



# **Superficies conmutables basadas en monocapas autoensambladas de moléculas electroactivas**

**Francisco Javier Casado Montenegro**

TESIS DOCTORAL

Programa de Ciencias de los Materiales

Directoras: Dr. Marta Mas Torrent y

Prof. Concepció Rovira Angulo

Tutor: Dr. Adelina Vallribera

Departament de Química

Facultat de Ciències

Universitat Autònoma de Barcelona

2015



Memòria presentada per aspirar al Grau de Doctor per:

**Francisco Javier Casado Montenegro**

Vist i plau:

Dr. Marta Mas Torrent

Prof. Concepció Rovira Angulo

Dr. Adelina Vallribera

Bellaterra, 07 de Maig de 2015





MARTA MAS TORRENT, Investigadora Titular, y CONCEPCIÓ ROVIRA ANGULO, Profesora Científica, del Consejo Superior de Investigaciones Científicas del Instituto de Ciencias de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC)

### CERTIFICAN

Que Francisco Javier Casado Montenegro, Licenciado en Química, ha llevado a cabo bajo su supervisión, el trabajo titulado “Superficies conmutables basadas en monocapas autoensambladas de moléculas electroactivas”. Este trabajo se ha realizado en el Programa de Doctorado Ciencias de Materiales del Departamento de Química de la Universitat Autònoma de Barcelona.

Marta Mas Torrent

Concepció Rovira Angulo

7 de mayo de 2015





## Agradecimientos

En los últimos cinco años dedicados a la tesis doctoral, tuve la suerte de estar en un ambiente muy bueno gracias a todas las personas que pasaron por el grupo. En primer lugar, me gustaría agradecer a Prof. Jaume Veciana y Prof. Concepció Rovira por darme la oportunidad de llevar a cabo mi tesis doctoral en este gran grupo de investigación. También quiero agradecer a mis directoras de tesis, Prof. Concepció Rovira y Dr. Marta Mas, por hacerse cargo de supervisar toda mi tesis con gran interés. Además, me gustaría resaltar los buenos momentos pasados a lo largo de estos años, sobre todo durante las reuniones en las que se tenían conversaciones bastante agradables, se recordaban viejas historietas y se ensayaban los seminarios de grupo.

Cabe destacar la gran paciencia demostrada por ambas directoras a lo largo del período de correcciones, cuyos comentarios han dado lugar a esta tesis que, sinceramente, aún no me creo que vaya a depositar. Marta, muchas gracias por el esfuerzo dedicado a tales correcciones. Fue un período muy intenso y bastante complicado pero supiste demostrar ser muy paciente e, incluso, calmarme en estos días. ¡Os lo agradezco de veras!

Hay varias personas que me han ayudado mucho en el transcurso de esta tesis. La primera persona a la que quiero agradecer es mi “jefecilla” Núria. Además de ser una gran amiga, me enseñó todo lo que debía saber sobre el arte de las SAMs y muchas importantes de la vida. Quiero darte las gracias por todo lo que luchaste por mí y por ser una de las mejores investigadoras que conocí. Espero que sigas siendo esa gran persona que eres y, sobre todo, continuar esta gran amistad. ¡Muchas gracias por todo, niña!

Me gustaría agradecer al grupo del Prof. Bart Jan Ravoo por darme la oportunidad de realizar una colaboración con ellos en Münster donde pasé unos meses muy agradables y al grupo de Prof. Akasaka por proporcionarnos la molécula de EMF.

Aparte de los supervisores y colaboradores, debo dar las gracias a toda la gente que ha formado parte de este grupo ya que ha sido como una gran familia con las que hemos pasado muy buenos momentos. A mi jefecillo sintético y amigo, Paco Otón (Fotón), por enseñarme los trucos de la síntesis orgánica. Elena Marchante, gran amiga, he aprendido muchas cosas de CV de ti. Además, espero que podamos seguir tomando esos cafés que ya no serán tan constantes pero muy interesantes y, seguir con nuestra amistad. También debo agradecer la gran amistad demostrada por un grupo de amigos casi innumerable: Victor Lebedev (ruso), Evelyn (morena), Stamatis, Antonio, Ari (*Utri*), Toni, Inesita, FrancesC, Carlos, Serena, Davide, Elena Rojas, Elisa, César, Witold (y Anna), Rapha, Dani, Eva, Queralt, Isaac, Manel, Lidia, Amable, Santi, Sergi, María Aguado, Jonathan, Pilar, Ajay. Serena te deseo mucha suerte con tu tesis y, sobre todo, ¡no te desanimes!

También quiero dar las gracias a todos los integrantes del grupo con los que hemos compartido tantas cosas: Jose, Lourdes, Mat, Nathaly, Natascia, David, Mónica, Elisabeth, Gonca, Dolores, Ingrid, Freddy, Dayana, Nora, Imma, Pepe, Vega, Carme, Vladimir y Elena L.

Hay otras personas que pasaron por el ICMAB a las que quiero agradecer y que los considero grandes amigos como son Paco Vera, Mary Cano, Claudia, Mildrey, los técnicos que me han solucionado problemas en la sala blanca (Kikón y Edgar), Coco, Víctor S., Rafaela, Laia, Elena O. y las personas con los que he jugado tantas veces al volley. ¡A todos muchas gracias y espero seguir teniendo vuestra amistad!

Respecto a mi vida personal, tengo que agradecer tanto a mi familia que me ayudaron y estuvieron ahí cuando les necesitaba. Agradezco a mis padres, Rafi y Juan, el darme todo lo que han podido y mucho más, a mis hermanos, Nati y Juanan, por ser como son de maravillosos, a mis casi hermanos Iván, Virgi sin olvidar a mi Yago. Especialmente, quiero agradecer a mi sobrina María porque una sonrisa suya es capaz de hacerme olvidar todos los problemas. Cuando hablo de familia, no quiero olvidar a los primos y titos que se preocuparon tanto por mí en Mollet del Vallès. ¡Gracias a Raquel, Miguel, Irene, Kasi, Cristina, Rafael, Loli, Encarna, Cristóbal y Francisco por esta estancia tan buena en Cataluña!

Estos últimos años, he compartido piso con personas que realmente ha merecido la pena conocer. ¡Carla, Geno, Aina, Caroline, Delphine, Anna, Cris, Gema, Cati y Laura muchas gracias por todos estos buenos momentos! I have to thank Manuel and Moritz for my great period in Münster. Por otro lado, no sería justo no agradecer a mis “vecinos” Rubén, Raúl y Natalia y a mis grandes amigos de Málaga David, Debo, Sergio, Largo, Juan Jesús (JJ), Fran, Pepa, Germán, Marina, Pablo, Pedro, Arreza, Mónica, Mayka y Manu.

Muchas gracias a todos,

Javi

## Abreviaturas comúnmente empleadas

TTF	Tetraiafulvaleno
AQ	Antraquinona
Fc	Ferroceno
EMF	Metalofullereno endoédrico
SAM	Monocapa autoensamblada ( <i>self-assembled monolayer</i> )
ITO	Oxido de Estaño e Indio ( <i>Indium Tin Oxide</i> )
CV	Voltametría Cíclica
EPR	Resonancia paramagnética electrónica
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X
ToF-SIMS	Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo
IRRAS	Espectroscopía de absorción-reflexión Infrarroja
CA	Ángulo de contacto
UV/vis	Ultravioleta/Visible
IR	Infrarrojo
RMN	Resonancia paramagnética Nuclear



## Indice

CAPÍTULO 1. Introducción General y Objetivos.....	3
1. Introducción .....	3
1.1. Electrónica molecular .....	4
1.2. Monocapas auto-ensambladas (SAMs).....	6
1.3. Moléculas electroactivas como componentes activos de los dispositivos..	12
2. Objetivos.....	18
CAPÍTULO 2. Interruptores moleculares electro-químicos basados en superficies funcionalizadas.....	21
1. Introducción .....	21
2. Interruptor molecular electroquímico basado en un nuevo derivado de metalofullereno endoédrico (EMF).....	27
2.1 Diseño y síntesis del derivado metalofullereno endoédrico (EMF) objetivo	27
2.2. Preparación y caracterización de la SAM de <b>1</b> en oro ( <b>S1</b> ).....	29
2.3. Interruptor electroquímico basado en <b>S1</b> con respuesta magnética. ....	34
3. Interruptor molecular electroquímico basado en un derivado de tetratiafulvaleno (TTF).....	36
3.1. Diseño y síntesis del derivado de TTF <b>2</b> para anclar en superficies de ITO.....	36
3.2. Preparación y caracterización de la SAM de <b>2</b> en ITO ( <b>S2</b> ).....	37
3.3. Respuesta óptica y magnética del interruptor electroquímico basado en <b>S2</b> .....	40
4. Interruptores bicomponentes formados por SAMs mixtas con una molécula dadora y una aceptora de electrones.....	43
4.1. Síntesis y caracterización de los derivados de Antraquinona y TTF <b>3</b> , <b>4</b> y <b>6</b> .....	44
4.2. SAMs monocomponentes de los compuestos <b>3</b> , <b>4</b> , <b>5</b> y <b>6</b> en oro.....	46
4.3. Estudio de las propiedades electroquímicas de las SAMs monocomponentes <b>S3</b> , <b>S4</b> , <b>S5</b> y <b>S6</b> .....	50
4.4. SAMs bicomponentes basados en ( <b>3,5</b> ) y ( <b>3,6</b> ).....	62
4.4.1. Estudio electroquímico de <b>S(3,6)</b> .....	65
4.4.2. Estudio electroquímico de <b>S(3,5)</b> .....	67
5. Resumen.....	69

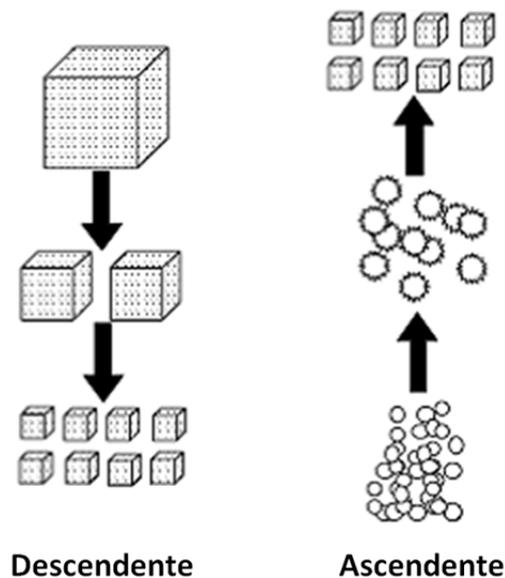
CAPITULO 3. Modificación de las propiedades superficiales utilizando monocapas de moléculas electroactivas.....	71
1. Introducción. ....	71
2. Modificación de las propiedades hidrofóbicas de superficies funcionalizadas con Tetratiafulvalenos (TTFs).....	80
2.1 Diseño y síntesis de los derivados de TTFs. ....	80
2.2. Preparación y caracterización de la SAM de <b>7 (S7)</b> .....	82
2.3. Modificación del comportamiento hidrofóbico de <b>S7</b> . ....	86
3. Control del reconocimiento molecular a través de SAMs formadas por moléculas electroactivas. ....	90
3.1. Síntesis y caracterización de la antraquinona <b>8</b> y las nanopartículas fluorescentes con $\beta$ -ciclodextrinas. ....	91
3.2. Preparación y caracterización de SAMs <b>S3, S5, S5<sub>dil</sub></b> y <b>S8</b> .....	93
3.3. Preparación y caracterización de la superficie <b>S8/S5<sub>dil</sub></b> con un patrón. ....	99
3.4. Estudio de la interacción de la $\beta$ -ciclodextrina con las SAMs <b>S8, S5</b> y <b>S5<sub>dil</sub></b> .....	101
3.5. Interacción de las nanopartículas fluorescentes con $\beta$ -ciclodextrina con la SAM <b>S8/S5<sub>dil</sub></b> . ....	109
4. Resumen.....	111
 CAPITULO 4. Preparación de monocapas autoensambladas de Tetratiafulvalenos y antraquinonas para estudiar sus propiedades de transporte. ....	113
1. Introducción.....	113
2. Diseño y síntesis de los derivados de TTF y AQ. ....	118
3. Preparación y caracterización de las SAMs de <b>9</b> y <b>10 (S9 y S10)</b> .....	120
4. Propiedades electroquímicas de las SAMs <b>S9</b> y <b>S10</b> . ....	123
5. Análisis de los diagramas de los niveles energéticos de las SAMs <b>S9</b> y <b>S10</b> .....	125
6. Resumen y Trabajo futuro.....	131
 CAPITULO 5. Resumen y Conclusiones. ....	133
 CAPITULO 6. BIBLIOGRAFÍA.....	137

# CAPÍTULO 1. Introducción General y Objetivos

## 1. Introducción

En las últimas décadas, la miniaturización de dispositivos ha sido la clave en muchas innovaciones tecnológicas y un gran número de descubrimientos científicos. Generalmente, en el campo de la nanotecnología se han seguido principalmente dos enfoques distintos para la fabricación de dispositivos: descendente ("Top-Down") y ascendente ("Bottom-Up") (Esquema 1.1).

Durante bastante tiempo, la necesidad de hacer estructuras más pequeñas ha sido llevada a cabo por el llamado enfoque "Top-Down", el cual explota la capacidad de realizar estructuras más pequeñas utilizando la litografía y las técnicas relacionadas para la construcción de componentes electrónicos y sistemas microelectromecánicos (MEMs). Sin embargo, como predijo Gordon Moore en 1965,<sup>1</sup> esta tendencia está alcanzando límites físicos de tamaño (cientos de nanómetros) y, además, aumentos en los costes de producción. Como resultado, surge una prometedora estrategia alternativa llamada "Ascendente" que emplea las unidades moleculares más pequeñas para que se auto-ensamblen formando estructuras mucho más complejas. Entonces, la química comenzó a desempeñar un papel muy importante en el campo de la nanotecnología, en lo que concierne a las moléculas y sus interacciones.



Esquema 1.1. Estrategias seguidas para la fabricación de dispositivos en nanotecnología: "Ascendente" y "Descendente".

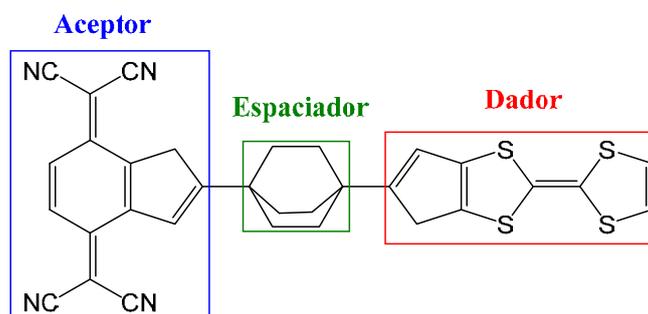
Gracias al desarrollo de las metodologías "bottom-up" surgió la electrónica molecular, que se basa en la utilización de moléculas como componentes activos de dispositivos electrónicos. Por ejemplo, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio del transporte de electrones medido o controlado a escala molecular como una sola molécula o un grupo de moléculas pequeño.

## 1.1. Electrónica molecular

La electrónica molecular es la rama de la ciencia encargada del estudio y aplicación de bloques de construcción moleculares para la fabricación de componentes electrónicos. Está basada en dos pilares principales:

1. La búsqueda de nuevos materiales moleculares con propiedades y funcionalidades para aplicaciones específicas como por ejemplo rectificadores, interruptores, etc.
2. El continuo desarrollo de técnicas de fabricación, manipulación y caracterización para la implementación de materiales moleculares novedosos en dispositivos reales.

La primera idea de electrónica molecular llegó en 1974 por un artículo de Aviram y Ratner, en el que propusieron un rectificador molecular teórico conectando una molécula entre dos electrodos. Dicha molécula estaría compuesta por una unidad dadora de electrones como es el caso del tetratiafulvaleno (TTF) y una unidad aceptora de electrones como el tetracianoquinodimetano (TCNQ) separadas por un espaciador rígido (Esquema 1.2).<sup>2</sup> Esta estructura dador-aceptor (D-A) provocaría un flujo de electrones unidireccional desde el dador al aceptor y, por tanto, rectificación de corriente.



Esquema 1.2. Representación esquemática del rectificador teórico de Aviram y Ratner.<sup>2</sup>

Después del modelo teórico de Aviram y Ratner, se ha demostrado que muchos compuestos orgánicos se comportan como rectificadores (diodos), cables e interruptores.

El diseño de cables moleculares es una de las claves para el desarrollo de la electrónica molecular.<sup>3,4</sup> Gran parte de los compuestos diseñados para comportarse como cable molecular son oligómeros lineales conjugados.<sup>5-7</sup> En disolución, el comportamiento de un cable molecular se estudia diseñando una molécula que permite el transporte de electrones entre un fragmento dador y uno aceptor. Para que un fragmento molecular conjugado pueda servir como cable molecular, debe de presentar las siguientes características: i) permitir la conducción a través de distancias largas, ii) presentar buenos contactos con el dador y el aceptor y iii) tener buen solapamiento orbitalico tanto con el dador como con el aceptor. Sin embargo, para la fabricación de dispositivos hay que inmovilizar los cables moleculares entre dos

electrodos. Por tanto, es muy importante diseñarlos con dos grupos de anclaje característicos para que tenga lugar una unión covalente entre los electrodos y la propia molécula.

Muchos grupos de investigación han estudiado este tipo de sistemas tanto en disolución como entre electrodos.<sup>8-11</sup> Un ejemplo descrito por Nazario Martín y colaboradores se muestra en el Esquema 1.3, donde se prepara un cable molecular compuesto por un derivado de TTF como dador y un derivado de fullereno C<sub>60</sub> como aceptor de electrones.<sup>10</sup>



Esquema 1.3. Representación esquemática del cable molecular descrito por Nazario Martín.<sup>10</sup>

Para llevar a cabo las medidas de conductividad de estas moléculas en estado sólido, se emplean varias técnicas distintas.<sup>12</sup> En primer lugar, las microscopías de proximidad que son útiles para adquirir las propiedades eléctricas a nivel molecular. De esta forma, podemos medir la conductividad de moléculas simples a través de la microscopía de efecto túnel (STM) y el transporte de electrones en sistemas metal-molécula a través de la microscopía de fuerza atómica en modo contacto con sonda conductora (CP-AFM) (Figura 1.1a).<sup>12</sup> También se utilizan técnicas que se concentran en la medida de las propiedades eléctricas de las moléculas ensambladas entre dos electrodos. Entre estas técnicas podemos destacar: b) unión molecular controlada mecánicamente y c) unión líquido-metal formada por una suspensión de una gota de mercurio sobre una superficie como por ejemplo Ag (Figura 1.1b y c).

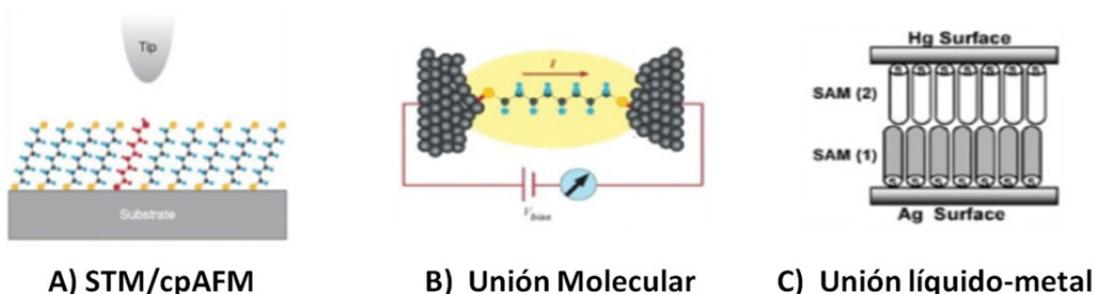


Figura 1.1. Representación de algunos tipos de técnicas comúnmente empleadas para medir el transporte a través de moléculas.<sup>12</sup>

Los interruptores moleculares han sido otros de los sistemas muy estudiados en el desarrollo de la electrónica molecular. Estos sistemas están constituidos por

moléculas cuyas propiedades físico-químicas pueden ser moduladas reversiblemente como respuesta a un estímulo externo. Estas moléculas son capaces de interconvertirse entre dos estados con propiedades diferentes, que suelen llamarse "ON" y "OFF" (Esquema 1.4). Dichos estados tienen que ser discernibles, es decir, sus propiedades medibles tienen que ser diferentes.



Esquema 1.4. Funcionamiento de un interruptor molecular.<sup>13</sup>

Para la fabricación de dispositivos moleculares electrónicos es importante anclar las moléculas en soportes sólidos. La forma más habitual de realizarlo es mediante la preparación de monocapas autoensambladas moleculares unidas covalentemente con la superficie (SAMs)

## 1.2. Monocapas auto-ensambladas (SAMs)

En los últimos años, el diseño y construcción de materiales híbridos basados en soportes sólidos funcionalizados con una monocapa densa y ordenada de moléculas orgánicas funcionales ha sido uno de los objetivos principales de diversos grupos de investigación.<sup>14</sup> La importancia del desarrollo de protocolos para la preparación de este tipo de superficies es evidente cuando se consideran las numerosas aplicaciones que abarcan algunas de las cuales ya han comenzado a ser explotadas.<sup>15,16</sup> Entre estas destacamos: a) la investigación de reacciones orgánicas superficiales (reacciones químicas en dos dimensiones),<sup>17-19</sup> b) estudios detallados de procesos de transferencia electrónica,<sup>20-22</sup> c) el desarrollo de sensores electroquímicos basados en fenómenos de reconocimiento molecular,<sup>23,24</sup> d) el diseño y construcción de dispositivos electrónicos a escala nanométrica,<sup>25,26</sup> e) el desarrollo de nuevos catalizadores<sup>27</sup> y f) la reducción de la corrosión de metales.<sup>28-31</sup>

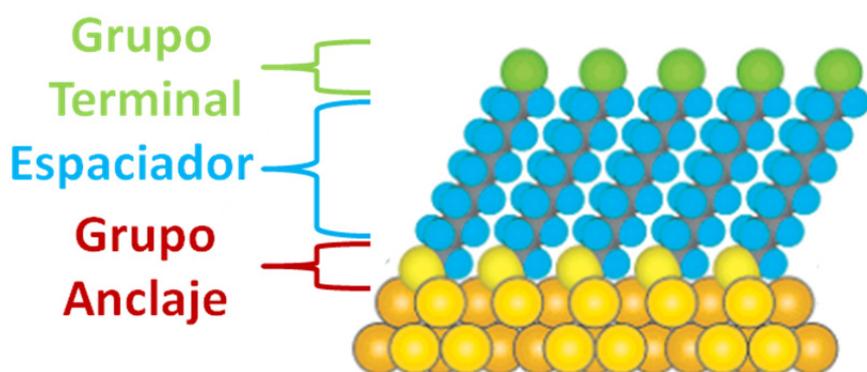
La formación de monocapas auto-ensambladas (SAMs) ha sido una estrategia de funcionalización de superficies muy estudiada en los últimos años debido a que:

- Son fáciles de preparar ya que no se necesitan condiciones especiales como ultraalto vacío o equipos especiales en su preparación.
- Se forman sobre objetos de todos los tamaños y formas.
- Son componentes críticos para estabilizar y añadir funciones a objetos a escala nanométrica.
- La estructura a nivel molecular puede modificar fenómenos macroscópicos tales como la mojabilidad, adhesión o fricción.

La técnica de preparación de SAMs combina el empaquetamiento y control morfológico de las moléculas orgánicas superficiales que brinda la técnica de

Langmuir-Blodgett, con la estabilidad característica de los recubrimientos poliméricos.<sup>32</sup> Esta técnica está basada en la adsorción de un compuesto activo en la superficie de un sustrato que resulta en una monocapa orgánica con una orientación y empaquetamiento bien definidos al transcurrir la reacción química entre la molécula y el sustrato. Además, para que tenga lugar la formación y orden de la monocapa se debe tener en cuenta no solo la energía de enlace "molécula-superficie", sino también las interacciones "molécula-molécula" no covalentes (como por ejemplo interacciones de Van der Waals y puentes de hidrógeno), y las interacciones "molécula-disolvente".<sup>33</sup> Aunque la afinidad química entre el sustrato y el grupo de anclaje del compuesto activo controla la formación del recubrimiento orgánico, su estructura, empaquetamiento, orientación y propiedades químicas y fisicoquímicas superficiales se encuentran íntimamente ligadas con las tres regiones que conforman la estructura molecular del compuesto activo (Esquema 1.5)<sup>34</sup>:

1. Grupo funcional terminal: Define las nuevas propiedades de la superficie y puede tener un gran impacto en el ordenamiento de la monocapa si existe impedimento estérico o electrostático.<sup>35</sup>
2. Espaciador: Tiene una especial importancia en el empaquetamiento de la SAM ya que es el responsable de las fuerzas laterales. Normalmente, viene dado por una cadena alquílica.<sup>34</sup>
3. Grupo de anclaje: Es el responsable de que tenga lugar la unión química entre el compuesto orgánico activo y la superficie.



Esquema 1.5. Representación esquemática de una SAM ideal de alcanotioles sobre oro con una estructura cristalina (111).<sup>34</sup>

Se conoce un gran número de grupos de anclaje que se unen a metales específicos, óxidos metálicos y semiconductores. Los más extensamente estudiados son: los tioles sobre oro,<sup>36-39</sup> plata,<sup>40-42</sup> cobre,<sup>40</sup> paladio,<sup>43,44</sup> platino<sup>45</sup> y mercurio<sup>46</sup> y los silanos sobre superficies con óxidos de silicio como vidrio<sup>47</sup> o un óxido mixto de estaño e indio (ITO).<sup>48,49</sup>

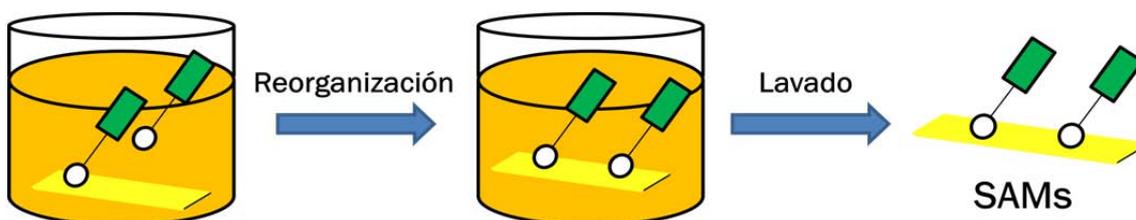
La superficie sobre la que se forma una SAM se llama sustrato. Cabe destacar varios tipos de sustratos:

- Superficies planas: Se pueden funcionalizar superficies de diferente naturaleza que suelen ser sustratos de vidrio o derivados de silicio que soportan películas finas de metal u hojas de metal u óxidos metálicos. Estos sustratos son ampliamente utilizados para la caracterización de la relación entre estructura y propiedades de la SAM debido a que son fáciles de preparar y, además, compatibles con un gran número de técnicas para análisis superficial y caracterización espectroscópica tales como Espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja (IRRAS),<sup>50,51</sup> espectroscopía Raman,<sup>52</sup> espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X,<sup>53</sup> espectroscopía de pérdida de energía electrónica de alta resolución (HREELS),<sup>53</sup> difracción de rayos X, espectroscopía resonancia del plasmón de la superficie (SPR),<sup>51</sup> goniometría del ángulo de contacto,<sup>54</sup> elipsometría óptica<sup>51</sup> y espectrometría de masas.<sup>55</sup>
- Estructuras curvadas: Son otras nanoestructuras metálicas tales como nanopartículas u otras formadas por un método en el que se utilizan plantillas. Las SAMs resultantes se pueden caracterizar por microscopía electrónica,<sup>56</sup> espectroscopía infrarroja<sup>57,58</sup> y Ultravioleta-Visible (UV-Vis),<sup>59</sup> calorimetría de barrido diferencial (DSC),<sup>57,60</sup> espectrometría de masas<sup>61</sup> y espectroscopía de RMN.<sup>57</sup>

En la presente tesis, vamos a estudiar sobre todo las propiedades electroquímicas de las SAMs y, por tanto, nos centramos en técnicas como la voltametría cíclica (CV). En este tipo de técnica, el sustrato debe tener una propiedad fundamental: debe ser conductor eléctrico. Los sustratos que hemos empleado para llevar a cabo nuestra experimentación son: oro y un óxido mixto de estaño e indio (ITO).

### 1.2.1. Preparación de las SAMs

Las SAMs pueden ser formadas por la adsorción espontánea a partir de una fase vapor o disolución líquida del compuesto de interés (Esquema 1.6).



Esquema 1.6. Preparación de una SAM mediante la disolución líquida del compuesto.

En esta tesis, solamente utilizaremos el método de preparación a partir de disolución. El protocolo más frecuente para la preparación de las SAMs utilizando este método es la inmersión de un sustrato limpio en una disolución del compuesto de interés (adsorbato) en un disolvente orgánico durante 12-18 horas a temperatura ambiente con atmósfera inerte. Es muy frecuente que se den muy rápidamente recubrimientos densos de adsorbatos con disoluciones de un orden de concentración

milimolar, pero el proceso de reorganización es más lento y, por ello, requiere tiempos de inmersión del orden de horas para maximizar la densidad de moléculas y minimizar el número de defectos en la SAM. Sin embargo, existen otros muchos factores que pueden alterar la formación y estructura de la SAM:

1. *Disolvente*. Los efectos de la elección del disolvente en la cinética de formación y el mecanismo de ensamblaje son complejos. La presencia de un disolvente dificulta la termodinámica y cinética del ensamblaje ya que tenemos distintos tipos de interacciones "disolvente-sustrato" y "disolvente-adsorbato".
2. *Temperatura*. La formación de la SAM depende de la cinética y el número de defectos, los cuales también dependen de la temperatura. Uoaski y colaboradores sugieren que el efecto de la temperatura es crucial durante los primeros minutos de la formación de la SAM, es decir, cuando la mayoría de la adsorción y reorganización de la SAM transcurre.<sup>62</sup>
3. *Concentración del adsorbato y tiempo de inmersión*. Estos dos parámetros están inversamente relacionados ya que a bajas concentraciones de adsorbato se necesitan altos tiempos de inmersión.<sup>63,64</sup>
4. *Pureza del adsorbato*. Aunque por lo general es necesario tener el adsorbato con una alta pureza, algunos experimentos sugieren que las trazas de impurezas menores a 5% no afectan necesariamente la estructura ni la formación de la SAM.<sup>43,63</sup>
5. *Cantidad de oxígeno en la disolución*. Algunas evidencias sugieren que al desgasificar el disolvente con un gas inerte, como por ejemplo argón, se consigue mejorar la reproducibilidad de las propiedades de las SAMs.<sup>40,43</sup>
6. *Limpieza y activación del sustrato*. Una de las etapas más importantes en la preparación de la SAM es el pretratamiento, que hace referencia a los procedimientos de limpieza y activación de los sustratos donde se anclan las moléculas. Muchas metodologías de limpieza han sido desarrolladas según la superficie y, puede consistir en utilizar una química seca, como por ejemplo plasma de oxígeno o plasma de Ultravioleta/ozono, o una química húmeda como el empleo de baños de piraña, aqua-regia, etc. En la mayoría de los casos, el método seguido consiste en una combinación de una primera etapa de desengrase con una serie de disolventes y, posteriormente, se lleva a cabo una de las dos opciones mayoritarias dependiendo del tipo de superficie:
  - a. Etapa de oxidación con una química húmeda o seca (etapa de activación) si la superficie es un óxido como vidrio o ITO.
  - b. Etapa de limpieza del sustrato si la superficie es un metal noble como en el caso del oro.

Una vez que se conocen todos estos parámetros que pueden afectar a la buena formación y, por tanto, estructura de la SAM, necesitamos encontrar todas las condiciones óptimas para la preparación y, además, las técnicas de caracterización de estos sistemas utilizando las técnicas adecuadas.

### 1.2.2. Técnicas de caracterización superficial

La comprensión de las estructuras de las SAMs y los mecanismos de ensamblaje ha evolucionado considerablemente debido principalmente al desarrollo de las microscopías de sonda de barrido (AFM, STM, etc). Estas técnicas han proporcionado nuevas capacidades para estudiar la organización estructural de la SAM y los procesos de ensamblaje a nivel molecular. También han logrado extender los conocimientos que se tenía gracias a otras técnicas espectroscópicas como espectroscopía de absorción-reflexión infrarroja (IRRAS), espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS), elipsometría, etc.

Las técnicas comunes que han sido utilizadas para caracterizar tanto física como químicamente las SAMs y que fueron empleadas en esta tesis son resumidas en la Tabla 1.1, donde se indica la propiedad de la SAM que se puede extraer con cada técnica empleada.

	<b>Propiedad de la SAM</b>	<b>Técnica empleada</b>
<b>Propiedades Químicas y Estructurales</b>	Hidrofobicidad	Ángulo de contacto
	Composición Elemental	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) Espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS) Espectroscopía de absorción-reflexión Infrarroja (IRRAS)
<b>Propiedades Físicas</b>	Electrónica	Voltametría cíclica (CV)
	Magnética	Resonancia paramagnética electrónica (EPR)
	Óptica	Espectroscopía UV-vis-NIR Microscopía de fluorescencia

Tabla 1.1. Técnicas de caracterización de SAMs empleadas en la tesis.

La técnica del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie da información sobre el carácter hidrofóbico de la superficie.<sup>65</sup> Es una técnica de caracterización muy simple que proporciona información inmediata sobre el recubrimiento superficial y el orden de manera cualitativa. La composición elemental

de una superficie es estudiada a su vez por varias técnicas tales como XPS<sup>66,67</sup> o ToF-SIMS, capaces de dar información sobre los primeros 10 nm de profundidad de la superficie, e IRRAS que nos proporciona información sobre los grupos funcionales de la monocapa.

Las propiedades electrónicas de las SAMs sobre un sustrato conductor han sido evaluadas mediante la voltametría cíclica (CV). En estos casos, las medidas son realizadas usando como electrodo de trabajo la superficie funcionalizada con la monocapa de las moléculas electroactivas; apareciendo las ondas redox características para la transferencia electrónica entre la molécula y el electrodo en la correspondiente curva intensidad-voltaje.

Respecto al estudio de las propiedades magnéticas de las SAMs, ha sido llevado a cabo mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica (EPR). Esta técnica es una herramienta espectroscópica empleada en el estudio de especies que poseen uno o más electrones desapareados tales como radicales orgánicos o complejos con metales de transición. Esta técnica proporciona información sobre la anisotropía magnética de las moléculas y también de la dimensionalidad y tipo de interacciones magnéticas intermoleculares de los sólidos.<sup>68</sup>

### **1.2.3. Crear patrones en las superficies con SAMs**

La existencia de herramientas físicas capaces de posicionar selectivamente sobre la superficie las moléculas orgánicas posibilita la fabricación de superficies con patrones de SAMs bien definidos. Las técnicas desarrolladas para generar estos patrones de SAMs pertenecen a una clase de técnicas llamadas "litografía blanda",<sup>69</sup> que pueden replicar patrones de moléculas orgánicas y otros materiales sobre sustratos con distintas topografías.

Un método simple para obtener patrones de SAMs sobre superficies es el llamado *microcontact printing* ( $\mu$ -CP), que fue introducido por Whitesides y colaboradores al hacer el patrón con alcanotioles sobre una superficie de oro.<sup>70</sup> Esta técnica consiste en estampar las moléculas sobre una superficie utilizando un sello polimérico que normalmente es de polidimetilsiloxano (PDMS). Este sello se introduce en una disolución de las moléculas, las cuales se adhieren al PDMS y, finalmente, al poner en contacto el polímero con la superficie, se obtiene el patrón de la SAM (Figura 1.2).

Han sido descritas una gran variedad de superficies con patrones de moléculas de diferentes naturaleza tales como polímeros, dendrímeros, biomoléculas, etc. Sus aplicaciones van desde sensores a la fabricación de electrodos sobre superficies.<sup>71-75</sup>

Teniendo en cuenta todas estas consideraciones, la química de las monocapas es un tema muy importante en el campo de la nanotecnología ya que nos permite dotar a las superficies de nuevas propiedades con una sola capa de moléculas. En particular, en el campo de la electrónica molecular ha tenido un gran impacto para la fabricación de dispositivos sobre superficies.<sup>76</sup>

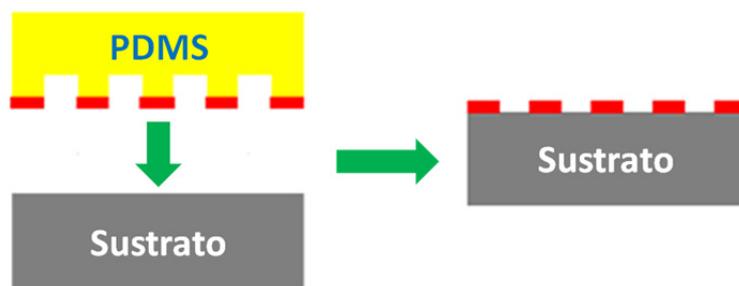


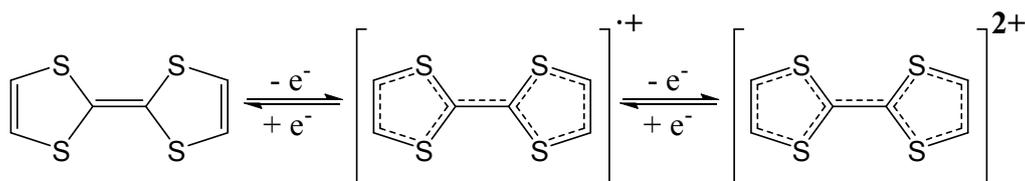
Figura 1.2. Metodología de *microcontact printing* utilizada para obtener patrones de SAMs.

### 1.3. Moléculas electroactivas como componentes activos de los dispositivos.

En esta tesis, nos centramos en la preparación de SAMs basadas en moléculas electroactivas. En particular, hemos estudiado cuatro familias que poseen propiedades electroquímicas muy interesantes: tetratíafulvalenos (TTFs), endometalfullereno (EMF), ferroceno (Fc) y antraquinonas (AQ).

