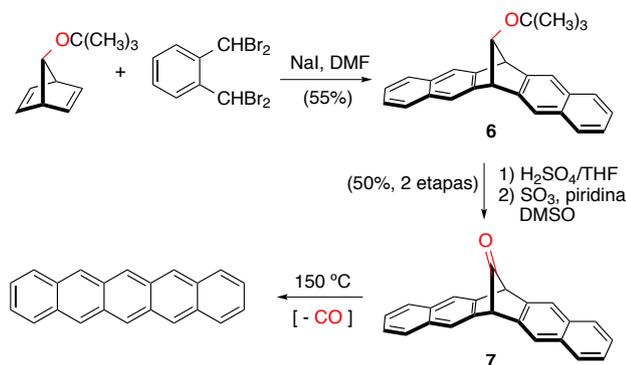
En 1996 se publicó un trabajo pionero en esta área, el cual describe la formación de una fina película de pentaceno a través de una transformación de retro-Diels-Alder del aducto de dicho aceno con tetraclorobenceno (**4a**) inducida térmicamente.^[17] Este precursor y su análogo bromado **4b**, el cual también pudo ser convertido en pentaceno en estado sólido, fueron preparados mediante la cicloadición de Diels-Alder entre **3** y el correspondiente dióxido de tetrahaliotieno a elevadas presiones (Esquema 1).^[18] De manera análoga, la termólisis de **5**, derivado de la hidrogenación de **3** sobre Pd/C, dio lugar a pentaceno tras la eliminación de eteno a 250 °C.



Esquema 1. Síntesis de pentaceno mediante retro-Diels-Alder

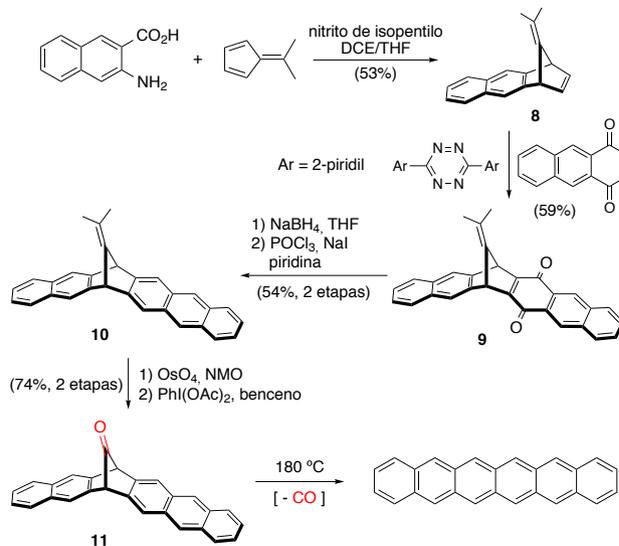
Esta estrategia ha permitido también la preparación de películas delgadas de pentaceno mediante reacciones de retro-Diels-Alder inducidas térmicamente a partir de cicloadductos con diferentes dienófilos tales como *N*-sulfonilbutilcarbamatos^[19] o cetomalonatos de dietilo,^[20] los cuales también se han utilizado para preparar un precursor soluble del hexaceno.^[21]

Las finas películas de acenos preparadas mediante procesos de retro-Diels-Alder exhiben en general movilidades de carga más altas en los casos en los que los cicloadductos precursores contienen grupos salientes de menor tamaño, lo cual se ha atribuido a una menor contaminación del grupo saliente en la película resultante.^[22] En este contexto, derivados de acenos con grupos carbonilo puente dan lugar a los correspondientes acenos mediante descarbonilación térmica quelotrópica, siendo por tanto monóxido de carbono el único subproducto generado. A modo de ejemplo, el compuesto **6** derivado de una doble reacción de Diels-Alder entre un *orto*-quinodimetano y 7-*tert*-butoxynorbordadieno se convirtió en el precursor de pentaceno **7** mediante una secuencia de desprotección y oxidación del alcohol secundario en la posición puente (Esquema 2).^[23] El precursor **7** dio lugar a pentaceno en rendimiento prácticamente cuantitativo mediante la extrusión de CO al calentar a 150 °C. De forma similar los precursores con grupos cetal en la posición puente dan también lugar a pentaceno a través de la eliminación de CO₂ a elevadas temperaturas.^[24]



Esquema 2. Síntesis de pentaceno mediante descarbonilación quelotrópica inducida térmicamente

La síntesis de hexaceno también fue completada con éxito a partir del correspondiente precursor **11** con un carbonilo puente mediante extrusión de CO a 180 °C en estado sólido (Esquema 3).^[25] El precursor **11** se obtuvo en seis etapas a partir del ácido 3-amino-2-naftóico, el cual reacciona con 6,6-dimetilfulveno para dar lugar al intermedio bicíclico **8** a través de la formación *in situ* de un intermedio de bencino. La reacción de Diels-Alder entre **8** y 1,4-antraquinona da lugar al cicloadducto **9**, el cual se puede convertir en el precursor de hexaceno **11** mediante la reducción de los grupos carbonilo y posterior ruptura oxidante del doble enlace en la posición puente. El hexaceno generado mediante este método pudo posteriormente ser cristalizado, permitiendo así la primera elucidación inequívoca de su estructura mediante difracción de rayos X. A partir de estos cristales también fue posible estudiar las propiedades semiconductoras del hexaceno en estado sólido. Además, en contra de lo que se había establecido anteriormente,^[26] el hexaceno se pudo almacenar en estado sólido en condiciones ambientales siempre y cuando



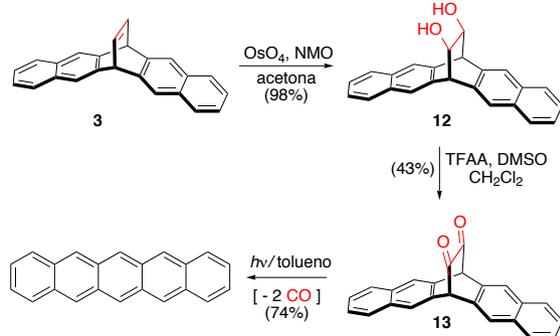
Esquema 3. Síntesis de hexaceno mediante descarbonilación térmica

se mantuviera en la oscuridad durante más de un mes sin observarse degradación significativa, aunque este aceno resultó ser extremadamente inestable en disolución o en presencia de luz.

