

FACULTAD DE
CIENCIAS QUÍMICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID

GRADO EN QUÍMICA

Síntesis y caracterización de precursores aromáticos de nanografenos moleculares

Ibai Zubillaga Nogueira

Convocatoria ordinaria

Curso 2024-2025

Jesús Manuel Fernández García

Nazario Martín León

Departamento de Química Orgánica



Declaración responsable sobre autoría y uso ético de herramientas de Inteligencia Artificial (IA)

yo, Ibai Zubillaga Nogueira

con DNI/NIE/PASAPORTE: 72544877W

declaro de manera responsable que el presente Trabajo Fin de Grado (TFG) titulado

Síntesis y caracterización de precursores aromáticos de nanografenos moleculares

no está plagiado total o parcialmente ni ha sido presentado íntegramente y bajo el mismo título o forma por mí mismo/a u otra persona, en otra asignatura, materia o módulo de la misma o distinta titulación (Art. 11.g y Art. 14.3 de la Ley 3/2022 de 24 de febrero de Convivencia Universitaria). Sin embargo, parte de los resultados pueden haber sido presentados en reuniones o congresos científicos o docentes relacionados con el tema, con autorización del profesorado que ha tutorizado el TFG.

Soy, pues, el autor/a del material aquí incluido, aun cuando las ideas e hipótesis contenidas en este trabajo corresponden a la labor de la persona tutora del TFG, bajo cuya supervisión se ha desarrollado este trabajo. Cuando no ha sido así y he tomado el material de otra fuente, lo he citado o bien he declarado su procedencia de forma clara –incluidas en su caso, herramientas de inteligencia artificial–. Asimismo, aseguro que los datos y recursos utilizados son legítimos, verificables y han sido obtenidos de fuentes confiables y autorizadas.

En Madrid, a 11/06/2025

Firma

*A Remedios,
por sobrevivir a la DFT.*

ÍNDICE GENERAL

1. Introduction	5
2. Objetivos y plan de trabajo	12
3. Resultados y discusión	13
3.1. Síntesis del alquino 11	14
3.1.1. Mecanismo de la reacción de Suzuki-Miyaura	14
3.1.2. Mecanismo de la reacción de Sonogashira	16
3.2. Síntesis de la ciclopentadienona 10	24
3.3. Síntesis del nanografeno 7	26
3.4. Estudio teórico sobre el nanografeno 7	30
3.4.1. Análisis conformacional	30
3.4.2. Espectroscopía UV-Vis	32
4. Conclusions	34
5. Procedimiento experimental	35
Bibliografía	43

CHAPTER 1

INTRODUCTION

It is no surprise why organic chemists are fascinated by carbon. Thanks to its structural versatility, all sorts of carbon-based materials exist, which are usually classified depending on the dimensions they extend into (fig. 1.1). The simplest 3D carbon materials include reticular structures of diamond and graphite, which extend along the three dimensions of space. If a graphite crystal is exfoliated, a 2D material can be obtained: graphene. [1] 1D materials such as nanotubes or zero dimensional ones like fullerenes do also exist.

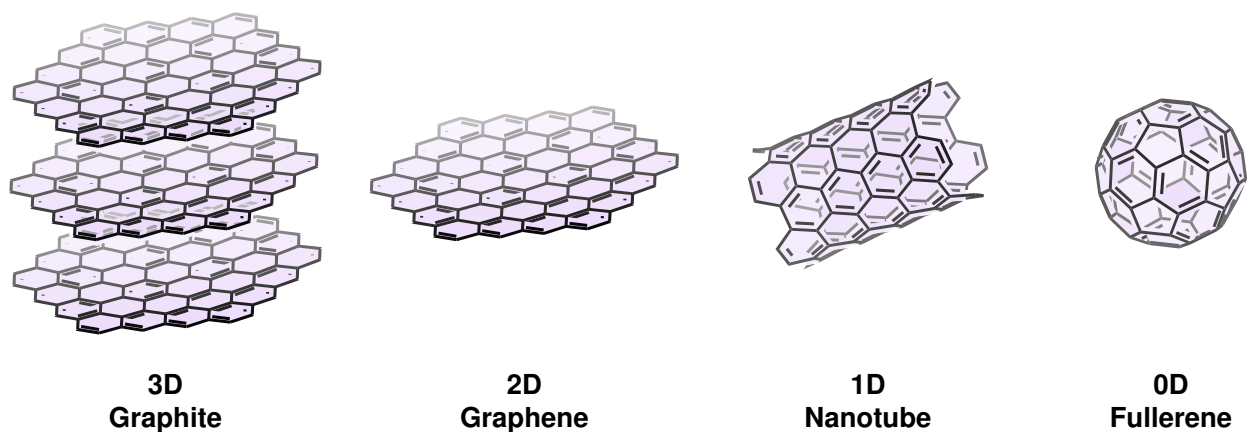


Figure 1.1: Carbon material classification depending on its dimensionality.

Among all these, graphene has drawn special attention due to its unique properties, such as high mechanical resistance and zero electronic band gap. However, its uses as a semiconductor remain limited for this exact reason: a non-zero band gap is needed for such application. This task can be achieved by quantum confinement phenomena. Solving the particle in a box problem (eq. 1.1) naturally introduces quantization, with an energy gap proportional to the inverse square of the size of the box. Therefore, the smaller the graphene fragment, the bigger the band gap. Being energy not a continuum anymore (fig. 1.2), new opportunities open for graphene along with its band gap.

$$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad n \in \mathbb{N}^+ \quad \Delta E_n = \frac{h^2}{8mL^2} (n_2^2 - n_1^2) \propto \frac{1}{L^2} \quad (1.1)$$

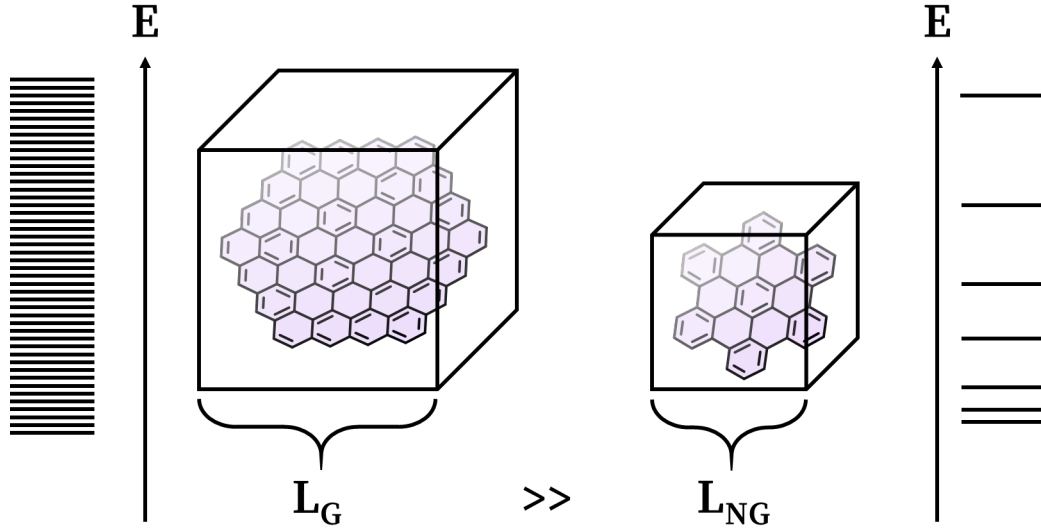


Figure 1.2: Particle in a box representation of the band-gap behavior of graphene depending on its size.

This drives us into the carbon nanomaterial field, where instead of graphene we talk about nanographenes [2], which are defined as nanometric scale graphene fragments (1-100 nm). These can be obtained by two main methods: Top-Down and Bottom-Up.

Top-Down approaches involve more crude techniques with strong limitations in the control of the material, yielding high polydispersity. This poor control is inherent to Top-Down, since the approach consists in making nanographenes out of a bigger piece of material. Examples of such techniques include graphite exfoliation, electrospinning, laser ablation and lithography. [3]

On the other hand, Bottom-Up methods aim to build the material from smaller fragments. Several methods share this idea, such as chemical vapor deposition [4] or hydrothermal synthesis. Nevertheless, classic organic synthesis remains as the method which provides the best control over the structure of the molecule, yielding monodisperse materials.

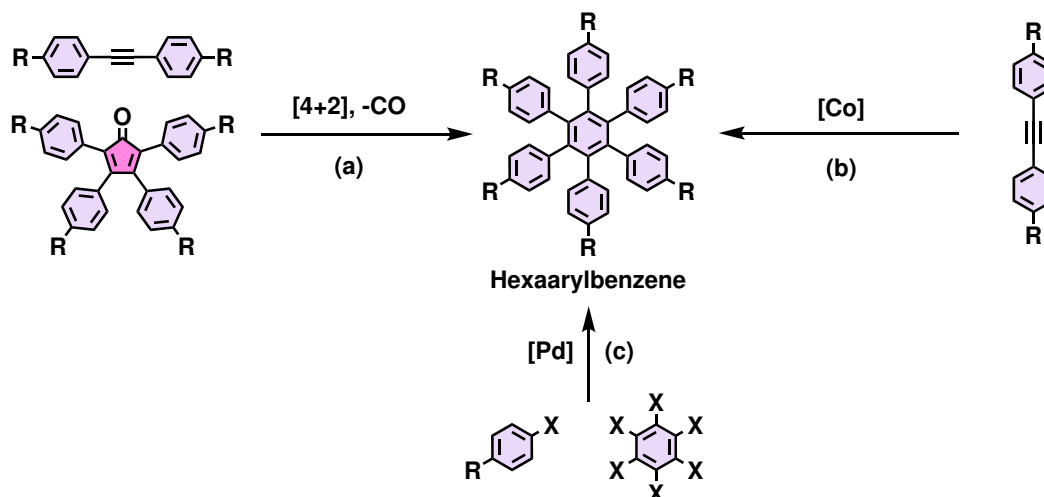


Figure 1.3: Hexaarylbenzene preparation methods. [5]

The minimal structural unit that is referred to as a nanographene is hexa-*peri*-hexabenzocoronene (HBC). This molecule is usually prepared through three distinct ways in a two-step manner: a hexaarylbenzene is synthesized (fig. 1.3) i) by means of a Diels-Alder cycloaddition reaction, followed by retrochelotropic release of CO (fig 1.3a), ii) by cyclotrimerization of an alkyne, usually catalyzed by cobalt (fig 1.3b) or iii) by palladium catalyzed cross coupling reactions (fig 1.3c). Among these, the first one is the most versatile option due to its ease and ability to introduce differently functionalized fragments.

Once the polyarene has been synthesized, a graphitization reaction must be carried out to obtain the final nanographene. There are multiple ways to achieve this transformation, but the most interesting ones are those which can activate C–H bonds, meaning no additional functionalization of the molecule is needed. There still exist quite a few reactions of this type, but there is one that stands out: Scholl cyclodehydrogenation. [6]

This reaction involves the use of stoichiometric amounts of harsh reagents: a Lewis acid (AlCl₃, MoCl₅ or FeCl₃), or an oxidant (DDQ, *p*-chloranil) combined with Brønsted acids (MeSO₃H or TfOH). The reason why it is so popular is because, apart from not needing the above mentioned

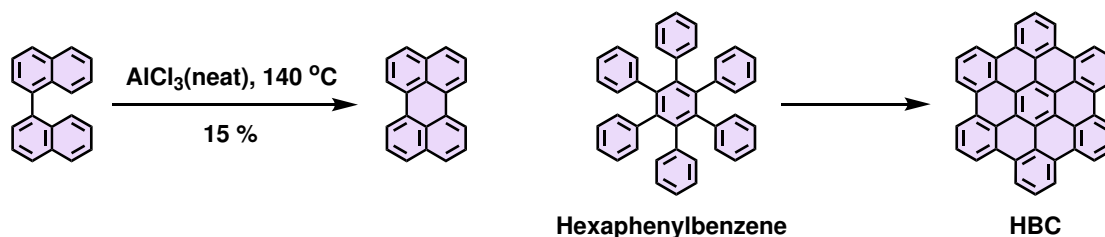


Figure 1.4: Scholl cyclodehydrogenation.

functionalization, the reaction is highly powerful due to its ability to form multiple C–C bonds in a single step.

The control organic synthesis offers is such, that it allows the preparation of molecular nanographenes with different geometrical defects at will, namely curvature, chirality, or even molecular architectures as intricate as helical bilayer nanographenes (fig. 1.5). These bilayer nanographenes show through space electronic communication between the layers, depending on the degree of overlap between them, which enables charge delocalization in a mixed valence state.

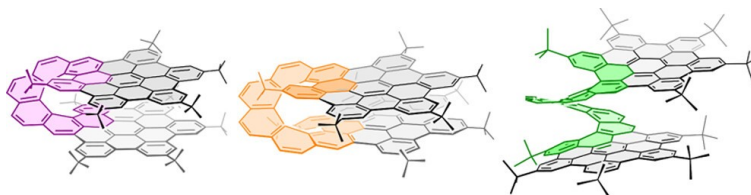


Figure 1.5: Helical bilayer nanographenes. [7]

Metal-containing nanographenes have also been reported (fig. 1.6) in the last two decades. The ways they incorporate the metal into the structure of the molecule can occur in different manners: by attaching a HBC to an already existing organometallic compound, as done by Roberts, who reported a ferrocene alkylnyl derivative functionalized with an HBC unit **1** [8]; by including a coordination site in the periphery of the HBC, as done by Chandy by extending a 2,2'-bipyridine **2** [9]; or by introducing the metal into the inner core of the molecule itself by means of a porphyrinic moiety **3**, **4** [10, 11].