#### 1.3.1. Tetratíafulvalenos (TTFs)

La familia de derivados de tetratíafulvalenos (TTF) ha sido ampliamente estudiada en la electrónica molecular debido a sus características electrónicas como fuerte dador de electrones  $\pi$ . La oxidación del estado neutro da lugar al catión-radical y al dicatión, secuencialmente y de forma reversible (Esquema 1.7). Las especies oxidadas son termodinámicamente estables debido a la ganancia de aromaticidad al formarse el catión-radical. Dependiendo del grado de sustitución del anillo con grupos electrodonantes o electroatrayentes, los potenciales de oxidación pueden variar.



Esquema 1.7. Procesos redox de la unidad de TTF.

Los derivados de TTF forman estructuras supramoleculares en el estado sólido gracias a las interacciones entre los distintos átomos de azufre de las moléculas adyacentes y la capacidad de formar interacciones  $\pi$ - $\pi$  (Figura 1.3).<sup>77</sup>

Las moléculas de TTF han desempeñado un papel muy importante como dador de electrones en sistemas D-A,<sup>78</sup> cables moleculares,<sup>79</sup> interruptores moleculares,<sup>80</sup> transistores orgánicos de efecto campo (OFET),<sup>81,82</sup> sales de transferencia de carga conductoras,<sup>83,84</sup> etc.

Cuando este tipo de moléculas se han anclado sobre una superficie formando SAMs se ha conseguido llevar a cabo el estudio de sus propiedades electroquímicas,<sup>85,86</sup> (bio)sensores,<sup>87-91</sup> de transporte electrónico,<sup>92</sup> etc.

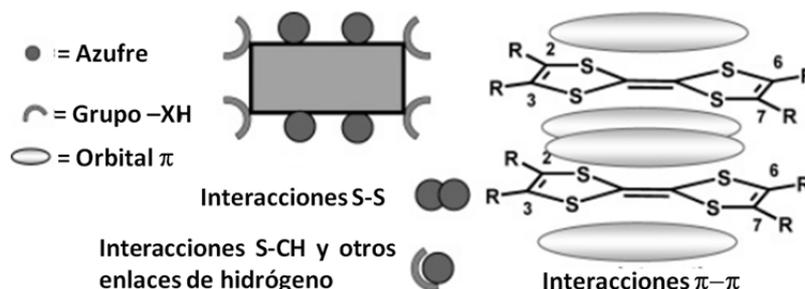


Figura 1.3. Representación esquemática de las características supramoleculares de derivados de TTF y las interacciones más comunes en su organización en el estado sólido.<sup>77</sup>

### 1.3.2. Endometalfullerenos (EMFs)

Una de las propiedades más atractivas de los clusters de carbono huecos, conocidos como fullerenos, es la posibilidad de utilizarlos como robustos contenedores para otras especies. A los fullerenos que encapsulan distintos tipos de átomos, iones o incluso moléculas, se les asignan la especificación “endoedro”. El término “endoedro” fue introducido en 1991 por Cioslowski<sup>93</sup> e, independientemente, por Schwarz y Krätschmer.<sup>94</sup>

En 1985, fue descrito el primer endoedro metalfullereno (EMF),<sup>95</sup> pero fue en 1990 cuando estos compuestos despertaron una gran atención debido al descubrimiento de la producción macroscópica.<sup>96</sup> Sin embargo, no había mucho control sobre su composición molecular de estos compuestos. En 1999, se encontró que la presencia de pequeñas cantidades de nitrógeno gas en un reactor, resulta en un clúster-fullerenos metal-nitruro (NCFs) con una composición  $M_3N@C_{2n}$  ( $M = Sc, Y, Gd-Lu$ ;  $2n = 68-96$ ).<sup>97</sup>

Respecto a la estructura cristalina, el Profesor Akasaka describió, recientemente, el primer estudio de difracción de Rayos X de monocristal para dos fullerenos distintos no derivatizados como son  $La@C_{82}-C_{2v}$  y  $Gd@C_{82}-C_{2v}$  cocrystalizados con  $Ni^{II}(OEP)$  (Figura 1.4).<sup>98,99</sup>

La estructura electrónica de estos compuestos es de gran interés puesto que está relacionada con la estabilidad de los EMFs. La alta afinidad electrónica de los fullerenos sugiere una estructura iónica de los EMFs, donde los cationes metálicos están encapsulados en la jaula de carbono negativamente cargada (por ejemplo  $La^{3+}@C_{82}^{3-}$ ). La naturaleza radicalaria de  $M@C_{82}$  ( $M = La, Y$ ), pudo ser confirmada mediante estudios espectroscópicos de EPR donde la pequeña constante de acoplamiento hiperfina de los átomos metálicos (1.25 G para  $La@C_{82}$ ) indicó que la densidad del spin está localizada en la jaula del fullereno (Figura 1.5a).<sup>100</sup> Esto está de acuerdo con la teoría de orbitales moleculares ya que confirma que los orbitales

moleculares frontera de los EMFs pueden ser descritos como los orbitales moleculares del fullereno con los electrones adicionales de los átomos metálicos (Figura 1.5b).<sup>101</sup>



Figura 1.4. Estructura molecular del  $\text{La@C}_{82}\text{-C}_{2v}$ .<sup>98,99</sup>

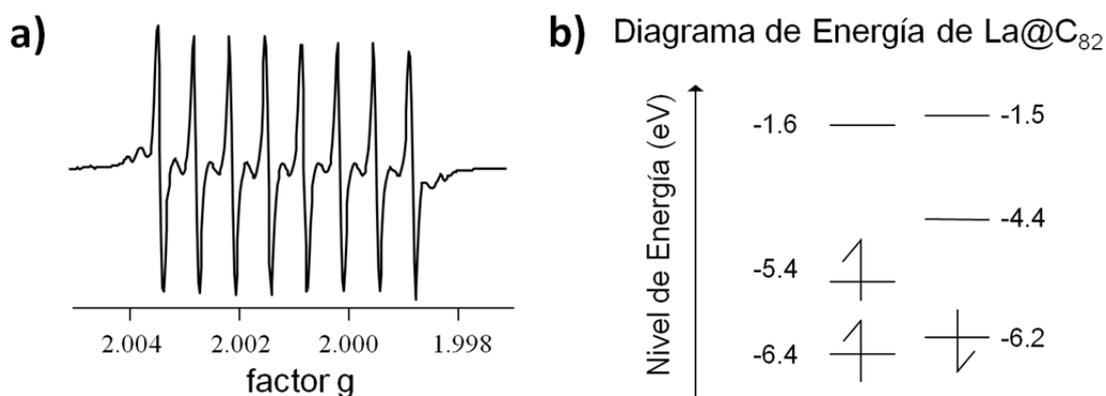
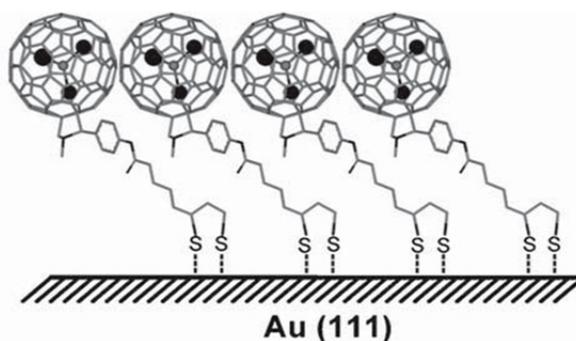


Figura 1.5. a) Espectro de EPR y b) niveles frontera de orbitales moleculares para el derivado de EMF  $\text{La@C}_{82}$ .<sup>100,101</sup>

Los derivados de EMF tienen propiedades tanto magnéticas como ópticas prometedoras para la realización de interruptores moleculares sobre superficies. Sin embargo, probablemente debido a la dificultad de su síntesis, actualmente solo hemos podido encontrar en la bibliografía un ejemplo de una SAM de un derivado de EMF sobre oro.<sup>102</sup> Se trata del compuesto  $\text{ErN@C}_{80}$  funcionalizado con un grupo ditiolano y unido covalentemente a una superficie de oro conservando sus propiedades ópticas (Esquema 1. 8).<sup>102</sup>



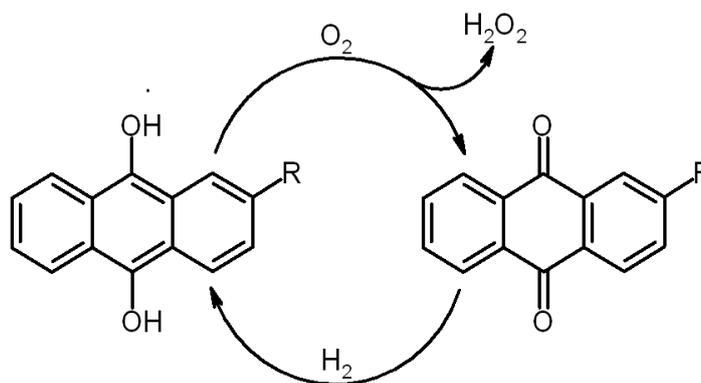
Esquema 1. 8. Representación esquemática de la primera SAM de un derivado de TNT-EMF.<sup>102</sup>

### 1.3.3. Antraquinonas (AQs)

Las antraquinonas son compuestos orgánicos aromáticos aceptores de electrones con dos grupos carbonilo localizados en el anillo central. Son derivados de la familia de las quinonas. Tiene varios isómeros pero normalmente la 9,10-antraquinona es el más común. Su síntesis se lleva a cabo mediante la oxidación del anillo central del antraceno.

Este tipo de moléculas tiene muchas aplicaciones tanto en la medicina como en otros campos:

- Precursores de tintes: Algunos tintes sintéticos tales como la alizarina son derivados de 9,10-antraquinona.<sup>103</sup>
- Producción de peróxido de hidrógeno: Este proceso se ha utilizado durante mucho tiempo en la industria, siendo el más utilizado la 2-etil-9,10-antraquinona (Esquema 1.9).<sup>104</sup>
- Repelente de aves: Mezclado con lanonila se utiliza como spray para proteger los rebaños de ovejas contra los ataques del kea en Nueva Zelanda.<sup>105</sup>
- Medicina: Las antraciclinas, una clase de antraquinonas son utilizadas en medicina para tratar varios tipos de cánceres humanos donde ha sido observado que su actividad biológica depende de su comportamiento redox.<sup>106-111</sup>

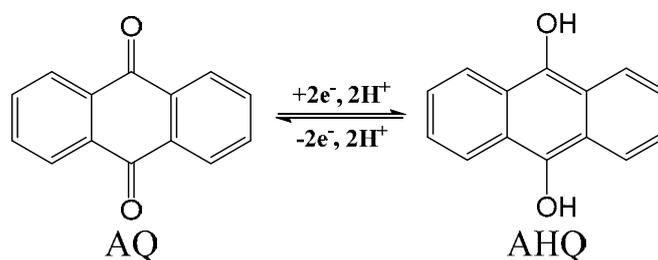


Esquema 1.9. Proceso catalítico de producción de peróxido de hidrógeno.<sup>104</sup>

Las propiedades electroquímicas de las antraquinonas han sido muy estudiadas. Estas propiedades varían según el medio:

1. En disoluciones acuosas. En todo el rango del pH las antraquinonas son reducidas a la antrahidroquinona (AHQ) sufriendo una reducción reversible de dos electrones en el que los potenciales de reducción varían con el pH siguiendo la ecuación de Nernst. Observamos que a pH ácidos la reducción transcurre en una sola

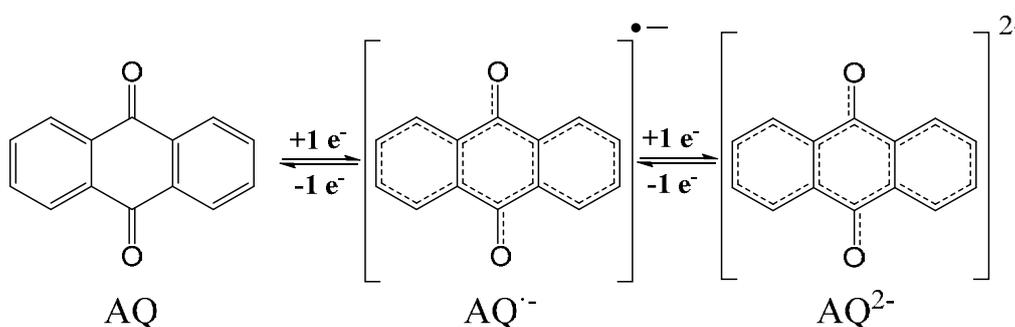
etapa con un proceso en el que intervienen dos protones y dos electrones, mientras que a pH alcalinos solamente se da la reducción con dos electrones sin ningún protón (Esquema 1.10).<sup>112-114</sup>



Esquema 1.10. Proceso de reducción de la antraquinona en disoluciones acuosas.<sup>112-114</sup>

2. En disolventes apróticos. La antraquinona sufre dos etapas de reducción sucesivas monoelectrónicas para producir el anión-radical o semiquinona ( $AQ^{\cdot-}$ ) y el dianión ( $AQ^{2-}$ ). El primer proceso es totalmente reversible mientras que el segundo es quasireversible a ciertas velocidades de barrido (Esquema 1.11).<sup>115-123</sup> Los potenciales de reducción de estos sistemas dependen de la estabilidad de las especies reducidas. La polaridad del disolvente, naturaleza del electrolito, la posible formación de enlaces de hidrógeno, el par iónico formado, etc., son factores claves para la estabilización de las formas reducidas de las antraquinonas.<sup>118</sup>

La inmovilización de este tipo de moléculas sobre una superficie ha dado lugar a una amplia variedad de aplicaciones dentro del campo de la electrónica molecular, como por ejemplo, interruptores moleculares,<sup>124,125</sup> cables moleculares,<sup>126,127</sup> (bio)sensores,<sup>128-130</sup> modificación de las propiedades hidrofóbicas de la superficie,<sup>131</sup> etc.



Esquema 1.11. Proceso de reducción de la antraquinona en medios no apróticos.<sup>115-123</sup>

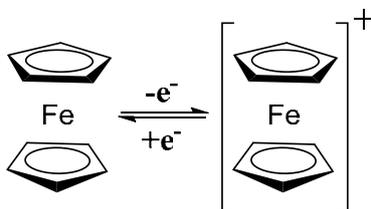
### 1.3.4. Ferroceno (Fc)

El ferroceno es un dador de electrones que pertenece a los metallocenos, un grupo de compuestos organometálicos cuya estructura se basa en una disposición centrada del metal entre dos aniones ciclopentadienilos enfrentados entre sí, los cuales dan gran estabilidad al compuesto. Estos compuestos son también conocidos como compuestos "sandwich".<sup>132</sup>

El ferroceno se preparó en 1951 cuando Pauson y Kealy informaron de la reacción del bromuro de ciclopentadienilmagnesio y el cloruro de hierro (III) con el objetivo de acoplar oxidativamente el dieno para preparar fulvaleno. Publicaron la descripción de la síntesis de un compuesto inusual de hierro con dos anillos ciclopentadieno unidos iónicamente al átomo de hierro; sin ser reconocida la estructura sandwich de este compuesto. Años más tarde, Woodward predijo la aromaticidad del ferroceno y su confirmación por reacciones de sustitución electrófila aromática.<sup>133</sup> Esta similitud con el benceno fue lo que le hizo denominar al compuesto como ferroceno. Su distintiva estructura "sándwich" llevó a una explosión de interés en los compuestos de metales bloque "d" con los hidrocarburos, y revitalizar el desarrollo del floreciente estudio de la química organometálica.

El ferroceno y sus numerosos derivados no tienen muchas aplicaciones a gran escala, pero tienen muchos nichos de uso que explotan su inusual estructura (ligandos puente, candidatos farmacéuticos<sup>134,135</sup>), robustez (formulaciones antidetonante,<sup>136</sup> precursores de materiales) y propiedades redox (reactivos y estándares redox).

Las propiedades electroquímicas caracterizan este compuesto. La oxidación del ferroceno (Fc) a su catión ferrocenio (Fc<sup>+</sup>) es un proceso de transferencia de un electrón estándar debido al hecho de que la velocidad de transferencia electrónica es increíblemente rápida (Esquema 1.12).<sup>137,138</sup> Por ello, el sistema redox Fc<sup>+</sup>/Fc<sup>0</sup> ha recibido una atención considerable en la electroquímica porque puede ser utilizado como referencia en la calibración de instrumentos en los que se mide los potenciales.<sup>139,140</sup> Durante muchos años, se han realizado numerosos estudios electroquímicos para evaluar tanto la cinética como la termodinámica del par redox Fc<sup>+</sup>/Fc<sup>0</sup> en disolventes orgánicos.<sup>141-146</sup>



Esquema 1.12. Proceso de oxidación del ferroceno.<sup>137,138</sup>

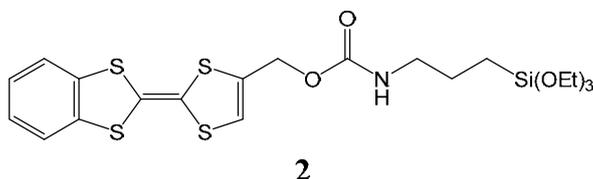
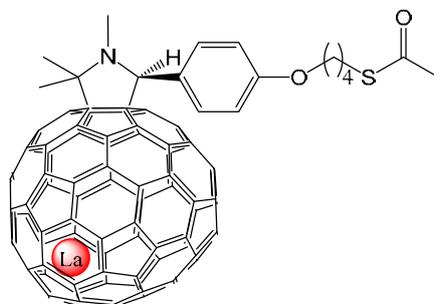
Las propiedades electroquímicas del ferroceno y su inmovilización sobre distintos sustratos han dado lugar a interesantes aplicaciones tales como (bio)sensores,<sup>147-150</sup> interruptores moleculares<sup>151-153</sup> y la realización de estudios de mecanismos de transporte de carga.<sup>154,155</sup>

## 2. Objetivos

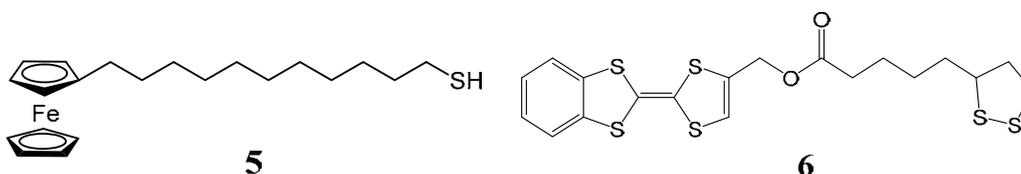
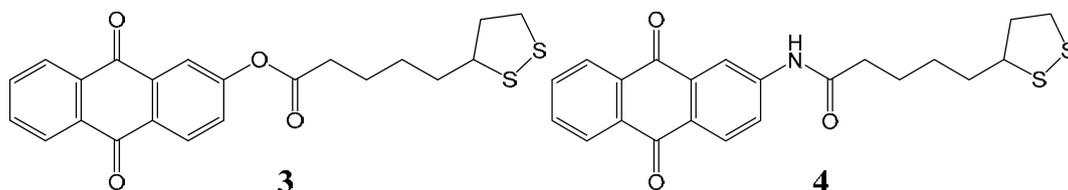
La investigación presentada en esta tesis doctoral está centrada en el marco de la preparación de dispositivos moleculares sobre superficies, dentro del campo de la electrónica molecular. Para conseguir este propósito, se han empleado cuatro familias distintas de compuestos electroactivos, que hemos descrito anteriormente: el ferroceno (Fc), el tetratíafulvaleno (TTF), el endometalfullereno (EMF) y la antraquinona (AQ).

Los objetivos que se han propuesto en este trabajo son:

1. Funcionalización de distintas superficies (oro e ITO) con nuevos derivados de EMF y TTF para la preparación de interruptores moleculares basándonos en el carácter electroactivo de estas dos familias de moléculas. Por ello, se diseñaron las moléculas **1** y **2** con un grupo de anclaje con un azufre y un silano, respectivamente.

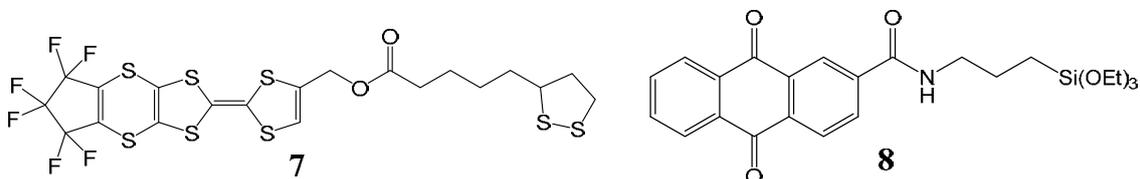


2. Llevar a cabo un interruptor molecular bicomponente con múltiples estados de oxidación accesibles a partir de una SAM mixta constituida por aceptores derivados de la antraquinona (moléculas **3** y **4**) y aceptor de electrones (molécula **5** y **6**) sobre una superficie de oro.

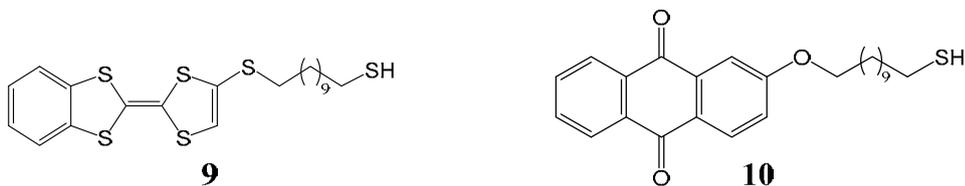


3. Preparación de nuevos dispositivos moleculares para la modificación de las propiedades físicoquímicas superficiales con un doble objetivo:

- a. Controlar mediante un estímulo eléctrico las propiedades de mojabilidad de una superficie. Esto se propone conseguir mediante la funcionalización de una superficie de oro con los derivados de TTF **6** y **7** que presentan diferentes grupos terminales.
- b. Realización de patrones sobre superficies de moléculas dadoras de electrones (**5**) yceptoras de electrones (**8**) para controlar localmente la carga, mojabilidad y propiedades superficiales mediante estímulos eléctricos. Como prueba de concepto, se propone estudiar las interacciones supramoleculares de estas moléculas con ciclodextrinas.



4. Diseño y síntesis de moléculas electroactivas (**9** y **10**) para estudiar el mecanismo de transporte de carga electrónica a través de SAMs de estas moléculas sobre oro. Se plantea introducir estas moléculas en uniones moleculares de tipo Au-SAM//Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/EGaIn para estudiar el mecanismo de transporte que prevalece.





## CAPÍTULO 2. Interruptores moleculares electroquímicos basados en superficies funcionalizadas

### 1. Introducción

En los últimos años, se ha dedicado un gran esfuerzo al estudio de moléculas cuyas propiedades físico-químicas pueden ser moduladas reversiblemente como respuesta a un estímulo externo. Estos sistemas son llamados interruptores moleculares puesto que son capaces de interconvertirse entre dos estados con propiedades diferentes, que suelen llamarse "ON" y "OFF" (Esquema 2.1).<sup>13</sup> Este tipo de moléculas muestran propiedades muy interesantes que los hacen prometedores para un gran número de aplicaciones. Por ejemplo, estos interruptores moleculares pueden ser utilizados como sensores (bio)químicos,<sup>156,157</sup> sensores térmicos,<sup>158</sup> dispositivos de almacenamiento de datos,<sup>159</sup> válvulas y máquinas moleculares<sup>160</sup> y sistemas de administración controlada de fármacos.<sup>161</sup>



Esquema 2.1. Funcionamiento de un interruptor molecular.<sup>13</sup>

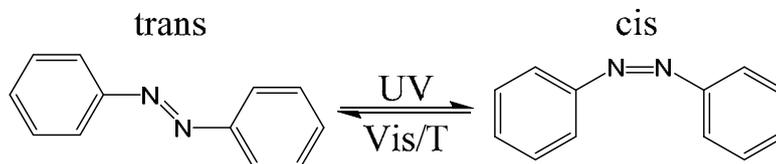
Los interruptores moleculares pueden clasificarse en base a distintos criterios, como por ejemplo, el número de componentes funcionales que incluyen, el tipo de medida realizado para diferenciar entre sus dos estados (detección), o el tipo de estímulos a los que responden (control).

Es muy importante en el funcionamiento de un interruptor molecular el tipo de respuesta utilizada para discriminar entre los estados accesibles del sistema. Dichos estados tienen que ser discernibles, es decir, sus propiedades medibles tienen que ser diferentes, ya sean sus espectros de absorción,<sup>159</sup> emisión de fluorescencia,<sup>162</sup> potenciales redox,<sup>163</sup> etc.

Como hemos mencionado anteriormente, los interruptores moleculares pueden responder a diferentes tipos de estímulos, tales como ópticos,<sup>159</sup> químicos,<sup>162</sup> eléctricos,<sup>164</sup> térmicos<sup>165</sup> o, incluso, magnéticos.<sup>166</sup> A continuación, se expone algunos tipos de estímulos utilizados más importantes:

1. Estímulos ópticos: El uso de fotones para promover la interconversión entre los dos estados ha sido muy estudiado. Para que un interruptor presente sensibilidad fotoquímica el compuesto tiene que tener una unidad capaz de alternar entre dos estados con diferentes espectros de absorbancia. Un sistema muy característico que responde a este tipo de estímulo es la isomerización *cis-trans*, como por ejemplo, el caso del

trans- azobenceno, que es un compuesto termodinámicamente estable que se transforma en su isómero cis-azobenceno mediante la absorción de luz ultravioleta a 310 nm.<sup>167</sup> Por otro lado, el isómero *cis* se convierte en el *trans* a una excitación de 450 nm (Luz Visible) o, incluso, puede ser convertido también térmicamente o electroquímicamente.



Esquema 2.2. Proceso de isomerización reversible del azobenceno.<sup>167</sup>

2. Estímulos químicos: Estos interruptores moleculares suelen utilizarse como sensores (bio)químicos. Por ejemplo, se han descrito sistemas fluorescentes que son capaces de detectar la presencia o ausencia de protones en el medio. Estos interruptores son muy interesantes ya que es fundamental controlar el valor de pH tanto en procesos químicos como biológicos. En el Figura 2.1, se muestra la familia de moléculas "fluoróforo-espaciador-receptor" estudiado por A.P. de Silva, en el que el fluoróforo es antraceno, el espaciador es etano, y lo único que cambia en cada caso es el centro receptor (aminas sustituidas).<sup>168</sup> La familia de compuestos estudiada muestra que el rango de detección para cada miembro se encuentra adyacente a la de otro. Como resultado, se obtiene una dependencia casi lineal entre la intensidad de fluorescencia ( $I_F$ ) y el pH, permitiéndose estudios cuantitativos en rangos de pH desde 0 a 9.5. Por tanto, este tipo de sensores se pueden emplear como electrodos selectivos de iones.
3. Estímulos eléctricos: En general, los interruptores moleculares responden a estímulos electroquímicos cuando tienen en su estructura grupos electroactivos que pueden interconvertirse reversiblemente entre sus diferentes estados redox.

La molécula más estudiada ha sido un dador de electrones que pertenece a los metallocenos llamado ferroceno. Sus propiedades electroquímicas son muy importantes; teniendo lugar su oxidación al catión ferrocenio ( $Fc^+$ ) mediante un proceso de transferencia de un electrón estándar con una velocidad increíblemente rápida (Esquema 2.3).<sup>137,138</sup> Por ello, el sistema redox  $Fc^+/Fc^0$  ha recibido una atención considerable en la electroquímica porque puede ser utilizado como referencia en la calibración de instrumentos en los que se mide los potenciales en diferentes medios.<sup>139,140</sup>

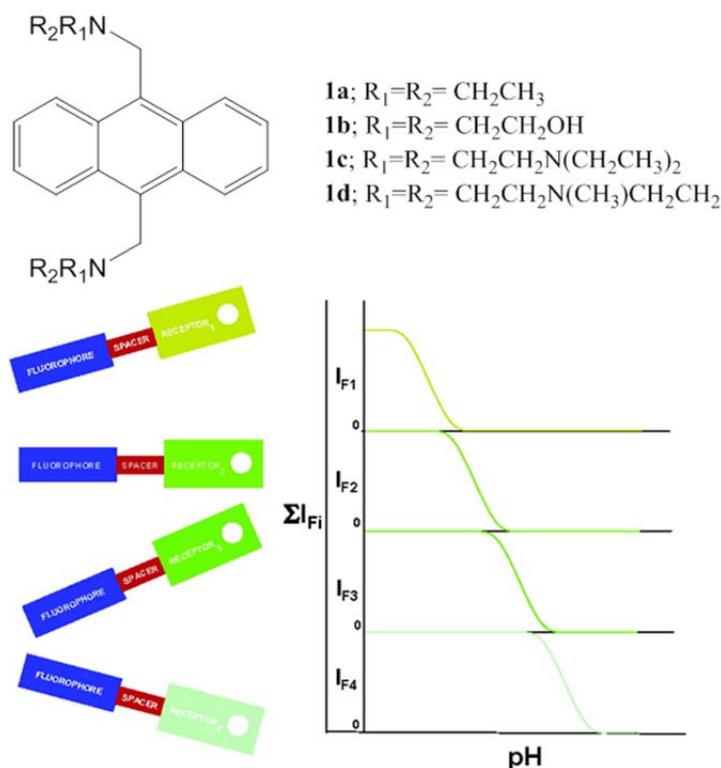
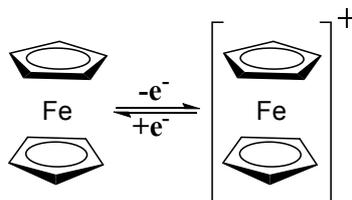


Figura 2.1. Familia de sensores de pH que responden con cambio de fluorescencia ( $I_F$ ).<sup>168</sup>

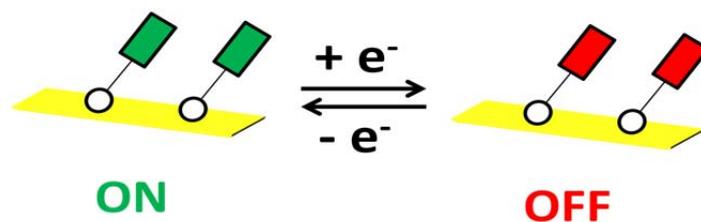


Esquema 2.3. Proceso redox del ferroceno.<sup>137,138</sup>

La mayoría de los estudios de interruptores moleculares han sido llevados a cabo en disolución, donde las moléculas están distribuidas y orientadas aleatoriamente y, por consiguiente, no pueden ser dirigidas individualmente.<sup>169,170</sup> No obstante, para la fabricación de dispositivos más aplicables, es importante inmovilizar las moléculas funcionales en soportes sólidos. Además, la posición, la direccionabilidad y la capacidad de cooperación son parámetros muy importantes que son posibles una vez que los interruptores moleculares están inmovilizados en superficies sólidas.<sup>171,172</sup> Sin embargo, algunas funciones moleculares pueden ser distintas cuando las moléculas están inmovilizadas sobre superficies, por lo que es muy importante caracterizar los efectos de la inmovilización sobre la estructura molecular, el orden y la función.

Los interruptores moleculares pueden ser inmovilizados en superficies como monocapas autoensambladas (SAMs), depositadas desde una disolución o en fase vapor, y también como moléculas individuales integradas entre uniones moleculares a escala nanométrica.<sup>34</sup> En este trabajo, nos vamos a centrar en la fabricación de interruptores moleculares basados en SAMs de moléculas electroactivas. De este modo, se consiguen estructuras ordenadas y muy densas en las que se pueden apreciar claramente dos estados diferentes, ON y OFF, con diferentes propiedades

que son interconvertibles mediante la aplicación de una diferencia de potencial sobre una monocapa organizada de moléculas electroactivas funcionalizadas sobre una superficie conductora (Esquema 2.4).



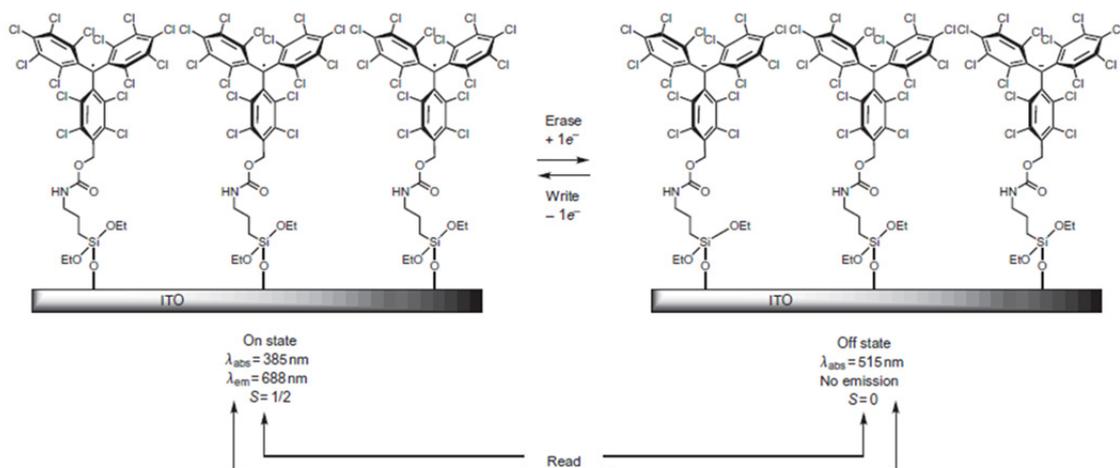
Esquema 2.4. Esquema del funcionamiento de un interruptor molecular electroquímico sobre una superficie.

Algunos ejemplos de este tipo de interruptor molecular anclado sobre una superficie han sido descritos previamente utilizando moléculas electroactivas como los derivados de tetratífulvaneno (TTF),<sup>173</sup> policlorotrifenilmetilo (PTM),<sup>174</sup> antraquinona (AQ),<sup>124</sup> complejos metálicos.<sup>175,176</sup> Por ejemplo, un radical de un derivado de PTM fue inmovilizado sobre una superficie de un óxido de estaño e indio (ITO). Estas moléculas existen en dos formas redox estables (anión y radical) que se interconvierten electroquímicamente, de forma reversible (Esquema 2.5).<sup>174</sup> Además, los diferentes estados redox del PTM presentan propiedades distintas; mientras que el PTM radical es paramagnético y tiene una banda de absorción a 385 nm, la forma aniónica del PTM es diamagnética y presenta una banda de absorción a 515 nm. Por tanto, en este sistema molecular, un estímulo eléctrico es traducido a una señal óptica y magnética bajo condiciones ambientales. Además, este interruptor tiene propiedades muy interesantes para su aplicación como dispositivos de memoria ya que opera a potenciales muy bajos, tiene una reproducibilidad y reversibilidad excelente y, también, presenta una gran estabilidad a lo largo del tiempo.

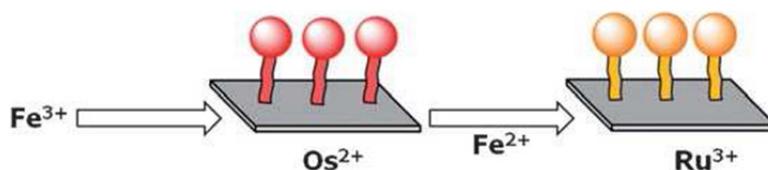
Otro ejemplo muy interesante ha sido descrito por T. Gupta y M. E. van der Boom.<sup>177</sup> En este caso, funcionalizaron dos superficies de vidrio con un complejo con dos metales distintos (Os y Ru) rodeados por 3 bipyridinas distintas y con un grupo trimetoxisilano como grupo de anclaje. Cuando ambas monocapas están en una misma disolución con  $\text{Fe}^{3+}$  en acetonitrilo, la monocapa de  $\text{Os}^{2+}$  es oxidada dando lugar a  $\text{Fe}^{2+}$ ,<sup>49</sup> que a su vez es capaz de reducir la monocapa de  $\text{Ru}^{3+}$  situada en la misma disolución. Además, los iones  $\text{Fe}^{2+}$  pueden ser atrapados por 2,2-bipyridina (Esquema 2.6).<sup>47</sup> Este trabajo demuestra el potencial de conectar diferentes interruptores moleculares; siendo de gran importancia para la fabricación de circuitos lógicos.

La mayoría de los interruptores moleculares que funcionan como dispositivos de almacenamiento de carga se basan en dos estados diferentes ("ON" y "OFF"), es decir, en sistemas biestables. Una estrategia para facilitar el procesamiento de densidades de memoria más altas consiste en aumentar el número de estados de memoria en cada celda. Para ello, la ruta más empleada es funcionalizar superficies con moléculas que exhiben múltiples estados de oxidación accesibles y estables. Una buena elección para este tipo de sistemas son los compuestos metalorgánicos, como por ejemplo las

SAMs de los derivados de porfirinas de Zn llevadas a cabo por Lindsay y Bocian.<sup>178</sup> En este estudio, se prepararon SAMs de estos compuestos sobre una superficie de Si(100) exhibiendo tres estados diferentes de oxidación (neutro, catión-radical y dicatión) muy robustos (Figura 2.2). Una característica excepcional de estos dispositivos es que tienen altos tiempos de retención de la carga (del orden de minutos) comparados con los mostrados por los elementos semiconductores en accesos de memoria dinámicos aleatorios (décimas de milisegundos).