Eliminaciones inducidas fotoquímicamente

Pese a que la termólisis de ciertos precursores para generar los correspondientes acenos es un método importante para preparar OFETs que puedan ser procesados en disolución, las altas temperaturas requeridas en este proceso a menudo limitan su aplicabilidad. Por el contrario, la conversión fotoquímica de los correspondientes precursores en acenos presenta la ventaja de que se puede llevar a cabo a temperaturas iguales o inferiores a la temperatura ambiente, lo cual ha motivado en los últimos años la síntesis de diferentes tipos de precursores de acenos fotoconvertibles.^[27]

El primer ejemplo de síntesis fotoquímica de acenos se describió en 2005 y consistió en la síntesis de pentaceno mediante una reacción de Strating-Zwanenburg a partir del precursor **13**, el cual contiene una subestructura de biciclo[2.2.2]octano-2,3-diona (precursor α -dicetona).^[28] La síntesis del fotoprecursor **13** se llevó a cabo mediante dihidroxilación del eteno puente en **3** para dar lugar a **12**, seguida de una doble oxidación de Swern (Esquema 4). La irradiación de **13**, en ausencia de oxígeno para evitar la formación de endoperoxidos, dio lugar a pentaceno tanto en disolución como en estado sólido. La fotodescarbonilación de precursores α -dicetona también se ha utilizado para preparar derivados de pentaceno funcionalizados.^[29] Además, la síntesis de pentaceno^[30] y hexaceno^[25] a partir de los correspondientes precursores con grupos carbonilo puente se pudo también llevar a cabo, además de térmicamente,^[25,27] fotoquímicamente en ausencia de oxígeno.

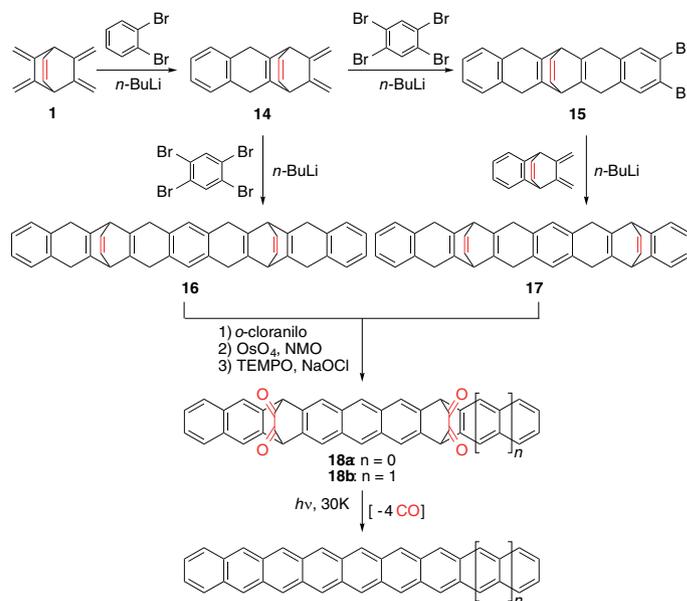


Esquema 4. Síntesis de pentaceno a partir del precursor α -dicetona **13**

La síntesis de acenos superiores al pentaceno constituyó un verdadero desafío hasta que recientemente, tras haberse llevado a cabo la síntesis del pentaceno de forma satisfactoria,^[28] la conversión fotoquímica de precursores α -dicetona estables se aplicó con éxito para preparar hexaceno^[26] y otros acenos superiores hasta el nonaceno. Los acenos superiores no sustituidos muestran una gran propensión a la dimerización y oligomerización, la cual sólo pudo prevenirse mediante aislamiento de estos materiales en matrices inertes. De hecho, aunque ya en los años 1940 y 1950 se describieron algunos intentos de preparar heptaceno,^[31] los análisis llevados a cabo para la caracterización de los productos obtenidos en aquel momento no pudieron demostrar de forma inequívoca la generación de este aceno y, por consiguiente, la existencia del heptaceno fue durante mucho tiempo objeto de controversia, llegándose a la conclusión de que este aceno era el límite de estabilidad en la serie.

No fue hasta 2006 cuando el heptaceno pudo ser detectado de forma inequívoca tras generarlo en una matriz polimérica mediante fotodegradación del correspondiente precursor α -dicetona.^[32] No obstante, el heptaceno no pudo aislarse cuando la irradiación del mismo precursor se llevó a cabo en una disolución en tolueno e, incluso en la matriz sólida, su tiempo de vida no superó las 4 h debido a la difusión de oxígeno en la matriz.

