



Título: SÍNTESIS DE NANOGRAFENOS DISTORSIONADOS INCORPORANDO MÚLTIPLES ANILLOS NO HEXAGONALES Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES

Nombre: García Jiménez, Vicente

Universidad: Universidad de Granada

Departamento: Química orgánica

Fecha de lectura: 29/10/2020

Programa de doctorado: Programa de Doctorado en Química por la Universidad de Granada

Dirección:

> **Director:** M ARACELI GONZÁLEZ CAMPAÑA

> **Codirector:** VÍCTOR BLANCO SUÁREZ

Tribunal:

> **presidente:** UWE PISCHEL

> **secretario:** JOSÉ JUSTICIA LADRÓN DE GUEVARA

> **vocal:** NÚRIA CRIVILLERS CLUSELLA

> **vocal:** GEMA DE LA TORRE PONCE

> **vocal:** Rachid Chahboun

Descriptores:

> QUIMICA ORGANICA

> SINTESIS QUIMICA

> PROPIEDADES OPTICAS DE MATERIALES

> HIDROCARBUROS AROMATICOS

El fichero de tesis ya ha sido incorporado al sistema

> <https://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/64068/73900.pdf?sequence=4&isAllowed=y>

Resumen: La presente tesis doctoral es el resultado del trabajo de investigación llevado a cabo por el doctorando Vicente García Jiménez durante sus estudios de doctorado. La tesis se centra en la síntesis, caracterización y estudio de las propiedades de hidrocarburos aromáticos que contienen anillos heptagonales en su estructura con el objetivo de evaluar cómo afectan a sus propiedades las modificaciones geométricas inducidas por la presencia de dichos anillos.

Esta tesis se ha dividido en tres capítulos y en cada uno de ellos se recogen los resultados correspondientes al estudio de diferentes propiedades, como propiedades fluorescentes, quirópticas, magnéticas o interacciones supramoleculares en hidrocarburos aromáticos. Cada capítulo consta de las siguientes secciones: introducción, objetivos, resultados y discusión, conclusiones y parte experimental. Finalmente, se recogen las conclusiones



generales derivadas de los resultados obtenidos.

El capítulo I se titula *¿Derivados de dibenzocicloheptatrieno como grupos terminales de cumuleno: emisión inducida por agregación?*. En este capítulo se hace una introducción sobre los cumulenos, una familia de compuestos carbonados formados por tres o más dobles enlaces consecutivos, a menudo usados como modelo de estudio del alótopo de carbono conocido como carbino. Estos compuestos carecen de propiedades fluorescentes ya que su naturaleza plana favorece un apilamiento que disminuye la fluorescencia, fenómeno denominado quenching causado por agregación (ACQ), mientras que en disolución la desactivación del estado excitado tiene lugar mediante un modo no radiativo. Por otra parte, se hace una breve revisión del fenómeno de emisión inducida por agregación (AIE), que consiste en la aparición de propiedades fluorescentes en agregados moleculares que suprimen los modos de relajación no radiativos. La investigación realizada se centra en la funcionalización de cumulenos con grupos terminales que incorporan carbociclos de siete miembros, con el fin de dotar a los cumulenos de propiedades fluorescentes a través de un mecanismo de emisión inducida por agregación. De esta manera, hemos desarrollado por primera vez derivados de [3]cumulenos con emisión fluorescente en forma agregada a temperatura ambiente.

El segundo capítulo se titula *¿Estudio de propiedades quirópticas en radicales tritilo. Dibenzocicloheptatrieno como grupo terminal en radicales de p-quinodimetano?* y se centra en el estudio de distintos radicales orgánicos. Este capítulo comienza con una introducción general donde se definen conceptos básicos sobre radicales orgánicos que sirven para contextualizar dos familias de radicales. Así, por un lado, se ha estudiado la familia de radicales triarilmetilo o tritilo, que presentan quiralidad de tipo hélice. La discusión de los resultados se centra en el estudio de las propiedades ópticas y quirópticas de derivados halogenados de estos radicales. Tras el aislamiento de los distintos enantiómeros mediante HPLC con fase estacionaria quiral, se procede al estudio de sus propiedades quirópticas, demostrando por primera vez la luminiscencia circularmente polarizada (CPL) de radicales orgánicos en disolución. Además, se ha comparado la estabilidad y la cinética de racemización de tres derivados tritilo calculando sus barreras de racemización mediante medidas de dicroísmo circular.

Por otro lado, este capítulo también se centra en radicales de tipo para-quinodimetanos. Tras una revisión bibliográfica de las características estructurales de estos compuestos, se pretende estudiar la relación entre configuración electrónica y la geometría que aporta la inclusión de carbociclos heptagonales como grupos terminales. En concreto, el estudio se centra en los hidrocarburos de Thiele y Chichibabin, presentando dos nuevos derivados que poseen dos grupos dibenzocicloheptatrieno como grupos terminales en su estructura. En el caso del derivado del hidrocarburo de Thiele, con 1,4-benceno como espaciador, este presenta una estructura de capa cerrada, mientras que para el derivado de Chichibabin, con 9,9-*¿*-biantraceno como espaciador, al aumentar la longitud y el impedimento estérico entre los anillos heptagonales, el compuesto presenta una estructura de capa abierta en el estado fundamental. Este diradical se ha caracterizado mediante ESR, SQUID, UV-Vis, ¹H-RMN, HR-MS y cálculos teóricos, comprobando que la curvatura negativa que aportan los anillos heptagonales influye en la configuración electrónica de este tipo de sistemas.

El capítulo III, titulado *¿Síntesis, caracterización y estudio de las interacciones supramoleculares de macrociclos que incorporan nanografenos distorsionados?*, se centra en la síntesis y el estudio de la química supramolecular de ciclofanos basados en hidrocarburos aromáticos policíclicos con curvatura negativa. En la introducción se definen conceptos básicos de Química Supramolecular como la química receptor-sustrato y los distintos tipos de interacciones que se pueden establecer entre diferentes especies para formar agregados supramoleculares. Además, se revisan diferentes sistemas macrocíclicos basados en hidrocarburos aromáticos policíclicos y su capacidad para actuar como receptores supramoleculares. El objetivo de este capítulo se centra en la síntesis y



caracterización de macrociclos formados por nanografenos distorsionados que incorporan anillos heptagonales y el estudio de su comportamiento como receptores supramoleculares de sustratos curvos. Por tanto, hemos sintetizado un compuesto de tipo ciclofano con dos unidades de hexa-peri-hexabenzocoroneno distorsionado por la presencia de anillos heptagonales y evaluado sus propiedades como receptor de sustratos curvos. De esta manera se ha estudiado por primera vez la interacción entre un receptor macrocíclico cuya superficie presenta curvatura negativa y diferentes fullerenos. Así, se han determinado las constantes de asociación de este receptor con C60 y C70 ($K_a(\text{C60}) = 420 \pm 2 \text{ M}^{-1}$; $K_a(\text{C70}) = (6.49 \pm 0.23) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$) y se ha demostrado su selectividad en la interacción con C70 frente a C60.