Esquema 2.5. Interruptor molecular electroquímico basado en un radical de PTM sobre una superficie de ITO.<sup>174</sup>



Esquema 2.6. Interruptor molecular basado en complejos de Ru y Os.<sup>177</sup>

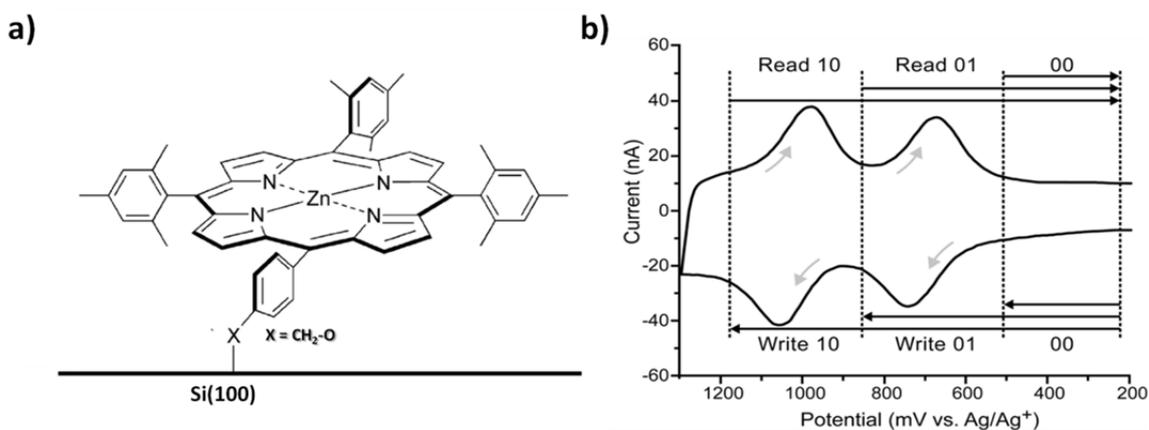


Figura 2.2. a) Interruptor molecular electroquímico triestable basado en derivados de porfirina con Zn y b) su voltamperograma vs Ag/Ag<sup>+</sup>.<sup>178</sup>

Además de esta ruta, existen otras vías para obtener dispositivos con múltiples estados estables como puede ser la preparación de SAMs con más de un componente electroactivo como por ejemplo SAMs formadas por moléculas que contienen un grupo

dador y uno aceptor de electrones. Sampath estudió las propiedades electroquímicas que posee una SAM sobre oro formada por un compuesto con un grupo dador y otro aceptor de electrones como son el ferroceno y la benzoquinona, respectivamente (Figura 2.3).<sup>179</sup> En este sistema tenemos tres estados distintos de oxidación; se trata de un sistema triestable.

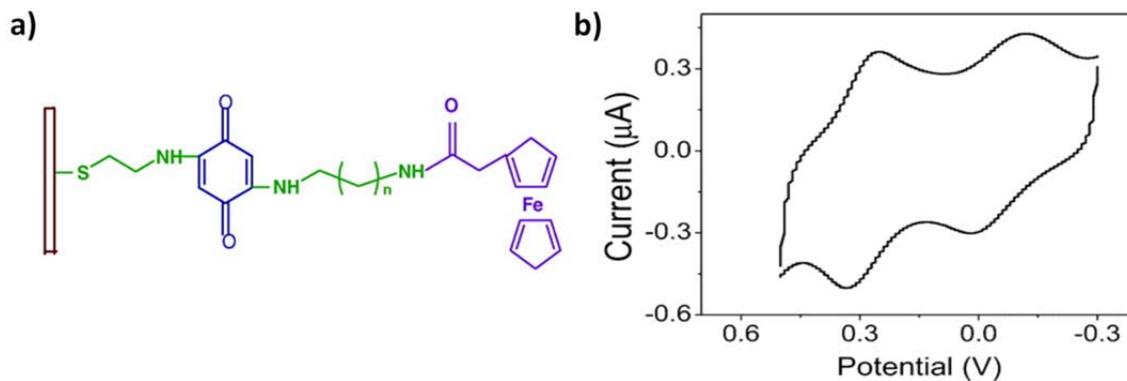


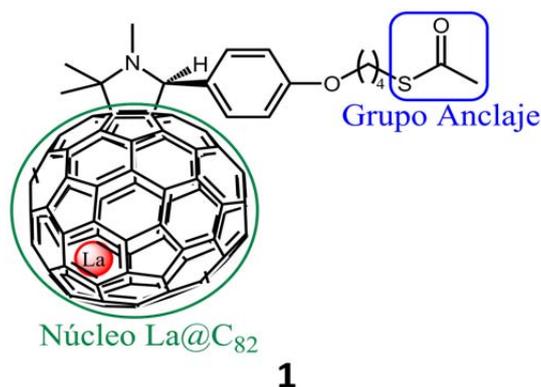
Figura 2.3. a) Interruptor electroquímico de una SAM formada por una molécula que contiene un grupo aceptor (azul) y otro dador de electrones (Violeta). b) CV de esta SAM apreciándose los procesos de reducción de la quinona y oxidación del ferroceno.<sup>179</sup>

## 2. Interruptor molecular electroquímico basado en un nuevo derivado de metalofullereno endoédrico (EMF).

El objetivo de esta parte de la Tesis es la preparación y caracterización de SAMs basadas en un nuevo derivado del metalofullereno endoédrico La@C<sub>82</sub> para ser aplicadas como interruptores moleculares con respuesta magnética.

### 2.1 Diseño y síntesis del derivado metalofullereno endoédrico (EMF) objetivo

La síntesis de un nuevo derivado La@C<sub>82</sub> (Esquema 2.7), ha sido llevada a cabo por el grupo del Profesor Akasaka. En este caso, el nuevo derivado de EMF **1** se diseñó con un grupo tioacetato ya que, una vez desprotegido, es un buen grupo de anclaje para unirse covalentemente a una superficie de oro permitiendo, de este modo, una SAM de este compuesto sobre oro. Además, la parte del EMF es la parte electroactiva, es decir, se puede oxidar y reducir pudiendo acceder así a diferentes estados redox.



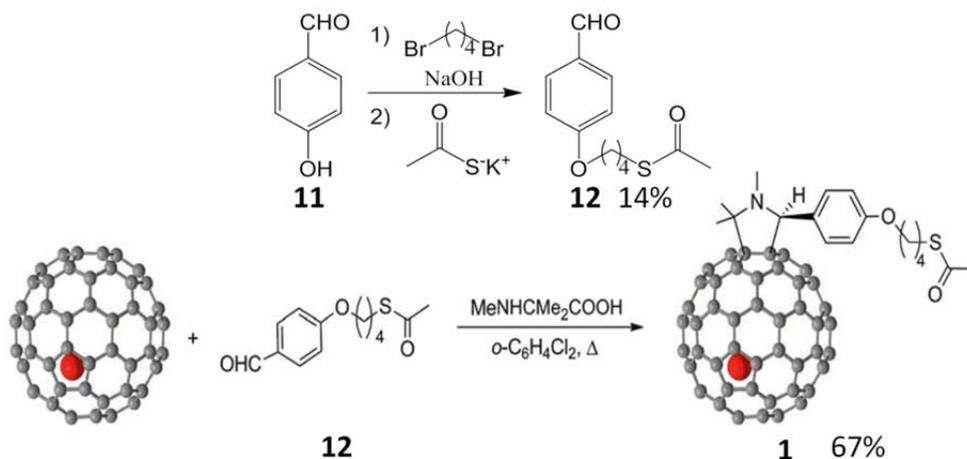
Esquema 2.7. Diseño de la molécula EMF **1**.

Con el fin de sintetizar el derivado de La@C<sub>82</sub> **1** se llevó a cabo una reacción de cicloadición 1,3-dipolar, empleando un aldehído con un grupo tioacetato terminal (**12**), el cual fue previamente sintetizado a partir de 4-hidroxi-1-benzaldehído (**11**), y el ácido 2-metilaminoisobutírico (Esquema 2.8). En este caso, se comprobó que al emplear el ácido 2-metilaminoisobutírico se obtiene selectivamente un regioisómero en mayor proporción, al contrario que lo ocurrido cuando se emplean N-metilglicina o N-octilglicina.<sup>180,181</sup>

Además, la técnica de Resonancia de Paramagnética Electrónica (EPR) confirmó que este isómero es puro gracias al octeto simétrico que aparece en el espectro (Figura 2.4a). Los valores de *g* y de la constante de acoplamiento hiperfina (*hfcc*) coinciden con los del EMF La@C<sub>82</sub> tal y como se muestra en la Tabla 2.1.

Las propiedades electroquímicas del derivado de EMF **1**, se estudiaron mediante voltametría cíclica (CV) y voltametría de pulso diferencial (DPV) en una disolución 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en *o*-diclorobenceno (*o*-DCB). Se observaron claramente las

ondas redox reversibles para las primeras etapas de oxidación y reducción (Figura 2.4b y Tabla 2.2). Además, se aprecia que los primeros potenciales, tanto de oxidación como de reducción, son muy parecidos a los de  $\text{La@C}_{82}$ , indicando que la funcionalización de la molécula no ha modificado significativamente la accesibilidad a los estados redox.



Esquema 2.8. Síntesis del derivado de  $\text{La@C}_{82}$  **1**.

Tabla 2.1. Valores de  $g$  y  $hfcc$  de **1** y  $\text{La@C}_{82}$  en  $\text{CS}_2$ .

Compuesto	$g$	$hfcc$ (G)
<b>1</b>	2.002	1.27
$\text{La@C}_{82}$	2.001	1.15

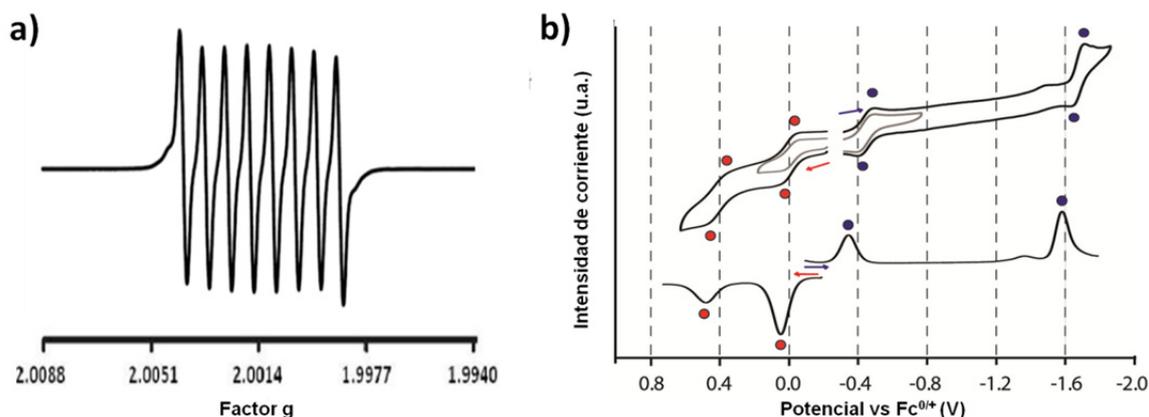


Figura 2.4. a) Espectro de EPR de **1** utilizando  $\text{CS}_2$  como disolvente a temperatura ambiente. b) En la parte superior, se muestra la voltametría cíclica (CV) y, en la inferior, la voltametría de pulso diferencial (DPV) de **1** en una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en  $o\text{-DCB}$  como electrolito y utilizando un electrodo  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  de referencia y dos hilos de Pt actuando como electrodos de trabajo y contraelectrodo. CV: scan rate = 50 mV/s. DPV: Amplitud del pulso= 50 mV; Velocidad de Barrido: 20 mV/s.

Tabla 2.2. Potenciales redox dados en voltios respecto  $Fc^{0/+}$  obtenidos a partir de DPV utilizando una disolución de 0.1 M  $NBu_4PF_6$  en *o*-DCB como electrolito, con un electrodo  $Ag/Ag^+$  de referencia y dos hilos de Pt como electrodos de trabajo y contraelectrodo.

Compuesto	$E_{ox}^{(2)}$	$E_{ox}^{(1)}$	$E_{red}^{(1)}$	$E_{red}^{(2)}$
1	0.48 <sup>a</sup>	0.05	-0.35	-1.58
$La@C_{82}^b$	1.07	0.07	-0.42	-1.34

<sup>a</sup>Pico Irreversible. <sup>b</sup>Datos obtenidos de la referencia 182.

## 2.2. Preparación y caracterización de la SAM de 1 en oro (S1)

El procedimiento general para preparar una SAM sobre Au (sobre mica) comienza con la limpieza de los sustratos. En primer lugar, los sustratos son desengrasados lavándolos exhaustivamente con una serie de disolventes de calidad HPLC (diclorometano, acetona y, por último, etanol) sin sonicación. Posteriormente, son tratados en una cámara de UV/Ozono durante 20 min. Después, son inmediatamente sumergidos en EtOH durante 30 min. Posteriormente, estos sustratos son lavados exhaustivamente con EtOH y, finalmente, secados con la pistola de nitrógeno.

Para averiguar las mejores condiciones para la preparación de la SAM del derivado de EMF 1 (**S1**), se hicieron varios experimentos recogidos en la Tabla 2.3. Las condiciones para la preparación de la **S1** fueron escogidas con el objetivo de prevenir la formación de agregados de las moléculas en la disolución y, por tanto, evitar la deposición de agregados fisisorbidos en la superficie. Esto se consiguió al utilizar una concentración muy diluida del compuesto (0.67  $\mu$ M) en *o*-DCB en todos los experimentos realizados. Además, fue necesario hacer todos los experimentos en una caja de guantes sellada con una humedad aproximada del 10% y en ausencia de luz para garantizar la integridad del material.

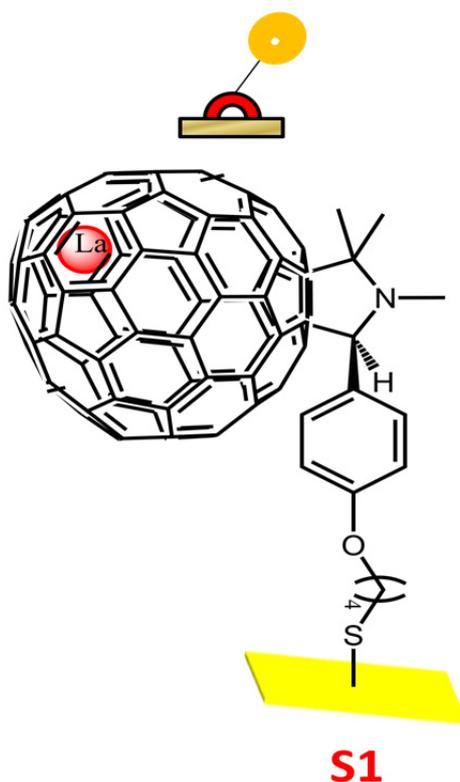
Tabla 2.3. Distintos experimentos utilizados para la optimización de la preparación de **S1**.

Condiciones	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Concentración Disolución ( $\mu$ M)	67	67	67	67
Disolvente	<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -DCB	<i>o</i> -DCB
Humedad (%)	10	10	10	10
Concentración $H_2SO_4$ (%v)	0	0	0.25%	0.25%
Tiempo de inmersión (h)	1	4.5	7 h (sin ácido) + 16 h (con ácido)	48 h (sin ácido) + 1.5 h (con ácido)

El experimento 4 fue el que dio los mejores resultados para la preparación de **S1**, es decir, la óptima la preparación de **S1** se llevó a cabo sumergiendo los sustratos de Au, en la disolución de 1 durante 48 horas en ausencia de luz y atmósfera de nitrógeno. Transcurrido este tiempo, se añade una cantidad (0.25% en volumen del total) de ácido sulfúrico (98%) para la desprotección de los grupos acetilos.<sup>183,184</sup>

Después de 1.5 horas de la adición del ácido sulfúrico, los sustratos fueron lavados exhaustivamente con *o*-DCB y tolueno y, finalmente, secados con la pistola de nitrógeno. Así, se obtuvo la SAM del EMF **1** (**S1**) (Esquema 2.9).

Estas superficies funcionalizadas han sido caracterizadas por diferentes técnicas de análisis superficial tales como: Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), Espectrometría de Masas de Iones Secundarios por Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Voltametría Cíclica (CV) y Resonancia de Paramagnética Electrónica (EPR).



Esquema 2.9. Representación esquemática de **S1**.

En el caso del XPS, nos centramos en el análisis de los picos de los elementos La3d y S2p ya que son los que nos ofrecen más información de esta SAM (Figura 2.5). En primer lugar, el espectro del La3d muestra dos dobles dobletes correspondientes a La3d<sub>3/2</sub> (con energías de enlaces de 856.1 y 850.1 eV) y La3d<sub>5/2</sub> (839.0 y 833.7 eV). En el espectro del S2p, se aprecia un doblete a 161.8 y 163.0 eV que se asignan a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> del enlace S-Au respectivamente, con un área relativa de 2:1 y una separación de 1.2 eV.<sup>182</sup> Respecto al espectro ToF-SIMS, no se apreció el pico correspondiente al ión molecular, pero se detectó un pico con  $m/z = 1123$  correspondiente al fragmento La@C<sub>82</sub> con el patrón de la distribución isotrópica correspondiente (Figura 2.6). También **S1** ha sido caracterizada por AFM, cuyas imágenes revelan la formación de una capa homogénea con clústers de forma redonda con alturas entre 0.4 y 1 nm aproximadamente (Figura 2.7). Todos estos resultados demuestran que **S1** ha sido formada satisfactoriamente.

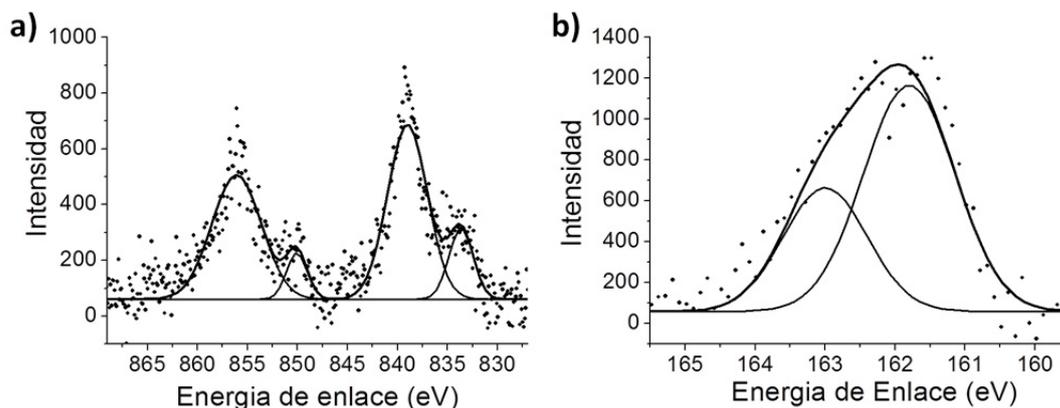


Figura 2. 5. XPS de a) La3d y b) S2p para **S1**.

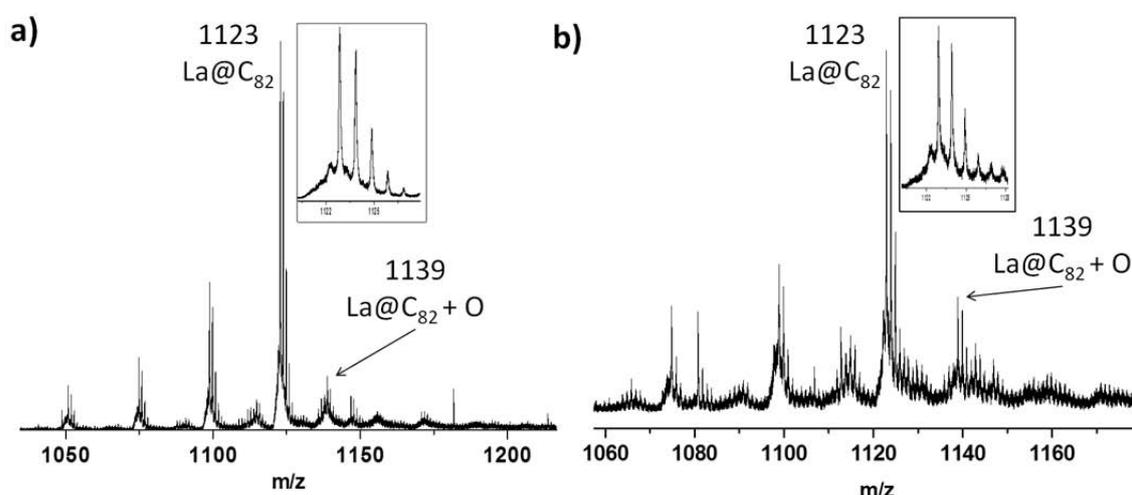


Figura 2.6. ToF-SIMS de **S1** en modo: a) positivo y b) negativo.

Las propiedades electroquímicas de la SAM fueron investigadas mediante CV utilizando una disolución 0.02 M de  $\text{NaClO}_4$  en acetonitrilo como electrolito, la superficie de oro funcionalizada con **1** como electrodo de trabajo, un hilo de plata como pseudoelectrodo de referencia, y un hilo de Pt como contraelectrodo. En dichas condiciones, se observaron dos picos reversibles y estables a potenciales  $E^{1/2} = +0.22$  V y  $+0.54$  V (vs Ag(s)), que fueron asignados a los primeros procesos de reducción y de oxidación de **S1**, respectivamente (Figura 2.8); comprobándose que las propiedades electroquímicas de **1** en disolución se conservan cuando esta molécula está unida químicamente al sustrato.

También se llevó a cabo las medidas de CV a diferentes velocidades de barrido, observándose una dependencia lineal entre la intensidad de corriente y las distintas velocidades de barrido, lo que es característico de los procesos redox reversibles pertenecientes a un sistema redox inmovilizado sobre una superficie (Figura 2.8a). Además, se pudo comprobar la estabilidad y la gran robustez de esta superficie funcionalizada con el EMF al demostrarse que no hay pérdida de la intensidad de corriente cuando 10 ciclos consecutivos de CV son registrados a 0.3 V/s (Figura 2.8b).

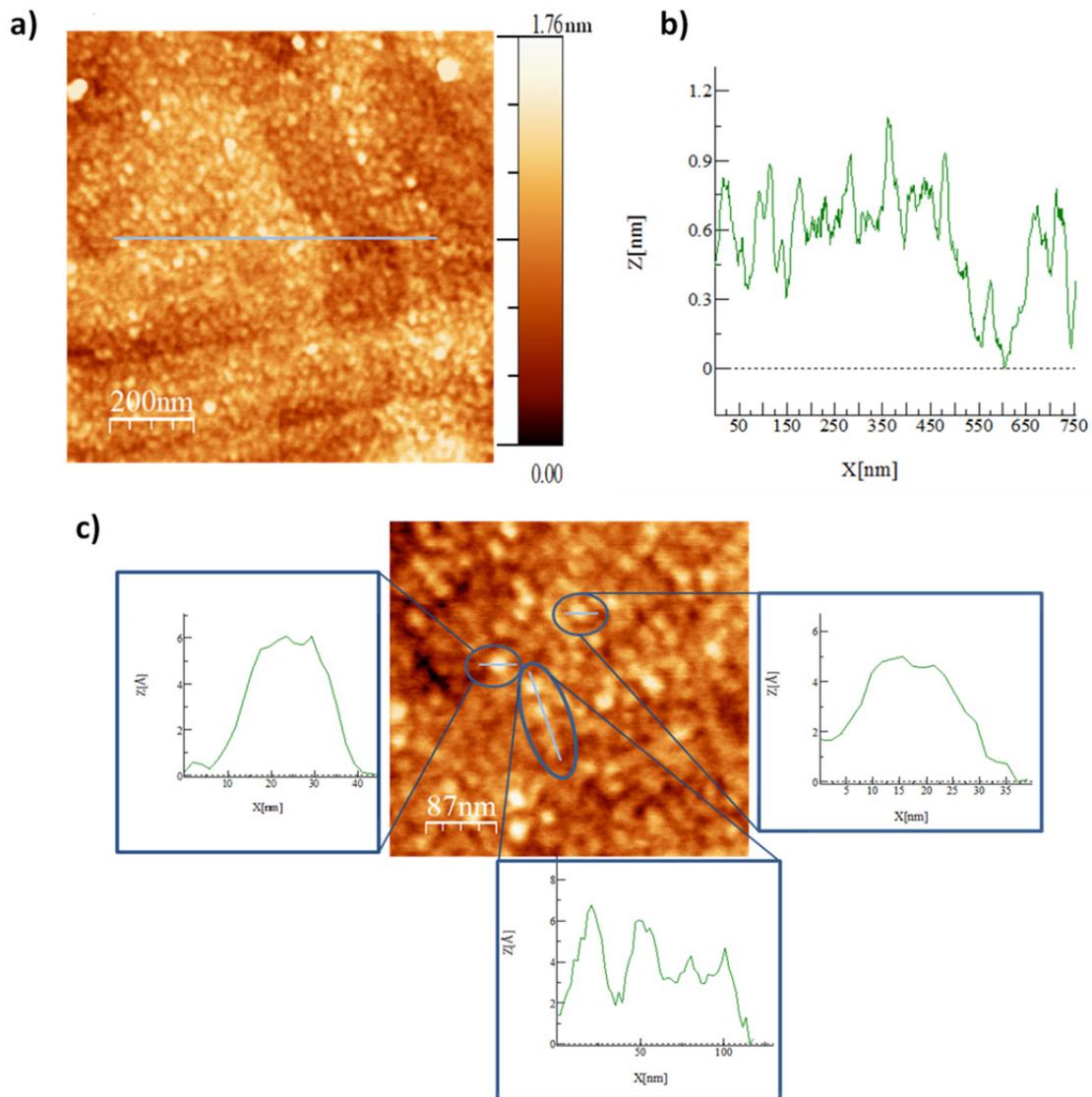


Figura 2.7. a) Imagen topográfica de AFM (modo de contacto dinámico) de **S1** y b) perfil de altura de la línea que cruza esa imagen. c) Zoom digital de la imagen a) y perfiles de altura de diferentes clústers circulares.

A diferencia de otros tipos de moléculas cuya estructura molecular ayuda a la formación de SAMs con un empaquetamiento muy denso, como es el caso de los alcanotioles, la estructura molecular de los EMF nos induce a pensar que el empaquetamiento dentro de la superficie será relativamente pobre. Asimismo, estimamos el recubrimiento superficial ( $\theta$ ) de la SAM mediante la integración de la corriente del pico redox  $0/-$  según la siguiente ecuación:

$$\theta = Q/nFA$$

Dónde:

- $\theta$  = recubrimiento superficial
- $n$  = nº electrones involucrados en el proceso
- $F$  = constante Faraday
- $A$  = área del electrodo

Q = carga total (de la integración de la onda redox)

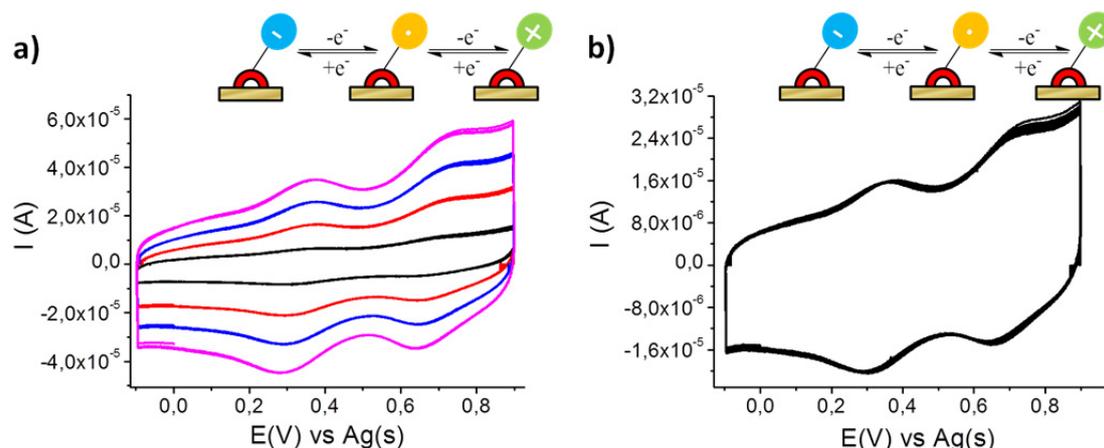


Figura 2.8. Voltamograma de **S1** empleando como electrodo de trabajo la superficie funcionalizada en una disolución 0.02 M de  $\text{NaClO}_4$  en acetonitrilo como electrolito con un hilo de Ag y otro de Pt utilizados como electrodo de pseudoreferencia y contraelectrodo respectivamente: a) a diferentes velocidades de barrido (0.1, 0.3, 0.5 y 0.7 V/s) y b) a 0.3 V/s durante 10 ciclos.

El recubrimiento superficial ( $\Gamma$ ) del pico anódico del proceso de reducción se estimó ser de  $1 \times 10^{14}$  moléculas/cm<sup>2</sup>. Este valor es más pequeño que el valor calculado para otras SAMs formadas por sistemas voluminosos de tamaño parecido como los policlorotrifenilmetilo (PTM).<sup>185</sup> Es bien conocido que la rigidez conformacional del espaciador y su tamaño son muy importantes a la hora de formar una SAM densa.<sup>186</sup> De hecho, en derivados de fullerenos vacíos con un grupo de anclaje y espaciador muy similares al de la molécula **1**, se ha encontrado que el área superficial por molécula es mucho mayor que cuando el espaciador es lineal. Esto se debe a que en el primer caso la molécula se dirige hacia la superficie con un ángulo de forma que tanto la caja del fullereno como el átomo de azufre interactúan con la superficie de oro (Figura 2.9). Creemos que en nuestro caso el mismo fenómeno ocurre y, por ello, la densidad de **S1** es muy baja.

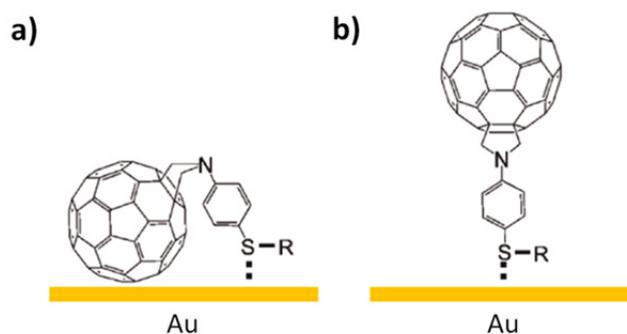


Figura 2.9. SAMs basadas en fullerenos con espaciadores diferentes: a) existen dos tipos de interacción molécula-sustrato (Fullereno-Au y S-Au) que dirigen hacia un menor empaquetamiento y en b) existe solo una interacción molécula-sustrato (S-Au).<sup>186</sup>

Como hemos explicado anteriormente, el derivado de La@C<sub>82</sub> **1** tiene una configuración electrónica de capa abierta, mostrando un comportamiento paramagnético y, por lo tanto, podemos caracterizar también **S1** por EPR. Al realizar su espectro de EPR, se obtiene una señal de acuerdo con su carácter paramagnético con factor *g* de 2.0009 y una anchura de banda de 4.7 G (Figura 2.10a). La baja intensidad de la señal está de acuerdo con la formación de una SAM poco densa y, además, podemos comprobar que la forma de la señal de EPR para la SAM es muy similar a la que se obtiene cuando 20 μl de una disolución 0.22 mM de **1** en *o*-diclorobenceno es depositada sobre un sustrato de oro sobre mica limpio y dejada secar durante toda la noche a vacío (*g* =2.0015 y anchura de banda de 6.5 G) (Figura 2.10b). Además, estos valores son muy parecidos a los del compuesto La@C<sub>82</sub> (*g*=2.0015 y anchura de línea ~10 G).<sup>100</sup> De este modo, la caracterización de **S1** por EPR verifica que las propiedades magnéticas de la molécula se han conservado en la SAM.

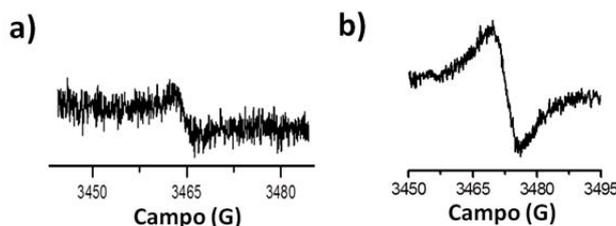


Figura 2.10. a) Señal de EPR de: a) **S1** y b) una película de **1** obtenida por deposición de una gota de una disolución de **1** en tolueno sobre oro sobre mica sin funcionalizar.

### 2.3. Interruptor electroquímico basado en **S1** con respuesta magnética.

Los estados redox del EMF tienen distintas propiedades magnéticas: el estado neutro presenta un comportamiento paramagnético (configuración electrónica de capa abierta), mientras que tanto el catión como el anión que se forman al oxidarse o reducirse, respectivamente, son diamagnéticos (configuración electrónica de capa cerrada). Por ello, la respuesta magnética de los estados de oxidación fue empleada como señal de lectura del interruptor molecular. De este modo, la lectura del interruptor electroquímico se realizó por espectroelectroquímica, utilizando el potencióstato para realizar la reducción/oxidación electroquímica y modificar el estado del interruptor, y el equipo de resonancia de paramagnética electrónica (EPR) para medir la respuesta magnética.

Debido a que anteriormente se había visto que no es posible realizar estudios espectroelectroquímicos dentro de la cavidad de EPR ya que provoca la desorción de la SAM,<sup>187</sup> la formación de los diferentes estados redox se realizó en la celda electroquímica y, posteriormente, las superficies funcionalizadas se transfirieron al EPR midiéndose en condiciones ambientales. Sin embargo, como la forma oxidada de **S1** es muy inestable cuando está al aire debido al bajo nivel de energía del LUMO,<sup>188</sup> el estudio del interruptor molecular fue realizado solamente entre dos estados: neutro y forma reducida o anión.

En estos experimentos, **S1** fue utilizada como electrodo de trabajo, un hilo de Ag como electrodo de referencia y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.02 M de NaClO<sub>4</sub> en acetonitrilo como electrolito. Se aplicaron sucesivamente voltajes electroquímicos de -0.05 y +0.4 vs Ag(s) durante 3 minutos con el objetivo de transformar **S1** al estado reducido (**S1a**) y obtener nuevamente el estado neutro (**S1**), respectivamente. Los espectros de EPR medidos son mostrados en la Figura 2.11. Se puede apreciar la ausencia de la señal de EPR para la SAM con el anión (**S1a**), confirmándose su comportamiento diamagnético; mientras que para la SAM en el estado del estado neutro (**S1**) apareció la señal de EPR característica de la SAM **S1** inicial. Se aplicaron tres ciclos consecutivos de reducción/oxidación, observándose la aparición y desaparición de la señal de EPR de forma reversible. Este resultado ha confirmado la capacidad de utilizar la respuesta magnética para medir el estado de este interruptor y, además, su posible empleo como nuevos materiales para dispositivos de memoria de almacenaje de carga.

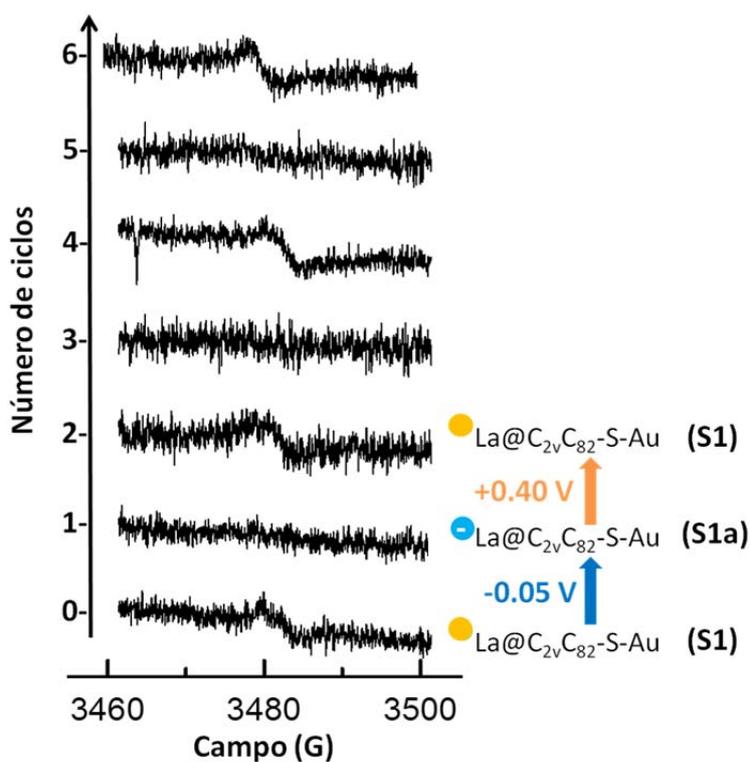


Figura 2.11. Respuesta magnética de la SAM **S1** monitorizada por EPR al aplicar una secuencia de voltajes consecutivos de -0.05 y +0.4 vs Ag(s) durante 3 minutos sobre el sustrato funcionalizado.

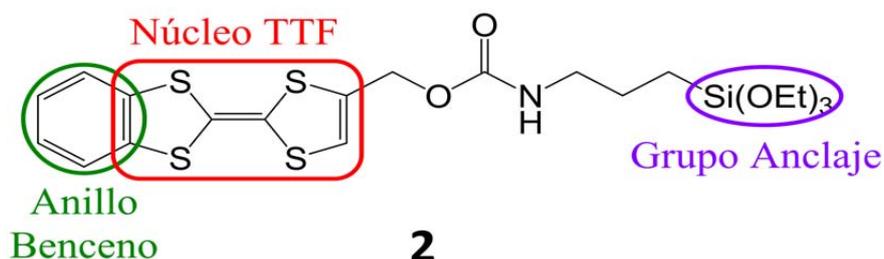
Resumidamente, podemos decir que se ha conseguido funcionalizar covalentemente una superficie de oro con un nuevo derivado de metalofullereno endoédrico conservándose tanto sus propiedades electroquímicas como magnéticas sobre la superficie. También ha sido llevado a cabo con éxito su aplicación como interruptor molecular electroquímico binario empleando sus propiedades magnéticas para monitorizarlo.

### 3. Interruptor molecular electroquímico basado en un derivado de tetratíafulvaleno (TTF).

El tetratíafulvaleno es otra molécula electroactiva que ha sido ampliamente utilizada como unidad activa en interruptores moleculares.<sup>80</sup> En esta parte del trabajo, nos propusimos anclar un derivado de TTF en una superficie de óxido de estaño e indio (ITO). Este sustrato al ser transparente y conductor nos permitirá monitorizar interruptores moleculares electroquímicos mediante respuesta tanto óptica como magnética.