En lo que respecta a acenos superiores al heptaceno, tanto el octaceno como el nonaceno pudieron ser generados mediante la descarbonilación fotoquímica de los correspondientes precursores α -dicetona **18** cuando ésta se llevó a cabo a 30 K en una matriz de argón sólido (Esquema 5).^[33] Los fotoprecursores de ambos acenos fueron concebidos de modo que ninguno de ellos contuviera ningún fragmento aromático mayor que el antraceno para garantizar tanto la estabilidad como la solubilidad de los mismos y, por consiguiente, en estos precursores se introdujeron dos puentes α -dicetona por molécula. De este modo, el esqueleto de estos acenos se ensambló mediante secuencias de cicloadiciones de Diels-Alder, las cuales dieron lugar a los derivados parcialmente hidrogenados **16** y **17**, y éstos fueron posteriormente sometidos a aromatización en presencia de *o*-cloranilo seguida de una secuencia de dihidroxilación/oxidación similar a la que ya se había desarrollado para la síntesis de los precursores de pentaceno.^[28]



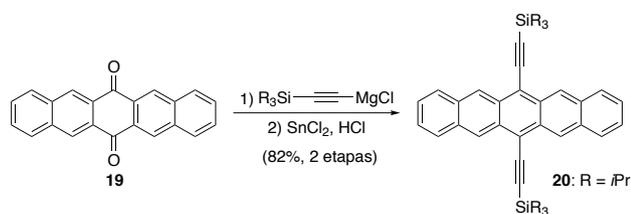
Esquema 5. Síntesis fotoquímica de octaceno y nonaceno

ACENOS A PARTIR DE ACENQUINONAS

Las acenquinonas son materiales de partida muy comunes para la preparación de derivados de acenos bien mediante reducción directa de los grupos carbonilo o mediante la adición nucleófila de especies organometálicas seguida de aromatización reductora. Estos precursores se obtienen habitualmente mediante cicloadiciones de Diels-Alder o a través de reacciones de tipo Friedel-Crafts intramoleculares y exhiben, en general, una estabilidad y solubilidad muy superior a las de los correspondientes acenos homólogos.

Derivados de pentaceno

La adición de nucleófilos a acenquinonas fue la estrategia inicialmente utilizada para preparar derivados de pentaceno con propiedades optoelectrónicas mejoradas,^[34] aunque la implementación de estos materiales en dispositivos electrónicos todavía estaba en este punto limitada por la elevada propensión de estos compuestos a reaccionar con oxígeno molecular en presencia de luz. El punto de inflexión en lo que a síntesis de acenos orientada a la aplicación práctica en dispositivos se refiere se reportó en 2001, año en el que se describió la síntesis de 6,13-bis(triisopropilsilil)pentaceno (**20**) a partir de pentacenquinona **19** (Esquema 6).^[35] Los sustituyentes (triisopropilsilil) etinilo confirieron a este compuesto por un lado suficiente solubilidad y estabilidad como para poder ser procesado en condiciones ambientales y por otro lado una movilidad de huecos significativamente mejorada con respecto a la del pentaceno no sustituido como consecuencia del empaquetamiento que adopta **20** en estado sólido. A partir de



Esquema 6. Síntesis del bis(trimetilil)pentaceno **20**

entonces y siguiendo una estrategia similar se han conseguido preparar diversos derivados de pentaceno 6,13-dialquilados, siendo posible obtener tanto derivados con los dos sustituyentes alquilado idénticos^[36] como derivados asimétricamente disustituídos mediante el control de la estequiometría de la reacción.^[37]

Por otro lado, la reducción directa de 6,13-pentacenoquinonas es una estrategia comúnmente empleada para la preparación de derivados de pentaceno carentes de sustituyentes en el anillo central.^[38] De hecho, la reducción por etapas de **19** a través del correspondiente diol da lugar bajo condiciones de reacción suaves a pentaceno de una pureza comparable a la de una muestra purificada mediante sublimación.^[39]

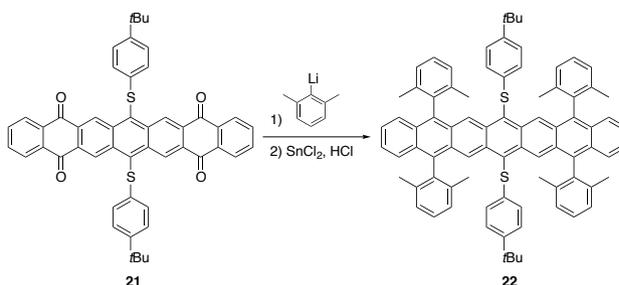
Derivados de hexaceno

La estrategia de sililación desarrollada para la síntesis de derivados de pentaceno^[37] también se ha aplicado con éxito para la preparación de derivados estables de otros acenos superiores. En el caso del hexaceno, el uso de sustituyentes (triisopropilsilil)etino no permitió obtener derivados estables, sino que fue necesario el uso de alquinos con grupos tri-*tert*-butilsililo más voluminosos para poder aislar el correspondiente derivado 6,15-bis (tri-*tert*-butilsilil) hexaceno.^[40] Posteriormente se demostró que otros sustituyentes trialkilsililo en los grupos alquino también dan lugar a derivados de hexaceno de estabilidad moderada, los cuales se descomponen principalmente a través de procesos de dimerización más que a través de fotooxidación.^[41]

Derivados de heptaceno

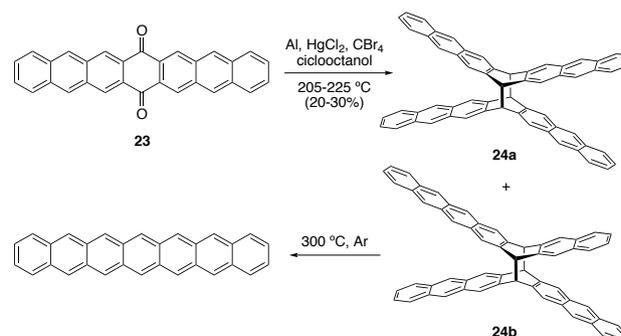
El primer derivado de heptaceno cristalino se preparó a partir de 7,16-heptacenoquinona a través de una secuencia de dos pasos similar a la previamente descrita para la síntesis de **20**, aunque en este caso fue necesario el uso de un grupo tris(trimetilsilil)sililo mucho más voluminoso en ambos sustituyentes alquilado para evitar la descomposición del derivado de heptaceno final.^[40] Estudios posteriores demostraron que la inclusión de sustituyentes arilo directamente unidos al núcleo de heptaceno le conferían a éste una estabilización adicional, siendo entonces posible el uso de grupos triisopropilsililo menos voluminosos en los grupos alquilado.^[42]