Another way of introducing a metal is by including a terpyridine (fig. 1.7). When no metal is present, pyridine rings can rotate freely, adopting a pseudo-linear conformation. However, when a metal is present, all three nitrogen atoms must adopt an *S-cis* conformation for the coordination to occur, a conformation which is normally less favourable due to electron repulsion. These

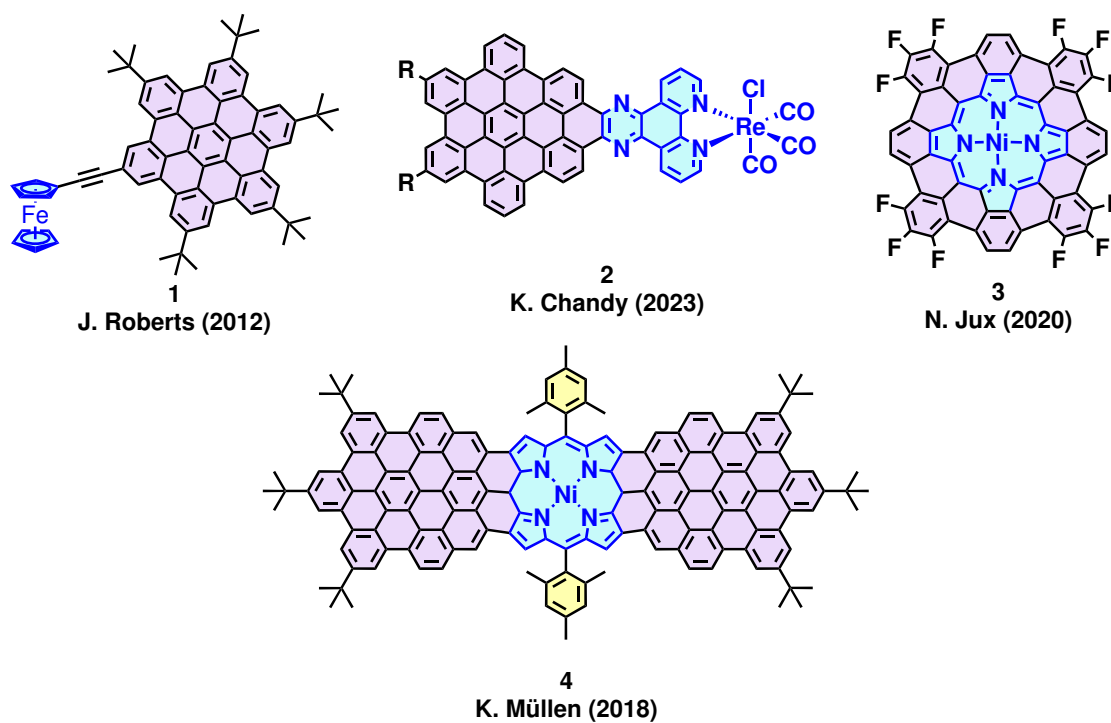


Figure 1.6: Metal containing nanographenes. [8–11]

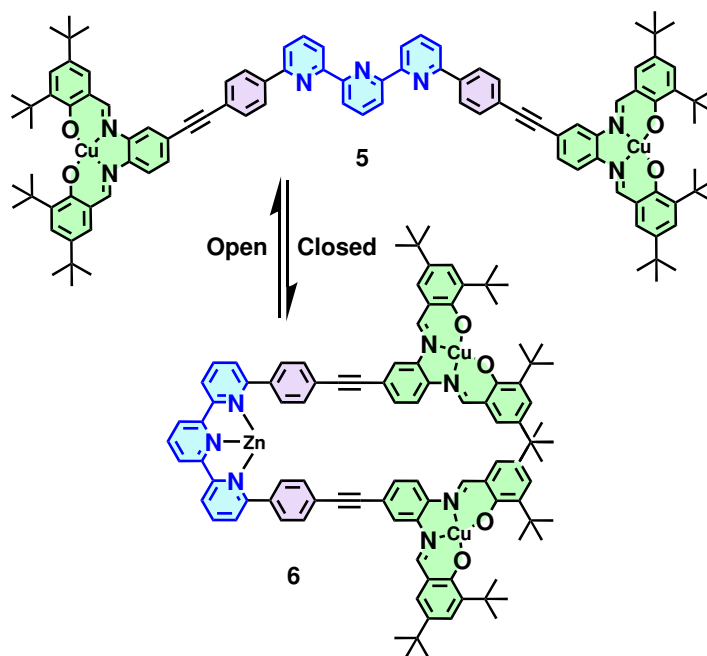


Figure 1.7: Terpyridine-based molecular switch. [12]

kind of molecules, that change conformation and properties upon activation with a stimuli such as the presence of a metal or light, are formally called molecular switches. In 2015, Doistau, *et. al.* described a molecule of such characteristics [12], in which, upon coordination to a zinc (II) atom, the molecule adopted a bilayer conformation. However, for the best of my knowledge, no nanographene-containing metal-activated molecular switch has been described.

Nevertheless, to get the most out of all these experimental results, *in silico* studies through theoretical calculations are necessary, which provide further insight to the electronic structure of such molecules. Since this bachelor's thesis includes some theoretical calculations, a brief introduction to density functional theory (DFT) will be provided below.

Nanographenes are, ironically, extremely large systems for current Hartree-Fock-based methods such as CASSCF, MP_n or CCSD(T). Of course, cheap semiempirical methods are able to handle these kind of systems, but large amounts of chemical accuracy are lost in the way.

In 1964, P. Hohenberg and W. Kohn presented two theorems which laid the foundations of Density Functional Theory (DFT). [13] While Hartree-Fock theory requires handling functions in a high-dimensional space ($3N$, three spatial coordinates per electron), DFT simplifies the problem by working with a function defined in only three dimensions (eq. 1.2). This results in a lot of computational effort being saved while keeping the chemical accuracy, specially for large systems.

$$\begin{array}{cc} \text{Hartree-Fock Theory} & \text{Density Functional Theory} \\ \Psi = \prod_{i=1}^N \varphi_i(x, y, z) \Rightarrow \dim(3N) & \rho = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(x, y, z)|^2 \Rightarrow \dim(3) \end{array} \quad (1.2)$$

The first Hohenberg-Kohn theorem states that the potential, and therefore the energy of a system is a unique functional $F[\rho]$ of the electron density ρ . This means that a molecular system can be completely characterized by ρ . The second theorem is a result of the variational principle, implying that the electron density that minimizes this functional is indeed the true electron density of the molecule in the ground state. [14]

The functional $F[\rho]$ can be separated into three different contributions: a kinetic part in a non-interacting particle framework $T_s[\rho]$, a coulomb repulsion $J[\rho]$ and an exchange-correlation functional $E_{XC}[\rho]$ (eq. 1.3). Up to this point, DFT is an exact theory that would yield the exact non-

relativistic energy given by the Schrödinger equation (eq. 1.4). However, the exact form of the exchange and correlation term $E_{XC}[\rho]$ is unknown. As a result, it must be approximated, which leads to the computed energy being inexact and the variational principle being no longer applicable.

$$F[\rho] \triangleq T_s[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (1.3)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\mathbf{r})\right)\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

Indeed, Hohenberg-Kohn theorems do not give any information about the form of the functional nor how to calculate the electron density. Nevertheless, only a year later, Kohn and Sham published a method for obtaining the electron density. [15] The use of a wavefunction is necessary in the Kohn-Sham scheme to construct the electron density (eq. 1.5), even though pure DFT does not invoke such a concept. In this approach, electrons are treated as non-interacting fermions, whose exact wavefunctions are Slater determinants (eq. 1.6).

$$\rho(\mathbf{r}) \triangleq N \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} \langle \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) | \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \rangle d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N-1} = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.5)$$

$$\Psi_{SD}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \triangleq \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_1) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle \quad (1.6)$$

In addition to the kinetic energy, a local potential V_S is added to the system to account for interactions¹ between particles, which leads to Kohn-Sham equations (eq. 1.7). Since V_S depends on electron density ρ , and therefore on φ_i , the problem must be solved self-consistently.

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}\right]\right)\varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (1.7)$$

¹Where V_S includes electron-electron repulsion, exchange and correlation contributions and electron-nuclei attraction.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO

El objetivo de este trabajo de final de grado es llevar a cabo la síntesis y la caracterización de un nanografeno bicapa molecular basado en terpiridina (fig. 2.1). La incorporación de esta unidad de terpiridina tiene como finalidad dotar al producto de la capacidad de actuar como switch molecular, en función de si se encuentra coordinado a un metal o no. Además, se espera que la coordinación a diferentes metales confiera al nanografeno propiedades ópticas y magnéticas singulares.

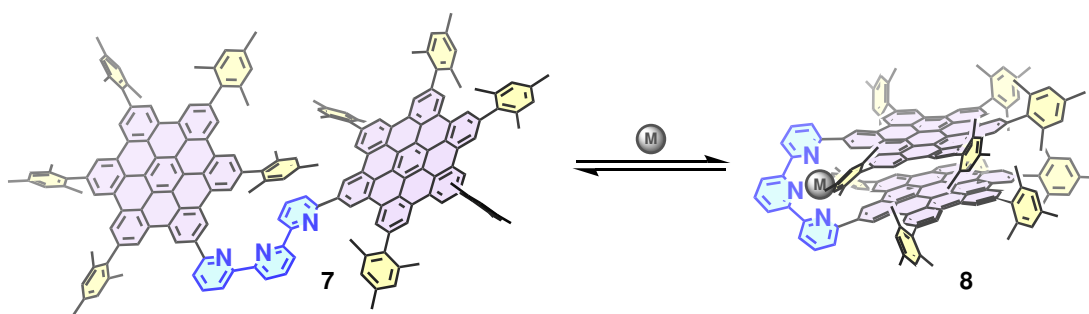


Figura 2.1: Nanografeno objetivo.

La molécula se ha diseñado introduciendo dos unidades de HBC en las posiciones 6 y 6'' de la terpiridina. Estas unidades se encuentran sustituidas con grupos mesitilo, que tienen el objetivo de incrementar la solubilidad de la molécula evitando la formación de agregados de estas.

Además del trabajo experimental, tanto la molécula final como los precursores principales se han estudiado computacionalmente mediante DFT.

El diseño para la preparación del nanografeno **7** sigue el esquema retrosintético de la figura 3.1, donde se realiza una primera desconexión mediante la reacción de ciclodeshidrogenación de Scholl, y donde después se desconecta el anillo central del poliareno **9** mediante una reacción de Diels-Alder y una extrusión de CO retroquelotrópica entre la ciclopentadienona **10** y el dialquino **11**, que se prepararon mediante acoplamientos cruzados de paladio.

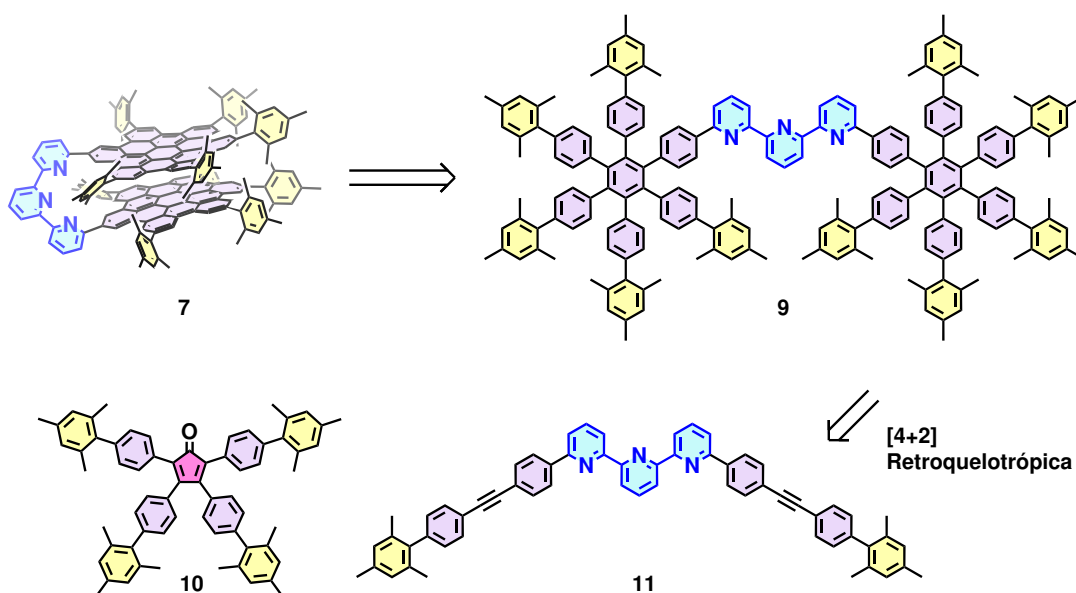


Figura 3.1: Esquema retrosintético.

3.1. Síntesis del alquino **11**

La molécula presenta cuatro intuitivas desconexiones que pueden llevarse a cabo mediante reacciones de acoplamiento cruzado catalizadas por paladio (fig. 3.2). Este tipo de reacciones enlazan de forma cruzada un átomo de carbono unido a un grupo saliente (Cl, Br, OTf, I ...) y un átomo de carbono unido a un metal. Las reacciones reciben diferentes nombres en función de cuál es este átomo metálico. La hibridación de los átomos de carbono suele ser sp^2 o sp , aunque existen casos reportados de acoplamientos a carbonos sp^3 [16] o incluso sobre heteroátomos, como por ejemplo la aminación de Buchwald-Hartwig [17].

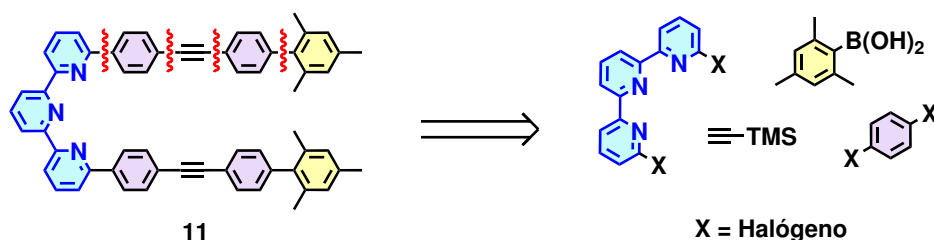


Figura 3.2: Desconexiones retrosintéticas de **11**.

Antes de entrar en detalle de cómo se ha llevado a cabo la obtención de **11**, es necesario entender los fundamentos de las reacciones de acoplamiento de Suzuki-Miyaura y de Sonogashira, que son las que se utilizan en este trabajo.

3.1.1. Mecanismo de la reacción de Suzuki-Miyaura

La reacción de Suzuki se produce entre un haluro de arilo y un derivado de ácido o éster borónico (fig. 3.3). Igual que en todos los ciclos de paladio de este tipo, la especie catalíticamente activa es un complejo planocuadrado de Pd(0). Muchas veces, el reactivo empleado es un complejo de Pd(II), sin embargo, este rápidamente reacciona con alguna especie del medio como PPh_3 o Et_3N para reducirse a Pd(0) (fig. 3.4). [18]

La reacción comienza con la inserción del haloderivado al complejo de paladio mediante una adición oxidante. En este paso, el paladio gana dos ligandos adicionales y su estado de oxidación pasa a ser Pd(II). Seguidamente, la base (generalmente Cs_2CO_3) sustituye la posición del halógeno y se introduce en el complejo.

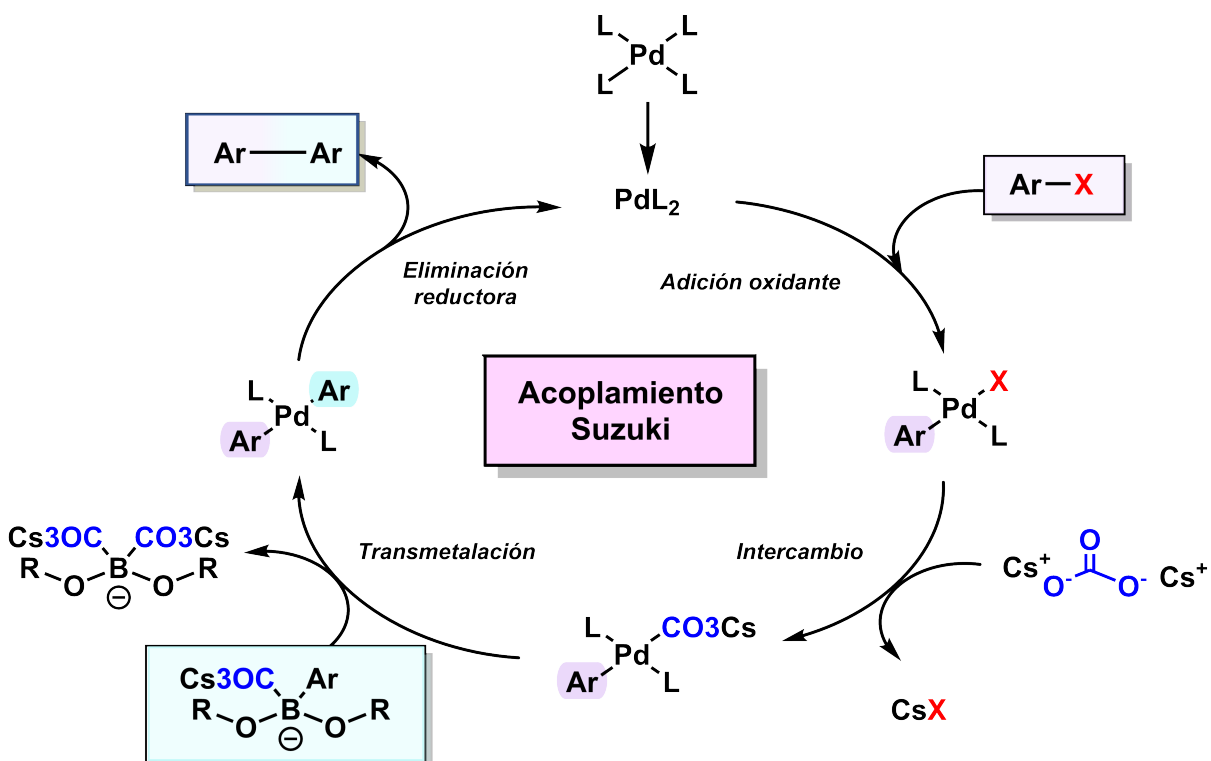


Figura 3.3: Ciclo catalítico del acoplamiento cruzado tipo Suzuki.