#### 3.1. Diseño y síntesis del derivado de TTF **2** para anclar en superficies de ITO.

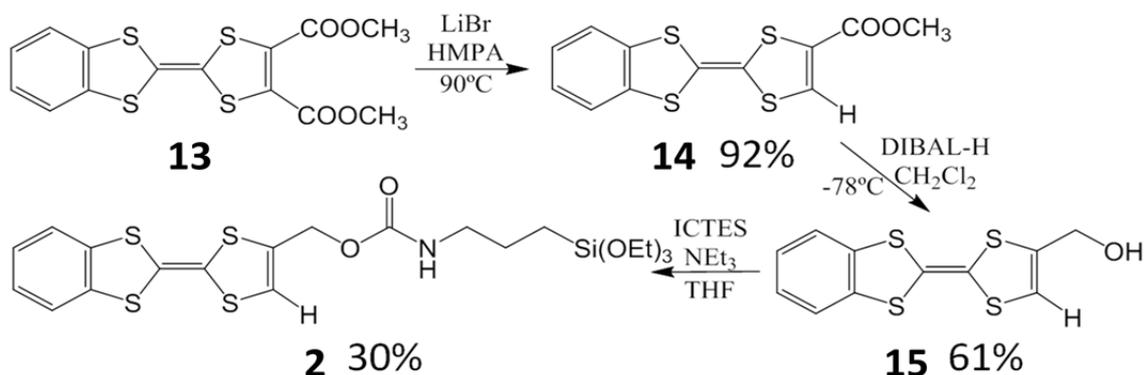
Con el fin de preparar SAMs con un buen empaquetamiento, se diseñó el derivado de TTF **2** debido a que la presencia de un anillo de benceno terminal ayuda a fomentar las interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre las distintas moléculas de TTF sobre la superficie (Esquema 2.10). Este empaquetamiento también puede ser favorecido debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amida de esta molécula. Para poder funcionalizar el ITO, se escogió un grupo trietoxisilano porque proporciona una unión molécula-sustrato muy estable.<sup>174</sup>



Esquema 2.10. Diseño del derivado de TTF **2** para la formación de una SAM densa sobre ITO.

La ruta sintética para obtener el TTF **2** se muestra en el Esquema 2.11. El primer paso es la monodescarboxilación del compuesto 4,5-dicarboximetoxibenzotetratíafulvaleno **13**,<sup>189-191</sup> utilizando bromuro de litio (LiBr) en hexametilfosforamida (HMPA) a 90 °C obteniéndose **14** con un rendimiento del 92%. Aunque típicamente esta reacción de descarboxilación tiene lugar en condiciones anhidras, se observó que en este caso es muy importante añadir unas gotas de agua durante la reacción para que tenga lugar con un buen rendimiento, lo que también se ha descrito también la descarboxilación de algún otro derivado de TTF.<sup>192</sup> En segundo lugar, la reducción del monoéster del benzotetratíafulvaleno **14** a su correspondiente alcohol primario **15** fue lograda con hidruro de diisobutilaluminio (DIBAL-H) a -78 °C durante 4 horas (rendimiento del 61%). Finalmente, el acoplamiento entre el alcohol del benzotetratíafulvaleno **15** con 3-isocianato de propil trietoxisilano (ICTES) y trietilamina (NEt<sub>3</sub>) refluendo en THF dio lugar al derivado de TTF **2** con un rendimiento del 30%.

Todas las nuevas moléculas sintetizadas se caracterizaron por las técnicas habituales de RMN, MALDI-ToF, IR y UV/Vis así como por voltametría cíclica.



Esquema 2.11. Ruta sintética utilizada para obtener el TTF **2**.

### 3.2. Preparación y caracterización de la SAM de **2** en ITO (**S2**).

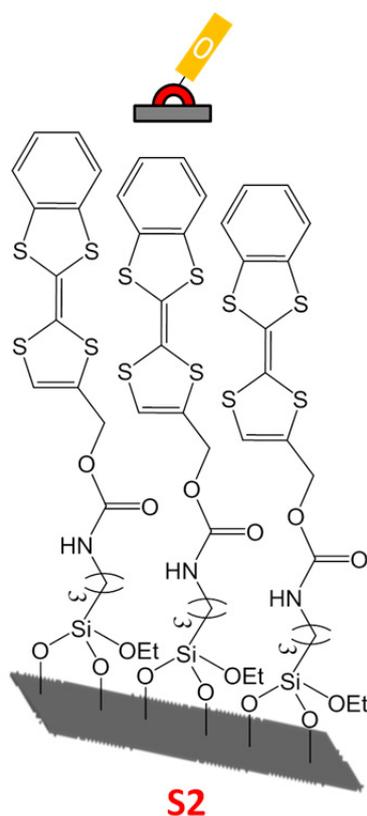
Previamente a su funcionalización, los sustratos de ITO fueron desengrasados mediante su sonicación con una serie de disolventes (diclorometano, acetona y, por último etanol) durante 15 minutos con cada uno. Posteriormente, fueron sumergidos en una mezcla oxidante  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:5) a  $80^{\circ}\text{C}$  durante 30 minutos con el fin de activarlos y generar grupos OH terminales. Finalmente, los sustratos se lavaron exhaustivamente con agua miliQ y se secaron con una corriente de nitrógeno.

La SAM de **2** fue preparada sumergiendo los sustratos de ITO limpios en una disolución 1 mM del compuesto **2** en tolueno seco con atmósfera inerte durante 24 horas. Durante las 3 primeras horas, la disolución se calentó a  $80^{\circ}\text{C}$  y, luego, se mantuvo a temperatura ambiente durante el tiempo restante. Finalmente, estos sustratos funcionalizados fueron lavados con tolueno para eliminar el material que podía quedar fisisorbido sobre la superficie. Así, se obtuvo la SAM del TTF **2** (**S2**) (Esquema 2.12).

La SAM **S2** fue caracterizada por distintas técnicas como ángulo de contacto (CA), espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS) y espectrometría de masas de iones secundarios por tiempo de vuelo (ToF-SIMS).

El alto valor obtenido del ángulo de contacto para **S2** ( $74.1^{\circ}$ ) comparado con el valor del sustrato de ITO sin funcionalizar ( $51.2^{\circ}$ ) demuestra la funcionalización de dicha superficie. La naturaleza tan hidrofóbica de la SAM es causada por los anillos benceno terminales.<sup>193,194</sup> En el espectro de XPS, se puede observar la presencia del pico S2p a 163.2 eV, atribuible a la presencia de los átomos de azufre de la molécula de TTF;<sup>195</sup> mientras que en el espectro de ToF-SIMS, se aprecia un pico a  $m/z = 426$  correspondiente a la pérdida de dos grupos etoxi de la molécula de TTF **2**.

Las propiedades electroquímicas de esta SAM fueron investigadas por medio de la voltametría cíclica (CV). La SAM de TTF exhibe tres diferentes estados redox (neutro, catión-radical y dicatión), que están representados en el Esquema 2.13.

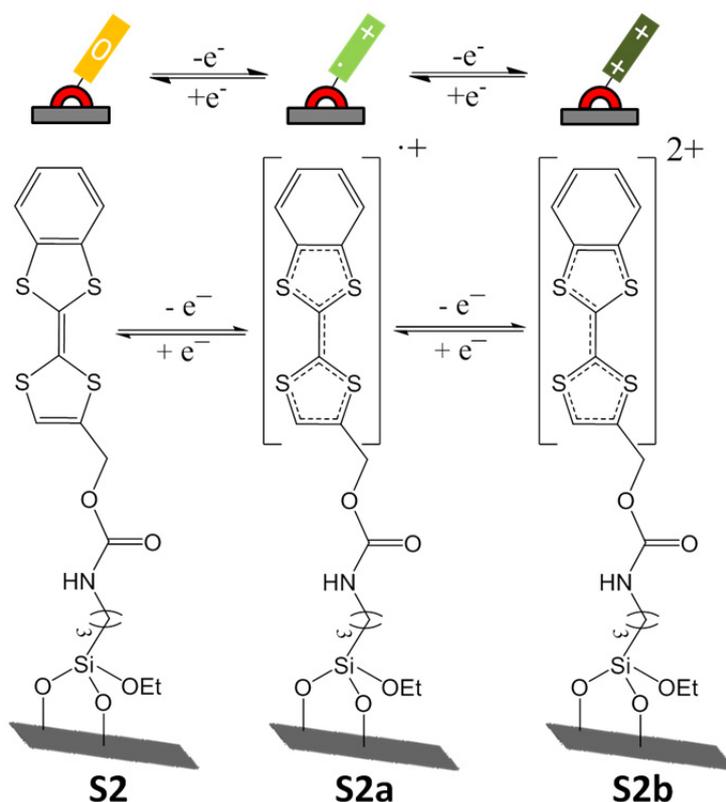


Esquema 2.12. Representación esquemática de la superficie de ITO funcionalizada con el TTF **2** formando la SAM **S2**.

Como en el apartado anterior, los experimentos de voltametría cíclica fueron llevados a cabo utilizando la superficie funcionalizada como electrodo de trabajo en una disolución 0.02 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en acetonitrilo como electrolito y un hilo de Pt y Ag como contraelectrodo y pseudoelectrodo de referencia, respectivamente. Como se muestra en la Figura 2.12, el voltamperograma cíclico exhibe dos ondas de oxidación reversibles. La primera, a  $E^{1/2} = +0.74$  V, ha sido atribuida a la formación del catión-radical (**S2a**) desde el estado neutro (**S2**), mientras que la segunda, a  $E^{2/2} = +1.30$  V, ha sido asignada a la formación del dicatión (**S2b**) desde el catión-radical (**S2a**). Se observa claramente una forma distinta para ambas ondas de oxidación; siendo la primera de menor intensidad y más ancha. Este comportamiento es típico en SAMs de TTF densas debido a los procesos de transferencia de carga intermolecular entre las distintas moléculas de TTF dentro de la propia SAM que tienen lugar en el primer proceso de oxidación.<sup>196</sup>

Como hemos explicado en el apartado anterior, el recubrimiento superficial ( $\Gamma$ ) de la SAM fue calculado mediante la integración de la corriente que aparece en el pico redox. De este modo, el recubrimiento superficial fue estimado de la integración de la carga anódica a 100 mV/s, dando lugar a un valor de  $1.1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>.

Se comprobó que a pesar de su diferente intensidad, ambas ondas redox presentan una integración similar, es decir, el número de moléculas de la monocapa que son oxidadas y reducidas para cada onda redox es equivalente.



Esquema 2.13. Representación esquemática de los distintos estados de oxidación accesibles para **S2**.

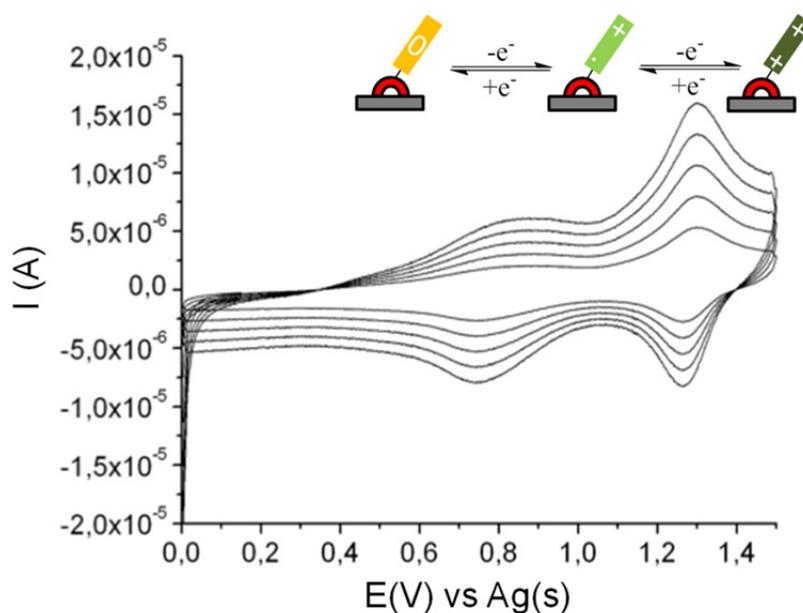


Figura 2.12. Voltamograma de **S2** empleando como electrodo de trabajo la superficie funcionalizada en una disolución 0.02 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en acetonitrilo como electrolito con un hilo de Ag y otro de Pt utilizados como electrodo de pseudoreferencia y contraelectrodo, respectivamente, a diferentes velocidades de barrido (0.05, 0.1, 0.15, 0.2 y 0.25 V/s).

También fue observado que la intensidad de corriente de los picos redox aumentó linealmente con la velocidad de barrido, lo cual es característico de las especies electroactivas confinadas en una superficie. Además, las estabildades de los tres estados de oxidación de **S2** fueron comprobadas llevando a cabo muchos ciclos consecutivos de CV en el rango de voltajes desde 0 a +1.5 V. En ningún caso, se observó pérdida de la intensidad de corriente de las ondas, lo que nos indica que la SAM **S2** es muy estable en este rango de potenciales.

### **3.3. Respuesta óptica y magnética del interruptor electroquímico basado en S2.**

El estudio de **S2** como interruptor electroquímico fue monitorizado a través de sus propiedades ópticas y magnéticas por la Dra. Claudia Simão.

#### **3.3.1 Monitorización de las propiedades magnéticas.**

El primer proceso de oxidación de la especie neutra del TTF conlleva la formación del catión-radical, que tiene carácter paramagnético debido a que tiene un electrón desapareado. No obstante, tanto el estado neutro como el dicatión del TTF son especies diamagnéticas. Así, la respuesta magnética de los tres diferentes estados redox de **S2** fue empleada como señal de lectura del interruptor electroquímico monitorizándolo por medio de espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR).

Utilizando las mismas condiciones electroquímicas descritas en el apartado anterior, para la formación de los distintos estados de oxidación del TTF sobre la superficie de ITO, se aplicaron consecutivamente los voltajes apropiados durante 2 min en la celda de voltametría cíclica. Después de aplicar los correspondientes voltajes sobre el electrodo de trabajo, la superficie se monitorizó por EPR sin secarla ni lavarla previamente. La secuencia de voltajes electroquímicos aplicados fueron: -0.2, +0.9 y +1.5 V vs Ag(s) con el objetivo de transformar la SAM al estado neutro (**S2**), catión-radical (**S2a**) y dicatión (**S2b**), respectivamente.

Los espectros de EPR medidos son mostrados en la Figura 2.13. La ausencia de señales de EPR para el estado neutro (**S2**) y el dicatiónico (**S2b**), está de acuerdo con su comportamiento diamagnético, mientras que para el estado del catión-radical (**S2a**) apareció una línea ancha ( $\Delta H_{pp} = 10$  G) a un factor  $g$  de 2.0082, característica de los cationes-radicales de los TTFs en estado sólido.<sup>197</sup> Estos resultados fueron reproducidos durante diez ciclos completos, confirmando la capacidad de utilizar la respuesta magnética para medir el estado de este interruptor.

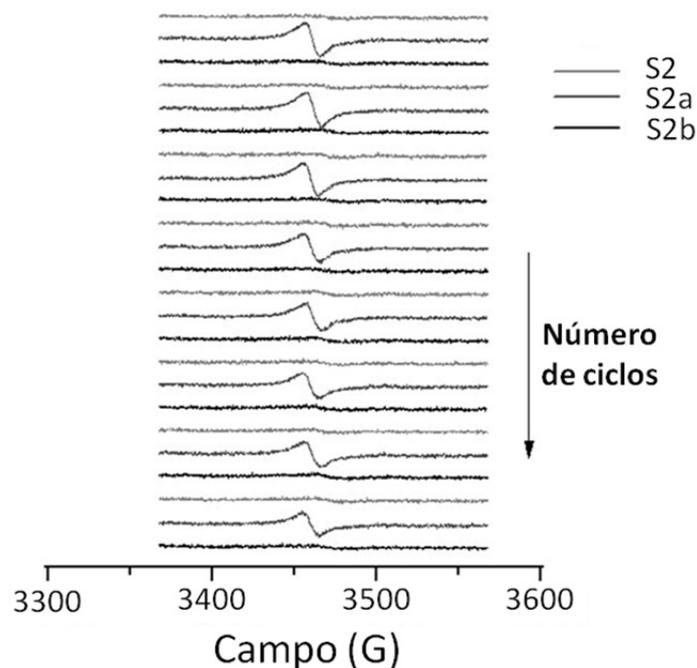


Figura 2.13. Respuesta magnética de **S2**, monitorizada por EPR, cuando una secuencia de voltajes consecutivos de -0.2, +0.9 y +1.5 V vs Ag(s) son aplicados durante 2 min a **S2**.

### 3.3.2. Monitorización de las propiedades ópticas.

Los diferentes estados de oxidación de la molécula de TTF presentan diferencias en su espectro de absorción. Por lo tanto, una forma de monitorizar el interruptor electroquímico de **S2** podría ser a través de la medida de la absorbancia en el UV/Vis para los distintos estados de oxidación. Estas medidas se han llevado a cabo realizando experimentos de espectroelectroquímica utilizando las mismas condiciones que en el anterior apartado pero dentro de la celda de UV/Vis.

Los distintos espectros de todos los estados de oxidación de la SAM han sido logrados aplicando los mismos voltajes que los empleados en el experimento descrito anteriormente, durante 2 minutos (Figura 2.14). En ellos, se aprecia la aparición de una banda a 420 nm al obtener **S2a**, típica del catión-radical de TTF. Por otro lado, se puede observar el incremento en la absorbancia del sustrato funcionalizado y la aparición de una banda ancha a ~500 nm cuando se realiza la oxidación del catión-radical (**S2a**) dando lugar al dicatión (**S2b**).

Para monitorizar el estado de este interruptor molecular basándonos en los espectros de absorción de UV-Vis de los tres diferentes estados de oxidación, se eligió comprobar los cambios de absorción que tiene lugar a la longitud de onda de 420 nm interruptor. Se aplicaron varios ciclos de tres pulsos de diferentes voltajes durante 2 segundos cada uno siguiendo el siguiente esquema: -0.2 V, +0.9 V y +1.5 V, para llevar a cabo la conmutación desde el estado neutro (**S2**) al catión-radical (**S2a**) y, seguidamente al dicatión (**S2b**), respectivamente.

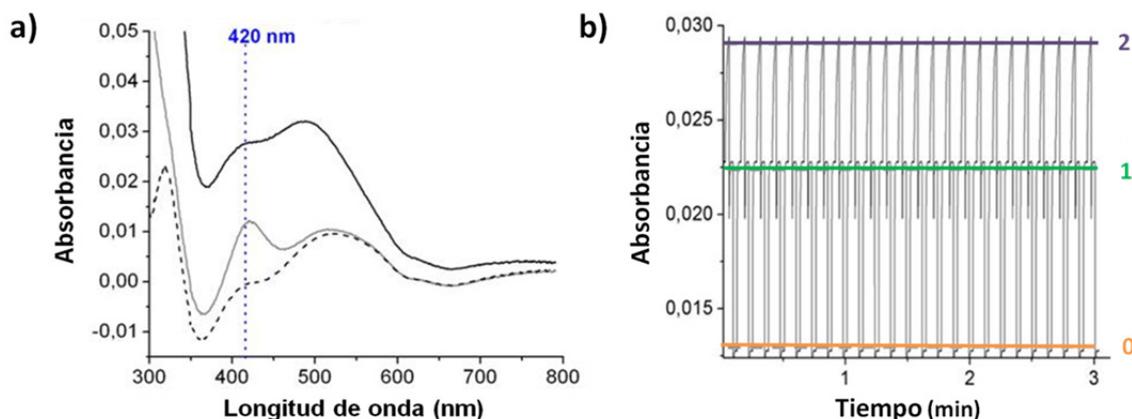


Figura 2.14. a) Espectro de absorbancia UV-Vis del estado neutro **S2** (línea discontinua), catión-radical **S2a** (línea sólida gris) y dicatión **S2b** (línea sólida negra). La línea discontinua vertical indica la longitud de onda elegida para monitorizar el interruptor electroquímico. b) Absorbancia de la SAM **S2** a 420 nm en función del tiempo al aplicar consecutivamente una secuencia de 2 segundos de pulsos a voltajes vs Ag(s) de -0.2 V (**S2**), +0.9 V (**S2a**) y +1.5 V (**S2b**).

En la Figura 2.14, podemos observar los tres diferentes valores de absorción característicos de los tres estados de oxidación confirmándose, de este modo, que el interruptor se puede leer mediante las propiedades ópticas de absorbancia. Por otro lado, no se aprecia ninguna pérdida de señal correspondiente a la absorción de cada estado durante varios ciclos, confirmando así la gran estabilidad de los tres estados redox de esta SAM.

Como resumen, podemos decir que un nuevo derivado de tetratriafulvaleno diseñado para poder formar SAMs densas sobre superficies de óxidos ha sido sintetizado y caracterizado. Además, se ha conseguido funcionalizar covalentemente superficies de ITO con este compuesto conservándose sus propiedades electroquímicas, magnéticas y ópticas sobre la superficie. Aunque la SAM **S2** presenta tres estados redox accesibles; magnéticamente solo podemos diferenciar el estado paramagnético **S2a**, ya que los otros dos (**S2** y **S2b**) son diamagnéticos. Sin embargo, analizando las propiedades ópticas a una determinada longitud de onda, podemos observar que tenemos tres distintos niveles de intensidad de la absorbancia: alta para **S2b**, media para **S2a** y baja para **S2**. En otras palabras, la SAM **S2** se puede explotar como un sistema ternario.

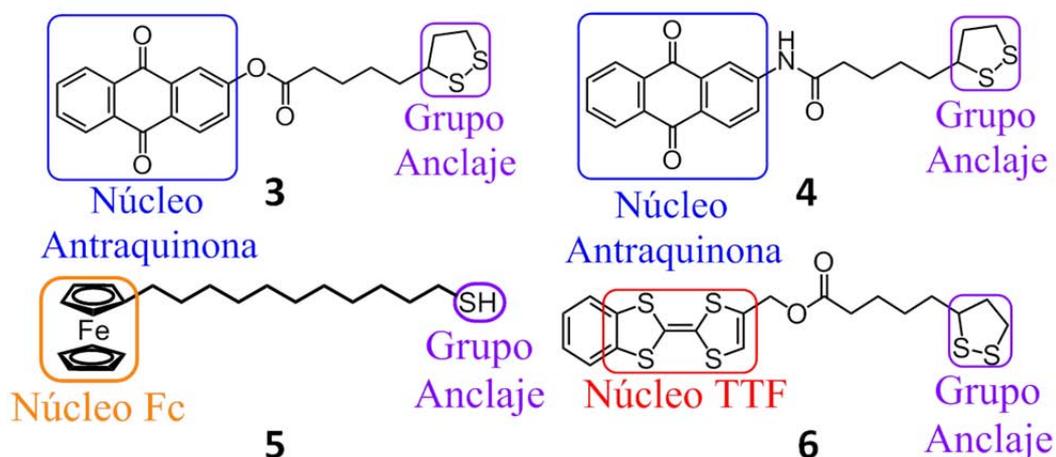
#### 4. Interruptores bicomponentes formados por SAMs mixtas con una molécula dadora y una aceptora de electrones.

Los interruptores moleculares electroquímicos más frecuentes actualmente son los binarios, es decir, en el que hay solo dos estados de oxidación discernibles (ON y OFF). En estos sistemas es muy importante aumentar el número de estados redox accesibles para su empleo como dispositivos de memoria con gran capacidad de almacenaje de carga.

Con el fin de obtener múltiples estados redox accesibles, nos proponemos una estrategia que consiste en la preparación de interruptores bicomponentes sobre oro mediante la combinación de dos moléculas electroactivas (una dadora y una aceptora de electrones) con potenciales redox positivos y negativos lo más cercanos a cero posible. Es decir, el objetivo es realizar interruptores electroquímicos con más de dos estados accesibles a voltajes relativamente bajos, a ser posible a valores menores de  $|0.8|$  V puesto que a valores superiores las SAMs tienden a ser menos estables.

Como dadores de electrones, se han elegido moléculas electroactivas muy conocidas, TTF y Ferroceno (Fc), las cuales se oxidan muy fácilmente y cuyas especies oxidadas son muy estables. El Fc presenta dos estados de oxidación distintos (neutro y catión) mientras que el TTF, como hemos visto anteriormente, presenta tres (neutro, catión-radical y dicatión). Como aceptores de electrones, las antraquinonas (AQ) parecen ser un buen candidato debido a que presentan hasta tres estados de oxidación distintos en disolventes no próticos (neutro, anión-radical y dianión).<sup>124</sup>

Las moléculas que se han utilizado para funcionalizar las superficies se muestran en el Esquema 2.14. Todas ellas tienen un grupo tiol o lipoico, adecuados para poder ser anclados en una superficie de oro. Además, el derivado de TTF **6** presenta como sustituyente uno de anillo benceno que producirá una mayor densidad en la monocapa debido a las interacciones  $\pi-\pi$  entre las distintas moléculas de la SAM. El primer paso, fue la síntesis de las moléculas, a excepción del derivado de ferroceno **5** que es comercial.

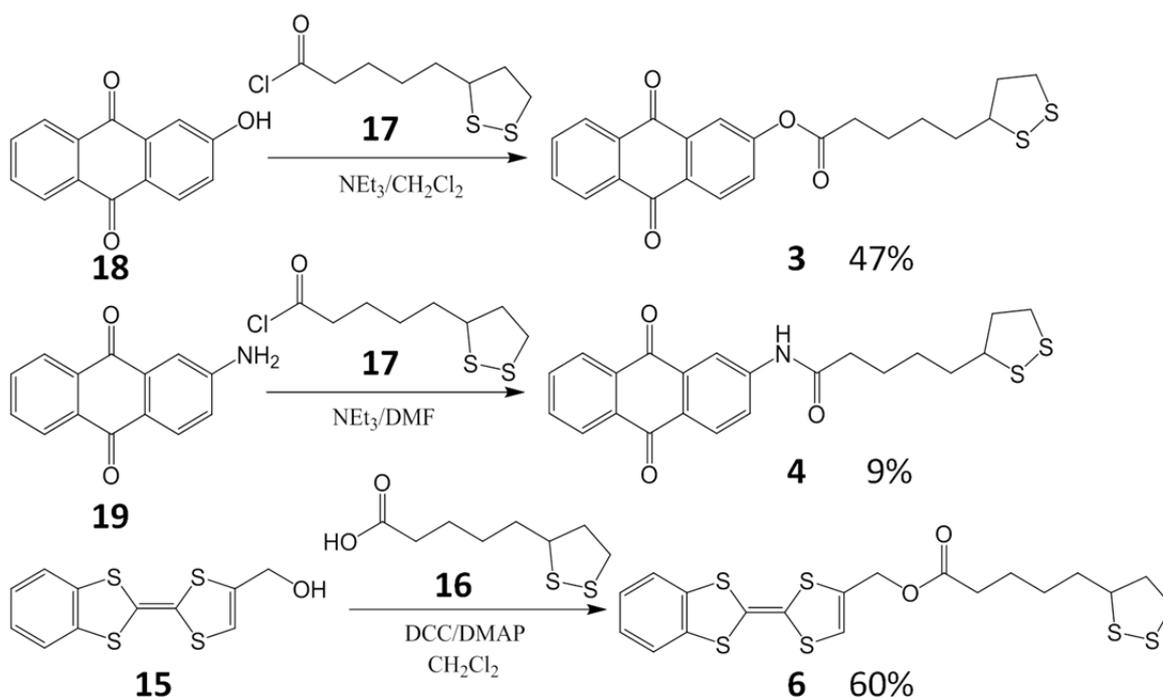


Esquema 214. Estructura molecular de las especies dadoras yceptoras de electrones utilizadas para la preparación de interruptores electroquímicos.

#### 4.1. Síntesis y caracterización de los derivados de Antraquinona y TTF 3, 4 y 6.

La síntesis de estas moléculas está representada en el Esquema 2.15. Primero, el cloruro del ácido lipoico (**17**) es sintetizado in situ al adicionar lentamente  $\text{SOCl}_2$  sobre el ácido  $\alpha$ -lipoico (**16**) durante una hora a temperatura ambiente.<sup>198</sup> Posteriormente, los nuevos derivados de antraquinona **3** y **4** han sido sintetizados mediante una reacción del cloruro del ácido  $\alpha$ -lipoico (**16**) con la 2-hidroxi-antraquinona (**18**) y la 2-aminoantraquinona (**19**) (ambas comerciales) dando lugar a **3** y **4**, respectivamente.<sup>199</sup> Como podemos observar el rendimiento para la obtención de la antraquinona **3** (47%) es mucho mayor que el del derivado **4** (9%) debido a la poca solubilidad del último producto que dificulta su purificación.

Para realizar la síntesis del TTF **6**, se llevó a cabo una esterificación de un TTF funcionalizado con un grupo hidroxilo (**15**),<sup>200</sup> que se ha descrito previamente, y el ácido  $\alpha$ -lipoico (**17**),<sup>85</sup> obteniéndose el TTF **6** con un rendimiento de 60%.

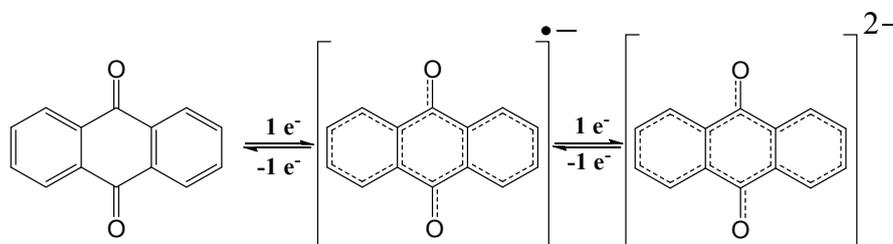


Esquema 2.15. Síntesis de las Antraquinonas **3** y **4** y del derivado de TTF **6**.

Todas las moléculas sintetizadas se caracterizaron por las técnicas habituales de RMN, MALDI-ToF, IR, UV.

Las propiedades electroquímicas de las moléculas **3** y **6** fueron estudiadas en disolución utilizando la técnica de la voltametría cíclica. Sin embargo, la molécula **4** no se ha podido estudiar en disolución debido a su baja solubilidad en la mayoría de los disolventes orgánicos.

Cuando se realiza la CV de un derivado de antraquinona utilizando como electrolito un disolvente orgánico (no prótico), se observan tres distintos estados de oxidación: neutro, anión-radical y dianión (Esquema 2.16). Dependiendo del tipo de sustituyentes, la antraquinona presenta potenciales redox a distintos valores. En algunos casos, la formación del dianión puede tener lugar a potenciales muy negativos y, por tanto, casi inaccesibles.



Esquema 2.16. Procesos de reducción de la unidad de antraquinona en disolventes no próticos.

La CV de la antraquinona **3** en una disolución 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en una mezcla de disolventes diclorometano:acetonitrilo (9:1), muestra un potencial de reducción a  $E^{1/2} = -0.87$  V vs Ag(s) (-1.38 V vs Fc), correspondiente a la conversión de la forma neutra al anión-radical (Figura 2.15a). En esta ventana de potencial, no se observó el segundo proceso de reducción de **3** en estas condiciones experimentales. Por otro lado, la CV del TTF **6** en una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo muestra dos potenciales de oxidación a  $E^{1/2} = +0.47$  V y  $E^{2/2} = +0.82$  V vs Ag(s) ( $E^{1/2} = +0.61$  V y  $E^{2/2} = +0.96$  V vs decametilferroceno), correspondiente a las conversiones de la forma neutra al catión-radical y, al dicatión, respectivamente (Figura 2.15b). En este voltamograma se puede observar a +1.05 V un proceso redox irreversible proveniente de la oxidación del disulfuro del grupo de anclaje.<sup>173</sup>

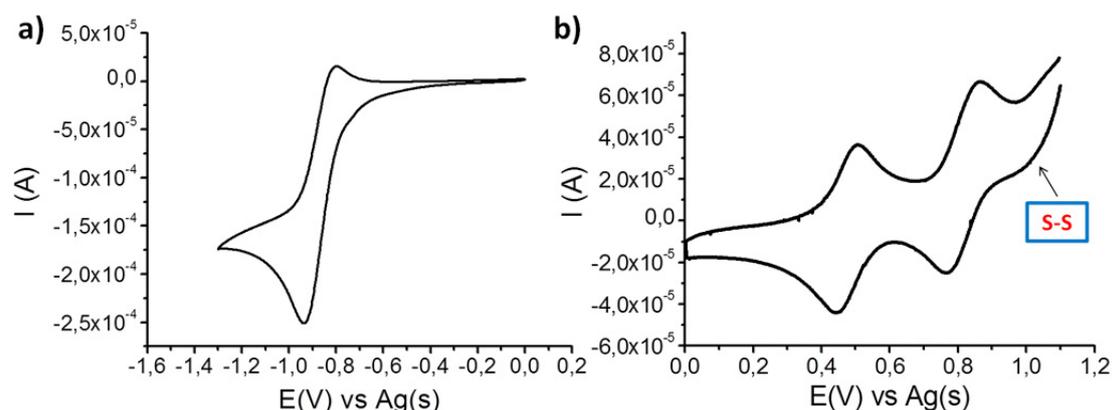


Figura 2.15. Voltamperograma de: a) la antraquinona **3** vs Ag(s) utilizando dos hilos de Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo en una disolución de 0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en una proporción de diclorometano:acetonitrilo 9:1 (v/v) y b) el tetratiafulvaleno **6** vs Ag(s) y utilizando dos hilos de Pt como electrodo de trabajo y contraelectrodo en una disolución de 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo como electrolito. En ambos casos, la velocidad de barrido es de 0.3 V/s.

#### 4.2. SAMs monocomponentes de los compuestos 3, 4, 5 y 6 en oro.

Para llevar a cabo la preparación de las monocapas autoensambladas de los distintos compuestos, se siguió el siguiente procedimiento.

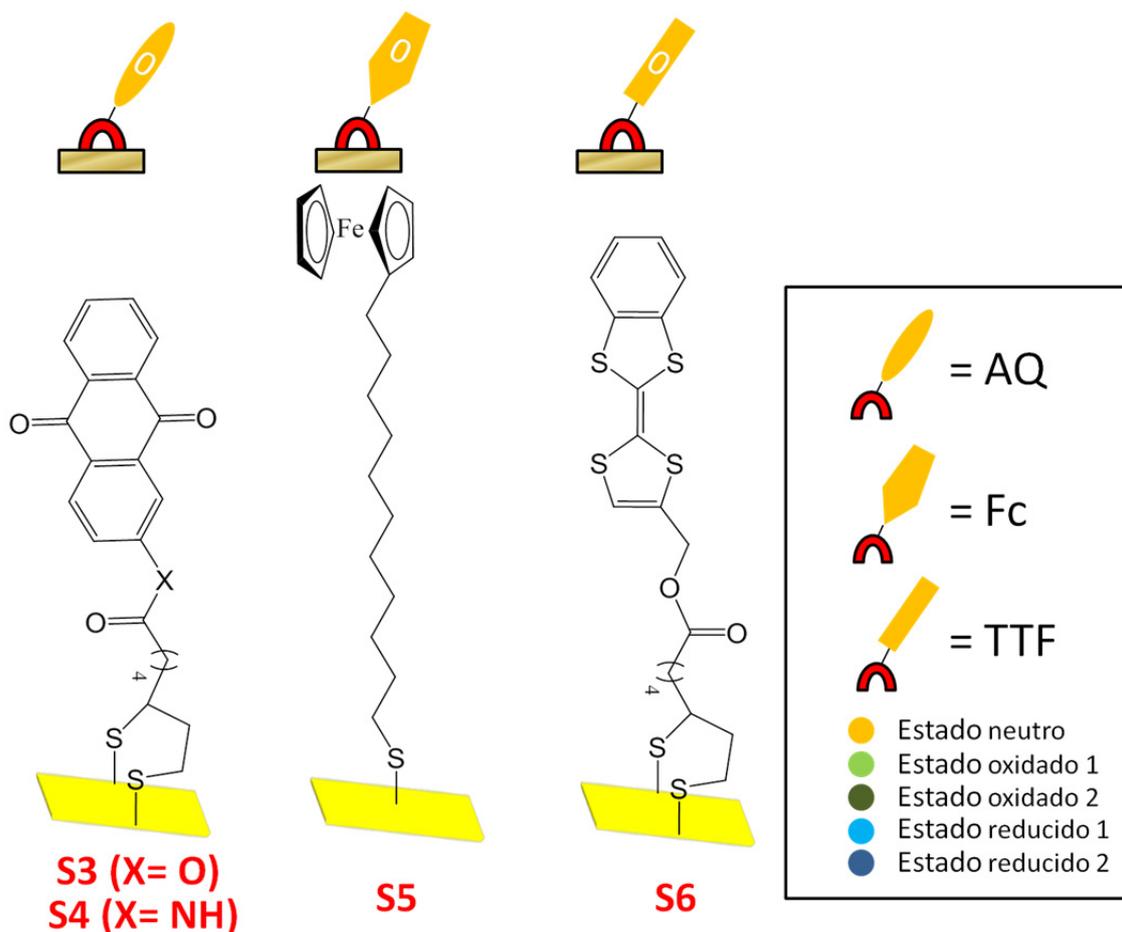
En primer lugar, se llevó a cabo la adecuación de los sustratos:

1. Los sustratos de oro sobre vidrio, con espesor de 50 nm, son desengrasados mediante la sonicación de estas superficies durante 15 minutos con los tres disolventes habituales: diclorometano, acetona y etanol, secuencialmente.
2. Estos sustratos se secan con la pistola de nitrógeno y, posteriormente, son introducidos en el ozonizador durante 20 min para eliminar los residuos orgánicos.
3. Finalmente, son sumergidos en etanol durante 30 minutos, lavados con etanol y secados con la pistola de nitrógeno.

Una vez que los sustratos han sido limpiados, son inmediatamente sumergidos en las disoluciones de los compuestos con los que se quiere funcionalizar la superficie. En la Tabla 2.4, se recogen las condiciones optimizadas utilizadas para la obtención de las SAMs de los compuestos 3, 4, 5 y 6 dando lugar a las SAMs S3, S4, S5 y S6, respectivamente (Esquema 2.17).

Tabla 2.4. Condiciones optimizadas para la formación de las SAMs S3, S4, S5 y S6.