Los grupos fenilo *o,o*-alquil-disustituídos confieren una mayor estabilidad a los acenos frente a la dimerización debido a que los sustituyentes en posición *orto*- se disponen directamente por encima y por debajo del plano del sistema π , mientras que los sustituyentes tioalquilo y tioarilo aumentan su resistencia a la fotooxidación.^[43] La combinación de estas dos estrategias de estabilización permitió la preparación de un derivado de heptaceno de elevada estabilidad (**22**), el cual permaneció inalterado durante semanas en estado sólido, durante días en disolución y en ausencia de luz, y durante horas en una disolución expuesta al aire y en presencia de luz (Esquema 7).^[44]



Esquema 7. Síntesis del derivado de heptaceno **22**

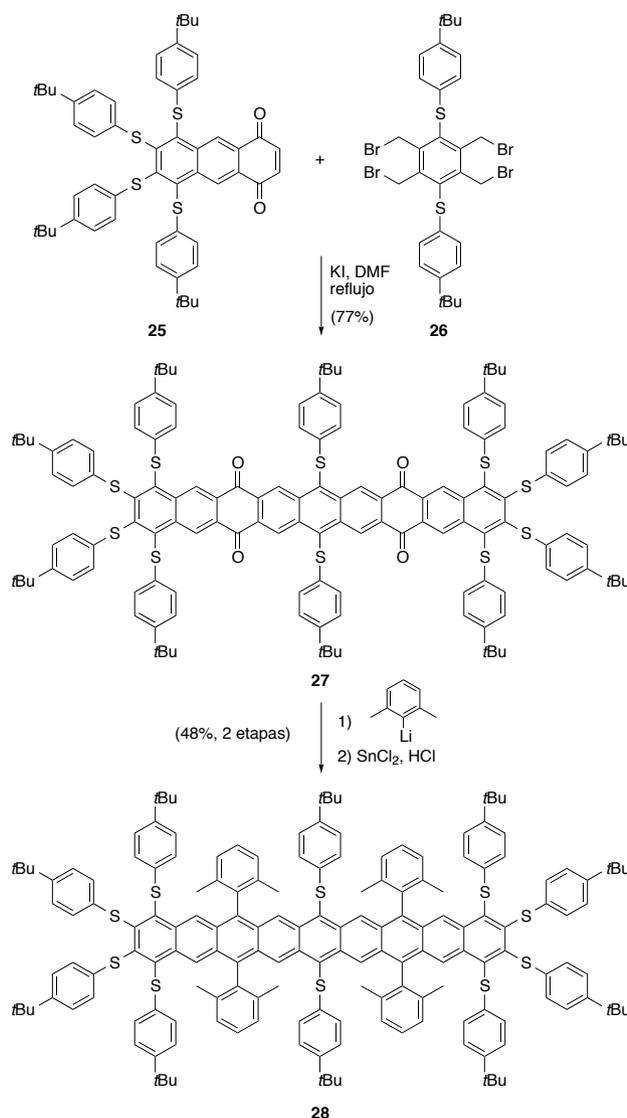
Por otro lado, la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley de acenoquinonas es un método bien establecido para la preparación de acenos no sustituidos tales como antraceno o pentaceno.^[45] Sin embargo, la reducción de 7,16-heptacenoquinona (**23**) en condiciones de reacción similares no permite la obtención directa de heptaceno. El producto mayoritario de esta transformación resultó ser una mezcla de dímeros del mismo **24a** y **24b**, los cuales pudieron ser convertidos en heptaceno en estado sólido tras calentar a 300 °C bajo una corriente de Ar (Esquema 8).^[46] El heptaceno así generado pudo ser almacenado en estado sólido y en ausencia de oxígeno, observándose una vida media de varias semanas a temperatura ambiente. Además, mediante este método se demostró por primera vez la posibilidad de generar finas películas de este aceno mediante técnicas de deposición en fase vapor.



Esquema 8. Síntesis de heptaceno en estado sólido

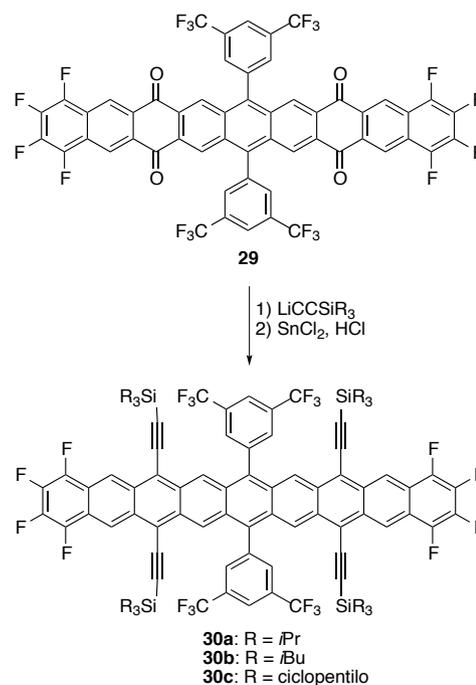
Derivados de nonaceno

La síntesis del primer derivado de nonaceno también se basó en el uso de sustituyentes arilo y tioarilo como grupos estabilizantes. De este modo, el así llamado “nonaceno persistente” **28** se obtuvo mediante la adición nucleófila del correspondiente reactivo organolítico a la bisquinona **27**, la cual resulta de una doble reacción de Diels-Alder entre **25** y el bisdieno generado *in situ* a partir de **26** (Esquema 9).^[47] El derivado de nonaceno **28** fue caracterizado a través de una serie de técnicas en disolución incluyendo espectroscopía de RMN de ¹H y ¹³C, UV/Vis/NIR y fluorescencia. Sin embargo, los datos espectroscópicos obtenidos para este compuesto resultaron posteriormente ser más consistentes con un derivado endoperóxido producto de la descomposición oxidativa de **28** que con un nonaceno funcionalizado.^[48]