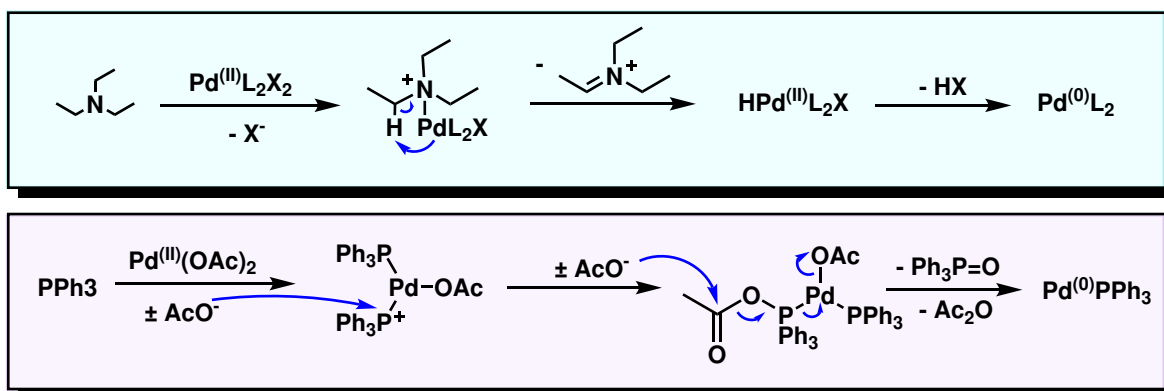


Figura 3.4: Mecanismo de reducción de paladio (II) con Et_3N y PPh_3 . [19]

Por otro lado, el derivado borónico reacciona con la base para formar un borato, y en caso de estar en su forma ácida, perdiendo protones también. Este complejo de boro es capaz de llevar a cabo una transmetalación con el complejo de paladio, intercambiando el carbonato que tenía el paladio con el grupo arilo unido al boro.

El producto es un complejo planocuadrado de Pd(II) con dos grupos arilo en posición *trans*. Tras una isomerización que los hace situarse en *cis*, se produce una eliminación reductora, lo que da lugar al producto acoplado de los dos grupos arilo y a la regeneración de la especie catalíticamente activa.

3.1.2. Mecanismo de la reacción de Sonogashira

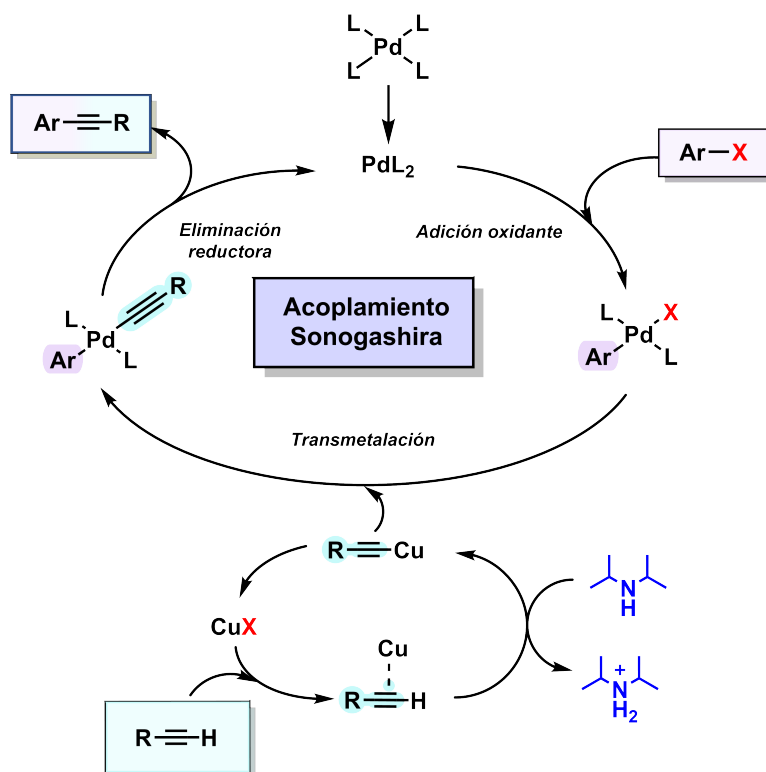


Figura 3.5: Ciclo catalítico del acoplamiento cruzado tipo Sonogashira.

En este caso (fig. 3.5), el organometálico no es un derivado borónico, sino un acetiluro de cobre generado *in situ* por la desprotonación del alquino terminal por parte de la base, y asistida por la coordinación al cobre (I). Igual que en el caso anterior, se produce una adición oxidante sobre el paladio por parte del haluro de arilo, que sufre una transmetalación con el acetiluro de cobre, lo que

regenera el haluro de cobre catalítico. El complejo de paladio sufre de una isomerización seguida de una eliminación reductora, lo que da el producto acoplado y regenera también el catalizador de paladio.



La presencia de cuatro reacciones de acoplamiento en la síntesis de **11** abre la puerta a numerables formas de diseñar una ruta sintética. Se plantearon varias alternativas, presentando muchas de ellas potenciales problemas de polimerización. Esto se debe a la presencia simultánea de halógenos y ésteres borónicos en una misma molécula. Otro factor a tener en cuenta era la baja solubilidad de los derivados de la terpiridina, por lo que era deseable retrasar la inclusión de este fragmento lo máximo posible. Se escogió seguir el orden establecido en la figura 3.6.

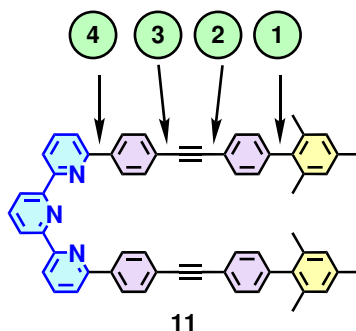


Figura 3.6: Orden de acoplamientos para la síntesis de **11**.

Esta ruta sintética comienza con una reacción de Suzuki y una posterior Sonogashira (fig. 3.7). En la primera reacción, se escogió 1,4-bromoclorobenceno **12a** puesto que este par de halógenos suele presentar mayor quimioselectividad que el par bromo-yodo. Esto se debe a que la ruptura del enlace C–Cl, necesaria para la adición oxidante, es menos energéticamente accesible comparada con la de los otros dos halógenos (tab. 3.1). La reacción de Suzuki en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ condujo a 4-cloro-1-mesitilbenceno **13a** con un 37 % de rendimiento.

Sin embargo, **13a** no reaccionó en la posterior reacción de Sonogashira (tab. 3.2). Inicialmente se intentó una Sonogashira *copper free* que no funcionó (tab. 3.2 IZ10). Posteriormente se ensayaron condiciones más clásicas en presencia de cobre (IZ11-15). Se utilizaron catalizadores de paladio con diferentes ligandos de tipo fosfina (XPhos y PPh_3). El ligando XPhos es conocido por su

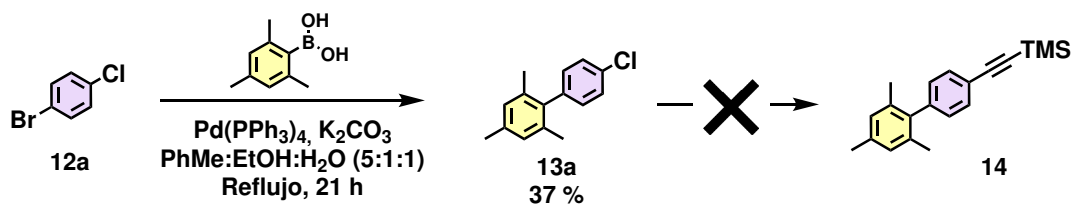


Figura 3.7: Ruta sintética fallida por la no activación del halógeno.

Tabla 3.1: Energías de disociación en kJ/mol. [20, 21]

Compuesto	I	Br	Cl	F
Ph–X	272	336	400	526
CH ₃ –X	227	281	335	454

capacidad de activar cloruros de arilo en reacciones de acoplamiento cruzado. Se realizaron ensayos variando el disolvente, la base (K_2CO_3 , DIPA, Et_3N), la estequiometría, los tiempos de reacción, los métodos de calefacción (calefacción convencional o por microondas) y la temperatura de reacción. En todos los casos, la reacción condujo a la obtención del haluro de arilo **13a** de partida e impurezas de naturaleza aromática, posiblemente provenientes de las fosfinas.

Al ser el trimetilsilil acetileno un líquido volátil, se ensayó también la reacción con 10 equivalentes de este alquino en un tubo sellado con el fin de evitar la pérdida por evaporación (IZ13). Sin embargo, esta reacción condujo al mismo resultado que las demás.

Tabla 3.2: Condiciones fallidas (rojo) y exitosas (verde) de la reacción de Sonogashira con **13a** y con **13b**. [a] Calefacción por microondas. [b] Calefacción convencional en tubo sellado.

Reac.	Ar-X	Escala	Catalizador	L	Base	Disolvente	TMS-Acet.	Temp.	Tiempo
IZ10	13a	20 mg	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	Xphos	K_2CO_3	DMF anh.	3,0 eq.	80 °C	1 días
IZ11	13a	20 mg	$\text{Pd}(\text{AcO})_2$	CuI, Xphos	Et_3N	PhMe	3,0 eq.	120 °C	2 días
IZ12	13a	20 mg	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Cl}_2$	CuI	DIPA	-	1,2 eq.	70 °C ^[a]	6 h
IZ13	13a	40 mg	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	CuI, Xphos	DIPA	-	10,0 eq.	100 °C ^[b]	5 días
IZ14	13a	20 mg	$\text{Pd}(\text{AcO})_2$	CuI, Xphos	Et_3N	THF	3,0 eq.	55 °C	3 h
IZ15	13a	20 mg	$\text{Pd}(\text{AcO})_2$	CuI, Xphos	Et_3N	-	3,0 eq.	80 °C ^[a]	3 h
IZ17	13b	20 mg	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$	CuI	Et_3N	-	1,5 eq.	95 °C ^[a]	12 h
IZ18	13b	400 mg	$\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$	CuI	Et_3N	-	1,5 eq.	95 °C ^[a]	12 h
IZ20	13b	400 mg	$\text{Pd}(\text{t-Bu}_3\text{P})_2$	CuI	Et_3N , DIPA	-	10,0 eq.	110 °C ^[b]	18 h

Vista la dificultad de la reacción, se decidió preparar 4-bromo-1-mesitilbenceno **13b**, sustituyendo el átomo de halógeno de Cl por Br (tab. 3.2 IZ17, IZ18, IZ20). La reacción con **13b** en presencia

de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ y CuI (IZ17) condujo al alquino deseado **14** (fig. 3.8) con un 85 % de rendimiento. Sin embargo, cuando estas condiciones se escalaron a 400 mg se observó el alquino acoplado **14** en una proporción de tan solo 1:10 respecto al haluro de partida **13b** (IZ18). Finalmente, variando el catalizador de paladio a $\text{Pd}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ en presencia de CuI y una mezcla Et_3N –DIPA a modo de base, y tras 18 horas de reacción a reflujo, se obtuvo **14** con un 96 % de rendimiento (IZ20).

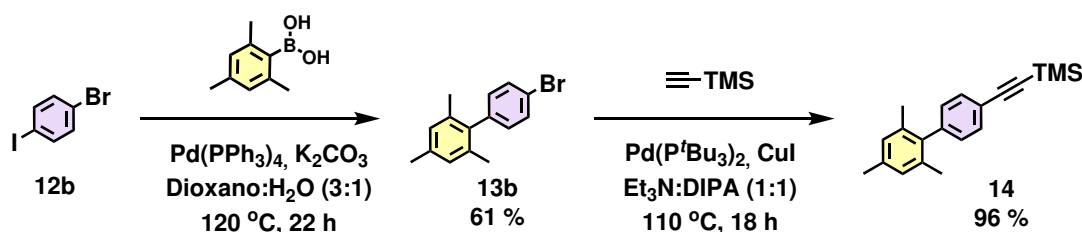


Figura 3.8: Síntesis de **14**.

El siguiente paso consistió en introducir el grupo arilborónico sobre **14** para obtener el alquino **15**, que se empleará después en una reacción de Suzuki con la 6,6''-dibromoterpiridina. Para ello se preparó el éster de pinacol del ácido (4-yodofenil)borónico **16** con un rendimiento del 61 % a través de una reacción de intercambio de haluro por litio sobre diyodobenceno, generando el organolítico. Este organolítico produce una adición nucleófila sobre el $(^i\text{PrO})\text{B}(\text{pin})$, dando lugar al pinacol éster del ácido 4-yodofenilborónico **16**. Se realiza entonces una reacción de Sonogashira entre **16** y **14** con una desprotección *in situ* del grupo trimetilsililo empleando TBAF, que finalmente condujo al producto **15**.

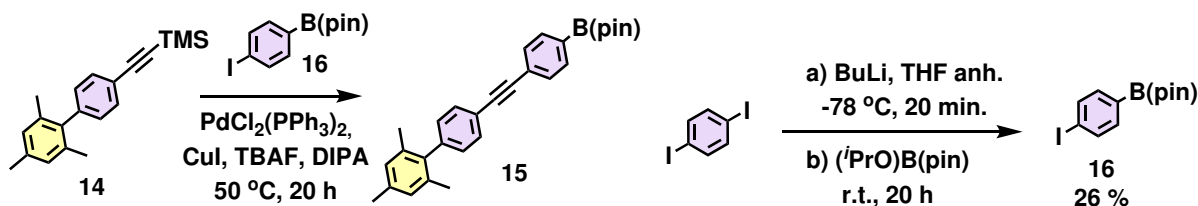
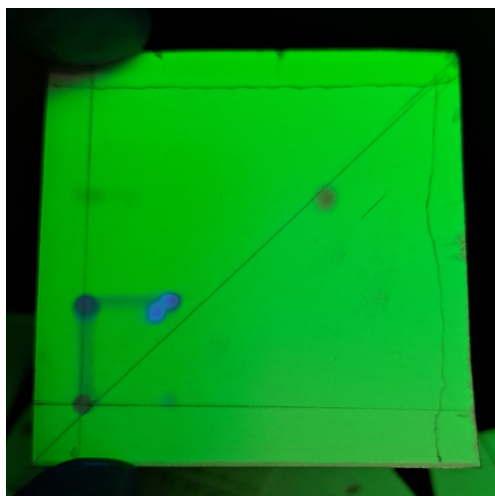


Figura 3.9: Síntesis de **15**.