Compuesto	3	4	5	6
Concentración (mM)	0.5	0.5	1	1
Disolvente	THF	Tolueno	EtOH	THF
Tiempo Inmersión (h)	40	40	20	48
Atmósfera	Ar	Ar	Ar	Ar
Temperatura (°C)	21	21	21	21



Esquema 2.17. Representación esquemática de **S3**, **S4**, **S5** y **S6** y tabla de los códigos empleados.

La caracterización de las SAMs se realizó mediante XPS, ToF-SIMS y ángulo de contacto.

En el XPS de las SAMs de las dos antraquinonas **S3** y **S4**, se analizaron los picos S2p ya que son los que nos ofrecen más información de ambas SAMs (Figura 2.16). Para **S3**, se aprecia un doblete a 162.1 y 163.3 eV que se asigna a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub>, respectivamente; mientras que para **S4**, este doblete aparece a 162.0 y 163.2 eV. Dicho doblete aparece con un área relativa de 2:1 y una separación de 1.2 eV para ambas SAMs.<sup>182</sup> Estas energías de enlace son características del enlace S-Au. Respecto al espectro ToF-SIMS, se observan, aunque con poca intensidad, los picos correspondientes a los iones moleculares con  $m/z = 412$  y  $m/z = 411$  para **S3** y **S4**, respectivamente (Figura 2.17 y Figura 2.18). Además, aparecen fragmentaciones características de las antraquinonas sustituidas a  $m/z = 223$  y  $205$  para **S3** y  $m/z = 222$  para **S4**.

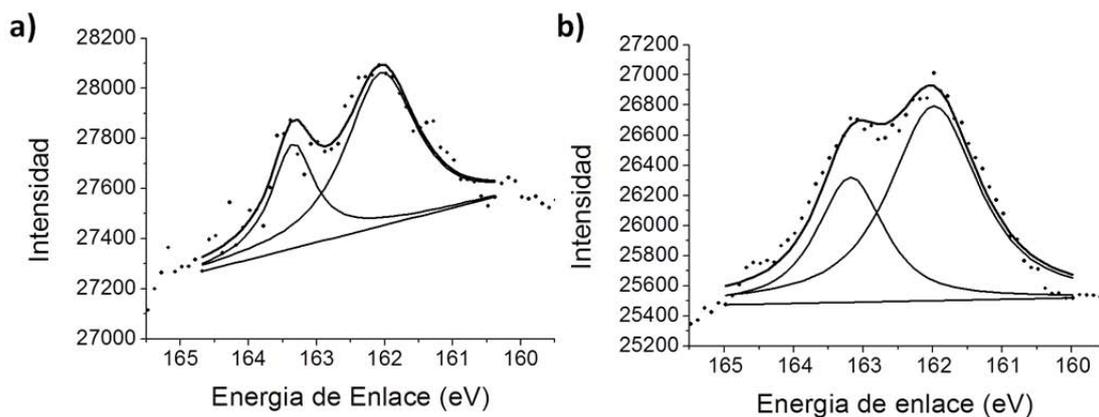


Figura 2.16. Espectro de XPS de S2p para: a) **S3** y b) **S4**.

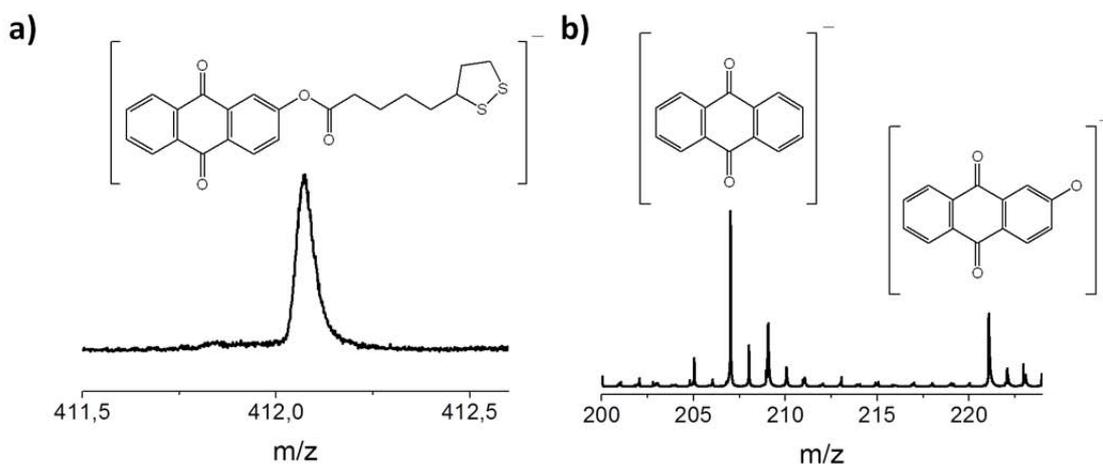


Figura 2.17. Espectro de ToF-SIMS en modo negativo correspondiente a **S3** en el que se aprecian: a) el ión molecular y b) las fragmentaciones más importantes.

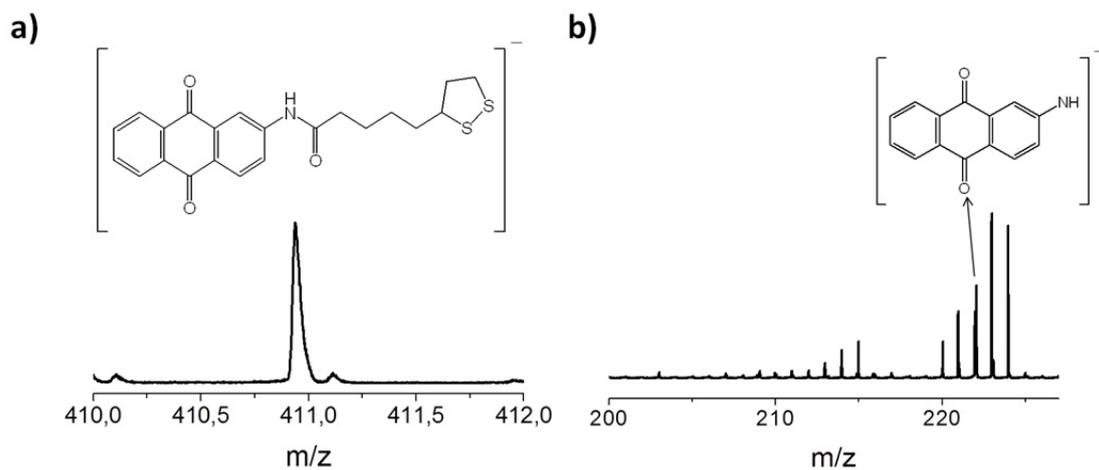


Figura 2.18. Espectro de ToF-SIMS en modo negativo correspondiente a **S4** en el que se aprecian: a) el ión molecular y b) las fragmentaciones más importantes.

En el XPS de la SAM **S6**, se observan dos tipos de azufre distintos, el de la unidad de TTF y el del grupo de anclaje que dan lugar a los dos dobletes S2p característicos correspondientes a los picos S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub>. El primer doblete correspondiente al enlace S-Au presenta un pico a 161.9 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y otro a 163.1 eV (S2p<sub>1/2</sub>), mientras que los picos del segundo doblete aparecen a 163.5 eV (S2p<sub>3/2</sub>) y 164.7 eV (S2p<sub>1/2</sub>) y corresponden a los átomos de azufre del núcleo de TTF (Figura 2.19a).<sup>195</sup> Además, se puede comparar la relación entre las intensidades de los dos dobletes obteniendo 2.2:3.8 (S<sub>Au</sub>:S<sub>TTF</sub>) dando un resultado muy similar a la relación de intensidades teórica que, en este caso, es 2:4 (S<sub>Au</sub>:S<sub>TTF</sub>). También se ha caracterizado **S6** por ToF-SIMS, detectando un pico a una *m/z* de 472 correspondiente al ión molecular del TTF **6** (Figura 2.19b). Además, en los espectros se aprecian algunos picos que coinciden con posibles fragmentaciones de este TTF.

Respecto a **S5**, también se analizaron su XPS y ToF-SIMS. En el espectro de XPS, se aprecia un doblete a 162.0 y 163.2 eV que se asignan a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> respectivamente, con un área relativa de 2:1 y una separación de 1.2 eV,<sup>182</sup> energías características del enlace S-Au. Además, se muestra el pico a 707.85 eV, que corresponde al Fe2p<sub>3/2</sub> del derivado de Fc **5**.<sup>201</sup> En el ToF-SIMS, el pico correspondiente al ión molecular no aparece, pero se muestra la fragmentación del Fc a *m/z* de 185.

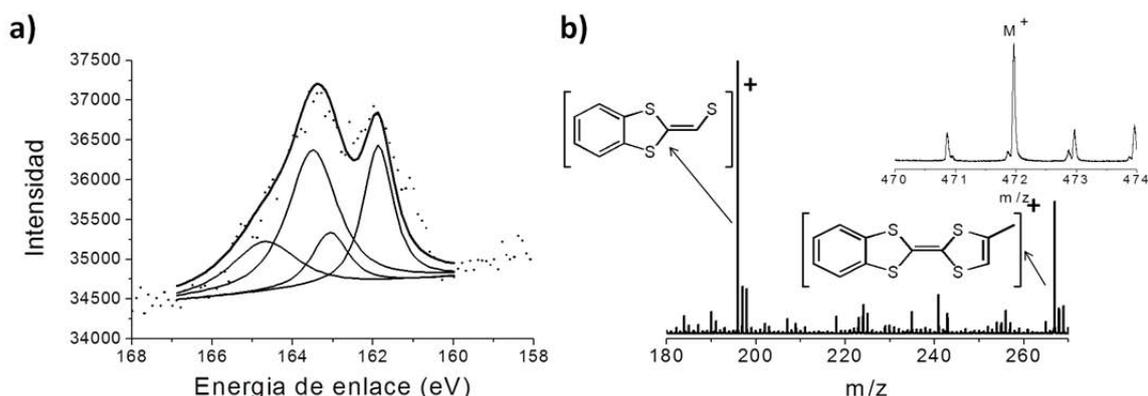


Figura 2.19. Espectros de: a) XPS para S2p y b) ToF-SIMS en modo positivo de **S6**.

Las propiedades de hidrofobicidad de estas SAMs fueron caracterizadas mediante la técnica de ángulo de contacto ( $\theta$ ) utilizando como líquido agua miliQ. Los valores medios del ángulo de contacto para **S3**, **S5** y **S6** fueron parecidos:  $83.1^\circ \pm 1.3^\circ$ ,  $78.0^\circ \pm 3.4^\circ$  y  $82.6^\circ \pm 2.1^\circ$ , respectivamente. Sin embargo, para **S4** fue  $69.1^\circ \pm 2.2^\circ$ ; lo que es indicativo que **S3** es más densa que **S4**. Además, se realizó el espectro de PM-IRRAS de **S3**, mostrando las bandas correspondientes a los carbonilos de la antraquinona ( $1675$  y  $1591$   $\text{cm}^{-1}$ ) y, además, la banda de carbonilo del ester a  $1760$   $\text{cm}^{-1}$  (Figura 2.20).

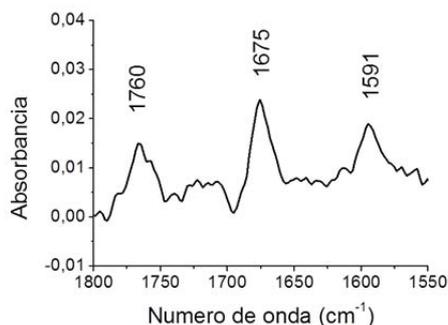


Figura 2.20. Espectro de PM-IRRAS de **S3**.

En la Tabla 2.5, se recogen todas las caracterizaciones de las SAM monocomponentes de **S3**, **S4** y **S6** explicadas anteriormente.

Tabla 2.5. Caracterizaciones de las SAMs **S3**, **S4**, **S5** y **S6**.

Técnicas de Caracterización	S3	S4	S5	S6
XPS (eV)	$S_{Au}$ : S2p <sub>3/2</sub> 162.1 S2p <sub>1/2</sub> 163.3	$S_{Au}$ : S2p <sub>3/2</sub> 162.0 S2p <sub>1/2</sub> 163.2	$S_{Au}$ : S2p <sub>3/2</sub> 162.0 S2p <sub>1/2</sub> 163.2	$S_{Au}$ : S2p <sub>3/2</sub> 161.9 S2p <sub>1/2</sub> 163.1 $S_{TTF}$ : S2p <sub>3/2</sub> 163.5 S2p <sub>1/2</sub> 164.7
ToF-SIMS (m/z)	$M^+$ = 412	$M^+$ = 411	185 (Fc <sup>+</sup> )	$M^+$ = 472
Ángulo de contacto (θ)	83.1° ± 1.3°	69.1° ± 2.2°	78.0° ± 3.4°	82.6° ± 2.1°
PM-IRRAS (cm <sup>-1</sup> )	1676, 1590 y 1760	-	-	-

Con estos resultados se verificó que la funcionalización de las superficies con las moléculas **3**, **4**, **5** y **6** y la integridad de estas moléculas sobre las superficies se ha llevado a cabo exitosamente.

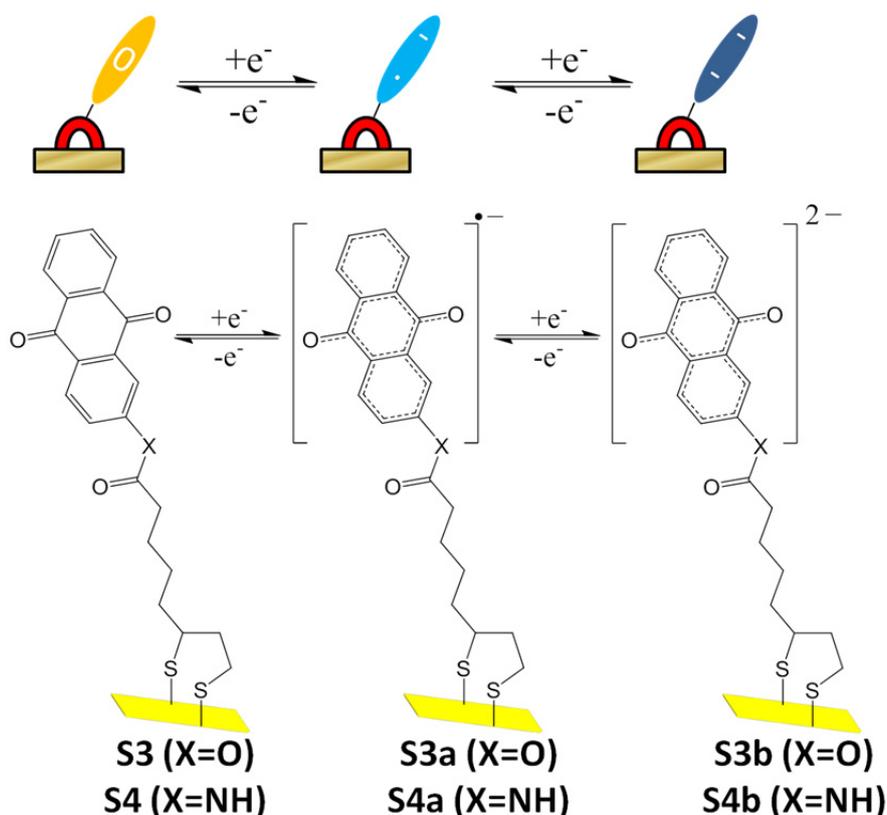
### 4.3. Estudio de las propiedades electroquímicas de las SAMs monocomponentes **S3**, **S4**, **S5** y **S6**.

Las propiedades electroquímicas de las SAMs monocomponentes se han estudiado mediante CV utilizando diferentes disoluciones de electrolitos con el fin de obtener las mejores condiciones electroquímicas para la posterior caracterización de la SAM mixta bicomponente entre los dadores y los aceptores de electrones.

#### 4.3.1. Disolventes orgánicos no próticos

Las propiedades electroquímicas de **S3** se estudiaron utilizando varios disolventes orgánicos no próticos y electrolitos. En todos ellos, se pudo observar el primer proceso de reducción al anión-radical (**S3a**) pero no la formación del dianión (**S3b**) en la ventana de voltajes aplicados, lo que está de acuerdo con los resultados

obtenidos para el compuesto **3** en disolución (Esquema 2.18). En la Tabla 2.6, se muestran todos los potenciales de reducción ( $E_{1/2}^1$ ) y la separación entre el pico catódico y anódico del primer proceso de reducción ( $\Delta E_{1/2}^1$ ) de la SAM **S3** analizados para distintos disolventes no próticos y electrolitos.<sup>8,124,130,202</sup>



Esquema 2.18. Procesos de reducción posibles para **S3** y **S4**.

Al analizar todos los potenciales de reducción y la separación entre los picos, observamos que el mejor electrolito es 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en acetonitrilo puesto que con este electrolito el potencial es más cercano a 0 V vs Ag(s) y, por lo tanto, el anión-radical es más accesible. Además, es el que muestra una separación entre el pico anódico y catódico menor, indicando una mayor reversibilidad del proceso redox.

El voltamperograma de **S3** realizado en las mejores condiciones de electrolito y disolvente, es decir, utilizando como electrolito una disolución 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en acetonitrilo se muestra en la Figura 2.21. Aunque la CV del compuesto **4** no se pudo realizar debido a la baja solubilidad de dicha molécula, las propiedades electroquímicas de **S4** se pudieron estudiar utilizando las mismas condiciones optimizadas para **S3**. Estas SAMs presentan un proceso de reducción a  $E_{1/2}^1 = -0.78$  V vs Ag(s) con una separación entre el pico anódico y el catódico  $\Delta E_{1/2}^1 = 0.13$  V para **S3**, y a  $E_{1/2}^1 = -0.87$  V vs Ag(s) con  $\Delta E_{1/2}^1 = 0.19$  V para **S4** a una velocidad de barrido 0.3 V/s en ambos casos (Figura 2.21).

También se observó que la intensidad de corriente de los picos redox aumentó linealmente con la velocidad de barrido, lo cual es característico de las especies electroactivas confinadas en una superficie. Además, la estabilidad de **S3** y **S4** se comprobó llevando a cabo diez ciclos consecutivos de CV a una velocidad de barrido

de 0.3V/s con voltajes desde 0 a -1.0 V para **S3** y desde 0 a -1.1 V para **S4**. En ambos casos, no se observó ninguna pérdida en la intensidad de corriente, lo que indica que las SAMs son muy robustas (Figura 2.22).

Tabla 2.6. Comparación de los potenciales de reducción ( $E^{1/2}$ ) versus Ag(s) y la separación entre el pico catódico y anódico ( $\Delta E^{1/2}$ ) de **S3** utilizando como electrodo de trabajo la SAM **S3** y como contraelectrodo un hilo de Pt empleando distintos electrolitos y disolventes orgánicos no práticos a una velocidad de barrido de 0.3V/s. En todos los casos, la concentración de las distintas sales es 0.1 M. (ACN = Acetonitrilo, DCM = Diclorometano y THF = Tetrahidrofurano).

ELECTROLITO	DISOLVENTE	$E^{1/2}$ (V)	$\Delta E^{1/2}$ (V)
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	DCM:ACN 9:1 (v/v)	-0.91	0.20
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	ACN	-0.78	0.13
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	Acetona	-0.81	0.47
NBu <sub>4</sub> PF <sub>6</sub>	THF	-0.97	1.00
NBu <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub>	ACN	-0.80	0.20
LiClO <sub>4</sub>	ACN	-0.93	0.16

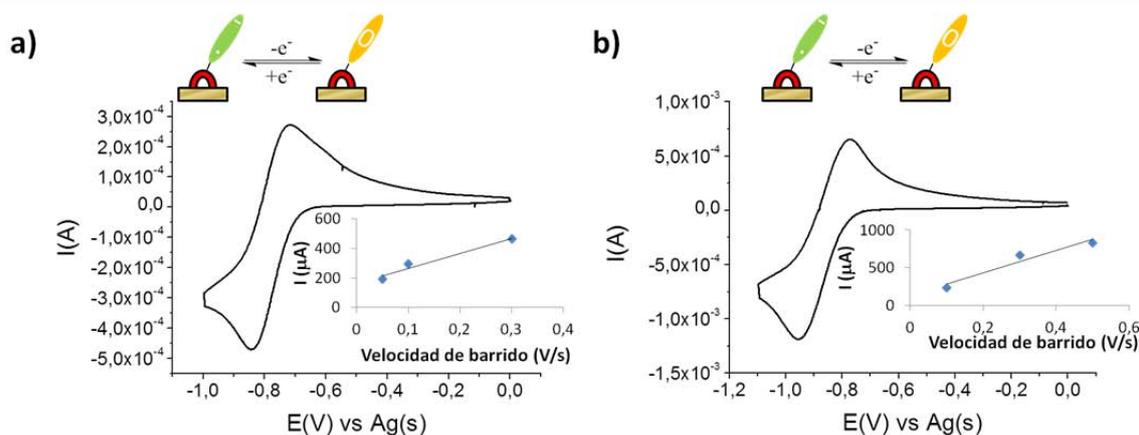


Figura 2.21. Voltamperogramas de a) **S3** y b) **S4** utilizando la superficie de oro funcionalizada como electrodo de trabajo versus Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución de 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en acetonitrilo a 0.3 V/s.

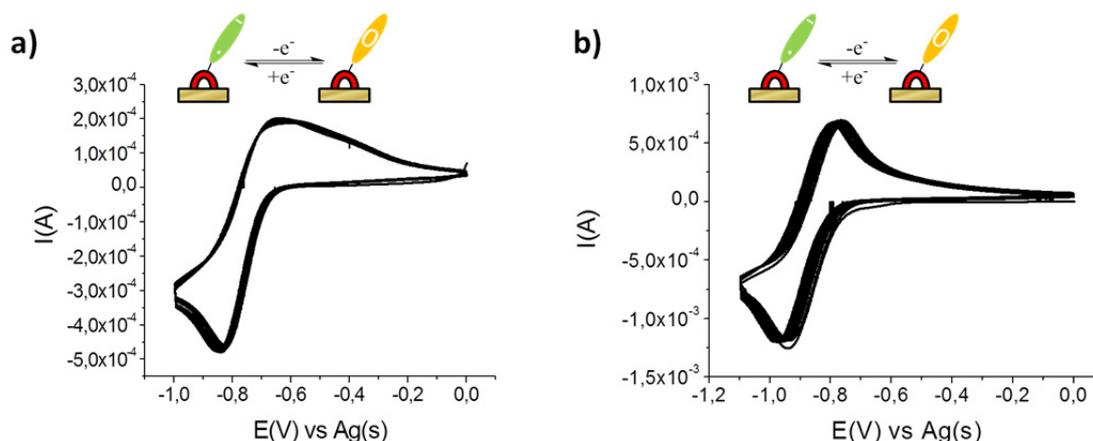
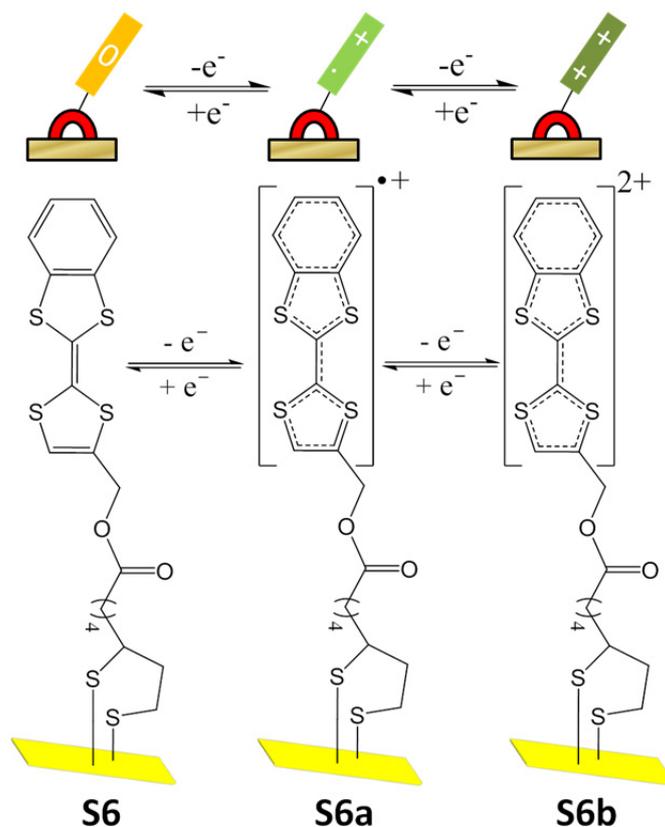


Figura 2.22. Diez ciclos consecutivos de los voltamperogramas de a) **S3** y b) **S4** utilizando la superficie de oro funcionalizada como electrodo de trabajo versus Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución de 0.1 M NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en acetonitrilo a 0.3 V/s.

Teniendo en cuenta que el potencial de reducción de **S3** es más accesible y, además, que la síntesis del compuesto **4** da un rendimiento muy bajo, se decidió proseguir los siguientes estudios con **S3** y abandonar **S4**.

En cuanto a las propiedades electroquímicas de **S6**, se hizo un estudio distintos electrolitos ( $\text{NBu}_4\text{PF}_6$ ,  $\text{NBu}_4\text{BF}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  y  $\text{LiClO}_4$ ), siendo en todos los casos la concentración 0.1 M y el disolvente acetonitrilo. Se observó claramente que el mejor electrolito fue una disolución 0.1 M de  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo ya que la separación entre los picos es casi nula y, además, los potenciales de oxidación son más accesibles. En el Esquema 2.19, se representa los tres diferentes estados de oxidación de la SAM de TTF: neutro (**S6**), catión-radical (**S6a**) y dicatión (**S6b**). Estos tres estados son claramente discernibles en la CV mostrada en la Figura 2. 23. La formación del catión-radical (**S6a**) tiene lugar a  $E^{1/2} = +0.41 \text{ V vs Ag(s)}$  mientras que la del dicatión (**S6b**) a  $E^{2/2} = +0.79 \text{ V vs Ag(s)}$ . Se observa claramente que la primera onda tiene la típica forma de una SAM densa formada por TTFs, posiblemente promovido gracias a la presencia del anillo de benceno que a través de sus interacciones  $\pi$ - $\pi$  ayuda a mejorar las interacciones laterales entre las distintas moléculas de la monocapa.<sup>85,86,203</sup> Aunque las intensidades de ambos picos redox sean muy distintas, su área de integración es la misma. El cálculo del recubrimiento superficial de la SAM estimado integrando la carga anódica del pico a 0.1 V/s, dio un valor de  $2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  para **S6**, indicando que las SAMs formadas son muy densas.<sup>173</sup>



Esquema 2.19. Estados de oxidación accesibles para **S6**.

Para esta SAM también podemos apreciar una clara dependencia lineal entre las distintas velocidades de barrido y el aumento de la intensidad de corriente, lo que

demuestra que las moléculas están confinadas sobre la superficie. También se observa en la Figura 2. 23b que no se tiene pérdida de intensidad de corriente cuando se realizan diez ciclos consecutivos de CV a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, confirmando que la SAM es muy robusta.

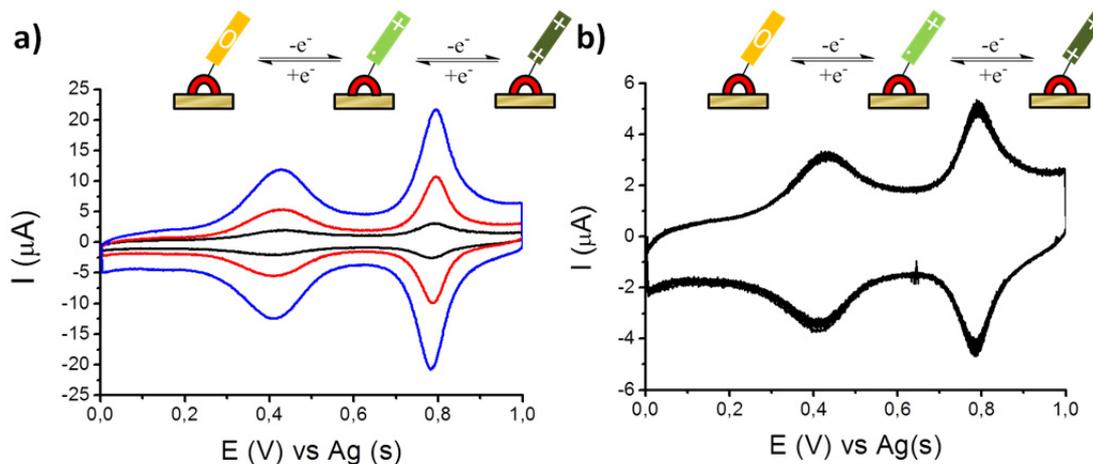
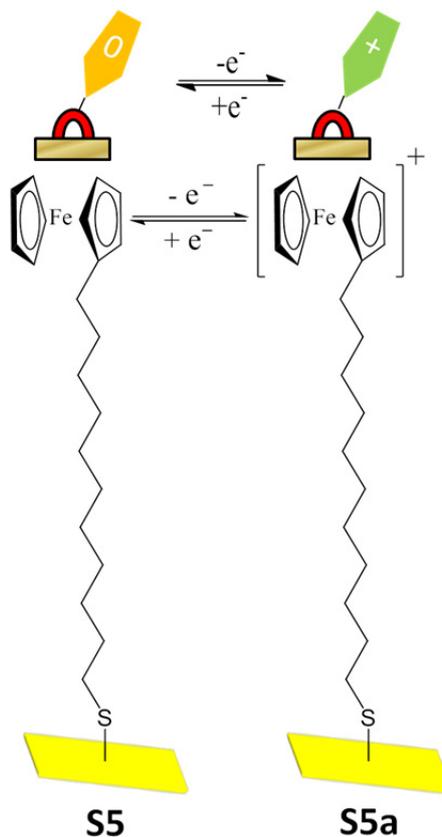


Figura 2. 23. CV utilizando **S6** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en una disolución 0.1 M de LiClO<sub>4</sub> en acetonitrilo: a) a distintas velocidades de barrido (0.1, 0.3 y 0.5 V/s) y b) diez ciclos consecutivos a 0.1 V/s.

También, las propiedades electroquímicas de **S5** se estudiaron mediante CV empleando como electrolito la disolución 0.1 M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> en acetonitrilo observándose la oxidación de la SAM de Fc (**S5**) a la forma catiónica (**S5a**) a  $E^{1/2} = +0.67$  V vs Ag(s) (Esquema 2.20).

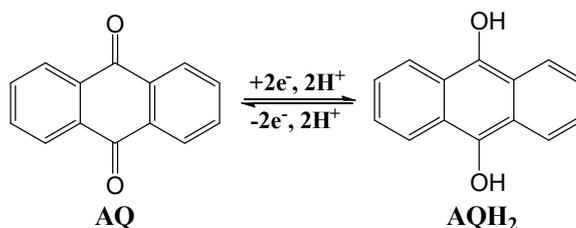
No obstante, se observó que tanto la SAM del TTF como la del Fc no son estables cuando se aplican voltajes por debajo de -1 V independientemente del electrolito y disolvente utilizado. Esto se debe a que se rompe el enlace Au-S.<sup>204-208</sup> Esto imposibilita caracterizar en disolventes orgánicos no práticos SAMs mixtas de los compuestos **3-5** y **3-6**. Con tal de poder abordar el estudio de las SAMs mixtas, se decidió buscar otros medios electrolíticos compatibles con los procesos redox de las SAMs implicadas que se detallan a continuación.



Esquema 2.20. Estados de oxidación accesibles para **S5**.

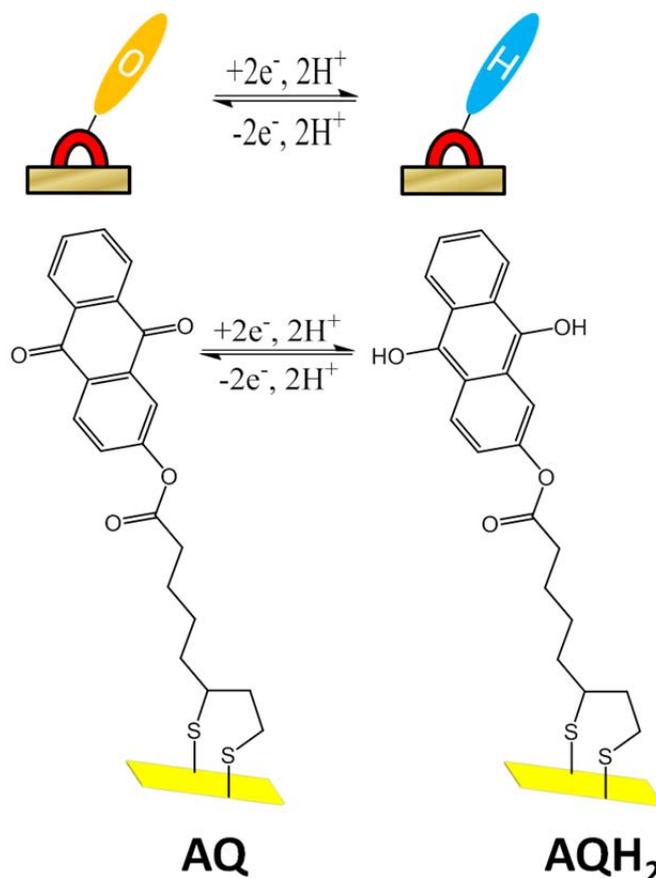
#### 4.3.2. Disoluciones acuosas tampón

Quando se realiza la CV de un derivado de antraquinona utilizando como electrolito un disolución acuosa tampón, se observan dos estados de oxidación distintos: la especie oxidada o antraquinona (AQ) y la especie reducida o antrahidroquinona (AQH<sub>2</sub>).<sup>124</sup> Estas especies son interconvertidas mediante un proceso de 2 electrones y dos protones (Esquema 2.21). En estos procesos redox, hay una dependencia lineal entre el pH y el potencial de reducción, de forma que a medida que aumenta el pH el potencial de reducción es más negativo.<sup>209</sup> Según la ecuación de Nernst, en estos procesos redox el potencial redox disminuye 59 mV por cada unidad que aumente el pH, es decir, a pH más básicos tendremos potenciales más negativos. Sin embargo, este comportamiento electroquímico no se da a pHs muy altos debido a la desprotonación de AQH<sub>2</sub> dando lugar a especies intermedias como AQH<sup>-</sup> y AQ<sup>2-</sup>.



Esquema 2.21. Proceso de reducción de la unidad de antraquinona en disoluciones acuosas.

La AQ **3** no es soluble en disoluciones acuosas y, por lo tanto, solo se pudo comprobar las propiedades electroquímicas de la SAM **S3** en estas condiciones. En este caso, tendríamos los dos estados de oxidación correspondientes a la antraquinona y la antrahidroquinona de la AQ **3**, tal y como se representa en el Esquema 2. 22.



Esquema 2. 22. Proceso de reducción de **S3** en medio acuoso.

Para realizar las voltametrías cíclicas de esta SAM elegimos tres pHs diferentes que no fueran muy básicos con el fin de evitar las formas desprotonadas de la antrahidroquinona ( $AQH^-$  y  $AQ^{2-}$ ). Las disoluciones tampón elegidas fueron 250 mM  $NaH_2PO_4$  en agua, ajustadas con NaOH para obtener pHs de 5.02, 6.88 y 8.90.

En los voltamogramas se observa el pico correspondiente a la reducción de la antraquinona a la antrahidroquinona a potenciales menos negativos que los observados previamente para la reducción de **S3** en disolventes orgánicos (Figura 2.24). Además, se cumple lo explicado anteriormente referente a la dependencia entre el potencial de reducción y el pH, es decir, los potenciales de reducción son menos negativos cuando se disminuye el pH:  $E^1_{1/2} = -0.31$  V (pH= 5.02),  $E^1_{1/2} = -0.39$  V (pH= 6.88) y  $E^1_{1/2} = -0.62$  V (pH= 8.90) vs Ag(s). Además, también se observa que en el pH más ácido (5.02) la separación entre los picos de oxidación y reducción es mucho mayor ( $\Delta E^1_{1/2} = 0.25$  V) que a pHs más altos ( $\Delta E^1_{1/2} = 0.07$  V a pH =6.88 y  $\Delta E^1_{1/2} = 0.06$  V a pH=8.90), como fue previamente observado por Darwish en SAMs de otros derivados de quinonas.<sup>210,211</sup>

En estas CVs, podemos observar que a pH 6.88 la separación entre los picos anódicos y catódicos es pequeña y los potenciales son menos negativos y, por tanto, la especie es más accesible que en disolventes orgánicos. Estos voltajes al estar por encima de -1 V no darían lugar a la electrodesorción de los alcanotioles explicada anteriormente. Por todo esto, se eligió el pH 6.88 como el adecuado para estudiar las propiedades electroquímicas de las SAMs mixtas y, previamente, se realizó el estudio de las SAMs monocomponentes con los grupos dadores (**S5** y **S6**).