Esquema 9. Síntesis del derivado de nonaceno **28**

Con el objetivo de asignar de forma inequívoca las propiedades optoelectrónicas del nonaceno se prepararon subsiguientemente una serie de derivados de dicho aceno moderadamente estables y completamente caracterizables (**30**) con sustituyentes electronattractores y grupos (trialquilil)etinilo voluminosos como agentes estabilizantes (Esquema 10).^[48] La exposición de disoluciones de **30** a la luz y al aire derivó en la completa descomposición de estos compuestos en cuestión de horas para dar lugar a los correspondientes endoperóxidos, cuyos perfiles espectroscópicos resultaron ser, como ya se ha mencionado, similares a los previamente descritos para **28**.^[47]



Esquema 10. Síntesis de derivados de nonaceno **30**

ACENOS SOBRE SUPERFICIES METÁLICAS

El desarrollo de nuevas técnicas de manipulación y análisis sobre superficies a lo largo de los últimos años ha dado lugar a un abanico de nuevas herramientas para el ensamblaje de nano-estructuras moleculares con un nivel de precisión sin precedente.^[49] Además, la combinación de condiciones de ultra-alto vacío junto con el uso de temperaturas criogénicas y sustratos químicamente inertes ha permitido la síntesis y caracterización detallada de moléculas que de otro modo serían demasiado reactivas y por tanto inestables como para ser estudiadas.^[50]

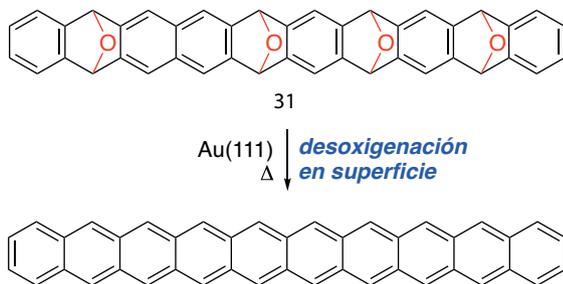
El primer ejemplo de síntesis de un aceno sobre una superficie metálica fue descrito en 2013 para la preparación de pentaceno sobre una superficie de Ni(111) a partir de tetratioantraceno como precursor.^[51] Desde entonces, la

química sobre superficies metálicas ha sido aplicada con éxito en la síntesis y caracterización de acenos superiores no estabilizados, habiéndose así conseguido recientemente la primera caracterización de las propiedades electrónicas de acenos con hasta diez anillos de benceno fusionados linealmente.

Acenos a partir de epoxiacenos

La síntesis de tetraceno en una superficie de Cu(111) fue descrita en 2016 a través de la reducción de mezclas de isómeros de diepoxitetraceno, obtenidos a través de cicloadiciones [4+2] de arinos, mediante manipulación atómica inducida por la punta de un microscopio de efecto túnel.^[52] Poco después y siguiendo una estrategia similar se consiguió la síntesis de moléculas de hexaceno sobre una superficie de Au(111), la cual permitió la obtención de imágenes de la estructura electrónica de este aceno.^[53]

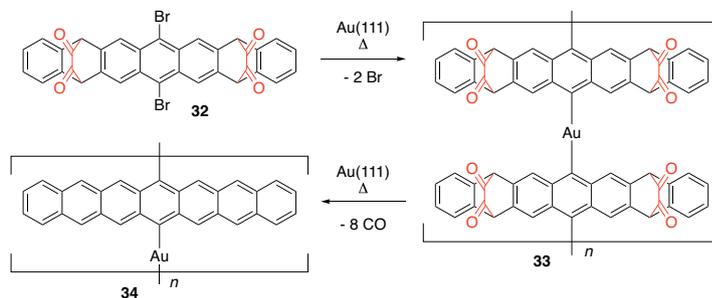
De manera análoga, recientemente se ha logrado por vez primera la preparación de moléculas de decaceno sobre una superficie de Au(111) mediante la reducción de mezclas de tetraepoxi-precusores **31**, obteniéndose así el aceno más largo que se ha descrito hasta la fecha (Esquema 11).^[54] La estructura electrónica de las moléculas de decaceno sobre Au(111) se estudió mediante técnicas de espectroscopía y microscopía de efecto túnel (STS y STM), obteniéndose un valor de 1.17 eV para la diferencia entre las energías de los orbitales HOMO y LUMO.



Esquema 11. Síntesis de decaceno sobre Au(111)

Acenos a partir de α -dicetonas

El precursor α -dicetona del heptaceno empleado anteriormente para su generación fotoquímica en una matriz criogénica^[32] se ha empleado también recientemente para la generación de heptaceno sobre una superficie de Ag(111).^[55] Además, el uso de precursores α -dicetona dibromados **32** permitió la obtención de complejos organometálicos de heptaceno **34** sobre una superficie de Au(111) (Esquema 12).^[56] La síntesis de estos complejos se llevó a término mediante un protocolo en dos etapas, mediante el cual en primer lugar se promovió a 435 K la formación de los complejos organometálicos de los deriva-

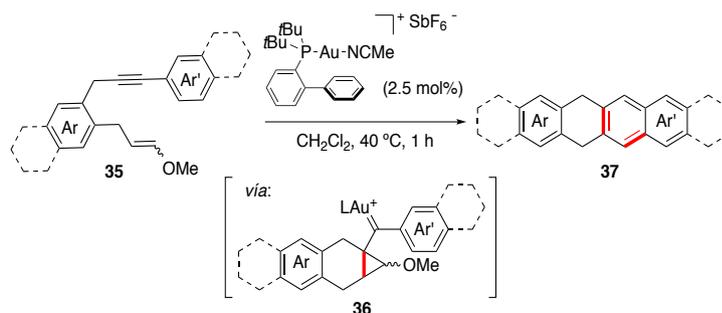


Esquema 12. Síntesis de complejos organometálicos de heptaceno sobre Au(111)

dos de heptaceno protegidos **33**, y posteriormente en una segunda etapa a 535 K se llevó a cabo la eliminación de los grupos α -dicetona puente y por tanto la síntesis de los núcleos de heptaceno.