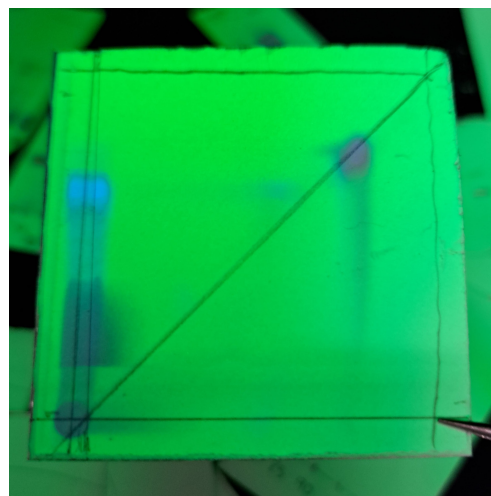
Sin embargo, tras purificarlo por columna de sílica, se observó la aparición de nuevas señales a través de resonancia magnética nuclear de protón, posiblemente debidas a la hidrólisis del éster borónico en la columna cromatográfica.

Para comprobar la estabilidad de **15** se realizaron cromatografías en capa fina bidimensionales, eluyendo la placa, girándola 90°, y eluyéndola de nuevo transcurrida una hora (fig. 3.10). El experimento confirmó la descomposición del producto. En la figura 3.10a se observa cómo una impureza (gris), posiblemente el producto de desprotección de **16**, cae sobre la diagonal, indicando que se mantiene intacto en la sílica. Sin embargo, el éster borónico final **15** (azul) queda en parte retenido en la placa, y en parte diferenciado en dos compuestos distintos.

Se repitió el mismo experimento empleando sílica desactivada (fig. 3.10b). Para desactivarla, se sumergió la placa en Et₃N y se dejó secar al aire. Esto neutraliza los grupos ácidos de la sílice, posibles causantes de la hidrólisis del ácido borónico. A pesar de este tratamiento, el producto de partida apolar eluyó nuevamente, pero **15** se mantuvo completamente retenido en la placa.



(a) Sílica.



(b) Sílica desactivada.

Figura 3.10: Cromatografías en capa fina bidimensionales en sílica (a) y sílica desactivada (b). Ambas fueron eluidas en una mezcla de hexano:DCM (2:1) con un intervalo de 1 h entre la elución de cada una de las dimensiones.

Se piensa que el motivo de la inestabilidad de **15** se debe a los efectos electrónicos del grupo mesitilo, pues el análogo *tert*-butílico ya se ha sintetizado antes en el grupo y presenta menos problemas de descomposición. Debido a la dificultad para el aislamiento del producto **15** por esta inestabilidad, se varió el esquema sintético realizando los acoplamientos de los fragmentos en distinto orden (fig. 3.11). Es por eso que esta nueva vía de síntesis introduce un grupo B (pin) en el intermedio **18** cuando todavía no hay ningún grupo mesitilo presente, permitiendo así su purificación.

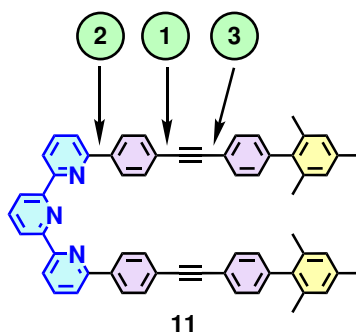


Figura 3.11: Orden nuevo de acoplamientos para la síntesis de **11**.

Esta nueva ruta sintética (fig. 3.12) comienza con una reacción de Sonogashira entre trimetilsilil acetileno y bromoyodobenceno **12b**, obteniéndose **17** con un rendimiento cuantitativo. [22] Posteriormente, se transforma el bromuro de arilo en el derivado borónico **18** mediante un intercambio litio-halógeno y la posterior adición de $(i\text{PrO})\text{B}(\text{pin})$ al organolítico, lográndose un rendimiento del 48 %. [23]

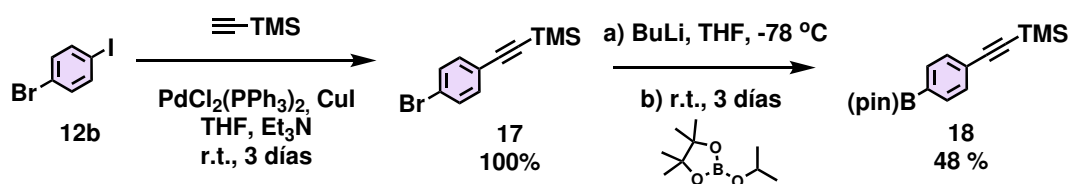


Figura 3.12: Esquema sintético de **18**.

Una vez obtenido el alquino **18**, se introdujo en la molécula el fragmento terpiridínico mediante una doble reacción de Suzuki con 6,6''-dibromoterpiridina (fig. 3.13), dando lugar al derivado dialquinílico **19** con un 40 % de rendimiento. La molécula presentó la baja solubilidad esperada en derivados de terpiridina. A pesar de esto, pudo ser caracterizada disuelta en CDCl_3 .

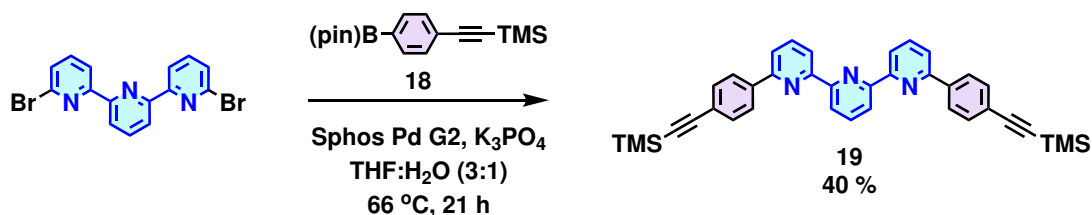


Figura 3.13: Síntesis de **19**.

La última reacción de acoplamiento para la síntesis de **11** consiste en un acoplamiento tipo Sonogashira entre **19** y **13b**. Utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ y CuI como catalizadores, DIPA como base y DMF

como disolvente a 120 °C durante 3 h en el microondas se obtuvo el producto con un rendimiento aproximado del 40 % y a una escala de 10 mg (tab. 3.3 IZ35). Sin embargo, no se observó formación de producto al emplear mayores cantidades de reactivos de partida (IZ40, IZ41). También se observaron problemas de reproducibilidad a la misma escala (IZ42, IZ45).

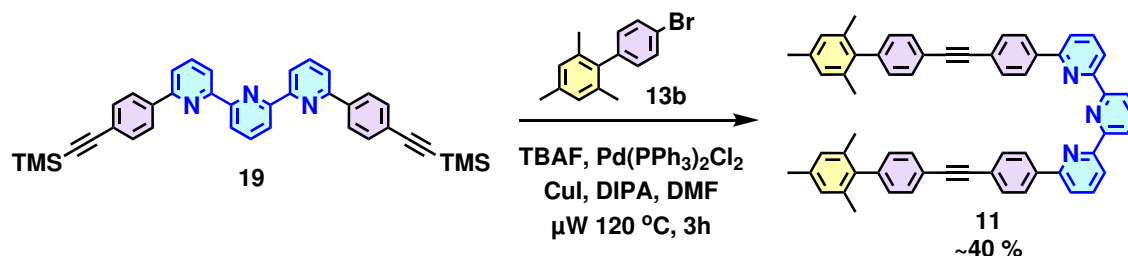


Figura 3.14: Síntesis de **11**.

Tabla 3.3: Condiciones fallidas (rojo) y exitosas (verde) de la reacción de Sonogashira entre **19** y **13b**. [a] Calefacción por microondas. [b] Se llevó a cabo la reacción sobre el producto desprotegido.

Reac.	Escala	Catalizador	L	Base	Disolvente	Equiv. 13b	Temp.	Tiempo
IZ34	10 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	PhMe	2,0	35 °C	19 h
IZ35	10 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	2,0	120 °C ^[a]	3 h
IZ39	10 mg	Pd(tBu ₃ P) ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	2,2	120 °C ^[a]	3 h
IZ40	100 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	2,1	120 °C ^[a]	3 h
IZ41	30 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	2,2	120 °C ^[a]	6 h
IZ42	10 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	2,0	120 °C ^[a]	3 h
IZ43	10 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	3,0	90 °C	3 días
IZ44	10 mg	Pd ₂ (dba) ₃ , CuI	Xphos	DIPA anh.	PhMe	3,0	90 °C	18 h
IZ45	10 mg	Pd(Ph ₃ P) ₂ Cl ₂ , CuI	-	DIPA anh.	DMF anh.	2,0	120 °C ^[a]	6 h
IZ47	10 mg	Pd(Ph ₃ P) ₄	-	-	THF anh.	3,0	70 °C	18 h
IZ48	3,8 mg ^[b]	Pd ₂ (dba) ₃ , CuI	Xphos	DIPA anh.	DMF anh.	3,0	90 °C	20 h
IZ49	10 mg	Pd(tBu ₃ P) ₂	-	-	THF anh.	3,0	120 °C ^[a]	3 h

Se procedió a la búsqueda de condiciones que dieran lugar a la formación de **11** variando disolventes, catalizadores de paladio, temperaturas y métodos de calefacción (IZ43-44, IZ47-49). Como la desprotección del trimetilsilil acetileno genera un anión acetiluro *in situ*, se utilizaron condiciones en ausencia de cobre y de base (IZ47,49). También se ha realizado la reacción por pasos, desprotegiendo el alquino con TBAF y obteniendo los acetilenos terminales con un rendimiento cuantitativo, y haciéndolos reaccionar posteriormente (IZ48). En todos los casos, el producto

mayoritario observado en resonancia magnética nuclear de protón es el bromuro de arilo de partida **13b**, y en menor medida multitud de señales aromáticas. Se observaban o señales muy débiles, o no se observaban señales asociadas al grupo terpiridina. Actualmente, se sigue trabajando en la obtención del producto acoplado **11**.

Para confirmar la formación del producto en el ensayo IZ35, se realizaron experimentos de caracterización por resonancia magnética nuclear (fig. 3.15). Debido a la presencia de un eje de simetría C_2 en la molécula, todas las señales a excepción del protón en la posición 4 de la terpiridina central (D) integran por un número par de protones. El espectro muestra dos tripletes (D,E) que se corresponden a los átomos de hidrógeno unidos a las posiciones 4 de los anillos de piridina, y tres dobletes (A, B, F) correspondientes a los protones en las posiciones 2 y 4 de estos anillos.

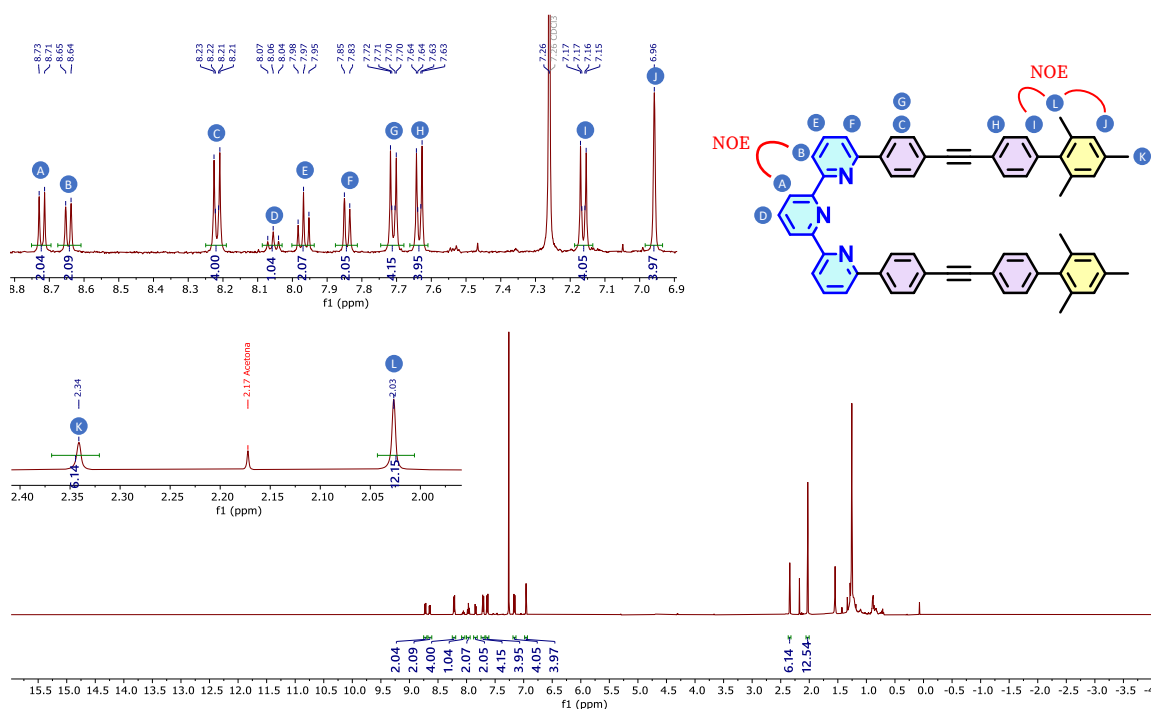


Figura 3.15: Espectro de resonancia magnética de protón de **11**.

Se asignó uno de los dobletes (A) por su correlación COSY con el triplete del anillo central (D). Se llevaron a cabo experimentos NOE sobre los otros dos (B, F) con el fin de identificar la posición a la que pertenecen. Se observó la correlación de uno de ellos (B) con un protón del anillo central (A), lo que permitió la asignación de la totalidad de señales de protón terpiridínicas.

Las señales C y G se asociaron al anillo aromático unido a la terpiridina, pero no pudieron ser totalmente asignadas pues no se observó efecto NOE ni correlación HMBC. Sin embargo, irradiar el metilo mesitílico cercano al otro sistema aromático (L) sí mostró correlación NOE, tanto con el anillo aromático (I) como con el protón del anillo de mesitilo (J), lo que permitió la asignación total de dicho fragmento.

La molécula también se caracterizó por espectrometría de masas de alta resolución (MALDI-TOF). Se obtuvo una masa exacta para $[M+1]$ de m/z 822,3841, de acuerdo con la calculada para $C_{61}H_{48}N_3$: 822,3848.

3.2. Síntesis de la ciclopentadienona 10

El otro precursor planteado para la síntesis del poliareno **9** es la ciclopentadienona persustituida con grupos *p*-mesitilfenilo **10**. La síntesis de este compuesto (fig. 3.16) consiste en dos etapas. La primera de ellas consiste en la reacción de condensación aldólica bilateral entre la propanona **21** y la dicetona **22**, que da lugar a la *tetrakis*-(4-bromofenil)ciclopentadienona **23** con un rendimiento del 97 %.

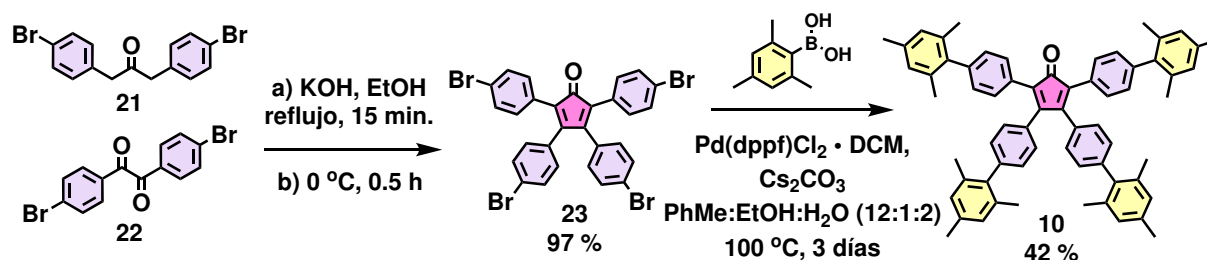


Figura 3.16: Esquema sintético de la ciclopentadienona mesitilada **10**.