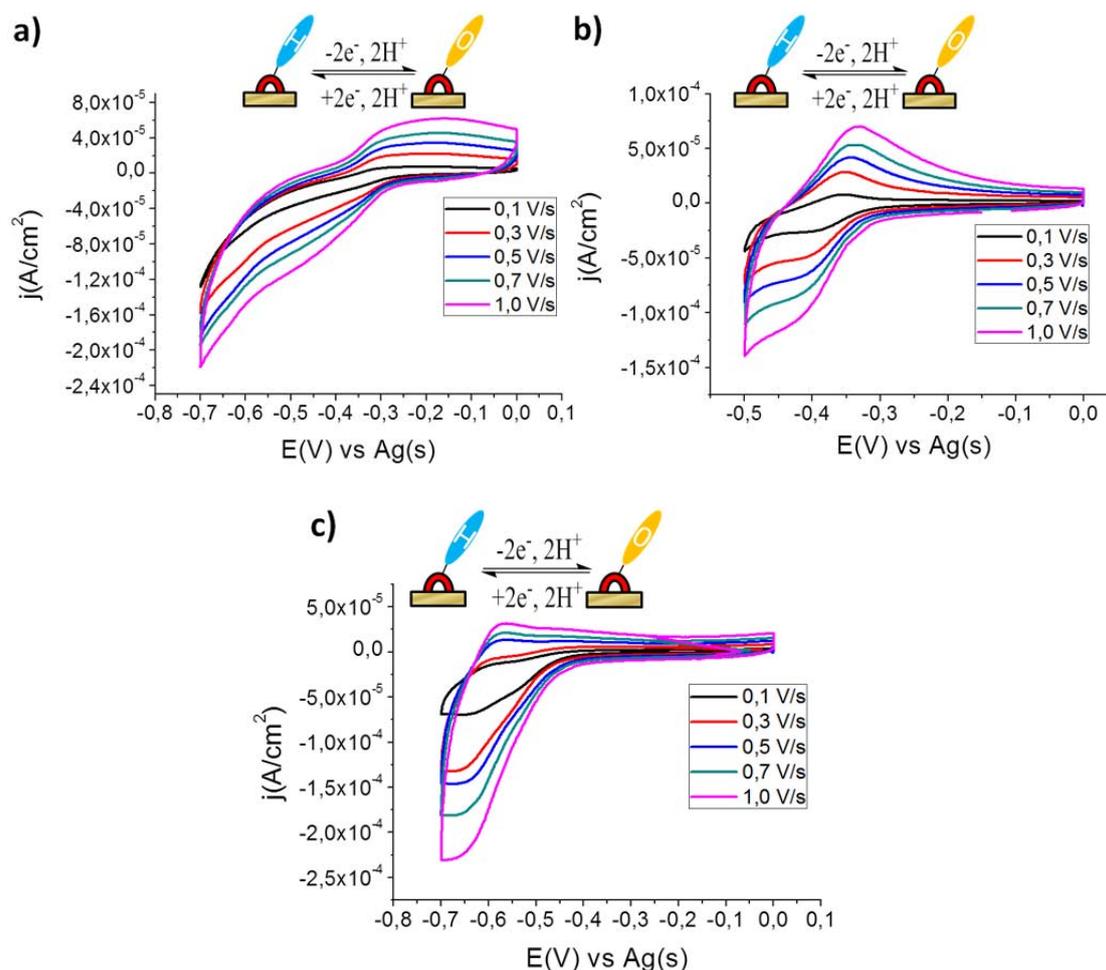


Figura 2.24. Voltamperogramas utilizando la superficie funcionalizada de **S3** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en tres disoluciones tampón de fosfatos de concentración 250 mM a distintos pHs: a) 5.02, b) 6.88 y c) 8.90.

Como se puede ver en la Figura 2.25, tanto para la SAM de TTF (**S6**) como la de Fc (**S5**) se observa solo un proceso de oxidación. En el caso del TTF, deberían apreciarse dos procesos de oxidación, pero la formación del dicatión no se observa presumiblemente porque se forma a un potencial más alto que en disolventes orgánicos y, no es posible incrementar el potencial más de +0.8 V debido a la desorción oxidativa del enlace Au-S.<sup>212</sup> Los potenciales de oxidación observados son:  $E_{1/2}^1 = +0.35$  V para **S5** y  $E_{1/2}^1 = +0.37$  V para **S6** vs Ag(s). En ambos casos, se obtiene la esperada dependencia lineal entre la intensidad de corriente y la velocidad de barrido. Además, no hay pérdida de intensidad de corriente al medir la CV de ambas SAMs durante 10 ciclos, lo que significa que ambas SAMs son bastante robustas. El

recubrimiento superficial de las SAMs **S5** y **S6** en estas condiciones de electrolito es más difícil de estimar ya que los iones fosfatos presentan un pico de oxidación a +0.35 V vs Ag/AgCl, provocando que los picos sean asimétricos (Figura 2.26).<sup>213</sup>

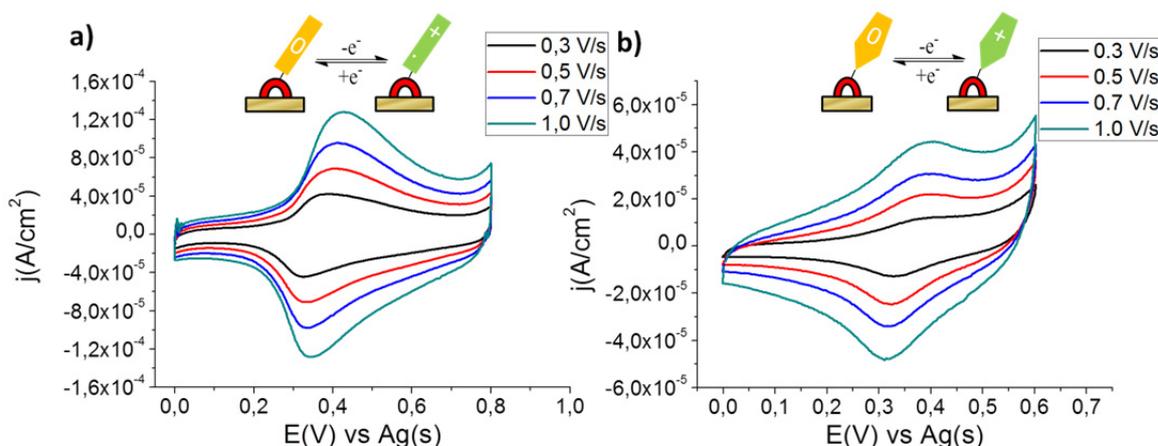


Figura 2.25. Voltamperogramas utilizando la superficie funcionalizada de (a) **S6** y (b) **S5** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo empleando como electrolito una disolución tampón de fosfatos de concentración 250 mM a pH 6.88 a distintas velocidades de barrido (0.3, 0.5, 0.7 y 1.0 V/s).

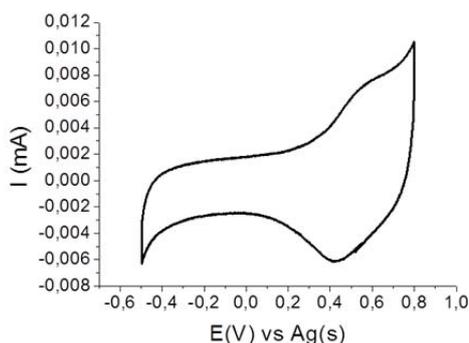


Figura 2.26. Voltamperogramas utilizando una superficie de oro sin funcionalizar como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo empleando como electrolito una disolución tampón de fosfatos de concentración 250 mM a pH 6.88.

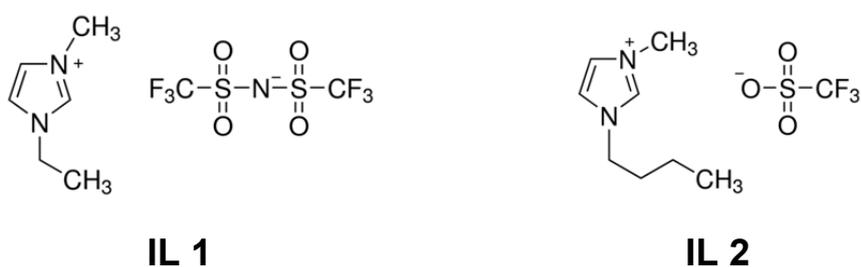
Finalmente, podemos decir que la disolución tampón de fosfatos a pH 6.88 puede ser un buen candidato como medio para conseguir nuestro objetivo de caracterizar SAMs mixtas entre **S3** y **S5** o **S6**.

#### 4.3.3. Líquidos iónicos

Además de utilizar las disoluciones tampón como electrolito, hay distintos estudios de propiedades electroquímicas de antraquinonas en los que se utilizan líquidos iónicos ya que son bastante estables en una amplia ventana de potencial y muy conductores. En este tipo de electrolitos y al igual que en el caso de los disolventes orgánicos, la antraquinona es reducida mediante dos etapas monoelectrónicas obteniendo el anión-radical ( $AQ^{\cdot-}$ ) y el dianión ( $AQ^{2-}$ ):<sup>214</sup>



Para hacer los voltamogramas de la SAM de antraquinona **S3**, se eligieron dos líquidos iónicos distintos: 1-Etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil) imida ([EMIM]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (llamado **IL1**) y 1-Butil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato ([BMIM]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup>) (llamado **IL2**) (Esquema 2.23).<sup>214,215</sup> Para emplear estos líquidos iónicos como electrolitos, tienen que ser secados previamente muy bien. Para ello, se calientan a 115°C durante 4 h. burbujeando con un flujo continuo de argón e, inmediatamente, son puestos en contacto con tamiz molecular de 3 Å, previamente activado a 250°C durante una noche.<sup>216</sup> Además, las medidas de CV deben realizarse dentro de una caja seca ya que los líquidos iónicos son muy higroscópicos y, de este modo, se consigue que los líquidos iónicos se mantengan totalmente secos.



Esquema 2.23. Representación molecular de los dos líquidos iónicos empleados: 1-Etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil) imida ([EMIM]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>) (**IL1**) y 1-Butil-3-metilimidazolio trifluorometanosulfonato ([BMIM]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup>) (**IL2**).

Para realizar las medidas de voltametría cíclica, se utilizó una celda electroquímica diseñada por Elena Marchante (Figura 2.27). En esta celda, el electrodo de trabajo, que es la superficie de oro funcionalizada, es la base del recipiente donde se introduce el electrolito, mientras que el electrodo de referencia y el contraelectrodo es un hilo de Ag y de Pt, respectivamente. La principal ventaja de esta celda electroquímica es que es necesario muy poco volumen de electrolito (300 μL) y, además, el área de la superficie que está en contacto es siempre la misma puesto que corresponde al área de la base de la celda 0.5 cm<sup>2</sup>.

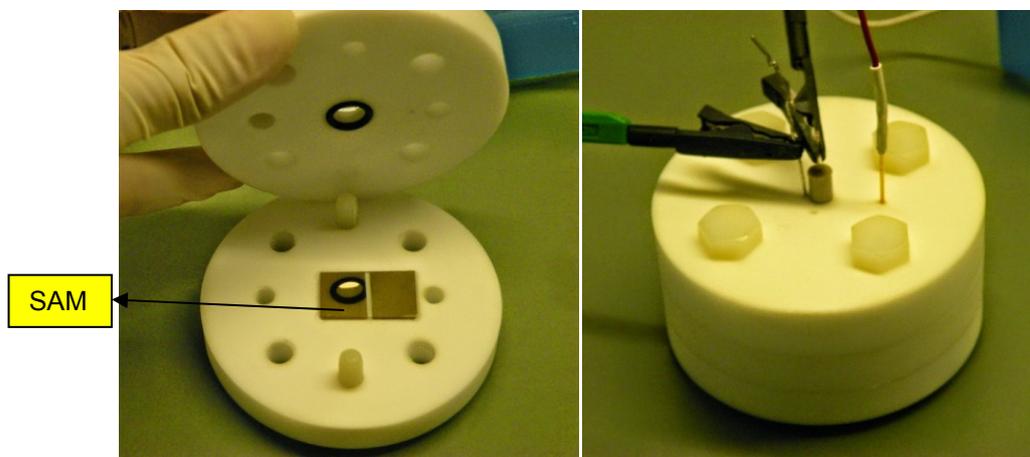


Figura 2.27. Celda electroquímica utilizada para el estudio de las propiedades electroquímicas de la SAMs en los líquidos iónicos.

Las medidas de CV para **S3** utilizando esta celda electroquímica con los dos líquidos iónicos  $[\text{EMIM}]^+[\text{NTf}_2]^-$  (**IL1**) y  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$  (**IL2**) se representan en la Figura 2.28. Con el primer líquido iónico, solo se observa el pico de reducción de la antraquinona del estado neutro al anión-radical a un  $E^1_{1/2} = -0.56$  V vs Ag(s) con una separación entre el pico anódico y el catódico muy pequeña ( $\Delta E^1_{1/2} = 0.10$  V), mientras que para el segundo líquido iónico, se aprecian los tres estados de oxidación posibles, ocurriendo la conversión del neutro al anión-radical a  $E^1_{1/2} = -0.31$  V ( $\Delta E^1_{1/2} = 0.27$  V) vs Ag(s) y la conversión del anión-radical al dianión a  $E^2_{1/2} = -0.61$  V ( $\Delta E^1_{1/2} = 0.19$  V) vs Ag(s). Sin embargo, el segundo proceso de reducción es menos reversible. Esta diferencia en los potenciales de reducción entre ambos líquidos iónicos puede ser debida a diferencias de acidez y tamaño de iones de los dos líquidos iónicos.<sup>217</sup>

El recubrimiento superficial ( $\Gamma$ ) para **S3** fue estimado integrando el pico catódico obteniendo con **IL2** a 0.1 V/s, obteniendo  $2.8 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, que es un valor más alto que el descrito en la bibliografía para sistemas similares de antraquinona sobre oro.<sup>124</sup>

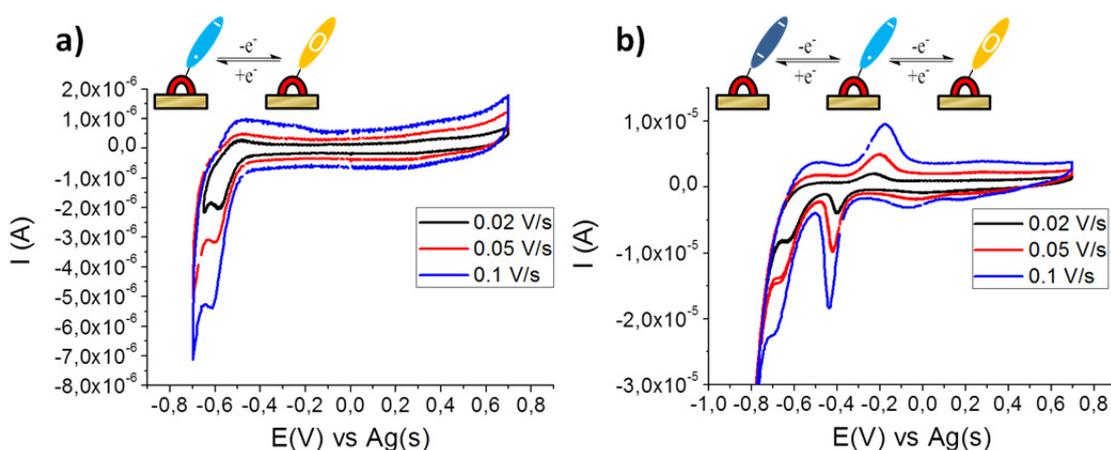


Figura 2.28. Voltamperogramas utilizando la superficie funcionalizada **S3** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo en dos líquidos iónicos distintos utilizados como electrolito: a)  $[\text{EMIM}]^+[\text{NTf}_2]^-$  y b)  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$ .

Las propiedades electroquímicas de **S5** y **S6** fueron caracterizadas también en estos líquidos iónicos utilizando las mismas condiciones que para **S3**. En primer lugar, se representan los voltamperogramas obtenidos para **S6** en los dos líquidos iónicos (Figura 2.29). Como se puede apreciar en la Figura 2.29, solo se detecta un proceso redox al potencial que podría corresponder a la formación del dicatión con potenciales muy parecidos en los dos medios:  $E^2_{1/2} = +0.50$  V para  $[\text{EMIM}]^+[\text{NTf}_2]^-$  y  $E^2_{1/2} = +0.55$  V para  $[\text{BMIM}]^+[\text{OTf}]^-$  vs Ag(s).<sup>216</sup> Solo con el **IL2** se intuye un pico muy débil de reducción que puede provenir del catión-radical del TTF ( $E^1_{1/2} = +0.19$  V). Esto puede ser explicado porque al ser una SAM tan densa, según se ha demostrado en el caso de la CV en  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo, los aniones tan voluminosos de los líquidos iónicos solvatan mal al catión-radical del TTF y la transferencia electrónica intermolecular predomina. El recubrimiento superficial ( $\Gamma$ ) para **S6** fue estimado integrando el pico catódico a 0.1 V/s, obteniendo  $5.4 \times 10^{-11}$  mol/cm<sup>2</sup>, que es un valor más bajo que el estimado en disolventes orgánicos. Esto puede ser debido a que el anión  $\text{TfO}^-$  es de gran tamaño provocando que no se pueda compensar las cargas positivas de todos

los TTF<sup>+</sup> y, por lo tanto, algunas de las unidades de TTF no serían aparentemente electroactivas, observándose este fenómeno en otros casos.<sup>218</sup>

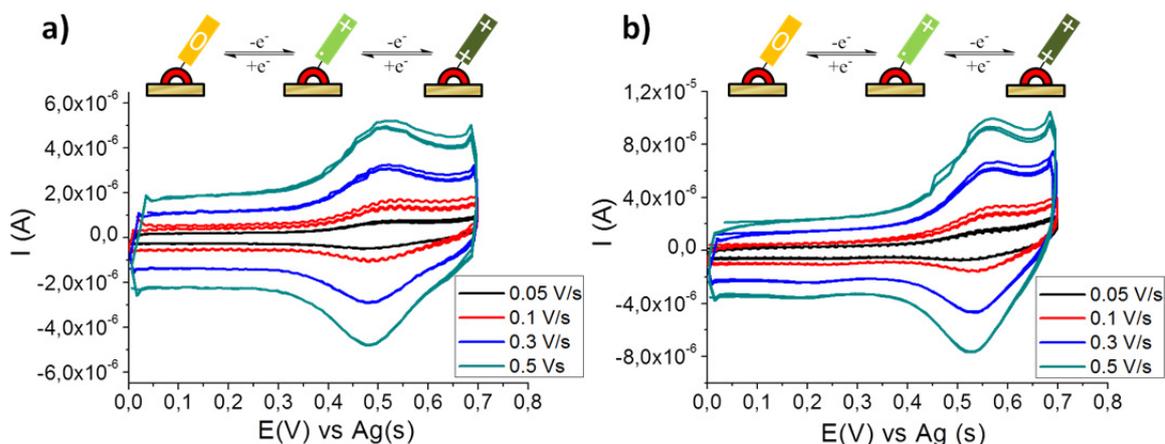


Figura 2.29. CV de **S6** vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo utilizando como electrolito dos líquidos iónicos distintos: a) **IL1** y b) **IL2** a distintas velocidades de barrido.

En último lugar, también se han llevado a cabo los voltamperogramas de **S5** en los dos líquidos iónicos **IL1** y **IL2** (Figura 2.30). Como se puede apreciar, se observa un proceso redox correspondiente a la formación de la especie catiónica a un potencial  $E^{1/2} = +0.33$  V vs Ag(s) para **IL1** y  $E^{1/2} = +0.41$  V vs Ag(s) para **IL2**. El recubrimiento superficial ( $\Gamma$ ) fue estimado para **S5** integrando el pico anódico a 0.1 V/s, obteniendo  $4.0 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup>, que como en el caso de la SAM de TTF **S6** es ligeramente inferior al máximo recubrimiento teórico.<sup>154,218</sup>

Tanto en **S5** como en **S6** se observa la dependencia lineal entre la intensidad de corriente y la velocidad de barrido y, no hay pérdida de intensidad de corriente al medir la CV de ambas SAMs durante 10 ciclos, lo que significa que ambas SAMs son muy robustas.

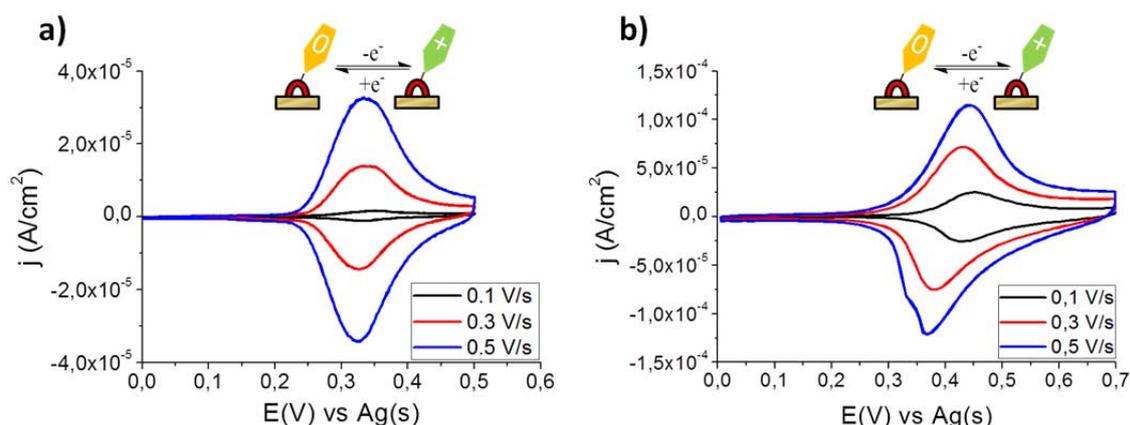


Figura 2.30. CV de **S5** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo utilizando como electrolito los líquidos iónicos a) **IL1** y b) **IL2** a distintas velocidades de barrido.

En la Tabla 2.7, se recogen todos los potenciales de reducción y oxidación para las SAMs **S3**, **S4**, **S5** y **S6** en todas las condiciones de electrolito y disolventes utilizados.

Tabla 2.7. Potenciales de oxidación y reducción para las SAMs **S3**, **S4**, **S5** y **S6** en las diferentes condiciones de electrolito y disolventes empleados.

SAM	Disolución Orgánica	Disolución tampón (pH 6.9)	IL1	IL2
<b>S3</b>	${}^a E_{1/2}^1 = -0.78 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = -0.39 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = -0.56 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = -0.31 \text{ V}$ $E_{1/2}^2 = -0.61 \text{ V}$
<b>S4</b>	${}^a E_{1/2}^1 = -0.87 \text{ V}$	-	-	-
<b>S5</b>	${}^a E_{1/2}^1 = +0.67 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = +0.35 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = +0.33 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = +0.41 \text{ V}$
<b>S6</b>	${}^b E_{1/2}^1 = +0.41 \text{ V}$ $E_{1/2}^2 = +0.79 \text{ V}$	$E_{1/2}^1 = +0.37 \text{ V}$	$E_{1/2}^2 = +0.50 \text{ V}$	$E_{1/2}^2 = +0.55 \text{ V}$

<sup>a</sup>0.1 M de  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  en acetonitrilo. <sup>b</sup>0.1 M  $\text{LiClO}_4$  en acetonitrilo.

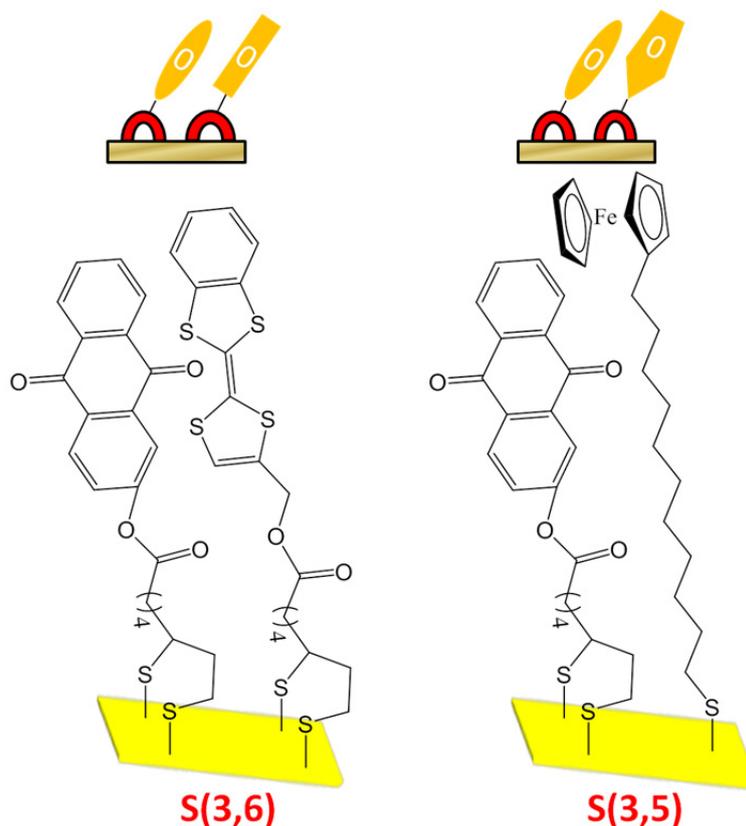
Por consiguiente, teniendo en cuenta los estudios electroquímicos realizados podemos concluir que tanto las disoluciones tampón de electrolito a pH 6.88 como los líquidos iónicos son medios adecuados para estudiar electroquímicamente los diferentes estados redox accesibles para SAMs mixtas de los compuestos **3** y **5** o **3** y **6**.

#### 4.4. SAMs bicomponentes basados en (3,5) y (3,6)

En primer lugar, se optimizaron las condiciones de preparación de las SAMs bicomponentes entre la molécula aceptora **3** y las moléculas dadoras **5** y **6** SAMs **S(3,5)** y **S(3,6)**, respectivamente (Esquema 2.24).

Centrándonos en la **S(3,6)**, después de varios intentos de optimización de las condiciones de preparación, observamos que la preparación óptima de esta SAM se realiza utilizando una disolución mixta de los compuestos **6** y **3** con una concentración 1 mM y 0.5 mM, respectivamente en THF durante 48 horas a temperatura ambiente y con atmósfera inerte de argón. Sin embargo, para la preparación de **S(3,5)** se tuvo que utilizar un procedimiento secuencial ya que si intentábamos anclar las dos moléculas simultáneamente en un solo paso la proporción del derivado de Fc sobre la superficie que se obtenía era mucho mayor que la de antraquinona. Como resultado, se encontraron las siguientes condiciones óptimas de preparación:

1. Primero, se introduce los sustratos limpios en una disolución 0.5 mM de AQ **3** en THF durante 40 horas a temperatura ambiente y con atmósfera de argón. Después, se lleva a cabo el lavado con THF para eliminar el material fisisorbido.
2. El siguiente paso, es introducir el sustrato funcionalizado con la AQ en una disolución 1 mM de **5** en THF durante 1 hora a temperatura ambiente y con atmósfera de argón. Finalmente, se lava con THF para eliminar el material fisisorbido nuevamente.



Esquema 2.24. Representación esquemática de **S(3,5)** y **S(3,6)**.

Estas dos SAMs mixtas, fueron caracterizadas por diferentes técnicas: XPS, ToF-SIMS, ángulo de contacto y voltametría cíclica (CV).

En el caso del XPS, nos centraremos en el análisis de los picos de los elementos S2p y Fe2p ya que son los que nos ofrecen más información de ambos sistemas (Figura 2.31y Figura 2.32). En dichos espectros, para **S(3,6)** y **S(3,5)** se aprecia un doblete a 162.0 y 163.2 eV que se asignan a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> respectivamente, con un área relativa de 2:1 y una separación de 1.2 eV,<sup>182</sup> estas energías de enlace son características del enlace S-Au. Además, para **S(3,6)** se ven dos picos más a 163.7 y 164.9 eV correspondientes a S2p<sub>3/2</sub> y S2p<sub>1/2</sub> de los átomos de S del núcleo de TTF.<sup>195</sup> Respecto a **S(3,5)**, en la Figura 2.32 se muestra el pico a 707.85 eV, que corresponde al Fe2p<sub>3/2</sub> del derivado de Fc.<sup>201</sup>

Respecto al espectro ToF-SIMS (Figura 2.33 y Figura 2.34), no se aprecian los picos correspondientes a los iones moleculares para **S(3,6)** y **S(3,5)**. Sin embargo, aparecen fragmentaciones características de la antraquinona a  $m/z = 223$  para ambas SAMs y, además, picos correspondientes tanto al TTF como al derivado de Fc para **S(3,6)** y **S(3,5)** respectivamente.

Las propiedades hidrofóbicas de ambas SAMs han sido caracterizadas mediante la técnica de ángulo de contacto utilizando como líquido agua miliQ. El valor medio de ángulo de contacto para **S(3,6)** ha sido  $67.3^\circ \pm 1.4^\circ$ , mientras que para **S(3,5)**  $75.5^\circ \pm 1.8^\circ$  siendo más bajos que los valores de las SAMs monocomponentes. Todas las caracterizaciones indican que las SAMs mixtas bicomponentes entre dadores y aceptores han sido formadas satisfactoriamente.

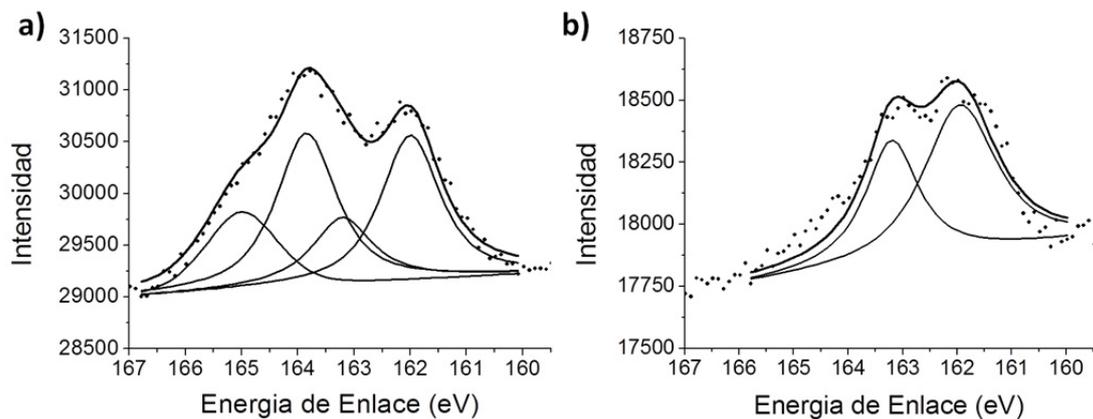


Figura 2.31. Espectro de XPS de S<sub>2p</sub> para a) **S(3,6)** y b) **S(3,5)**.

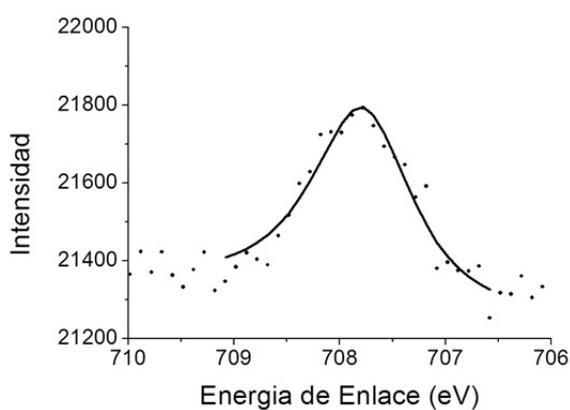


Figura 2.32. Espectro de XPS de Fe<sub>2p</sub> para **S(3,5)**

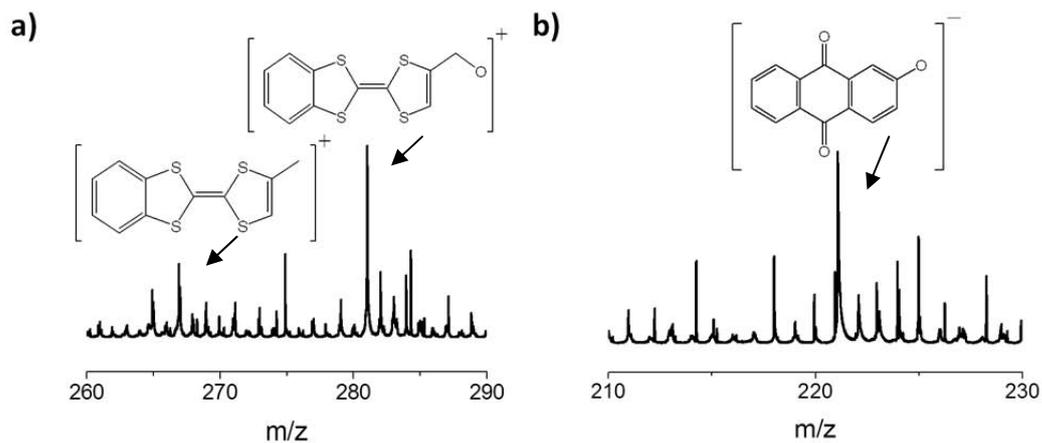


Figura 2.33. Espectro de ToF-SIMS para **S(3,6)**: a) en modo positivo y b) negativo.

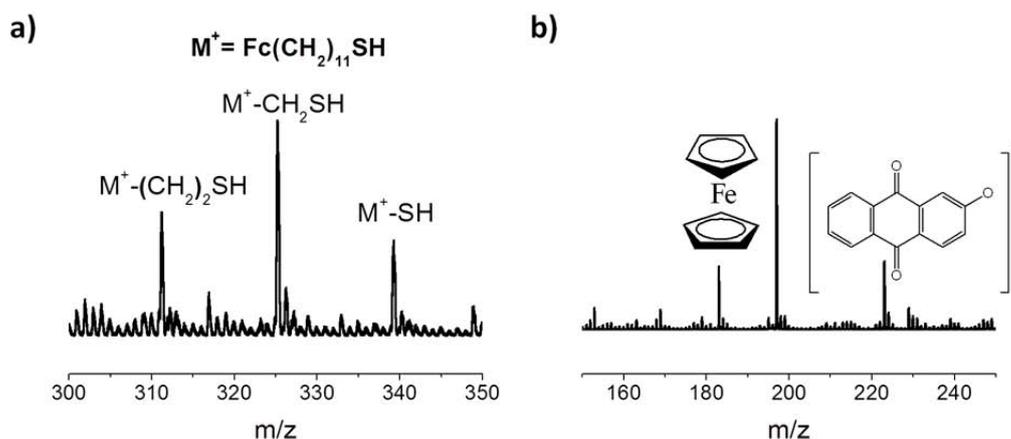


Figura 2.34. Espectro de ToF-SIMS para **S(3,5)**: a) en modo positivo y b) negativo.

Las propiedades electroquímicas de ambas SAMs (**S(3,5)** y **S(3,6)**) fueron estudiadas mediante la CV utilizando como electrolito la disolución tampón a pH 6.88 y los dos distintos líquidos iónicos utilizados para las SAMs monocomponentes de antraquinona (**3**) y dadores de electrones (**5** y **6**). Los estudios realizados se detallan a continuación.

#### 4.4.1. Estudio electroquímico de **S(3,6)**

En primer lugar, analizamos la CV obtenida utilizando como electrolito una disolución acuosa 250 mM de fosfatos a pH 6.88 (Figura 2.35). Como se puede comprobar, la reducción de la AQ a AQH<sub>2</sub> tiene lugar a  $E_{1/2}^{\text{red}} = -0.40$  V vs Ag(s) mientras que la oxidación del TTF desde el estado neutro (0) a la especie oxidada (+·) transcurre a  $E_{1/2}^{\text{ox}} = +0.07$  V. Además, se observa un pico redox a potenciales  $E_{1/2}^3 = +0.29$  V vs Ag(s) que se debe a la interacción entre los iones fosfato y el oro de la superficie.<sup>213</sup> Esta asignación se corrobora con el hecho de que este pico aumenta menos que el pico correspondiente a la especie dadora a medida que la velocidad de barrido se incrementa.

Si comparamos los potenciales de oxidación de la molécula de TTF, se aprecia unos valores de los potenciales más cercanos a cero que en la SAM que solo contiene TTF **S6** posiblemente debido a que el entorno químico es diferente y al tener moléculas aceptoras de electrones alrededor se estabilizan más los estados oxidados. En este caso, se aprecia que existe una gran dificultad para realizar la integración de los picos de esta SAM debido sobre todo a la presencia del pico redox de los iones fosfatos con el oro, pero se observa claramente que las relaciones de intensidad entre las distintas ondas redox son parecidas. Además, se comprueba que al igual que en las SAMs monocomponentes, se pueden aplicar más de diez ciclos de CV sin pérdida en la intensidad de corriente. Por lo tanto, en estas condiciones redox hemos podido acceder a tres estados redox diferentes aplicando voltajes en el rango de -0.8 V y +0.3 V.

El siguiente paso fue analizar la SAM mixta utilizando como electrolito los dos líquidos iónicos anteriormente empleados: **IL1** y **IL2**. Estas medidas de CV fueron realizadas con la celda electroquímica de área controlada y en la caja seca. En la

Figura 2.36, se muestra la CV en el rango en el que aparece el proceso redox de TTF (a) y el rango en el que aparece ambas especies electroactivas (b) para **IL1**.

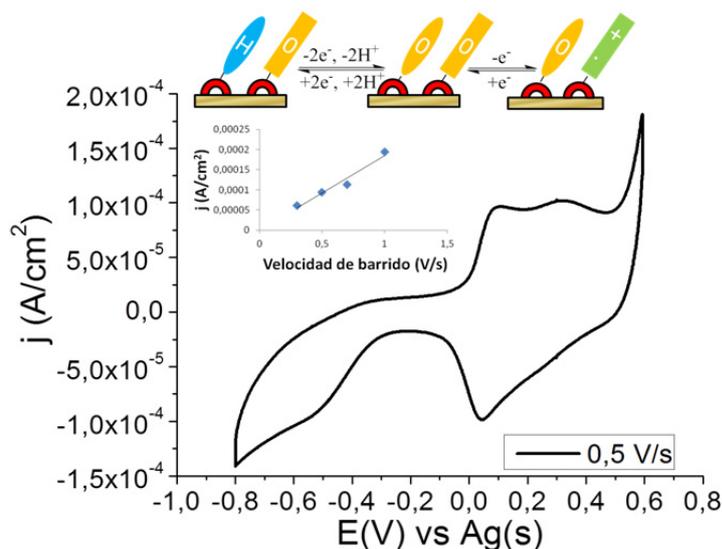


Figura 2.35. Voltamperograma de **S(3,6)** utilizando la superficie funcionalizada de oro como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como electrodo de referencia y como electrolito una disolución tampón a pH = 6.88 a 0.5 V/s.

En ambos líquidos iónicos, se observan que los potenciales redox de las dos especies electroactivas (TTF y AQ) son muy similares a los de las correspondientes SAMs monocomponentes en las mismas condiciones. Además, hemos comprobado que la molécula de TTF sufre una desorción al llegar a los potenciales de reducción de la antraquinona ya que cuando se realiza la CV en el rango completo de la SAM el pico del TTF no aparece. El mismo fenómeno ocurre con el líquido iónico **IL2**.