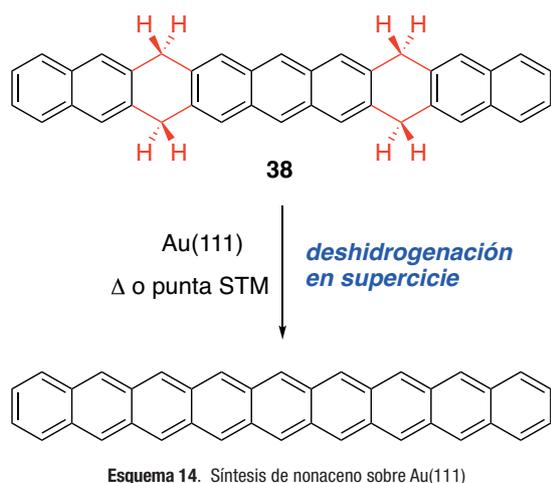
Acenos a partir de hidroacenos

Los acenos parcialmente saturados o hidroacenos, los cuales presentan una solubilidad y estabilidad notablemente mejoradas con respecto a las de los correspondientes sistemas conjugados, fueron descritos hace ya más de una década como "acenos protegidos por hidrógeno".^[57] Sin embargo, su uso como precursores estabilizados de los correspondientes acenos ha estado en general esencialmente limitado a la preparación de derivados de acenos con no más de cinco anillos de benceno, siendo posiblemente una de las principales razones para ello la escasez de métodos sintéticos que permitieran la preparación sistemática y selectiva de hidroacenos. Recientemente se ha descrito un método para la síntesis de hidroacenos **37** mediante la cicloadición de 1,7-eninos **35** catalizada por Au(I), la cual transcurre bajo condiciones de reacción suaves presuntamente a través de intermedios del tipo **36** (Esquema 13).^[58] Esta transformación, además de tolerar un amplio rango de grupos funcionales, permitió la síntesis de derivados parcialmente saturados de acenos superiores no sustituidos con hasta nueve anillos, los cuales resultaron ser estables bajo condiciones ambientales.



Esquema 13. Síntesis de hidroacenos **37** catalizada por Au(I)

El tetrahidrononaceno **38** preparado a través de dicho método se empleó posteriormente como precursor directo del correspondiente sistema conjugado, el nonaceno. Este proceso de deshidrogenación se llevó a cabo sobre una superficie de Au(111) y pudo ser inducido tanto térmicamente como mediante un microscopio combinado de efecto túnel y fuerza atómica (STM/AFM) (Esquema 14).^[59] De este modo, esta transformación permitió por primera vez el estudio detallado de las propiedades electrónicas de moléculas de nonaceno fisisorbidas en una superficie de Au(111), encontrándose una diferencia entre las energías de los orbitales HOMO y LUMO de 1.19 eV.



CONCLUSIONES

Los acenos con más de cinco anillos de benceno, pese a tener una estructura altamente simétrica y aparentemente simple, no pueden obtenerse fácilmente mediante técnicas sintéticas convencionales debido a su elevada tendencia a la descomposición en disolución a través de procesos de oligomerización y fotooxidación. Mientras que la introducción de sustituyentes estabilizantes unidos al núcleo de aceno ha permitido la preparación y caracterización de derivados relativamente estables de acenos superiores hasta el nonaceno, la preparación de los hidrocarburos no estabilizados estaba hasta hace poco limitada a la fotodescarbonilación de los correspondientes precursores con grupos carbonilos puente, la cual presenta limitaciones para llevar a cabo el estudio exhaustivo de las propiedades electrónicas de dichos compuestos. Sin embargo, a lo largo del último año el desarrollo de la química sobre superficies metálicas ha permitido la preparación y el estudio detallado de las propiedades de los acenos superiores hasta el decaceno, abriendo así amplias perspectivas para un mayor entendimiento de las propiedades de esta extraordinaria familia de hidrocarburos policíclicos aromáticos.