Se ha propuesto el siguiente mecanismo (fig. 3.17) para el transcurso de la reacción, que comienza con la abstracción de uno de los protones en α al carbonilo de la propanona **21**. Esto da lugar a la formación de un enolato (**I**), que seguidamente ataca a uno de los grupos carbonilo de la dicetona **22**. Este ataque da lugar a un alcóxido (**II**) que enoliza de forma intramolecular, dando lugar de forma simultánea a un enolato y a un alcohol (**III**). Este intermedio evoluciona con el movimiento de un par electrónico del átomo de oxígeno, lo que resulta en la extrusión de ^-OH por eliminación unimolecular de base conjugada ($E1_{CB}$).

El resultado de esta eliminación es un producto dicetónico conjugado (**IV**) con una única posición enolizable. El enolato formado (**V**) ataca al grupo carbonilo por vía intramolecular, lo que resulta en un alcóxido ciclado (**VI**). Finalmente, una prototropía intramolecular entre el alcóxido y la posición en α al carbonilo resulta en un enolato (**VII**) que elimina el grupo alcohol recién formado mediante un mecanismo E1CB. Esto da lugar a la ciclopentadienona **23**.

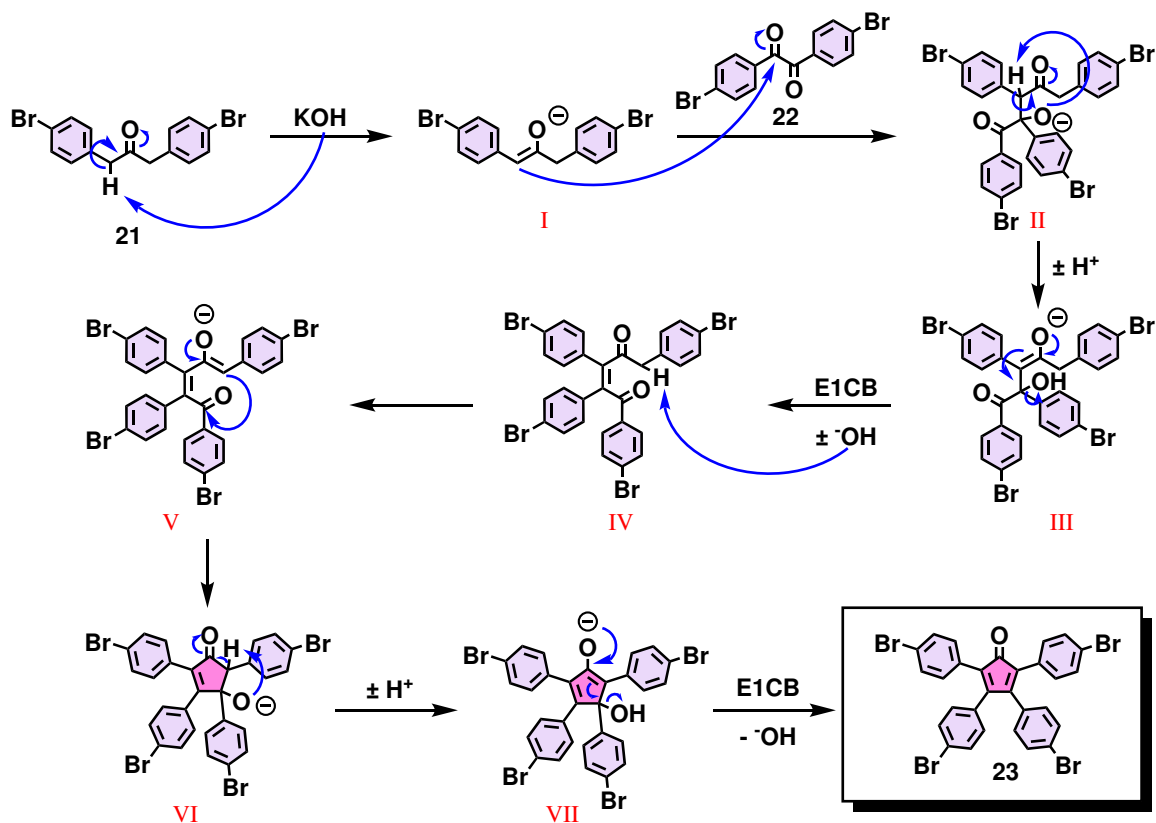


Figura 3.17: Mecanismo de condensación aldólica.

La segunda reacción en la síntesis de **10** consiste en un acoplamiento tipo Suzuki cuádruple del ácido mesitilborónico con la ciclopentadienona tetrabromofuncionalizada **23**. Esta reacción en presencia del catalizador $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2 \cdot \text{DCM}$ dio lugar a la ciclopentadienona mestiliada **10** con un rendimiento del 42 %.

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón de **10** (fig. 3.18) muestra dos sistemas *para* solapados, correspondientes a los grupos *p*-fenileno (fig. 3.18 A, B, C). Los átomos de hidrógeno de los grupos mesitilo son prácticamente isocronos, por lo que se observan dos singletes solapados

(D). Lo mismo sucede con los grupos metilo en la posición 4 de los mesitilo (E). Los grupos metilo de las posiciones 2 y 6, en cambio, se observan como dos singletes diferenciados (F, G).

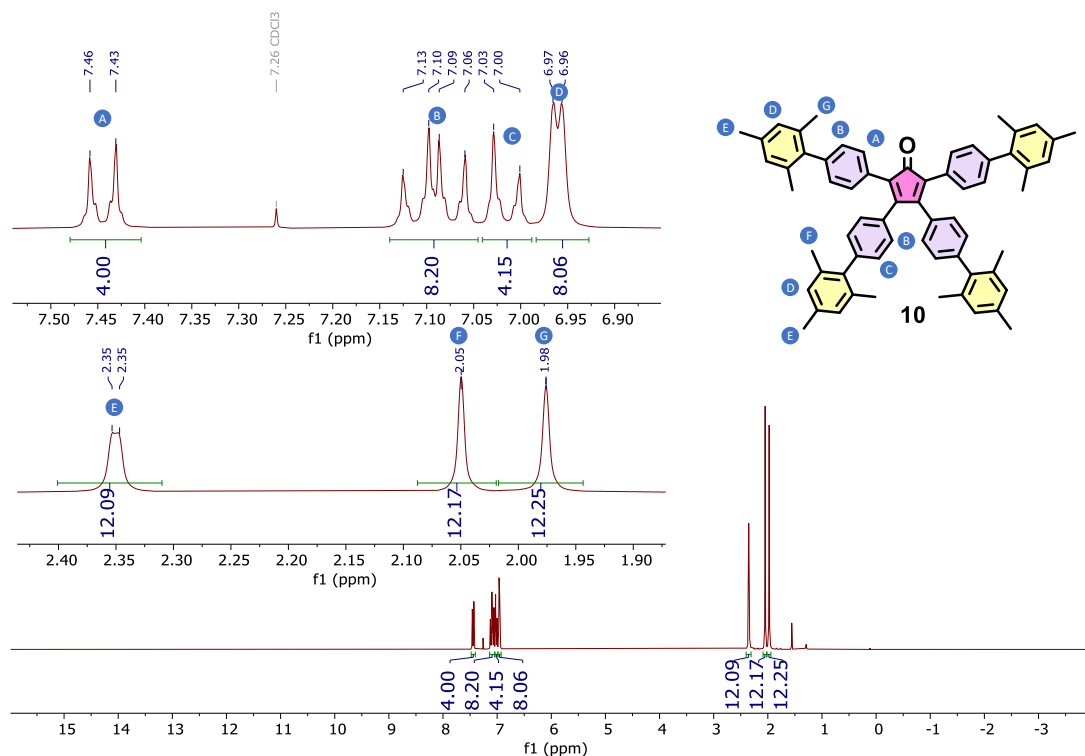


Figura 3.18: Espectro de resonancia magnética nuclear de protón de la ciclopentadienona **10**.

No se han llevado a cabo experimentos bidimensionales, por lo que la asignación de las señales A-C, F y G no es inequívoca. Se han asignado teniendo en cuenta el carácter desapantallante del grupo carbonilo y mediante el uso de valores tabulados.

También se caracterizó el producto por espectrometría de masas (MALDI-TOF), encontrándose una masa exacta m/z de 856,4657, muy parecida a la calculada para la fórmula $C_{65}H_{60}O$, de 856,4644. Finalmente, se obtuvo también el espectro de absorción infrarroja, que mostró una señal intensa a 1708 cm^{-1} , confirmando así la presencia del grupo carbonilo en la molécula.

3.3. Síntesis del nanografeno 7

Todavía no se han llevado a cabo experimentalmente las reacciones que dan lugar a la formación del poliareno **9** y del nanografeno **7**. Sin embargo, como se han llevado a cabo estudios teóricos

sobre estos compuestos, se han planteado las dos reacciones que conducirían a la formación del nanografeno **7**.

La primera de las reacciones que sigue para la síntesis del nanografeno **7** es la doble cicloadición [4+2] tipo Diels-Alder entre la ciclopentadienona fenilenmesitilada **10** y el dialquino terpiridínico **11** con la subsecuente pérdida de CO mediante una reacción retroquelotrópica (fig.3.19).

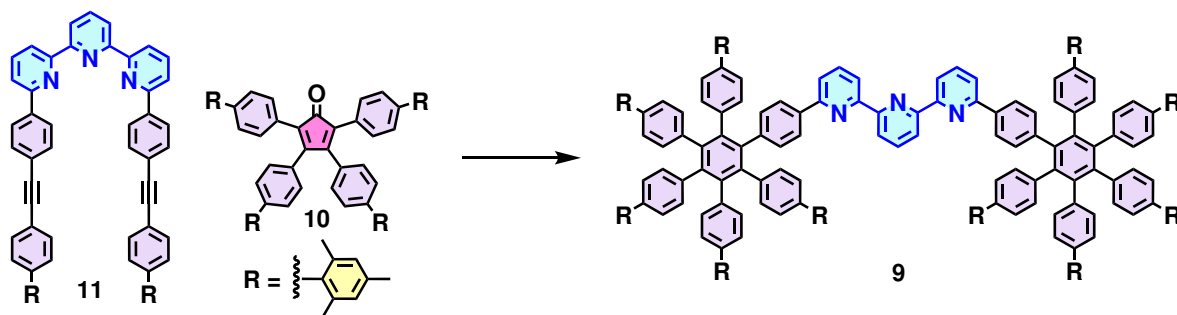


Figura 3.19: Síntesis del poliareno **9**.

Se han calculado los estados de transición y las trayectorias de la reacción modelo entre ciclopentadienona y acetileno al nivel B3LYP-D3/def2-TZVP, y se han representado los orbitales IBO (*Intrinsic Bond Orbitals*) [24] que participan en la reacción (fig. 3.20). Esto permite obtener una representación visual de los mecanismos de reacción a partir de métodos *ab initio*. [25]

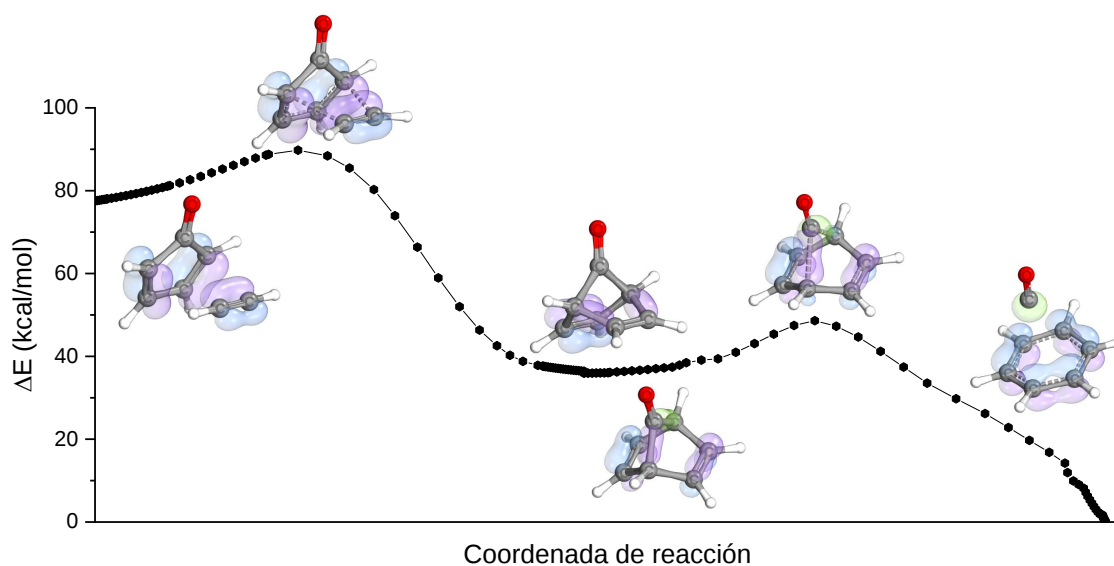


Figura 3.20: Representación de la energía en función de la coordenada de reacción para la reacción modelo entre ciclopentadienona y acetileno.

En la reacción de Diels-Alder participan tres orbitales tipo π dando lugar a la siguiente transformación de orbitales: $3\pi \rightarrow 2\sigma + 1\pi$. Al acercarse los orbitales y solapar, el orbital π del acetileno se transforma en un orbital tipo σ . Un enlace π de la ciclopentadienona se mueve para colocarse en las posiciones más alejadas del carbonilo, y el otro enlace π de la ciclopentadienona se transforma en un enlace σ .

Como producto se obtiene un sistema bicíclico con un carbonilo puente, que espontáneamente libera el carbonilo en forma de CO a través de la siguiente transformación de orbitales: $2\sigma \rightarrow 1\pi + 1\text{LP}$. Para ello, uno de los pares electrónicos del puente se mueve hacia el anillo, lo que ocasiona que uno de los dos dobles enlaces anteriormente presentes en el ciclo se mueva. Esta reorganización conduce al movimiento de los electrones del otro enlace puente al grupo carbonilo. El resultado es la liberación de una molécula de monóxido de carbono y la obtención de un sistema aromático.