Con ello, se puede concluir que los líquidos iónicos no son electrolitos adecuados para operar el interruptor electroquímico basado en la SAM mixta **S(3,6)**.

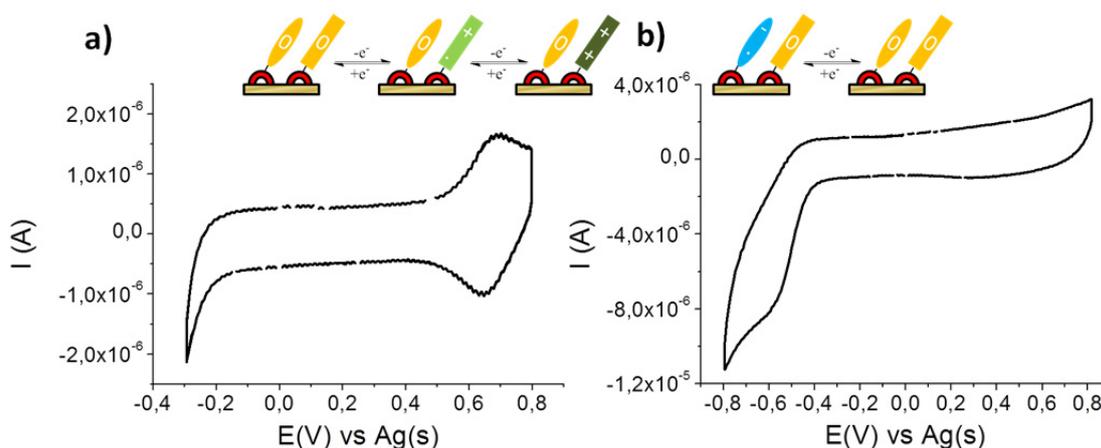


Figura 2.36. Voltamograma de **S(3,6)** utilizando la superficie funcionalizada como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo empleando como electrolito **IL1** en el rango entre (a) -0.3 V y +0.8 V y (b) -0.8 V y +0.8 V. Todas las CV se realizaron a 0.1 V/s.

#### 4.4.2. Estudio electroquímico de S(3,5)

En la Figura 2.37, se muestra la CV realizada utilizando la **S(3,5)** como electrodo de trabajo y como electrolito la disolución acuosa 250 mM de fosfatos a pH 6.88 para. Como se puede observar, la reducción de la AQ a la AQH<sub>2</sub> tiene lugar a  $E^{1/2} = -0.61$  V vs Ag(s) mientras que la oxidación de la especie dadora desde el estado neutro (0) a la especie oxidada (+) no se aprecia claramente, aunque se intuye que transcurre a  $E^{2/2} = +0.16$  V. Además, al igual que en el caso anterior se observa un pico redox a potenciales  $E^{3/2} = +0.29$  V vs Ag(s) que se debe a la interacción entre los iones fosfato y el oro de la superficie.<sup>213</sup> Como se comentó anteriormente, las variaciones de los potenciales redox en esta SAM respecto a las SAMs monocomponentes se puede deber a los diferentes entornos químicos.

En último lugar, hemos caracterizado las propiedades electroquímicas de **S(3,5)** empleando los dos líquidos iónicos como electrolito, utilizando la celda de área controlada en la caja seca. En la Figura 2.38, se muestran los distintos procesos redox de la SAM mixta **S(3,5)**. Utilizando el líquido iónico **IL1** conseguimos diferenciar tres estados redox (anión-radical, neutro y catión), mientras que para **IL2** se pueden detectar los cuatros estados posibles (dianión, anión-radical, neutro y catión). En ambos casos, los voltajes aplicados para discernir los estados se encontraron en el rango de -0.6 V a +0.6 V. Además, en los tres casos anteriores, no hay pérdida de intensidad de corriente al medir la CV de esta SAM durante 10 ciclos, lo que significa que es bastante robusta.

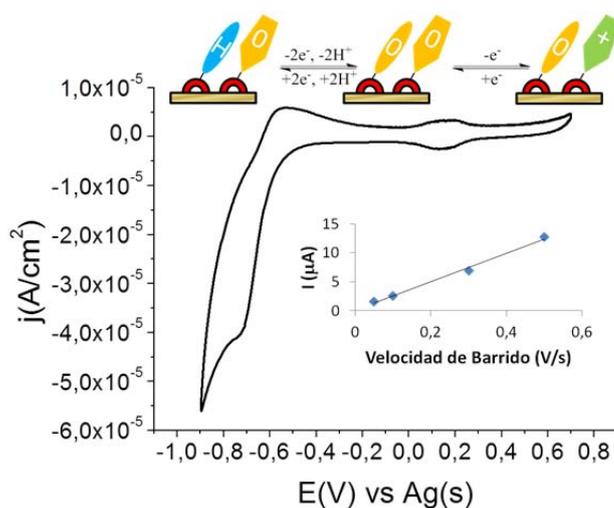


Figura 2.37. Voltamperograma de **S(3,5)** utilizando la superficie funcionalizada de oro como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como electrodo de referencia y como electrolito una disolución tampón a pH = 6.88 a 0.3 V/s.

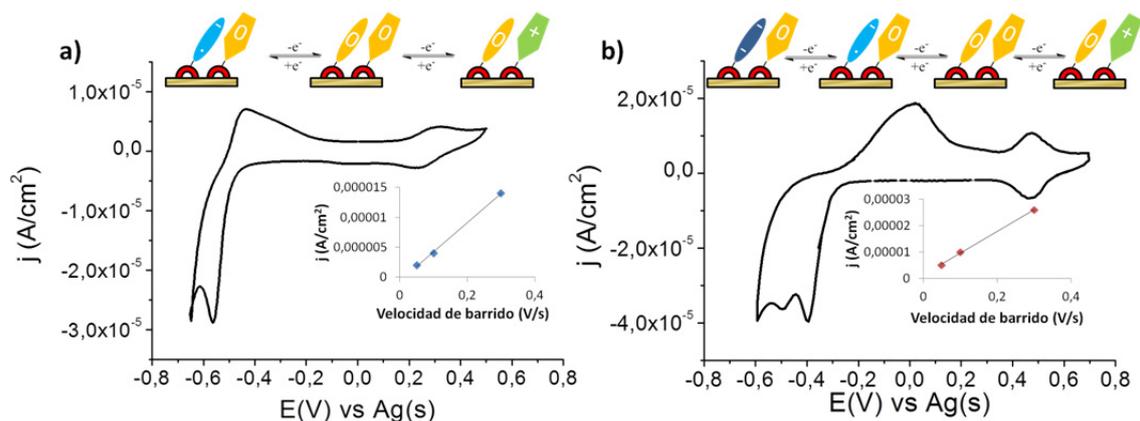


Figura 2.38. CV utilizando **S(3,5)** como electrodo de trabajo vs Ag(s) y un hilo de Pt como contraelectrodo utilizando como electrolito el líquido iónico: a) [EMIM]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> y (b) [BMIM]<sup>+</sup>[OTf]<sup>-</sup> a 0.1 V/s.

Como resumen, hemos conseguido llevar a cabo la síntesis de un derivado de antraquinona y otro de tetratriafulvaleno, con el fin de llevar a cabo la preparación y caracterización de distintas SAMs bicomponentes entre un dador y receptor de electrones para poder acceder a interruptores electroquímicos con múltiples estados redox estables. Hemos sido capaces de obtener una SAM mixta en la que se ha podido detectar todos los 4 estados redox posibles aplicando voltajes relativamente bajos, teniendo una gran importancia en el desarrollo de superficies inteligentes y en el campo de dispositivos de memoria.

## 5. Resumen

En este trabajo, fueron diseñadas y sintetizadas varios tipos de moléculas electroactivas (EMF, TTF y AQ) para funcionalizar sustratos, tanto de ITO como de oro, obteniéndose SAMs que fueron caracterizadas satisfactoriamente.

En el caso de la SAM preparada con EMF **S1**, se consiguió llevar a cabo un interruptor molecular electroquímico binario analizando su respuesta magnética en los dos estados estables para dicha molécula (anión y radical). Por otro lado, se logró preparar un interruptor ternario de la molécula de TTF **2** funcionalizando un sustrato de ITO debido a sus tres diferentes estados de oxidación. En este caso, sus propiedades ópticas y magnéticas se explotaron para monitorizar el sistema y, su robustez y reversibilidad fueron demostradas aplicando numerosos ciclos electroquímicos.

Además, fueron preparadas y caracterizadas dos SAMs bicomponentes constituidas por un aceptor y un dador de electrones consiguiendo, de esta manera, incrementar el número de estados estables y accesibles sobre la superficie cuando un estímulo electroquímico externo es aplicado. En este caso, se ha podido detectar hasta los cuatro estados redox diferentes en la SAM mixta **S(3,5)** gracias a la modulación de este interruptor aplicando potenciales opuestos (positivos para oxidar las especies dadoras y negativos para reducir las especiesceptoras) y relativamente bajos. La robustez de las dos SAM mixtas **S(3,5)** y **S(3,6)** ha sido demostrada satisfactoriamente en todos los casos estudiados.



# Artículo 1

**Título:** Electrochemical and magnetic properties of a surface-grafted novel endohedral metallofullerene derivative.

**Autores:** Núria Crivillers, Yuta Takano, Yuya Matsumoto, Javier Casado-Montenegro, Marta Mas-Torrent, Concepció Rovira, Takeshi Akasaka and Jaume Veciana

**Publicación:** Chem. Commun., 2013, 49, 8145

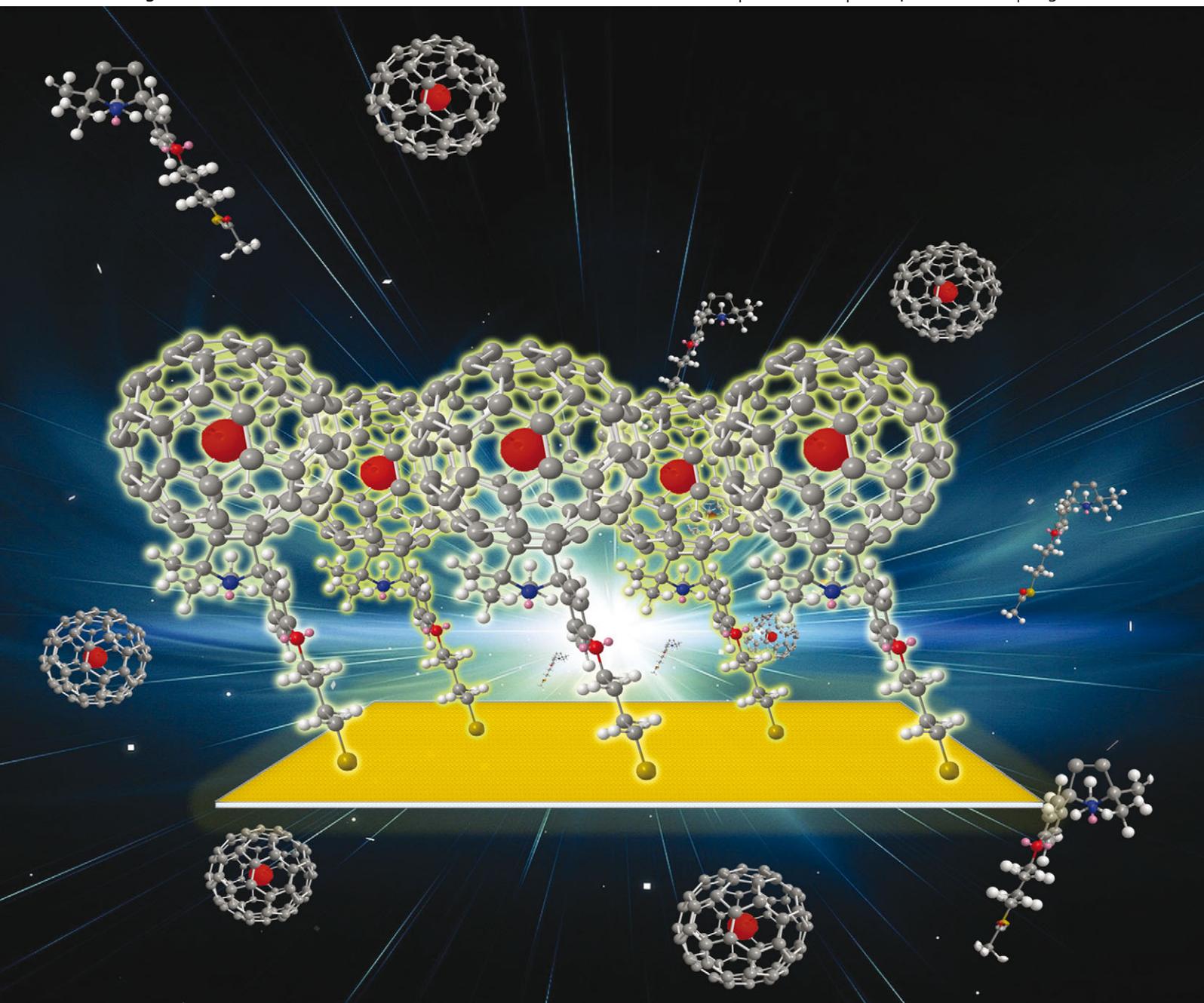


# ChemComm

Chemical Communications

[www.rsc.org/chemcomm](http://www.rsc.org/chemcomm)

Volume 49 | Number 74 | 25 September 2013 | Pages 8119–8266



ISSN 1359-7345

RSC Publishing

**COMMUNICATION**

Takeshi Akasaka, Jaume Veciana *et al.*  
Electrochemical and magnetic properties of a surface-grafted novel  
endohedral metallofullerene derivative



1359-7345(2013)49:74;1-S

# Electrochemical and magnetic properties of a surface-grafted novel endohedral metallofullerene derivative†‡

Núria Crivillers,<sup>a</sup> Yuta Takano,<sup>bc</sup> Yuya Matsumoto,<sup>b</sup> Javier Casado-Montenegro,<sup>a</sup> Marta Mas-Torrent,<sup>a</sup> Concepció Rovira,<sup>a</sup> Takeshi Akasaka<sup>\*bd</sup> and Jaume Veciana<sup>\*a</sup>

Cite this: *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8145

Received 13th May 2013,  
Accepted 27th June 2013

DOI: 10.1039/c3cc43578d

www.rsc.org/chemcomm

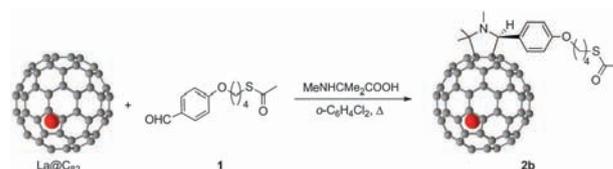
**A novel endohedral metallofullerene (EMF) has been designed and synthesised for its grafting on gold. The functionalization of the substrate resulted in a multifunctional surface displaying the properties of the EMF in solution.**

Endohedral metallofullerenes (EMFs)<sup>1</sup> are very attractive systems because of their unique optical, magnetic and electronic properties differing completely from those of the empty fullerenes.<sup>2</sup> Indeed, these derivatives exhibit the combined properties of the individual components along with additional properties appearing from the metal–cage interaction. These characteristics make them very appealing for a variety of applications in fields ranging from molecular electronics to nanomedicine.<sup>2a</sup> However, for their future implementation in devices, the controlled deposition and immobilization of these functional molecules on certain substrates is demanded. The deposition by physisorption of M@C<sub>82</sub> (e.g. M = La, Ce, Tb) on different surfaces has been investigated, commonly by means of Scanning Tunneling Microscopy (STM).<sup>2c,3</sup> Nonetheless, the fabrication of more robust hybrid surfaces requires to chemically bond the molecules on the substrates and, thus, derivatives with a suitable grafting group might be prepared. Due to the difficulty in isolating the pure isomers in reasonable amounts and their synthetic complexity, to our knowledge, there is only one reported example regarding the chemisorption of EMFs on surfaces. This was carried out with a trimetallic nitride templated EMF (TNT-EMF), Er<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>, functionalized with a dithiolane group, and it was demonstrated that once deposited on gold its luminescence was not quenched.<sup>4</sup> Striking differences in the

electronic properties exist between TNT-EMFs and La@C<sub>82</sub> led by an electron transfer from the inside metal to the fullerene cage in the latter. As a result, La@C<sub>82</sub> has remarkably low oxidation and high reduction potentials ( $E_{\text{red1}}$ : −0.42 V,  $E_{\text{ox1}}$ : 0.07 V. cf. Er<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>;  $E_{\text{red1}}$ : −1.42 V,  $E_{\text{ox1}}$ : 0.63 V, vs. ferrocene<sup>0/+</sup>),<sup>5</sup> and a unique open shell structure of the fullerene cage.<sup>5,6</sup> Such electronic nature is much more attractive for the development of novel molecular materials than that of other EMFs.<sup>7</sup>

Here, for the first time, a novel La@C<sub>82</sub> derivative, functionalized with a thioacetyl protecting anchoring group to be chemisorbed on gold has been successfully synthesized and employed for preparing self-assembled monolayers (SAMs). We demonstrate that the electrochemical and magnetic properties of the novel EMF can be transferred and preserved upon its chemisorption on gold. In addition, the outstanding redox response of the SAM has permitted to electrically trigger its redox state and consequently its magnetic behavior. These results suggest that these SAMs are promising electrochemical molecular switches in which their magnetic properties can be exploited as the output signal.

The target La@C<sub>82</sub> derivative (**2**) was synthesized by 1,3-dipolar cycloaddition reaction using a thioacetate-terminated aldehyde (**1**) (Scheme 1). Utilizing 2-methylaminoisobutyric acid in the present reaction afforded one major regioisomer (**2b**) selectively, in contrast with the reactions using *N*-methylglycine or *N*-*n*-octylglycine instead of aminoisobutyric acid.<sup>8</sup> In the HPLC profile of the reaction mixture, sharp peaks corresponding to two regioisomers (**2a** and **2b**) appeared after the thermal reaction (Fig. S1, ESI†). The isolation of **2a** and **2b** was achieved using a preparative HPLC system (Fig. S2 and S3, ESI†). MALDI-TOF mass spectra of **2a** and **2b** clearly demonstrated the molecular ion peak at *m/z* 1430 (Fig. S4, ESI†), and the electron spin



**Scheme 1** Synthesis of the target derivative of La@C<sub>82</sub>, as a mixture of regioisomers, from which pure **2b** was isolated.

<sup>a</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) and CIBER-BBN, Campus de la UAB, 08193, Bellaterra, Spain. E-mail: vecianaj@icmab.es

<sup>b</sup> Life Science Center of Tsukuba Advanced Research Alliance, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8577, Japan. E-mail: akasaka@tara.tsukuba.ac.jp

<sup>c</sup> Institute for Integrated Cell-Material Sciences (WPI-iCeMS), Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

<sup>d</sup> Foundation for Advancement of International Science (FAIS), Tsukuba, Ibaraki 305-0821, Japan

† Dedicated to Maurizio Prato on his 60th anniversary.

‡ Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c3cc43578d



resonance (ESR) spectra showed symmetric octet signals in both cases (Fig. S5 and Table S1, ESI<sup>†</sup>), confirming that both compounds are pure regioisomers. <sup>1</sup>H-NMR signals of anionic forms of **2b** (ESR silent), as obtained by bulk electrolysis, revealed the characteristic peaks of the addend (Fig. S6, ESI<sup>†</sup>). Indeed, the three singlet signals, at 2.21, 1.27 and 1.19 ppm, are attributed to the methyl protons attached to the pyrrolidine ring, assessing that **2b** is a single regioisomer. Although in this work the structure of **2b** was not possible to elucidate by X-ray crystallographic analysis, synthetic precedents and theoretical calculations<sup>8b</sup> strongly suggest that the most feasible addition site of the addend is the one indicated in Scheme 1 (see Fig. S8 (ESI<sup>†</sup>) for distinct possible addition patterns). Due to the small amount of **2a** obtained from the reaction, NMR characterization and SAM preparation with this compound was not possible to carry out.

The redox behavior of **2b** in *ortho*-dichlorobenzene (*o*-DCB) solution (Fig. S9, ESI<sup>†</sup> and Table 1) was studied by cyclic voltammetry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV). Clearly reversible peaks on the first reduction and oxidation steps were observed. In addition, it is noteworthy that the first redox potentials of **2b** are almost identical to those of pristine La@C<sub>82</sub>. In other words, **2b** maintains the intrinsic electronic properties of the frontier orbitals of pristine La@C<sub>82</sub>.

SAMs of **2b** on gold (La@C<sub>82</sub>-S-Au SAM) were formed from a diluted solution of the EMF in *o*-DCB (67 μM). These conditions were chosen in order to prevent aggregation of the molecules in solution and hence, the consequent deposition of aggregates on the surface. The experimentally optimized conditions for the best quality SAM formation were the following ones: in a glove box filled with nitrogen (humidity around 10%), a freshly cleaned Au(111) on mica was immersed in the EMF solution for at least 48 hours. Then 0.25% in volume of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%) was added to deprotect the acetyl group.<sup>9</sup> The substrates were removed after 1.5 hours after the acid addition, rinsed with *o*-DCB and toluene and finally dried under a nitrogen stream.

The modified substrates were characterized by several surface characterization techniques. First, to visualize the surface, Atomic Force Microscopy (AFM) images were acquired (Fig. S10, ESI<sup>†</sup>), revealing the formation of a homogenous layer with round-shaped clusters with heights approximately between 0.4 and 1.0 nm. The SAMs were also characterized by high resolution X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) (Fig. S11, ESI<sup>†</sup>). The La3d spectrum shows the double doublets corresponding to La3d<sub>3/2</sub> (856.12 and 850.13 eV) and La3d<sub>5/2</sub> (839.00 and 833.69 eV). The S2p spectrum shows a doublet at 161.8 eV and 163 eV assigned to S2p<sub>3/2</sub> and S2p<sub>1/2</sub> respectively, with a 2 : 1 intensity ratio and a splitting of 1.2 eV.<sup>10</sup> This binding energy is characteristic of the S-Au bond. On the other

**Table 1** Redox potentials of **2b** and La@C<sub>82</sub><sup>a,b</sup>

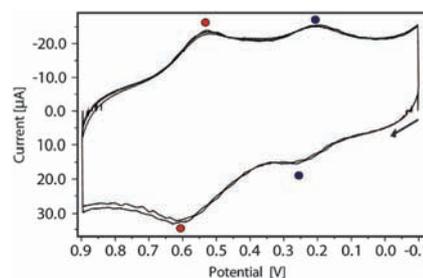
Compound	$E_{\text{ox}}^2$	$E_{\text{ox}}^1$	$E_{\text{red}}^1$	$E_{\text{red}}^2$
<b>2b</b>	0.48 <sup>c</sup>	0.05	-0.35	-1.58
La@C <sub>82</sub> <sup>d</sup>	1.07	0.07	-0.42	-1.34

<sup>a</sup> Values are given in volts relative to a Fe<sup>0/+</sup> redox couple and were obtained from DPVs. <sup>b</sup> Conditions: working and counter electrode, Pt wires; reference electrode, Ag/Ag<sup>+</sup>; supporting electrolyte, 0.1 M TBAPF6 in *o*-DCB. CV: scan rate, 50 mV s<sup>-1</sup>. DPV: pulse amplitude, 50 mV; scan rate, 20 mV s<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Irreversible. <sup>d</sup> Data from ref. 10.

hand, the absence of a sulfur doublet peak centered at ~164 eV rules out the presence of surface-unbounded sulfur atoms on the Au surface, that is, the existence of the physisorbed material.<sup>9</sup> Additionally, Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) was performed (Fig. S12, ESI<sup>†</sup>). The molecular peak is not observed in the spectrum but a peak at *m/z* 1123 corresponding to the fragment La@C<sub>82</sub> is present, which shows the intrinsic isotopic distribution pattern. Consequently, all the above-mentioned techniques clearly elucidated the successful formation of an EMF-based SAM.

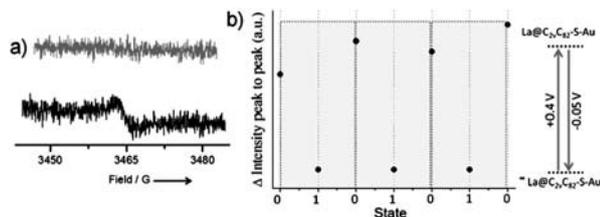
As in the case in solution, the electrochemical properties of the resulting SAM were investigated by CV, which revealed that the redox properties of the molecules in solution were also displayed when they are bound to gold. Indeed, two stable and reversible peaks at  $E^{1/2} = 0.22$  V and 0.57 V (vs. Ag wire) were observed and assigned to the reduction and oxidation of La@C<sub>82</sub>-S-Au SAM, respectively (Fig. 1). The robustness and stability of the SAM was demonstrated by recording ten consecutive cycles (at 0.3 V s<sup>-1</sup>), in which no significant loss of current intensity (see Fig. S13a, ESI<sup>†</sup>) was found. In addition to that, CVs were carried out at different scan rates (see Fig. S13b, ESI<sup>†</sup>) and a linear dependence of the current intensity on the scan rate was observed. This is expected to happen for a rapid reversible redox process of an immobilized redox couple on a surface.<sup>11</sup>

The magnetic properties of the SAM were investigated by ESR. As expected for a La@C<sub>82</sub> derivative which has an open-shell electronic structure, the ESR spectrum of the SAM shows a signal with a *g* factor of 2.0009 and a linewidth of 4.7 Gauss (Fig. 2a). This result unambiguously demonstrates that the magnetic properties of the EMF are preserved on the surface. The shape of the observed signal is very similar to the one obtained for a drop-cast film (*g* = 2.0015 and line width of 6.5 Gauss, Fig. S14, ESI<sup>†</sup>). These *g* values are almost identical to those of pristine La@C<sub>82</sub> (*g* = 2.001 and line width ~10 Gauss) in solids.<sup>12</sup> We attribute the low intensity of the ESR signal registered for the SAM to a low spin concentration on the gold surface possibly due to the molecular structure (size and shape) of the grafted molecule that prevents a dense packing. A surface coverage of 1 × 10<sup>14</sup> molecules per cm<sup>2</sup> has been estimated from the anodic peak of the reduction redox process. This value is lower than the one calculated for other SAMs based on bulky magneto- and electro-active systems.<sup>13</sup> This approximate value supports the observed low intensity of the ESR signal.



**Fig. 1** CV obtained by using the La@C<sub>82</sub> **2b** SAM as a working electrode. NaClO<sub>4</sub> 20 mM in acetonitrile as electrolyte, with a silver wire and a platinum wire as a pseudo-reference and counter electrode, respectively (scan rate = 0.3 V s<sup>-1</sup>). In the figure three scans in the range between -0.1 V and 0.9 V are shown.





**Fig. 2** (a) ESR spectra of La@C<sub>82</sub>-S-Au SAM. Black line: EMF SAM (neutral form); grey in its anionic form. (b) Evolution of the ESR signals (peak to peak intensity) during the potential cycles. One switching cycle (grey boxes) corresponds to the conversion of the SAM between the 0–1–0 states.

In addition, previously, it was shown for empty fullerenes that the conformational rigidity of the spacer and its physical size play a very important role in their packing. For fullerene derivatives with very similar spacer and anchoring group to the one in **2b**, the reported surface area per molecule is much larger than fullerenes with spacers that lead to a less angular shape.<sup>14</sup>

Finally, the electrochemical switch between the neutral form (open-shell) and the anionic form (closed-shell electronic structure) of the grafted EMF molecules was monitored by measuring the ESR spectrum after applying a fixed potential to the SAM (Fig. 2). According to the CV, a pulsed potential of  $-0.05$  V was applied (during 3 min) in order to reduce the neutral form of the molecule to the anion, followed by another pulse of  $+0.4$  V (3 min) to promote the reverse redox process. Such sequences of applied pulsed voltages were performed in the electrochemical cell with electrolyte solution. The SAM was then transferred to the ESR cell and measured in air. The oxidized form was not studied in this experiment due to its expected low stability in air.<sup>15</sup> In sharp contrast, the one-electron reduced form is considerably stable, as we demonstrated by the isolation of the one-electron reduced anionic form of **2b** and its characterization by NMR in solution. As shown in Fig. 2b three consecutive reversible switching cycles (0 → 1 → 0) were performed giving rise to the expected appearance–disappearance of the ESR signal. To support the importance of having covalently bonded molecules and thus, robust SAMs, a drop-cast film based on the pristine non-substituted La@C<sub>82</sub> was also prepared and studied. As expected, the electrochemical switch could not be performed due to inefficient electron transport through the thicker film and some desorption of physisorbed molecules.

In summary, a new EMF derivative has been synthesized with the appropriate molecular structure for being covalently grafted on gold. The modified substrates revealed the same electrochemical and magnetic properties of the EMF in solution leading to novel functional surfaces. Finally, the results of the electrochemical switching support the great potential that these materials hold for being used as charge-storage memories devices.

We thank Dr Vega Lloveras for ESR measurements and the support of the Networking Research Center of Bioengineering,

Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN); the DGI (Spain) (CTQ2010-19501/BQU), the Generalitat de Catalunya (2009SGR00516), and the EU projects ERC StG 2012-306826 e-GAMES and CIG (PCIG10-GA-2011-303989). N.C. thanks the subprogram JdC. This work was also supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas (20108001, “ $\pi$ -Space”), a Grant-in-Aid for Scientific Research (A) (20245006) and (B) (24350019). The iCeMS is supported by World Premier International Research Center Initiative (WPI), MEXT, Japan. We acknowledge CSIC for the publication as Open Access in the RSC.

## Notes and references

- (a) M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka and L. Echegoyen, *Chem.-Eur. J.*, 2012, **18**, 5136; (b) *Chemistry of Nanocarbons*, ed. T. Akasaka, F. Wudl and S. Nagase, Wiley, Chichester, U.K., 2010, p. 275.
- (a) X. Lu, L. Feng, T. Akasaka and S. Nagase, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7723; (b) A. Rodriguez-Fortea, A. L. Balch and J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3551; (c) S. Fujiki, Y. Kubozono, Y. Rikiishi and T. Urisu, *Phys. Rev. B*, 2004, **70**, 235421.
- (a) M. J. Butcher, J. N. Nolan, M. R. C. Hunt, P. H. Beton, L. Dunsch, P. Kuran, P. Georgi and T. J. S. Dennis, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 195401; (b) M. J. Butcher, J. W. Nolan, M. R. C. Hunt, P. H. Beton, L. Dunsch, P. Kuran, P. Georgi and T. J. S. Dennis, *Phys. Rev. B*, 2003, **67**, 125413; (c) S. Zhao, J. Zhang, J. Dong, B. Yuan, X. Qiu, S. Yang, J. Hao, H. Zhang, H. Yuan, G. Xing, Y. Zhao and B. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 6265.
- M. d. C. Gimenez-Lopez, J. A. Gardener, A. Q. Shaw, A. Iwasiewicz-Wabnig, K. Porfyrakis, C. Balmer, G. Dantelle, M. Hadjipanayi, A. Crossley, N. R. Champness, M. R. Castell, G. A. D. Briggs and A. N. Khlobystov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 123.
- M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz and L. Echegoyen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, **48**, 7514.
- (a) S. Nagase and K. Kobayashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 1837; (b) D. M. Poirier, M. Knupfer, J. H. Weaver, W. Andreoni, K. Laasonen, M. Parrinello, D. S. Bethune, K. Kikuchi and Y. Achiba, *Phys. Rev. B*, 1994, **49**, 17403.
- (a) S. Sato, S. Seki, Y. Honsho, L. Wang, H. Nikawa, G. Luo, J. Lu, M. Haranaka, T. Tsuchiya, S. Nagase and T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2766; (b) T. Tsuchiya, R. Kumashiro, K. Tanigaki, Y. Matsunaga, M. O. Ishitsuka, T. Wakahara, Y. Maeda, Y. Takano, M. Aoyagi, T. Akasaka, M. T. H. Liu, T. Kato, K. Suenaga, J. S. Jeong, S. Iijima, F. Kimura, T. Kimura and S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 450.
- (a) B. P. Cao, T. Wakahara, Y. Maeda, A. H. Han, T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi and S. Nagase, *Chem.-Eur. J.*, 2004, **10**, 716; (b) Y. Takano, S. Obuchi, N. Mizorogi, R. Garcia, M. Angeles Herranz, M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, N. Martin, S. Nagase and T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 16103.
- Y. Shirai, L. Cheng, B. Chen and J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13479.
- D. G. Castner, K. Hinds and D. W. Grainger, *Langmuir*, 1996, **12**, 5083.
- H. X. Ju and D. Leech, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1999, **1**, 1549.
- R. D. Johnson, M. S. de Vries, J. Salem, D. S. Bethune and C. S. Yannoni, *Nature*, 1992, **355**, 239–240.
- C. Simao, M. Mas-Torrent, J. Veciana and C. Rovira, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 4382.
- M. d. C. Gimenez-Lopez, M. T. Raelisaenen, T. W. Chamberlain, U. Weber, M. Lebedeva, G. A. Rance, G. A. D. Briggs, D. Pettifor, V. Burlakov, M. Buck and A. N. Khlobystov, *Langmuir*, 2011, **27**, 10977.
- T. Akasaka, T. Wakahara, S. Nagase, K. Kobayashi, M. Waelchli, K. Yamamoto, M. Kondo, S. Shirakura, S. Okubo, Y. Maeda, T. Kato, M. Kako, Y. Nakadaira, R. Nagahata, X. Gao, E. Van Caemelbecke and K. M. Kadish, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 9316.



## Supporting information

### Electrochemical and magnetic properties of a surface-grafted novel endohedral metallofullerene derivative

*Núria Crivillers, Yuta Takano, Yuya Matsumoto, Javier Casado-Montenegro, Marta Mas-Torrent, Concepció Rovira, Takeshi Akasaka,\* and Jaume Veciana\**

AUTHOR EMAIL ADDRESS:

vecianaj@icmab.es; akasaka@tara.tsukuba.ac.jp

#### Table of Contents

Experimental procedures.....	S2
Reference for the Supporting information.....	S4
Figure S1. HPLC profiles of the crude reaction mixture of <b>2</b> .....	S5
Figure S2. HPLC profiles of multi-steps separation.....	S5
Figure S3. HPLC profiles of isolated <b>2a</b> and <b>2b</b> .....	S6
Figure S4. MALDI-TOF mass spectra of <b>2a</b> and <b>2b</b> .....	S7
Figure S5. ESR spectra of <b>2a</b> and <b>2b</b> .....	S7
Table S1. g-Value and hfcc of <b>2a</b> and <b>2b</b> .....	S8
Figure S6. <sup>1</sup> H NMR spectrum of anionic <b>2b</b> .....	S8
Figure S7. Vis-NIR absorption spectra of <b>2a</b> , <b>2b</b> and reference compounds.....	S9
Figure S8. Schematic drawing of the isomers.....	S10
Figure S9. CV of <b>2b</b> in solution.....	S10
Figure S10. AFM images of the La@C <sub>82</sub> -S-Au SAM.....	S11
Figure S11. XPS of La3d and S2p for the La@C <sub>82</sub> S-Au SAM.....	S12
Figure S12. TOF-SIMS of the La@C <sub>82</sub> -S-Au SAM.....	S13
Figure S13. Cyclic voltammetry of the La@C <sub>82</sub> -S-Au SAM.....	S14
Figure S14. ESR spectrum of the drop-casted film of La@C <sub>82</sub> ( <b>2b</b> ) on gold.....	S15

## Experimental Procedures

**General for the synthesis and characterization of compounds.** All chemicals and solvents were obtained from Wako Inc. or Sigma-Aldrich Inc. and used without further purification unless otherwise stated. La@C<sub>2v</sub>-C<sub>82</sub><sup>[1]</sup> was prepared according to the reported procedures. *o*-Dichlorobenzene was distilled over calcium hydride at reduced pressure under an argon atmosphere before use in reactions. Analytical high-performance liquid chromatography (HPLC) was performed on a HPLC apparatus (LC-2000 series; Jasco Inc.) using 5PYE, Buckyprep, Buckyprep M, or 5PBB columns (4.6 × 250 mm; Nacalai Tesque Inc.) Preparative HPLC was performed on a HPLC apparatus (LC-9204 ; Japan Analytical Industry Co., Ltd.) using 5PYE, Buckyprep, or 5PBB columns (20 × 250 mm; Nacalai Tesque Inc.). They were monitored with UV absorption at 330 nm, and toluene was used as the eluent. The <sup>1</sup>H-NMR measurements were conducted on a spectrometer (AVANCE 500; Bruker Analytik GmbH) with a CryoProbe system, or a spectrometer (AVANCE 300) where TMS was used as an internal reference ( $\delta = 0.00$  ppm). Absorption spectra were recorded using a spectrophotometer (UV-3150; Shimadzu Corp.). Mass spectrometry was conducted using a mass spectrometer (BIFLEX III; Bruker Analytik GmbH) with 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene as a matrix. Cyclic voltammograms (CVs) and differential pulse voltammograms (DPVs) were recorded using an electrochemical analyzer (ALS630D; BAS Inc.). Platinum wires were used as the working and counter electrodes. The reference electrode was a saturated calomel reference electrode (SCE) filled with 0.1 M (*n*-Bu)<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub> (TBAPF<sub>6</sub>) in *o*-DCB. All potentials are referenced to the ferrocene/ferrocenium couple (Fc/Fc<sup>+</sup>) as the standard. CVs were recorded using a scan rate of 50 mV/s, and DPVs were obtained using a pulse amplitude of 50 mV, a pulse width of 50 ms, a pulse period of 200 ms, and a scan rate of 20 mV/s. The solution was deaerated for 20 min. with argon before electrochemical measurements. Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra in solution were recorded by a Bruker EMXPlus9.5/2.7. The spectrometer was operated at 9.8 GHz with a microwave power of 0.2 mW (30 dB), a modulation frequency of 100 kHz, and modulation amplitude of 300 mG. The *g* values were determined by the readout function of the spectrometer with the weak pitch as a standard, while the hyperfine splitting constants were measured using a Hall unit for calibration of the magnetic field.