AGRADECIMIENTOS

La autora desea expresar su agradecimiento a su mentor y director de tesis doctoral, el profesor Antonio M. Echavarrén, así como a su actual supervisor el profesor Ben L. Feringa. Asimismo, quisiera también agradecer el apoyo económico recibido por parte de la Fundación Ramón Areces (Beca Postdoctoral Ciencias de la Vida y de la Materia 2017).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] a) M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891-4946. b) J. E. Anthony, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 5028-5048. c) J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 452-483. d) Z. Sun, Q. Ye, C. Chi, J. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7857-7889.
- [2] a) C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2208-2267. b) S. Allard, M. Forster, B. Souharce, H. Thiem, U. Scherf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4070-4098.
- [3] a) S. A. Odom, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4245-4248. b) M. A. Wolak, B.-B. Jang, L. C. Palilis, Z. H. Kafafi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5492-5499.
- [4] a) S. Yoo, B. Domercq, B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5427-5429. b) A. K. Pandey, J.-M. Nunzi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 213506. c) J. Roncali, P. Leriche, P. Blanchard, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3821-3838.
- [5] C. D. Dimitrakopoulos, A. R. Brown, A. Pomp, *J. Appl. Phys.* **1996**, *80*, 2501-2508.
- [6] a) K. B. Wiberg, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5720-5727. b) K. N. Houk, P. S. Lee, M. Nendel, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5517-5521.
- [7] a) S.-H. Chien, M.-F. Cheng, K.-C. Lau, W.-K. Li, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7509-7518. b) A. R. Reddy, M. Bendikov, *Chem. Commun.* **2006**, 1179-1181. c) J.-M. Aubry, C. Pierlot, J. Rigaudy, R. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 668-675. d) W. Fudicikar, T. Linker, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 15071-15082.
- [8] S. S. Zade, N. Zamoshchik, A. R. Reddy, G. Fridman-Marueli, D. Sheberla, M. Bendikov, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 10803-10816.
- [9] E. Clar, *The Aromatic Sextet*; J. Wiley, London, **1972**.
- [10] M. Huzak, M. S. Deleuze, B. Hajgató, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 104704.
- [11] H. F. Bettinger, *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 905-915.
- [12] a) C. Marschalk, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1939**, *6*, 1112-1121. b) E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges. B* **1939**, *72*, 1817-1821.
- [13] a) X. Shi, C. Chi, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 1690-1700. b) K. J. Thorley, J. E. Anthony, *Isr. J. Chem.* **2014**, *54*, 642-649.
- [14] a) U. H. F. Bunz, J. U. Engelhart, B. D. Lindner, M. Schafroth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 3810-3821. b) U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1676-1686. c) Q. Miao, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 5541-5549. d) W. Jiang, Y. Li, Z. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6113-6127.
- [15] a) H. F. Bettinger, C. Tönshoff, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 364-369. b) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Top. Curr. Chem.* **2014**, *349*, 1-30. c) Q. Ye, C. Chi, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 4046-4056. d) J. Li, Q. Zhang, *Synlett* **2013**, *24*, 686-696. e) S. S. Zade, M. Ben-

- dikov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4012-4015. f) R. Dorel, A. M. Echavarren, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 14-24.
- [16] M. Watanabe, K.-Y. Chen, Y. J. Chang, T. J. Chow, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1606-1615.
- [17] A. R. Brown, A. Pomp, D. M. de Leeuw, D. B. M. Klaassen, E. E. Havinga, P. Herwig, K. Müllen, *J. Appl. Phys.* **1996**, *79*, 2136-2138.
- [18] P. T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 480-483.
- [19] a) K. P. Weidkamp, A. Afzali, R. M. Tromp, R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12740-12741. b) A. Afzali, C. R. Kagan, G. P. Traub, *Synth. Met.* **2005**, *155*, 490-494.
- [20] T.-H. Chao, M.-J. Chang, M. Watanabe, M.-H. Luo, Y. J. Chang, T.-C. Fang, K.-Y. Chen, T. J. Chow, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6148-6150.
- [21] M. Watanabe, W.-T. Su, K.-Y. Chen, C.-T. Chien, T.-H. Chao, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T. J. Chow, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2240-2242.
- [22] O. D. Jurchescu, J. Baas, T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 3061-3063.
- [23] K.-Y. Chen, H.-H. Hsieh, C.-C. Wu, J.-J. Hwang, T. J. Chow, *Chem. Commun.* **2007**, 1065-1067.
- [24] H.-H. Huang, H.-H. Hsieh, C.-C. Wu, C.-C. Lin, P.-T. Chou, T.-H. Chuang, Y.-S. Wen, T. J. Chow, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4494-4497.
- [25] a) M. Watanabe, Y. J. Chang, S.-W. Liu, T.-H. Chao, K. Goto, M. M. Islam, C.-H. Yuan, Y.-T. Tao, T. Shinmyozu, T. J. Chow, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 574-578. b) T. J. Chow, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 1137-1139.
- [26] R. Mondal, E. M. Adhikari, B. K. Shah, D. C. Neckers, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2505-2508.
- [27] M. Suzuki, T. Aotake, Y. Yamaguchi, N. Noguchi, H. Nakano, K.-i. Nakayama, H. Yamada, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2014**, *18*, 50-70.
- [28] a) H. Uno, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, H. Yamada, T. Okujima, T. Ogawa, N. Ono, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1981-1983. b) H. Yamada, Y. Yamashita, M. Kikuchi, H. Watanabe, T. Okujima, H. Uno, T. Ogawa, K. Ohara, N. Ono, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6212-6220.
- [29] a) Y. Zhao, R. Mondal, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5506-5513. b) S. Katsuta, H. Yamada, T. Okujima, H. Uno, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 1397-1400. c) C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1789-1799. d) B. Pal, B.-C. Lin, M. V. Carreon dela Cerna, C.-P. Hsu, C.-H. Lin, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 6223-6234.
- [30] T.-H. Chuang, H.-H. Hsieh, C.-K. Chen, C.-C. Wu, C.-C. Lin, P.-T. Chou, T.-H. Chao, T. J. Chow, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2869-2872.
- [31] a) E. Clar, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1942**, *75B*, 1330-1338. b) W. J. Bailey, C.-W. Liao, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 992-993.
- [32] R. Mondal, B. K. Shah, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9612-9613.
- [33] C. Tönshoff, H. F. Bettinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125-4128.
- [34] a) C. F. H. Allen, A. Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1253-1260. b) D. R. Maulding, B. G. Roberts, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1734-1736. c) P. J. Hanhela, D. B. Paul, *Aust. J. Chem.* **1981**, *34*, 1701-1717.
- [35] J. E. Anthony, J. S. Brooks, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9482-9483.
- [36] Para una selección de ejemplos, ver: a) J. E. Anthony, D. L. Eaton, S. R. Parkin, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 15-18. b) J. Guo, D. Liu, J. Zhang, J. Zhang, Q. Miao, Z. Xie, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12004-12007. c) H. G. Kim, H. H. Choi, E. Song, K. Cho, E.-J. Choi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 8070-8076. d) Y. Shu, Y.-F. Lim, Z. Li, B. Purushothaman, R. Hallani, J. E. Kim, S. R. Parkin, G. G. Malliaras, J. E. Anthony, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 363-368.
- [37] Para una selección de ejemplos, ver: a) S. H. Etschel, A. R. Waterloo, J. T. Margraf, A. Y. Amin, F. Hampel, C. M. Jäger, T. Clark, M. Halik, R. R. Tykwinski, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6725-6727. b) J. Schwaben, N. Münster, M. Klues, T. Breuer, P. Hofmann, K. Harms, G. Witte, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13758-13771. c) E. T. Chernick, R. Casillas, J. Zirzmeier, D. M. Gardner, M. Gruber, H. Kropp, K. Meyer, M. R. Wasielewski, D. M. Guldi, R. R. Tykwinski, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 857-863.
- [38] Para una selección de ejemplos, ver: a) S. H. Chan, H. K. Lee, Y. M. Wang, N. Y. Fu, X. M. Chen, Z. W. Cai, H. N. C. Wong, *Chem. Commun.* **2005**, 66-68. b) J. E. Anthony, J. Gierschner, C. A. Landis, S. R. Parkin, J. B. Sherman, R. C. Bakus, II, *Chem. Commun.* **2007**, 4746-4748. c) D. Matsumura, K. Kitazawa, S. Terai, T. Kochi, Y. Ie, M. Nitani, Y. Aso, F. Kakiuchi, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3882-3885.
- [39] C. Pramanik, G. P. Miller, *Molecules* **2012**, *17*, 4625-4633.
- [40] M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028-8029.
- [41] B. Purushothaman, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 2060-2063.
- [42] a) D. Chun, Y. Cheng, F. Wudl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8380-8385. b) H. Qu, C. Chi, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3360-3363.
- [43] I. Kaur, W. Jia, R. P. Kopreski, S. Selvarasah, M. R. Dokmeci, C. Pramanik, N. E. McGruer, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16274-16286.
- [44] I. Kaur, N. N. Stein, R. P. Kopreski, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3424-3425.
- [45] a) S. Coffey, S. Boyd, *J. Chem. Soc.* **1954**, 2468-2470. b) V. Bruckner, A. Karczaga, K. Körmendy, M. Meszaros, J. Tomasz, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *1*, 5-6.
- [46] R. Einholz, T. Fang, R. Berger, O. Grüninger, A. Früh, T. Chasé, R. F. Fink, H. F. Bettinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4435-4442.
- [47] I. Kaur, M. Jazdyk, N. N. Stein, P. Prusevich, G. P. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1261-1263.
- [48] B. Purushothaman, M. Bruzek, S. R. Parkin, A.-F. Miller, J. E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7013-7017.
- [49] a) S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, H.-K. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777-2780. b) N. Pavliček, B. Schuler, S. Collazos, N. Moll, D. Perez, E. Guitian, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623-628. c) N. Pavliček, L. Gross, *Nat. Rev. Chem.* **2017**, *1*, 0005.
- [50] a) N. Pavliček, A. Mistry, Z. Majzik, N. Moll, G. Meyer, D. J. Fox, L. Gross, *Nat. Nanotech.* **2017**, *12*, 308-311. b) B. Schuler, S. Fatayer, F. Mohn, N. Moll, N. Pavliček, G. Meyer, D. Peña, L. Gross, *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 220-224.