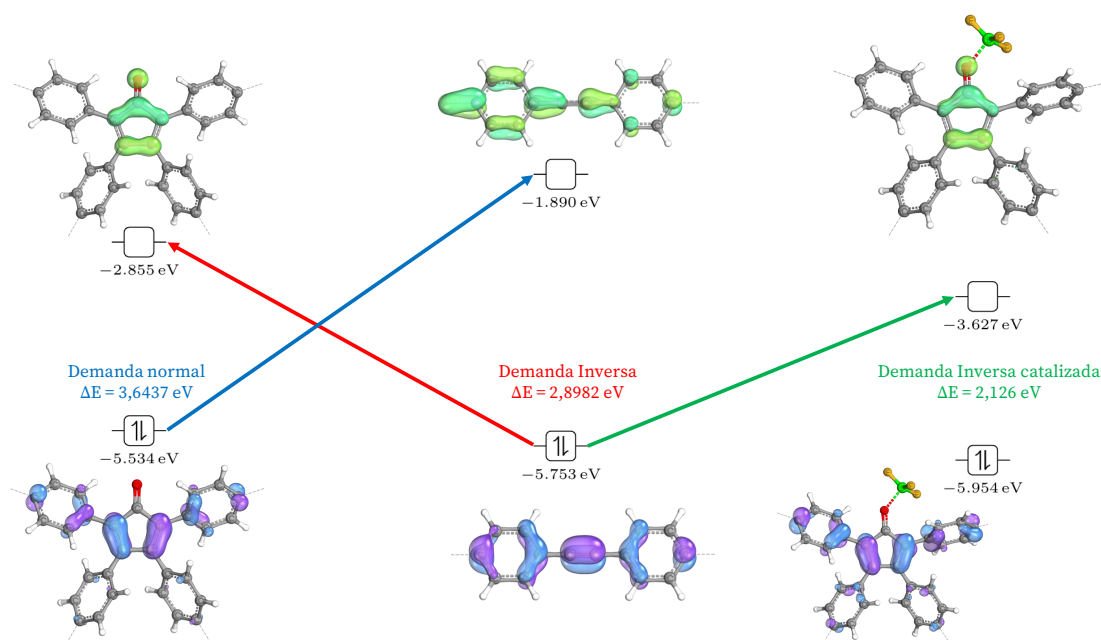


Figura 3.21: Energías HOMO-LUMO de **11** y **10** al nivel B3LYP-D3/def2-TZVP. Para mayor claridad, solo se muestran los centros reactivos de ambas moléculas.

Las reacciones de Diels-Alder se clasifican en dos tipos. Se dice que son de demanda normal cuando el HOMO del dieno solapa con el LUMO del dienófilo, y de demanda inversa cuando el HOMO del dienófilo solapa con el LUMO del dieno. La asignación se suele realizar en función

del gap HOMO-LUMO, siendo en este caso menor para la demanda inversa (fig. 3.21). Teniendo este resultado en cuenta, la reacción podría catalizarse por la adición de un ácido de Lewis (BF_3), pues la diferencia energética se reduce aún más. No obstante, hay estudios teóricos que sugieren que la catálisis de reacciones tipo Diels-Alder no proviene realmente de la diferencia energética HOMO-LUMO, sino de una disminución en la repulsión de Pauli. [26]

La última etapa de la síntesis de **7** es la grafitización del poliareno **9** (fig. 3.22). Esta transformación suele llevarse a cabo mediante la ciclodeshidrogenación de Scholl. Se espera la formación de 12 enlaces C–C en el poliareno **9**, dando lugar al nanografeno final **7**.

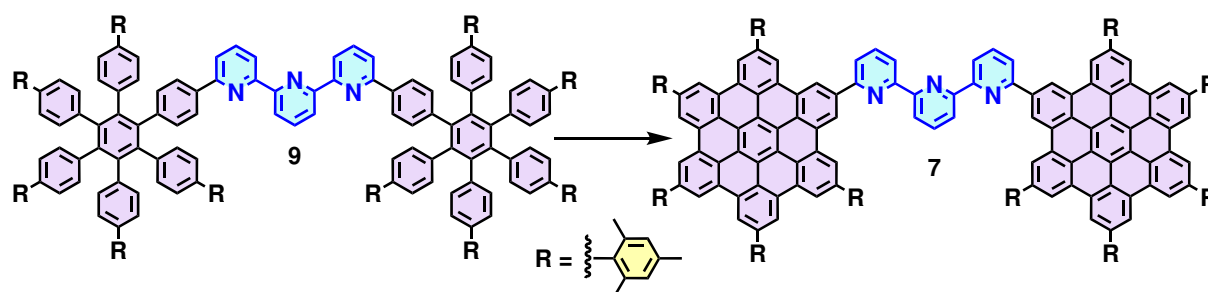


Figura 3.22: Síntesis del nanografeno **7**.

La reacción puede transcurrir por dos mecanismos diferentes. El mecanismo predominante en cada caso, es difícil de predecir y depende mucho de los efectos electrónicos del sustrato empleado y de las condiciones de reacción. En ocasiones, incluso pueden darse reordenamientos en la molécula que llevan a cierres inesperados. [27]

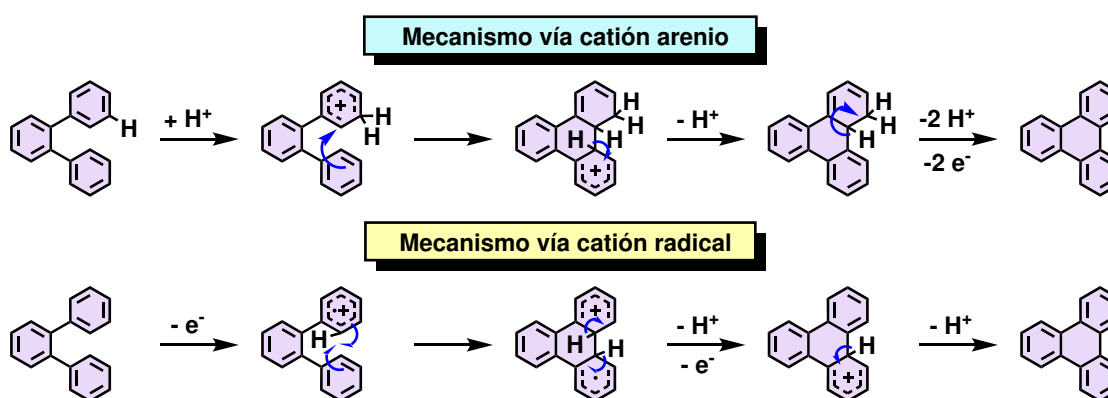


Figura 3.23: Mecanismos de catión arenio y catión radical de la reacción de Scholl.

En ambos casos, uno de los grupos arilo se oxida, ya sea por una pérdida directa de un electrón o por formación de un enlace con un protón. El complejo σ formado es electrófilo, y se ve atacado por el anillo adyacente. Formado el enlace entre grupos arilo, posteriormente se dan una serie de oxidaciones y pérdidas de protón que dan lugar al producto rearomatizado, *i.e.*, grafalizado.

3.4. Estudio teórico sobre el nanografeno 7

3.4.1. Análisis conformacional

Uno de los objetivos planteados al principio del trabajo es que la molécula **7** pudiera actuar como *switch* molecular al coordinarse a un átomo de zinc **8** (fig. 2.1). Sin embargo, se ha descrito la tendencia de los nanografenos con grupos mesitilo de formar estructuras tipo bicapa fuertemente estabilizadas. [28] Por este motivo, a continuación se estudia la estabilidad de distintos conformeros del nanografeno **7**.

Con el objetivo de evaluar si la interconversión entre estructuras abiertas y cerradas era posible, se optimizaron tres geometrías diferenciadas en la orientación relativa de los átomos de nitrógeno de los grupos de piridina: *anti-anti* (abierta), *syn-anti* (abierta) y *syn-syn* (cerrada). Se escogió ω B97X-D por ser un funcional híbrido separado por rango, lo que le permite incluir mejor las fuerzas de dispersión como las interacciones $\pi - \pi$, de vital importancia en este caso.

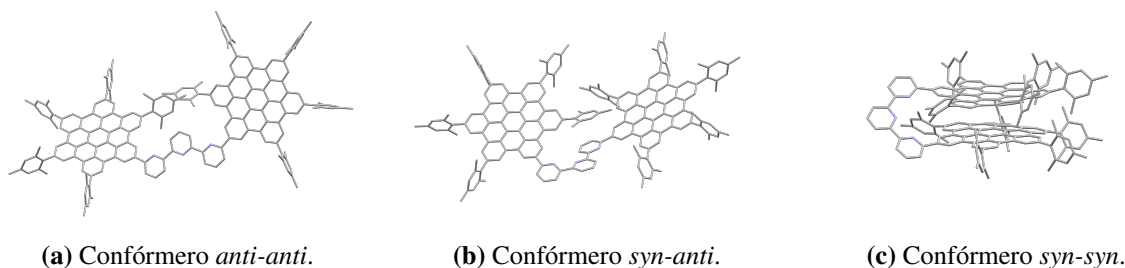


Figura 3.24: Geometrías optimizadas de **7** al nivel ω B97X-D/def2-SVP.

Un análisis de frecuencias reveló la presencia de algunos modos imaginarios de vibración, lo que significa que las estructuras no estaban del todo optimizadas. Sin embargo, estas vibraciones estuvieron asociadas únicamente a la rotación de algún grupo metilo de las unidades de mesitilo, lo que supone un error despreciable en la energía (~ 0.01 kcal/mol). [29]

El conformero más estable fue el que corresponde a la forma de bicapa (fig. 3.25), seguido por el *syn-anti*, 33.5 kcal/mol más energético, y finalmente el conformero *anti-anti* con una energía que sobrepasa en 38.2 kcal/mol al primero. Debido a que la diferencia energética calculada es del orden de 30 kcal/mol, se concluye que la molécula se encuentra en forma de bicapa.

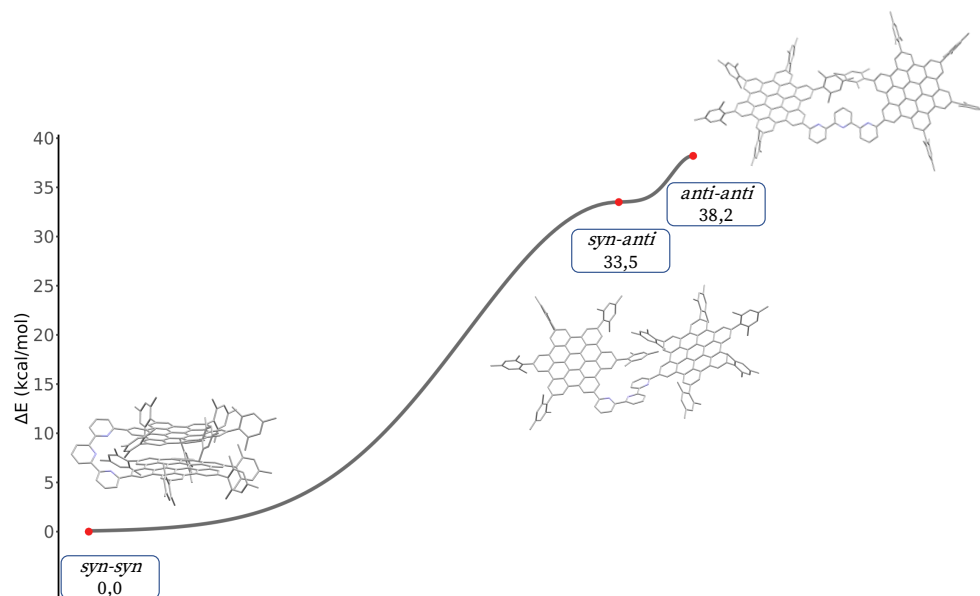


Figura 3.25: Comparación energética entre los diferentes conformeros del nanografeno 7.

La notable estabilidad de la conformación de bicapa puede justificarse teniendo en cuenta las numerosas interacciones de tipo van der Waals presentes: interacciones $\pi - \pi$ entre las unidades de HBC, interacciones $CH - \pi$ entre grupos metilo y anillos de mesitilo, y finalmente también entre grupos metilo y los anillos de piridina. Estas interacciones son suficientes para compensar la repulsión de los pares libres de los átomos de nitrógeno, e incluso superarla.

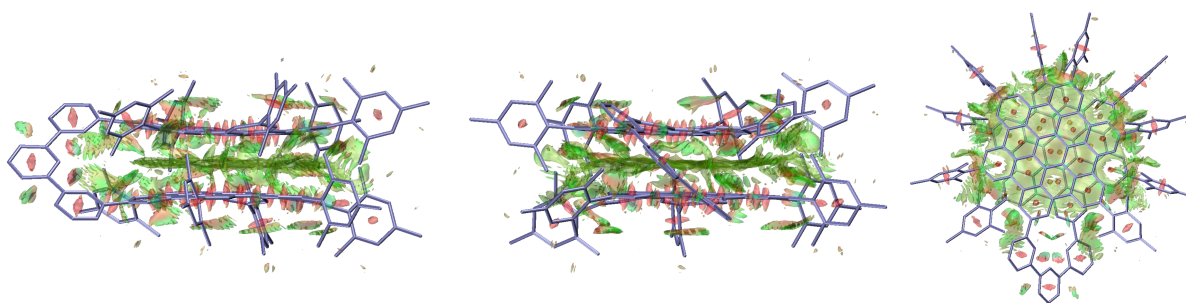


Figura 3.26: Interacciones no covalentes en la molécula 7.

Las mencionadas interacciones de vdW pueden identificarse visualmente realizando un análisis NCI (Non Covalent Interactions) (fig. 3.26). [30] El cálculo tiene en cuenta tanto la densidad electrónica en un punto como su primera y segundas derivadas, las cuales miden si la densidad se acumula o se dispersa en dicho punto. Con toda esta información, se construye una malla tridimensional de escalares, y ajustando el isocontorno es posible visualizar las zonas donde se concentran las interacciones no covalentes. Es habitual representar en azul fuerzas fuertemente atractivas (enlaces de hidrógeno), en verde interacciones débiles (vdW) y en rojo fuerzas fuertemente repulsivas (repulsión estérica).

3.4.2. Espectroscopía UV-Vis

Se obtuvieron espectros teóricos (fig. 3.27) tanto para la molécula libre **7** como para el caso en que un átomo de zinc (II) se coordina a la terpiridina **8** (fig. 2.1). Estos espectros se compararán con los experimentales una vez se sintetice el nanografeno.

Los espectros se obtuvieron calculando las 80 primeras transiciones según la teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT) sobre las estructuras optimizadas con la corrección de disolvente CPCM(CHCl_3) y la base def2-SVP, empleando diferentes funcionales. El objetivo del cálculo es una obtención cualitativa de los espectros, y no tanto la cuantitativa debido a que las energías de los tránsitos son fuertemente dependientes del funcional de intercambio y correlación E_{XC} , lo que suele dar lugar a una sobreestimación de la energía de las transiciones. [31]

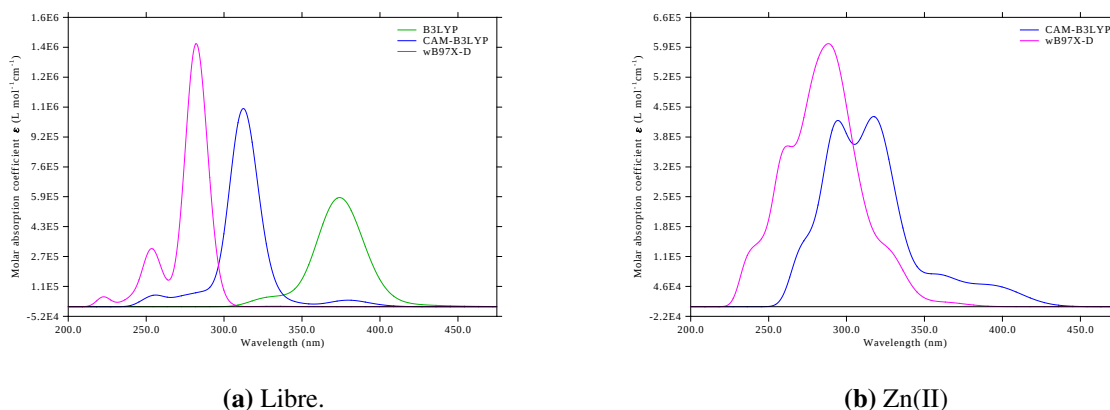


Figura 3.27: Espectros de absorción UV-Vis teóricos del nanografeno **7** libre y coordinado a Zn(II) **8**.

En el caso de la molécula sin metal coordinado **7** (fig. 3.27a), se utilizaron tres funcionales (B3LYP, CAM-B3LYP y ω B97X-D) que presentan un comportamiento parecido. Todos describen una transición muy débil a energías bajas, seguido de un máximo de absorción, y finalmente una banda menos intensa que la anterior. La transición más intensa se debe a transiciones π - π entre las dos unidades de HBC, y la menos intensa se debe tanto a transiciones dentro del nanografeno como a transiciones dentro de la terpiridina. En el caso de la molécula con el metal coordinado **8** (fig. 3.27b), el espectro se vuelve más complejo y aparecen transiciones de transferencia de carga entre los HBC y la terpiridina (fig. 3.28).

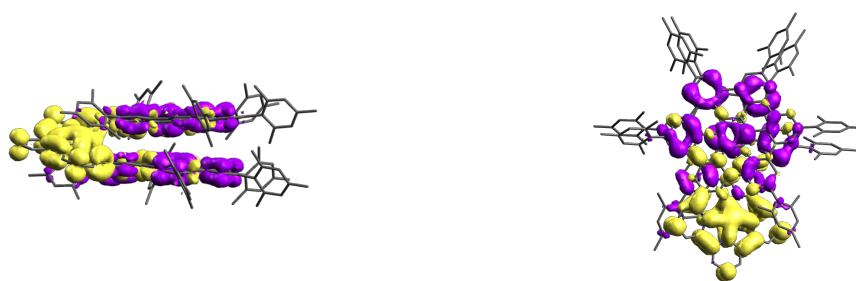


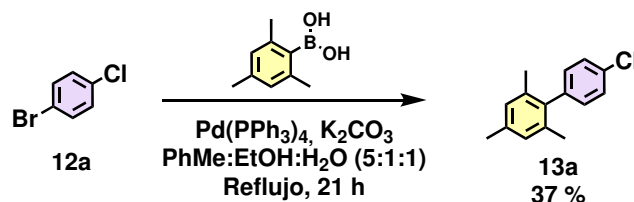
Figura 3.28: Diferencia de densidad electrónica entre el estado excitado de mayor intensidad de absorción y el estado fundamental de la molécula **8** con el funcional ω B97X-D en vista lateral (izquierda) y cenital (derecha). Se representan las zonas donde aumenta la densidad electrónica (amarillo) y en donde esta disminuye (morado).

CHAPTER 4

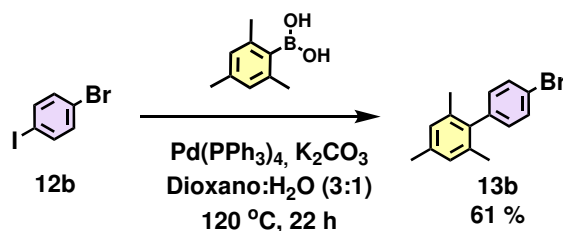
CONCLUSIONS

The synthesis of a bilayer terpyridine-based molecular nanographene has been proposed by means of two main precursors: cyclopentadienone **10** and dialkyne **11**. The synthesis and characterization of **10** was carried out successfully and without further complications. However, one of the last intermediates in the preparation of **11** presented stability problems, which led to the proposal of a new synthetic pathway. This new path involved insoluble compounds that were meant to be avoided in the first proposal. Both routes shared strong difficulties at Sonogashira steps. Currently, efforts are being made to reproduce the synthesis of alkyne **11**, which had been achieved once. This gave the opportunity to successfully characterize **11**, but not its preparation at a bigger scale, which is needed to continue with the synthesis of **7**.

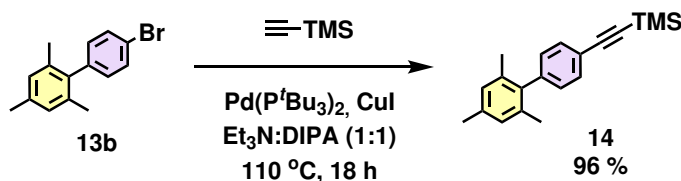
Electronic structure calculations have also been carried out. The Diels-Alder reaction between precursors **10** and **11** was found to belong to the inverse demand kind. Additionally, molecule **7** shows remarkable stability in its bilayer conformation compared to the open ones (33.5 kcal/mol). UV-Vis spectra of the metal free nanographene **7** and metal coordinated nanographene **8** have also been theoretically calculated, showing a charge transfer from the HBC to the terpyridine.

4'-cloro-2,4,6-trimetil-1,1'-bifenil (13a)

A un matraz Schlenk de 250 mL se añadieron **bromoclorobenceno 12a** (3.385 g, 17.7 mmol, 1.45 equiv.), **ácido mesitilborónico** (2.00 g, 12.2 mmol, 1.0 equiv.), K_2CO_3 (5.05 g, 36.6 mmol, 3.0 equiv.) y $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (100 mg, 86.5 μmol , 0.007 equiv.). Se añadieron 60 mL de disolvente (43 mL **Tolueno**, 8.6 mL **EtOH**, 8.6 mL H_2O). La reacción se puso a reflujo y se mantuvo así por 21 h. Una vez a temperatura ambiente, se añadió DCM y H_2O . La fase acuosa se extrajo 3 veces con DCM y se juntaron las fases orgánicas, que fueron lavadas una vez con agua y otra con salmuera. La fase orgánica se secó sobre MgSO_4 y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo se pasó por un plug de sílica en hexano, obteniéndose cristales tras la evaporación del disolvente. Estos se recrystalizaron con MeOH, obteniéndose así el producto **13a** puro (1.100 g, 37 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Cloroformo-d) δ 7.39 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 8.6$ Hz, 2H), 6.94 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.99 (s, 6H).

4'-bromo-2,4,6-trimetil-1,1'-bifenil (13b)

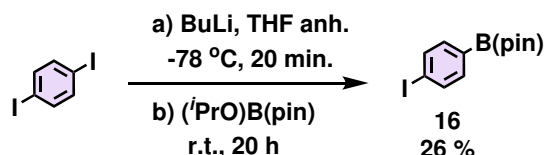
A un matraz Schlenck de 250 mL se añadieron **bromoyodobenceno 12b** (5.000 g, 17.7 mmol, 1.45 equiv.), **ácido mesitilborónico** (2.000 g, 12.2 mmol, 1.0 equiv.), **K₂CO₃** (5.060 g, 36.6 mmol, 3.0 equiv.) y **Pd(PPh₃)₄** (406 mg, 0.36 mmol, 0.03 equiv.). Se añadieron 60 mL de disolvente (45 mL **1,4-dioxano**, 15 mL **H₂O**). La reacción se calentó a 120 °C y se pasó una corriente de argón por el sistema durante unos minutos. El reflujo se mantuvo por 22 h. Una vez a temperatura ambiente, se añadió DCM y H₂O. La fase acuosa se extrajo 5 veces con DCM y se juntaron las fases orgánicas, que fueron lavadas una vez con agua. Se secaron sobre MgSO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo se purificó en columna de sílica con hexano, obteniéndose el producto **13b** como un sólido blanco (2.05 g, 61 %). ¹H NMR (300 MHz, Cloroformo-d) δ 7.54 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 7.02 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 6.94 (s, 4H), 2.32 (s, 6H), 1.99 (s, 12H).

trimetil((2',4',6'-trimetil-[1,1'-bifenil]-4-il)etinil)silano (14)

A un tubo de presión se le añadieron **13b** (306 mg, 1.1 mmol, 1.0 equiv.), **Pd(^tBu₃P)₂** (17 mg, 33.3 μmol, 0.03 equiv.), y **CuI** (6.3 mg, 33.3 μmol, 0.03 equiv.). A esto, se le añadieron también **Et₃N** (0.9 mL) y **DIPA** (0.9 mL). Se burbujeó argón durante 10 minutos. Finalmente, se añadió **acetiluro de trimetilsililo** (1.5 mL, 11.1 mmol, 10.0 equiv.), se cerró el tubo de presión y se calentó a 110 °C durante 18 h. Una vez a temperatura ambiente, y antes de trabajar la reacción, se combinó con el crudo de otra reacción idéntica a escala de 400 mg de **13b**. A la mezcla de crudos se le

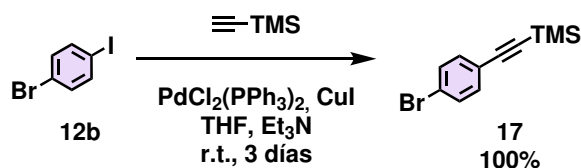
añadieron HCl 0.1 M hasta pH ácido y DCM. Se extrajo 4 veces con DCM y se lavó la fase orgánica 2 veces con salmuera. El crudo se purificó en columna de sílica-gel empezando con hexano y terminando con una mezcla de hexano:DCM. El producto **14** se obtuvo como un sólido ligeramente amarillo (542 mg, 96 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Cloroformo- d) δ 7.52 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.93 (s, 2H), 2.32 (s, 3H), 1.97 (s, 6H), 0.27 (s, 9H).

2-(4-yodofenil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano (**16**)



A un matraz de fondo redondo de dos bocas de 100 mL se añadió **p-diiodobenceno** (2.500 g, 7.6 mmol, 1.0 equiv.), y tras realizar ciclos de argón-vacío, se añadieron 50 mL de **THF anhidro**. Se enfrió a -78°C con un baño de hielo seco y acetona, y se añadió **BuLi** (3.6 mL 1.6 M, 5.8 mmol, 0.8 equiv.)¹ gota a gota, observándose un viraje de incoloro a amarillo, luego verde y nuevamente amarillo. Tras 20 min, se añadió **(*i*PrO)B(pin)** (1.86 mL, 9.12 mmol, 1.2 equiv.) lentamente. Finalizada la adición, se dejó agitando a temperatura ambiente durante 20 h. Pasado ese tiempo, se detuvo la reacción con un chorro de agua, y seguidamente se extrajo tres veces con AcOEt. La fase orgánica se lavó tres veces con salmuera, se secó sobre MgSO_4 y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto **16** se purificó en una columna de sílica con hexano, obteniéndose el producto como un sólido blanco (498 mg, 26 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Cloroformo- d) δ 7.72 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.51 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 1.33 (s, 12H).

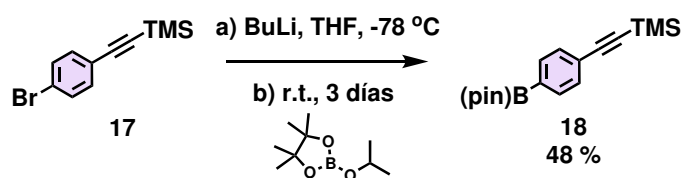
((4-bromofenil)etnil)trimetilsilano (**17**)



¹Se empleó 1.6 M por error en lugar de 2.5 M. Querían añadirse 1.2 equiv.

Se añadieron **CuI** (40 mg, 0.21 mmol, 0.02 equiv.) y **PdCl₂(PPh₃)₂** (77 mg, 0.11 mmol, 0.01 equiv.) en un matraz Schlenck y se realizaron ciclos de argón-vacío. Se añadieron **THF anhidro** (10.6 mL) y **Et₃N** (4.4 mL, 3 equiv.) bajo atmósfera inerte, y se desgasificó con tres ciclos de *freeze-pump-thaw*. Se añadieron **p-bromoyodobenceno 12b** (3.00 g, 10.6 mmol, 1.0 equiv.) y **trimetilsilacetileno** (1.6 mL, 11.7 mmol, 1.1 equiv.). La reacción se agitó a temperatura ambiente por 3 días, aunque se observó por RMN una conversión completa tras 16 h. Se añadieron NH₄Cl acuoso y Et₂O, y la fase acuosa se extrajo tres veces con éter. Este se secó sobre MgSO₄ y fue evaporada a presión reducida. El producto se purificó en un *plug* de sílica con DCM. El producto **17** se obtuvo como un sólido amarillo (2.6818 g, 100 %, lit. 100 %). ² ¹H NMR (300 MHz, Cloroformo-d) δ 7.43 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.32 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H), 0.24 (s, 9H).

trimetil((4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)etnil)silano (**18**)

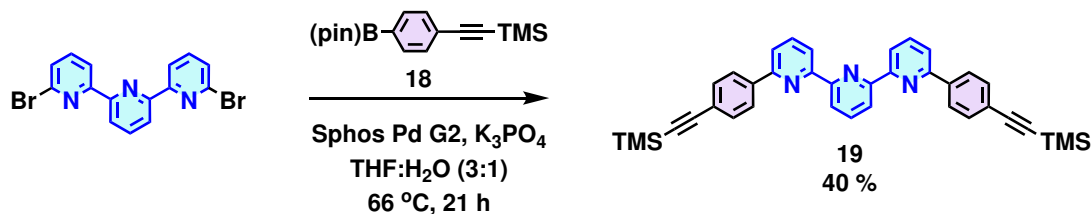


A un matraz Schlenck se le añadieron **bromuro de arilo 17** (1.0 g, 3.95 mmol, 1.0 equiv.) y **THF anhidro** (25 mL). Se enfrió a -78 °C con un baño de hielo seco y acetona, y se añadió **BuLi** (2.7 mL 1.6 M en THF, 4.3 mmol, 1.1 equiv.) gota a gota. Se dejó agitando por 0.5 h y se añadió (*i***PrO**)**B (pin)** (2.2 mL, 10.7 mmol, 2.7 equiv.) lentamente. Se retiró el baño de hielo seco y se dejó agitando por 3 días, aunque se observó conversión completa por resonancia tras 14 h. Se añadieron 25 mL de HCl 1M y se agitó por 5 min. Se separaron fase orgánica y fase acuosa, y esta última se extrajo tres veces con Et₂O. Tras combinar las fases orgánicas, se secaron con MgSO₄ y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto se purificó con una columna de sílica en hexano:DCM (1:1). El producto **18** se obtuvo como un sólido amarillo de aspecto metálico (567 mg, 48 %, lit. 90 %). ³ ¹H NMR (300 MHz, Cloroformo-d) δ 7.73 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.45 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 1.34 (s, 12H), 0.25 (s, 9H).