- [51] L. E. Dinca, C. Fu, J. M. MacLeod, J. Lipton-Duffin, J. L. Brusso, C. E. Szkacs, D. Ma, D. F. Perepichka, F. Rosei, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1652-1657.
- [52] J. Krüger, N. Pavliček, J. M. Alonso, D. Pérez, E. Guitián, T. Lehmann, G. Cuniberti, A. Groudou, G. Meyer, L. Gross, F. Moresco, D. Peña, *ACS Nano* **2016**, *10*, 4538-4542.
- [53] J. Krüger, F. Eisenhut, J. M. Alonso, T. Lehmann, E. Guitián, D. Pérez, D. Skidin, F. Gamaleja, D. A. Ryndyk, C. Joachim, D. Peña, F. Moresco, G. Cuniberti, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 1583-1586.
- [54] J. Krüger, F. García, F. Eisenhut, D. Skidin, J. M. Alonso, E. Guitián, D. Pérez, G. Cuniberti, F. Moresco, D. Peña, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945-11948.
- [55] M. Zugermeier, M. Gruber, M. Schmid, B. P. Klein, L. Ruppenthal, P. Müller, R. Einholz, W. Hieringer, R. Berndt, H. F. Bettinger, J. M. Gottfried, *Nanoscale* **2017**, *9*, 12461-12469.
- [56] J. I. Urgel, H. Hayashi, Di M. Giovannantonio, C. A. Pignedoli, S. Mishra, O. Deniz, M. Yamashita, T. Dienel, P. Ruffieux, H. Yamada, R. Fasel, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 11658-11661.
- [57] A. J. Athans, J. B. Briggs, W. Jia, G. P. Miller, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 2636-2641.
- [58] R. Dorel, P. R. McGonigal, A. M. Echavarren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11120-11123.
- [59] R. Zuzak, R. Dorel, M. Krawiec, B. Such, M. Kolmer, M. Szymonski, A. M. Echavarren, S. Godlewski, *ACS Nano* **2017**, *11*, 9321-9329.

**Prospects in
Chemical
Sciences II**

**Celebrating Luis Castedo's
80th Birthday**

**Nov
30th
2018**