²Chem. Eur. J, **2021**, 27 (2), 605-608

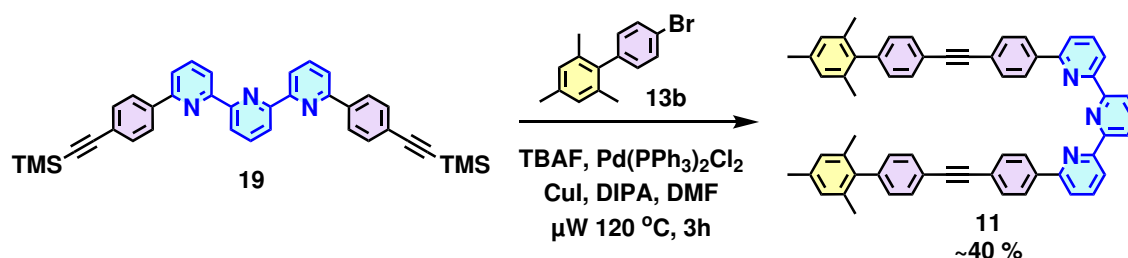
³Angew. Chem., **2019**, 131 (20), 6646-6650

6,6''-bis(4-((trimetilsilil)etnil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (19)



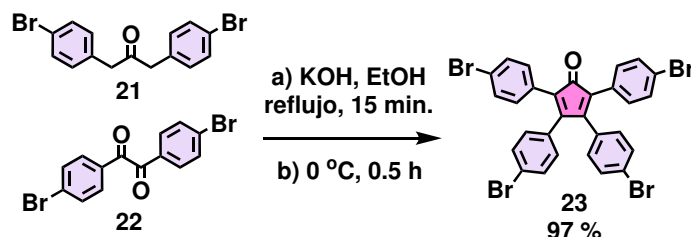
A un matraz Schlenck se añadieron **6,6''-dibromoterpiridina** (62 mg, 0.16 mmol, 1.0 equiv.), **éster borónico 18** (100 mg, 0.33 mmol, 2.1 equiv.), **Sphos Pd G2** (25 mg, 32 µmol, 0.2 equiv.) y **K₃PO₄** (67 mg, 0.32 mmol, 2.0 equiv.). Se añadieron también **THF** (9 mL) y **H₂O** (3 mL). La reacción se calentó a 66 °C por 21 h. Tras dejar enfriar, se añadieron DCM y agua. La fase orgánica se lavó una vez con agua, y tras juntar las fases acuosas, se extrajeron con DCM hasta que no se observó fluorescencia en la fase acuosa. Las fases orgánicas se combinaron y lavaron una vez con salmuera. Se secaron con MgSO₄ y el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto se purificó en columna de sílica con tolueno:hexano (1:1), y el crudo tuvo que ser cargado disuelto en (2:1). El producto **19** se obtuvo como un sólido blanquecino azul pálido con emisión fluorescente intensa de color azul (37 mg, 40 %). ¹H NMR (500 MHz, Cloroformo-d) δ 8.69 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.62 (dd, *J* = 7.8, 1.0 Hz, 2H), 8.15 (d, 4H), 8.03 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.94 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.80 (dd, *J* = 7.8, 0.9 Hz, 2H), 7.62 (d, 4H), 0.29 (s, 18H). ¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ 156.10, 155.59, 155.47, 139.30, 137.98, 137.83, 132.52, 126.80, 123.89, 121.47, 120.48, 119.87, 105.15, 95.72, 0.15.

6,6''-bis(4-((2',4',6'-trimetil-[1,1'-bifenil]-4-yl)etnil)fenil)-2,2':6',2''-terpiridina (11)



A un vial de microondas de 10 mL se le añadieron **terpiridina alquinílica 19** (10 mg, 17.3 μmol , 1.0 equiv.), **bromuro de arilo 13b** (8 mg, 34.6 μmol , 2.0 equiv.), **$\text{Pd(PPh}_3)_2\text{Cl}_2$** (1.2 mg, 1.7 μmol , 0.1 equiv.) y **CuI** (1.3 mg, 6.9 μmol , 0.4 equiv.). Se realizaron ciclos de argón-vacío y se añadieron **DMF** (1.0 mL) y después **DIPA** (0.5 mL) bajo atmósfera inerte y agitación. Se realizó *freeze-pump-thaw* para desoxigenar la reacción. Se añadió **TBAF** (1 M en THF, 52 μL , 51.9 μmol , 3.0 equiv.) bajo agitación. La reacción cambió de color amarillo a naranja oscuro, y se observaron trazas de un sólido blanco en suspensión. La reacción se calentó en una máquina de microondas a 120 °C durante 3 h. La reacción se dejó sin tratar durante 4 días. Se pasó por un *plug* de sílica con tolueno, y se purificó después mediante cromatografía en columna de sílice con una mezcla de tolueno y hexano. El producto **11** se obtuvo con un rendimiento aproximado del 40 %. La reacción no fue reproducible. **$^1\text{H NMR}$** (500 MHz, Cloroformo- d) δ 8.72 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 8.65 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 8.22 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 8.06 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 7.97 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 7.71 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.63 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 7.16 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.96 (s, 4H), 2.34 (s, 6H), 2.03 (s, 12H). **$^{13}\text{C NMR}$** (126 MHz, CDCl_3) δ 156.15, 155.69, 155.52, 141.67, 139.12, 138.50, 138.01, 137.88, 137.03, 135.96, 132.17, 131.91, 129.67, 128.30, 127.00, 124.17, 121.53, 121.50, 120.48, 119.87, 90.91, 89.52, 31.09, 29.86, 21.19, 20.84. **HRMS** (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{61}\text{H}_{48}\text{N}_3$: 822,3848; encontrado: 822,3841.

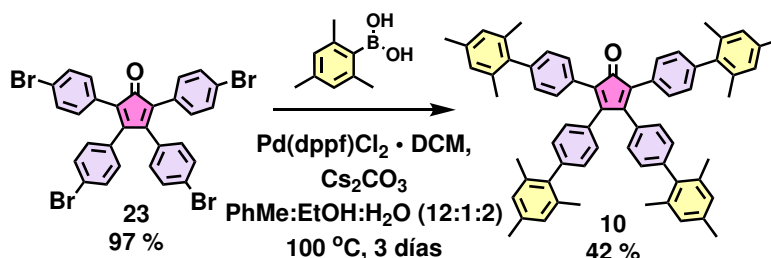
2,3,4,5-tetrakis(4-bromofenil)ciclopenta-2,4-dien-1-ona (23)



En un matraz de fondo redondo se añadieron **propanona 21** (3.15 g, 8.6 mmol, 1.2 equiv.), **dicetona 22** (2.63 mg, 7.1 mmol, 1.0 equiv.) y **EtOH** 30 mL. Se llevó a reflujo para disolver el sólido y se añadió **KOH** (360 mg, 6.4 mmol, 0.9 equiv.) predisoluto en 6 mL de EtOH. La reacción pasó de amarillo a rojo intenso de forma inmediata tras la adición de potasa. Se mantuvo el reflujo durante 15 min. Se enfrió con un baño de hielo a 0 °C durante 0.5 h y el producto se filtró y se lavó con

EtOH frío. Se obtuvo **23** como un sólido de color rojo oscuro (4.8577 g, 97 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Cloroformo- d) δ 7.45 – 7.32 (m, 8H), 7.06 (d, J = 8.6 Hz, 4H), 6.77 (d, J = 8.5 Hz, 4H).

2,3,4,5-tetrakis(2',4',6'-trimetil-[1,1'-bifenil]-4-il)ciclopenta-2,4-dien-1-ona (10)



En un tubo de presión se añadieron 21 mL de disolvente y se borboteó argón durante 0.5 h. Se añadieron ciclopentadienona **23** (2.500 g, 3.57 mmol, 1.0 equiv.), ácido mesitilborónico (515 mg, 3.14 mmol, 4.4 equiv.), Cs_2CO_3 (1.394 g, 4.28 mmol, 6 equiv.) y $\text{Pd(dppf)Cl}_2 \cdot \text{DCM}$ (93 mg, 0.11 mmol y 0.16 equiv.). El tubo se selló y se calentó a 100°C durante 3 días. Una vez frío, se añadió agua y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo tres veces con DCM y las fases orgánicas se combinaron, se secaron con MgSO_4 y se evaporó el disolvente a presión reducida. El producto se purificó mediante cromatografía en columna de sílice con DCM:hexano (1:2). Se obtuvo un sólido de color rojo oscuro (254 mg, 42 %). $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Cloroformo- d) δ 7.44 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 7.12 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.07 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.01 (d, J = 8.3 Hz, 4H), 6.98 – 6.93 (m, 8H), 2.35 (s, 12H), 2.05 (s, 12H), 1.98 (s, 12H). $^{13}\text{C NMR}$ (75 MHz, CDCl_3) δ 201.09, 154.99, 141.50, 140.40, 138.84, 138.54, 136.96, 136.74, 136.09, 135.78, 132.00, 130.17, 129.55, 129.25, 129.17, 129.08, 128.22, 125.12, 21.16, 20.85, 20.50. **P.F.** 276°C - 277°C . **HRMS** (MALDI-TOF) m/z calculado para $\text{C}_{65}\text{H}_{60}\text{O}$: 856.4644; encontrado: 856.4657.

En los cálculos teóricos se han empleado los funcionales B3LYP [32, 33] y CAM-B3LYP [34] junto con la corrección de dispersión D3BJ [35] y $\omega\text{B97X-D}$ [36]. Se ha elegido una de las bases de Ahlrichs más pequeñas para la molécula final: def2-SVP, mientras que para los precursores def2-TZVP. [37] También se ha utilizado esta base para el átomo metálico coordinado a la terpiridina. Los espectros de absorción UV-Vis se han calculado con TDDFT y la aproximación de

Tamm-Dancoff. [38] Además, se les ha añadido una corrección de solvatación en cloroformo según el modelo CPCM. [39] Todos los cálculos se han realizado con ORCA 6.0.0 [40], y las figuras elaboradas con los programas IBOView [41], Multiwfn [42, 43], VMD [44] y Avogadro [45].

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Sci.* **2004**, *306*, 666–669.
- [2] Martin, N.; Nuckolls, C. P. *Molecular Nanographenes: Synthesis, Properties, and Applications*; John Wiley & Sons, 2025.
- [3] Arole, V.; Munde, S. Fabrication of nanomaterials by top-down and bottom-up approaches-an overview. *J. Mater. Sci* **2014**, *1*, 89–93.
- [4] Sinnott, S.; Andrews, R.; Qian, D.; Rao, A. M.; Mao, Z.; Dickey, E.; Derbyshire, F. Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *315*, 25–30.
- [5] Izquierdo-García, P.; Fernández-García, J. M.; Martín, N. Twenty Years of Graphene: From Pristine to Chemically Engineered Nano-Sized Flakes. *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 32222–32234.
- [6] Zhang, Y.; Pun, S. H.; Miao, Q. The Scholl Reaction as a Powerful Tool for Synthesis of Curved Polycyclic Aromatics. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 14554–14593.
- [7] Izquierdo-García, P.; Fernández-García, J. M.; Medina Rivero, S.; Šámal, M.; Rybáček, J.; Bednářová, L.; Ramírez-Barroso, S.; Ramírez, F. J.; Rodríguez, R.; Perles, J.; others Heli-

- cal bilayer nanographenes: impact of the helicene length on the structural, electrochemical, photophysical, and chiroptical properties. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11599–11610.
- [8] Roberts, D. J.; Nolan, D.; Ó Máille, G. M.; Watson, G. W.; Singh, A.; Ledoux-Rak, I.; Draper, S. M. The synthesis and characterisation of novel ferrocenyl polyphenylenes. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 8850.
- [9] K. Chandy, S.; Bowers, S.; Raghavachari, K.; Li, L.-S. Structure Dependence of CO₂ Reduction Electrocatalyzed by Metal–Nanographene Complexes: A Computational Study. *J. Phys. Chem. A* **2023**, *127*, 8566–8573.
- [10] Oleszak, C.; Ritterhoff, C. L.; Meyer, B.; Jux, N. Asymmetrically Fused Nanographene-Porphyrin Architectures. *Eur. J. Org. Chem.* **2025**, *28*, e202401217.
- [11] Chen, Q.; Brambilla, L.; Daukiya, L.; Mali, K. S.; De Feyter, S.; Tommasini, M.; Müllen, K.; Narita, A. Synthesis of Triply Fused Porphyrin-Nanographene Conjugates. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 11233–11237, Publisher: Wiley.
- [12] Doistau, B.; Cantin, J.-L.; Chamoreau, L.-M.; Marvaud, V.; Hasenknopf, B.; Vives, G. Mechanical switching of magnetic interaction by tweezers-type complex. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 12916–12919.
- [13] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864.
- [14] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A chemist's guide to density functional theory*; John Wiley & Sons, 2015.
- [15] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [16] Li, H.; Li, B.-J.; Shi, Z.-J. Challenge and progress: palladium-catalyzed sp³ C–H activation. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 191–206.
- [17] Heravi, M. M.; Kheilkordi, Z.; Zadsirjan, V.; Heydari, M.; Malmir, M. Buchwald-Hartwig reaction: an overview. *J. Organomet. Chem.* **2018**, *861*, 17–104.

- [18] Amatore, C.; Jutand, A. Mechanistic and kinetic studies of palladium catalytic systems. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 254–278.
- [19] Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S. *Organic chemistry*; Oxford university press, 2012.
- [20] Gokel, G. W.; Dean, J. A. *Dean's handbook of organic chemistry*, 2nd ed.; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, 2004.
- [21] Cui, B.; Jia, S.; Tokunaga, E.; Shibata, N. Defluorosilylation of fluoroarenes and fluoroalkanes. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 4393.
- [22] Sattler, L. E.; Hilt, G. Iodonium Cation-Pool Electrolysis for the Three-Component Synthesis of 1, 3-Oxazoles. *Chem. - Eur. J.* **2021**, *27*, 605–608.
- [23] Schlimm, A.; Löw, R.; Rusch, T.; Röhricht, F.; Strunskus, T.; Tellkamp, T.; Sönnichsen, F.; Manthe, U.; Magnussen, O.; Tuczek, F.; others Long-Distance Rate Acceleration by Bulk Gold. *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 6646–6650.
- [24] Knizia, G. Intrinsic Atomic Orbitals: An Unbiased Bridge between Quantum Theory and Chemical Concepts. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4834–4843.
- [25] Knizia, G.; Klein, J. E. M. N. Electron Flow in Reaction Mechanisms—Revealed from First Principles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 5518–5522.
- [26] Vermeeren, P.; Hamlin, T. A.; Fernández, I.; Bickelhaupt, F. M. How Lewis Acids Catalyze Diels–Alder Reactions. *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 6260–6265, Publisher: Wiley.
- [27] Izquierdo García, P. Chiral Molecular Nanographenes: Synthesis and Properties. **2025**,
- [28] Zhao, X.-J.; Hou, H.; Fan, X.-T.; Wang, Y.; Liu, Y.-M.; Tang, C.; Liu, S.-H.; Ding, P.-P.; Cheng, J.; Lin, D.-H.; Wang, C.; Yang, Y.; Tan, Y.-Z. Molecular bilayer graphene. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3057.
- [29] Hameka, H. F.; Jensen, J. O. Theoretical studies of the methyl rotational barrier in toluene. *J. Mol. Struct.* **1996**, *362*, 325–330.

- [30] Contreras-García, J.; Johnson, E. R.; Keinan, S.; Chaudret, R.; Piquemal, J.-P.; Beratan, D. N.; Yang, W. NCIPLOT: A Program for Plotting Noncovalent Interaction Regions. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 625–632.
- [31] Peach, M. J. G.; Benfield, P.; Helgaker, T.; Tozer, D. J. Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044118.
- [32] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [33] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [34] Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51–57.
- [35] Grimme, S. Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [36] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615–6620.
- [37] Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [38] Chantzis, A.; Laurent, A. D.; Adamo, C.; Jacquemin, D. Is the Tamm-Dancoff approximation reliable for the calculation of absorption and fluorescence band shapes? *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4517–4525.
- [39] Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.
- [40] Neese, F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12*, e1606.
- [41] Knizia, G. IboView—A Program for Chemical Analysis. 2023.

- [42] Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J. Comput. Chem.* **2012**, *33*, 580–592.
- [43] Lu, T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn. *J. Chem. Phys.* **2024**, *161*.
- [44] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.
- [45] Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminf.* **2012**, *4*, 1–17.