**Synthesis of a thioacetate-terminated aldehyde (1).** To a 2 M NaOH aqueous solution (100 mL) of 4-hydroxybenzaldehyde (3.66 g, 30.0 mmol), 1,4-dibromobutane (7.77 g, 36.0 mmol) was added, and then refluxed and stirred vigorously under argon atmosphere. After 24 hrs, organic phase was separated and aqueous phase was extracted three times with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL). The organic phases were combined and washed once with 2 M HCl aq. (10 mL) and twice with H<sub>2</sub>O (10 mL). The organic solution was dried with MgSO<sub>4</sub> and solvent was removed under a reduced pressure. Obtained yellow oil was dissolved in dry THF (70 mL) and potassium thioacetate was added to the solution. Then the solution was refluxed under argon atmosphere for 16 hrs. After cooling, the solution was filtered and solvent was removed under a reduced pressure from the

filtrate. Obtained dark yellowish green oil was separated by silica gel chromatography using hexane/Et<sub>2</sub>O (3/1 = v/v) as an eluent, and **1** was obtained as red oil ( $R_f = 0.56$ , 1.07 g, 4.23 mmol, 14 % yield)

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>, 293 K,  $\delta$ ) 9.87 (s, 1H), 7.82 (d, 2H,  $J = 14.5$  Hz), 6.98 (d, 2H,  $J = 14.5$  Hz), 4.05 (t, 2H,  $J = 10$  Hz), 2.95 (t, 2H,  $J = 12$  Hz), 2.34 (s, 3H), 1.89 (m, 2H), 1.78 (m, 2H). <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K)  $\delta = 9.83$  (s, 1H), 7.77 (d, 2H,  $J = 14.5$  Hz), 6.94 (d, 2H,  $J = 14.5$  Hz), 4.01 (t, 2H,  $J = 10$  Hz), 2.90 (t, 2H,  $J = 12$  Hz), 2.29 (s, 3H), 1.84 (m, 2H), 1.73 (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 293 K,  $\delta$ ) = 190.6, 163.8, 131.8, 129.6, 114.5, 67.5, 28.5, 27.9, 26.1. ESI-Mass [ $M^+$ ] calcd. 252.082, found 252.082 m/z.

**Synthesis of La@C82CMe2NMeCHC6H4OC4H8SCOMe (2a and 2b).** o-DCB (50 mL) solution containing 5.00 mg of La@C2v-C82 (5.00 mg, 4.46  $\mu$ mol) was carefully degassed and heated at 145°C with 2-methylaminoisobutyric acid (20.4 mg, 150  $\mu$ mol) and **1** (see SI for synthetic procedure) (14.6 mg, 50.0  $\mu$ mol) under argon atmosphere. After heating for 18 min, the reaction mixture was separated by multi-step HPLC procedure for the isolation of the target compound from byproducts and unreacted starting materials. The profiles are shown in Figure S2. As the result, **2a** and **2b** were obtained in 21% and 67% yields, based on the consumed starting fullerene, which were estimated by the HPLC analyses.

**2a** (The minor product): UV-vis-NIR (CS<sub>2</sub>)  $\lambda_{max} = 1032, 1479$  nm. MALDI-TOF MS calculated for C<sub>99</sub>H<sub>25</sub>LaNO<sub>2</sub>S ([ $M$ ]<sup>-</sup>): 1430.07, found: 1430.1 m/z.

**2b** (The major product): UV-vis-NIR (CS<sub>2</sub>)  $\lambda_{max} = 1034, 1488$  nm. MALDI-TOF MS calculated for C<sub>99</sub>H<sub>25</sub>LaNO<sub>2</sub>S ([ $M$ ]<sup>-</sup>): 1430.07, found: 1430.1 m/z.

**Note:** We found that -SH groups may react with La@C<sub>82</sub> at high temperature, such as a condition for the Prato reaction. Therefore, we used the less reactive -S(CO)CH<sub>3</sub> group instead of -SH group for the preparation of **2a** and **2b**.

**Preparation of the anionic 2b by bulk electrolysis.** Controlled-potential bulk electrolysis was performed using an H-type cell with two platinum gauze electrodes as the working and counter electrodes. [**2b**]<sup>-</sup> was obtained under argon in ODCB containing 0.2 M TBAClO<sub>4</sub> by setting the applied potential at a value 300 mV more negative than the E<sub>1/2</sub> value of the [**2b**]<sup>-</sup>/**2b** redox couple. The excess supporting electrolyte was precipitated from the solvent by adding carbon disulfide to the ODCB and then removed by filtration. The solvent was evaporated under reduced pressure. The residual brown solid was washed with 1-propanol, dried again, and dissolved in 1:1 (v/v) acetone-*d*<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> for NMR analysis.

[TBA]<sup>+</sup>[**2b**]<sup>-</sup>: <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CS<sub>2</sub>/acetone-*d*<sub>6</sub>, 1/1, 293 K,  $\delta$ ) 7.51 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 7.46 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 3.96 (t,  $J = 6.0$  Hz, 2H), 3.92 (s, 1H), 3.39-3.36 (TBA<sup>+</sup>, t,  $J = 8.0$  Hz, 8H), 2.91 (t,  $J = 7.0$  Hz, 2H), 2.27 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.13 (m, 2H), 1.85 (m, 4H), 1.79-1.72 (TBA<sup>+</sup>,

quintet,  $J = 8.0$  Hz,  $J = 7.5$  Hz, 8H), 1.42-1.35 (TBA+, m,  $J = 7.5$  Hz, 8H), 1.27 (s, 3H), 1.20 (s, 3H), 0.97-0.94 (TBA+, t,  $J = 7.5$  Hz, 12H). UV-vis-NIR (ODCB)  $\lambda_{\text{max}} = 613$ , 936 nm.

**General for the characterization of self-assembled monolayers (SAMs):** All solvents used were of high purity grade for HPLC from ROMIL-SpS (Super Purity Solvent). Gold (111) substrates consisting of 300 nm Au on mica were purchased from Georg Albert PVD-Beschichtungen. The substrates were first rinsed with dichlorometane, acetone and ethanol and dried under nitrogen stream. Then, these substrates were cleaned in a UV ozone chamber for 20 minutes and afterwards immediately immersed in ethanol for at least 30 minutes, rinsed with ethanol and isopropanol and dried under  $\text{N}_2$  stream. The substrates were immediately immersed in the solution of **2b**. SAM formation was carried out under light exclusion and under nitrogen atmosphere. See main text for detailed description of the preparation.

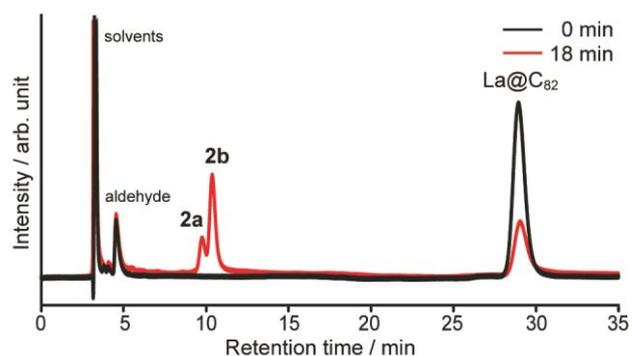
The electrochemical experiments were performed with a potentiostat/galvanostat 263a (EG&G Princeton Applied Research) using a platinum wire as counter electrode and a silver wire as a reference electrode. The gold surface modified with **2b** was used as a working electrode. XPS experiments were performed with a K-Alpha-Thermo Scientific with a monochromatic source Al  $K\alpha$  line of 1486.68 eV with a perpendicular irradiation to the samples ( $90^\circ$ ). The analyzed spot size per point was 400  $\mu\text{m}$  with an ellipsoidal disposition and an ion beam current of 6 mA. The experiments were performed at  $2 \times 10^{-7}$  mbar. For the general spectra a pass energy of 200 eV, a dwell time of 50ms and an energy step size of 1 eV were chosen. The conditions for specific elements, a pass energy of 40 eV, a dwell time of 50 ms and a energy step size of 0.1 eV were employed. The ToF-SIMS measurements were reordered with a TOF-SIMS<sup>5</sup> (Time of Flight Secondary Ions Mass Spectrometer) under the following specific analysis conditions: primary gun energy of 25 KV, extractor energy of 8.5 KV, an emission current of 1.05  $\mu\text{A}$ , employing  $\text{Bi}^{3++}$  with an intensity of the primary ions of 0.25 pA. The experiments were performed in vacuum at  $8.3 \times 10^{-9}$  mbar. The spot size was 200 x 200  $\mu\text{m}$ , with a resolution of 128 x 128 pixels, collecting above  $1 \times 10^{12}$  of ionic intensity per spectrum.

EPR measurements were performed at room temperature using a Bruker ELEXYS E500 X-band spectrometer in a rectangular TE102 cavity. Precautions to avoid undesirable spectral distortions and line broadenings, such as those arising from microwave power saturation and magnetic field overmodulation, were also taken into account to improve sensitivity.

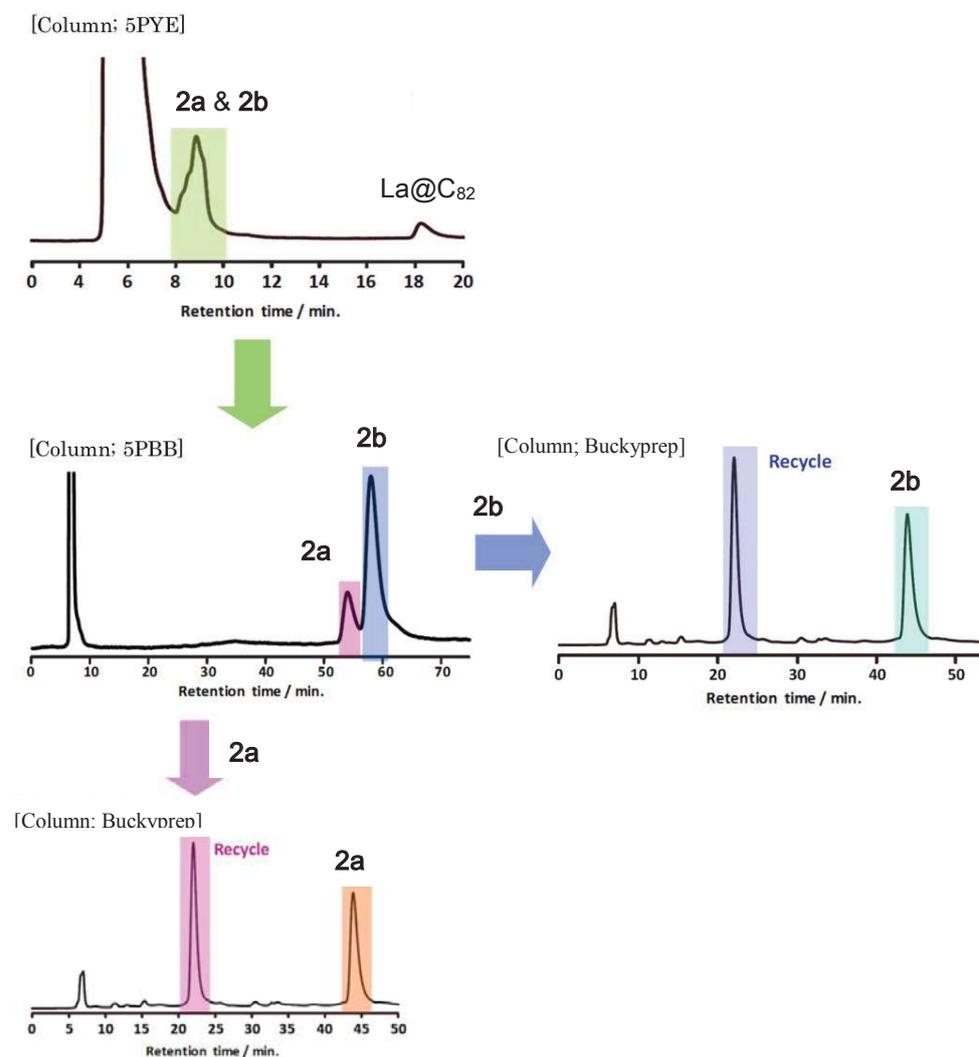
Atomic force microscopy images were acquired with SPM system from Agilent Technologies.

#### References:

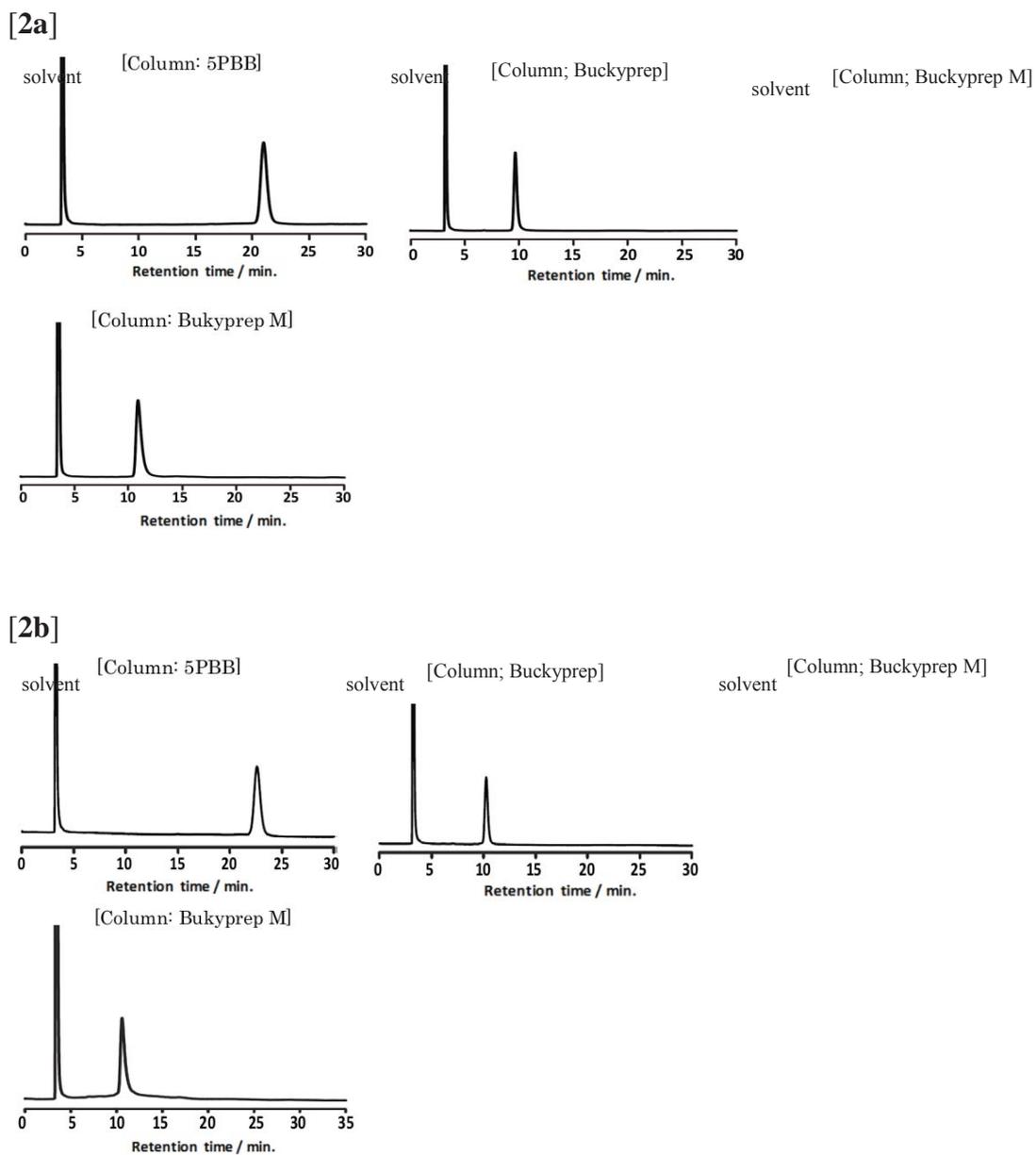
[1] (a) K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 2008. (b) K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12831.



**Figure S1.** HPLC profiles of the reaction crude of **2**. Column: Buckyprep  $\phi 4.6 \times 250$  mm, eluent: toluene, flow rate: 1.0 mL/min, wavelength: 330 nm, temperature: 40°C

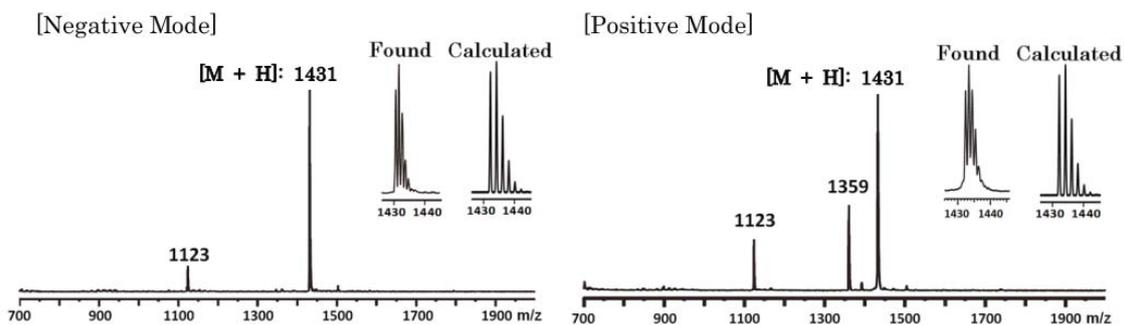


**Figure S2.** HPLC profiles of multi-step separations to isolate **2a** and **2b**. Column size:  $\phi 10 \times 250$  mm, Flow Rate: 9.99 mL/min, wavelength: 330 nm, temperature: r.t.

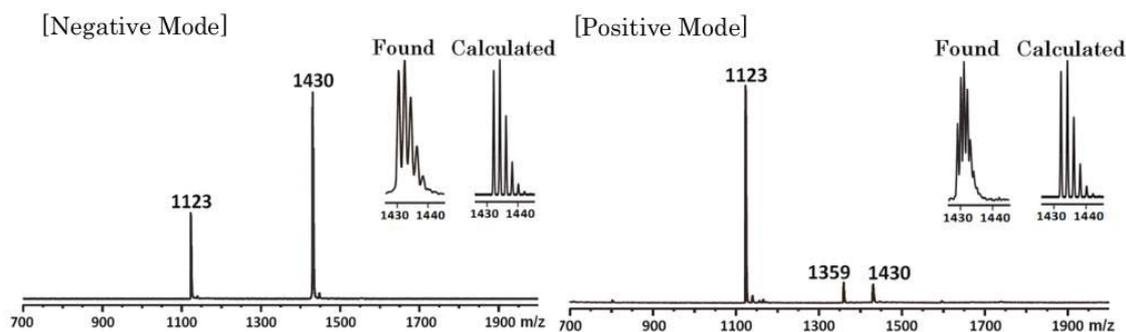


**Figure S3.** HPLC profiles of isolated (upper) **2a** and (bottom) **2b**. Column size:  $\phi 4.6 \times 250$  mm, eluent: toluene, flow Rate: 1.0 mL/min, wavelength: 330nm, Temperature: 40°C

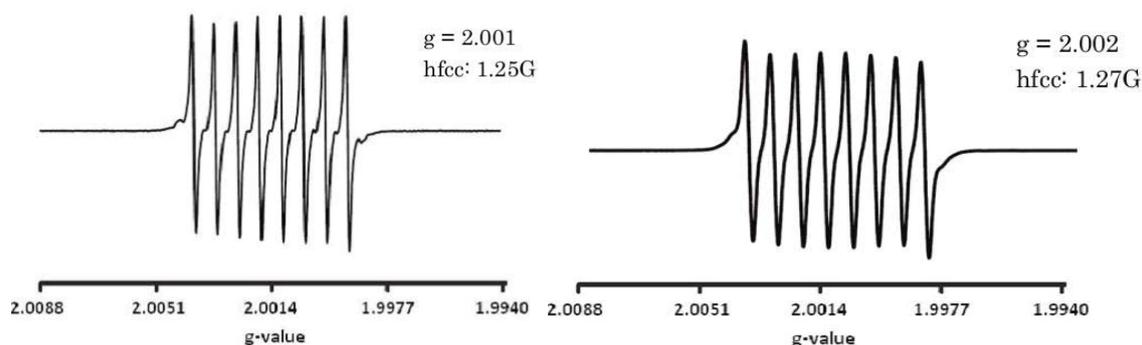
[2a]



[2b]



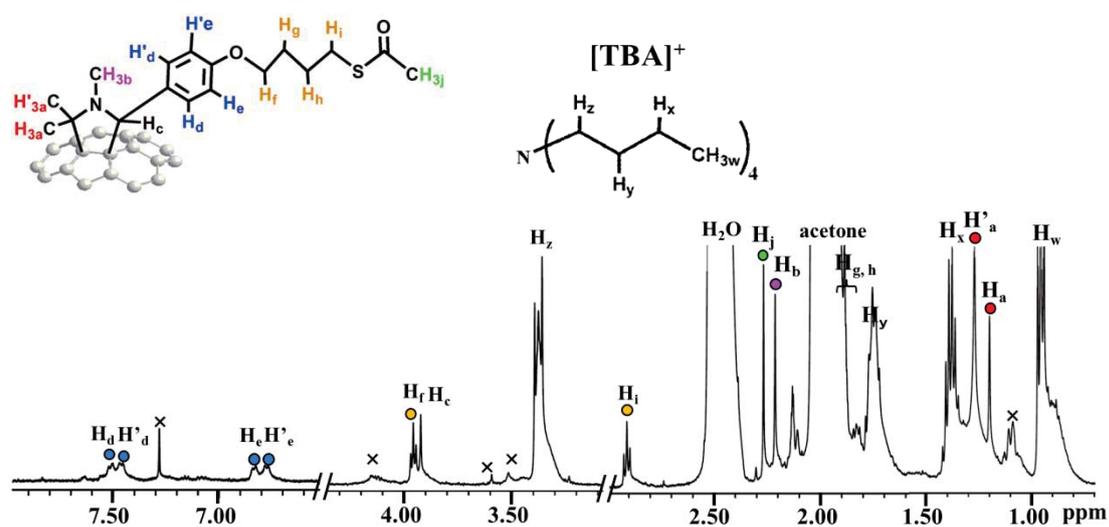
**Figure S4.** MALDI- TOF MS spectra of (upper) **2a** and (bottom) **2b**. (Left) Negative Mode, (Right) Positive Mode, Matrix: 1,1,4,4-Tetraphenyl-1,3-butadiene. The fragment peaks at 1123 and 1359  $m/z$  are  $\text{La}@C_{82}$  and  $[\mathbf{2b} - \text{CMe}_2\text{NMe}]$ , respectively, which are caused by the laser desorption process in the observation of mass spectra.



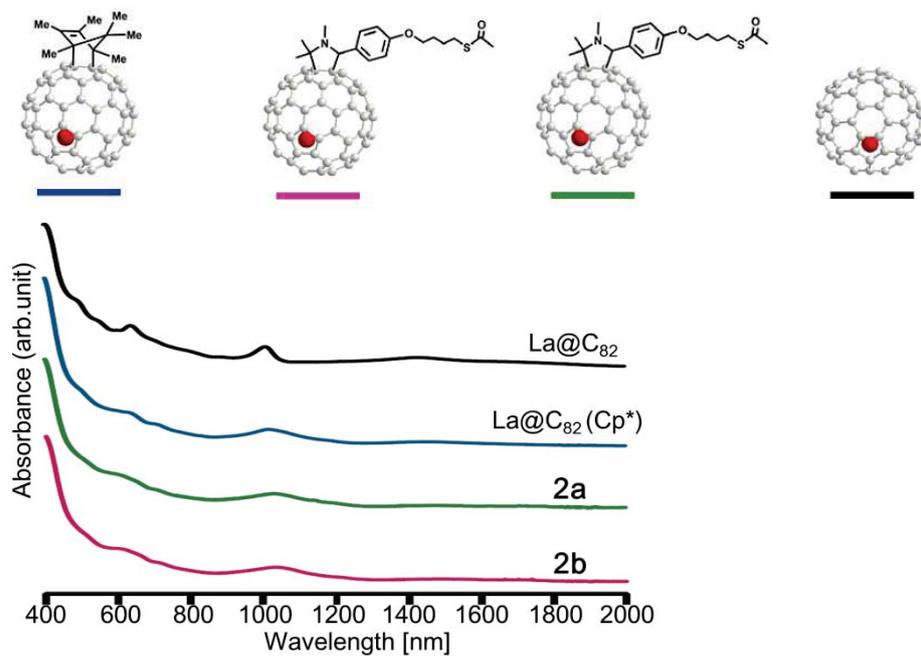
**Figure S5.** ESR spectra of (left) **2a** and (right) **2b**. Solvent:  $\text{CS}_2$ , Temperature: r.t.

**Table S1.** g-Value and hfcc of **2a**, **2b** and pristine La@C<sub>82</sub> in CS<sub>2</sub>

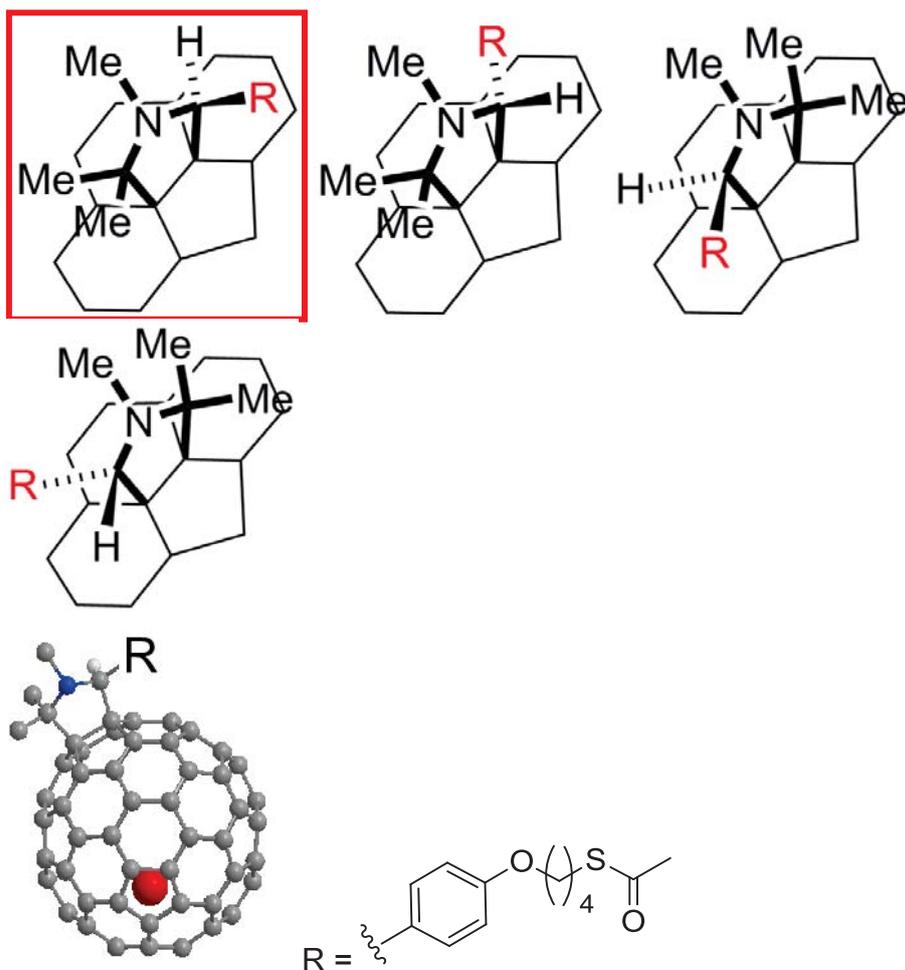
Compound	g-value	hfcc [G]
<b>2a</b>	2.001	1.25
<b>2b</b>	2.002	1.27
La@C <sub>82</sub>	2.001	1.15



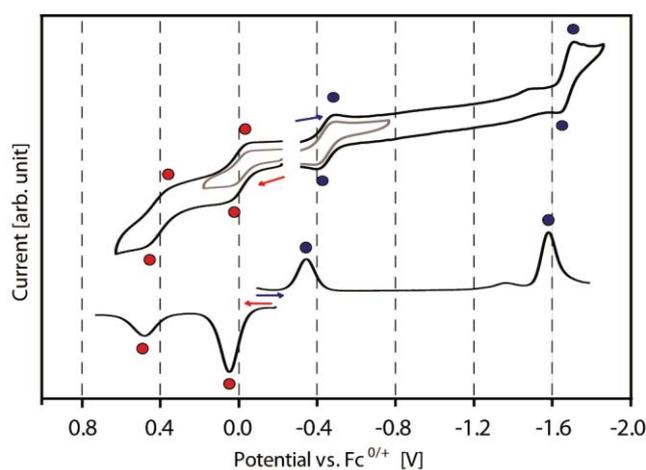
**Figure S6.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of anionic **2b** at 500 MHz in 1:1 (v/v) acetone-*d*<sub>6</sub>/CS<sub>2</sub> at 293 K. The signals from impurities were assigned based on the observation of blank solution containing possible impurities.



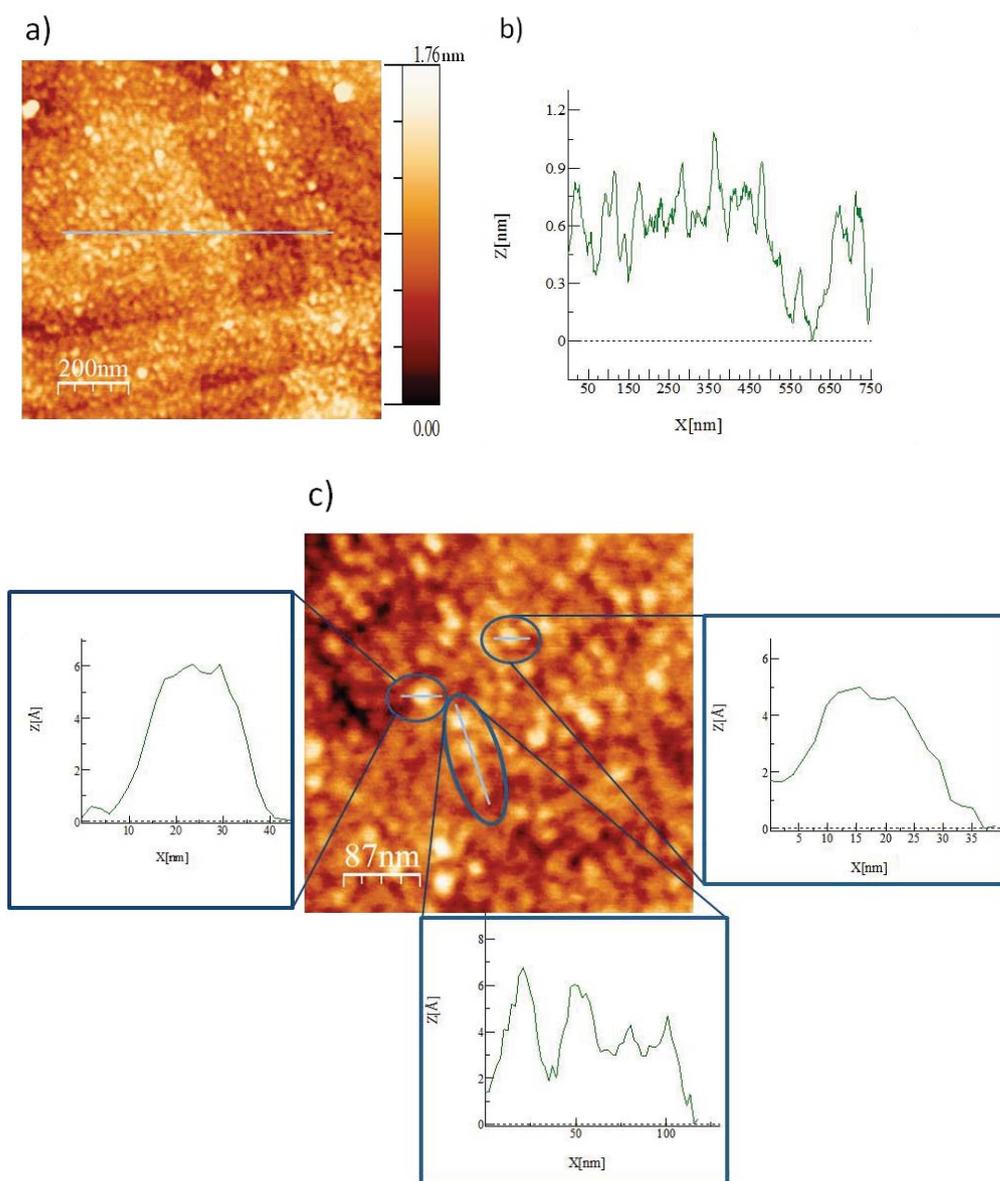
**Figure S7.** Vis-NIR absorption spectra of **2a**, **2b** and reference compounds in CS<sub>2</sub>.



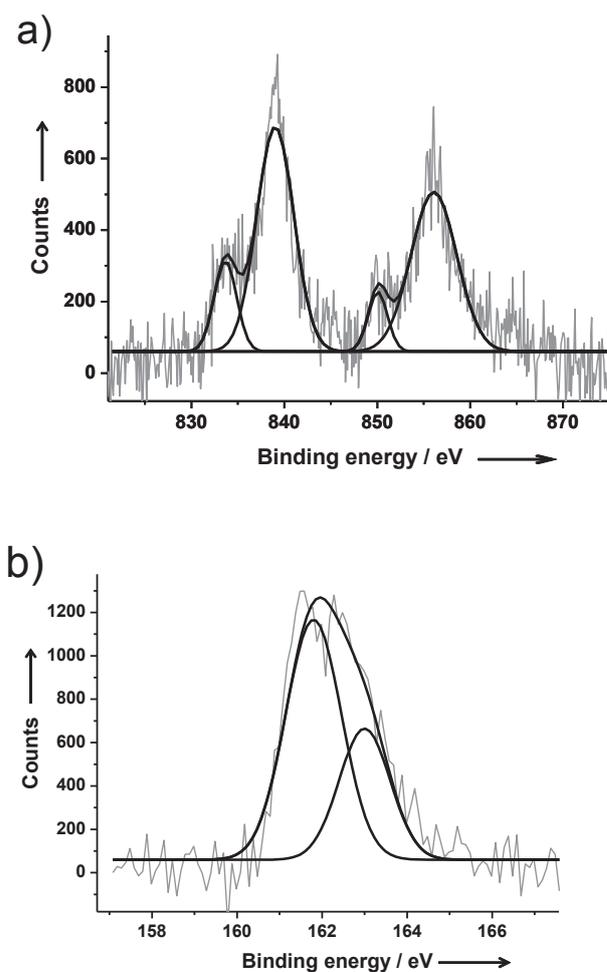
**Figure S8.** (Upper) Four possible addition patterns in the 1,3-dipolar cycloaddition reaction, where the most stable isomer is framed with red rectangle, and (bottom) schematic drawing of the most stable isomer. Relative stabilities are discussed on Ref.16 in the main text (Y. Takano, et al. J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 16103.).



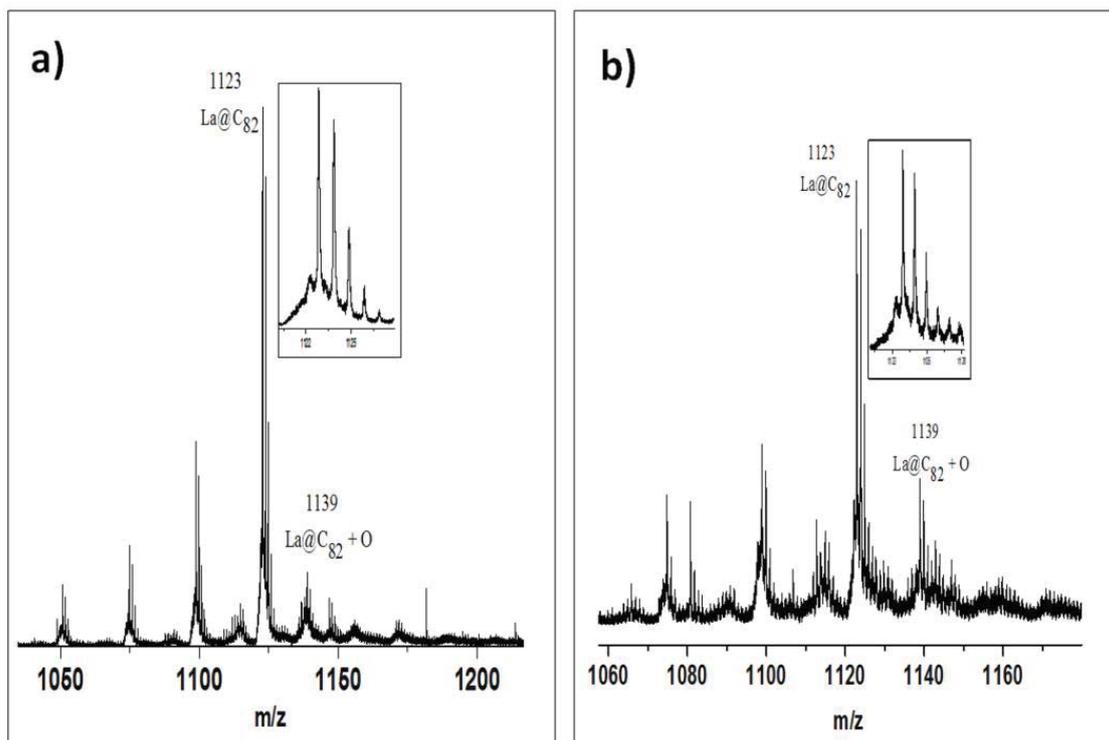
**Figure S9.** CV (upper) and DPV (lower) of 2b. TBAPF<sub>6</sub> 0.1 M in *o*-DCB was used as electrolyte, with a Ag/Ag<sup>+</sup> electrode and platinum wires as a reference and working and counter electrodes, respectively (scan rate = 50 mV/s).



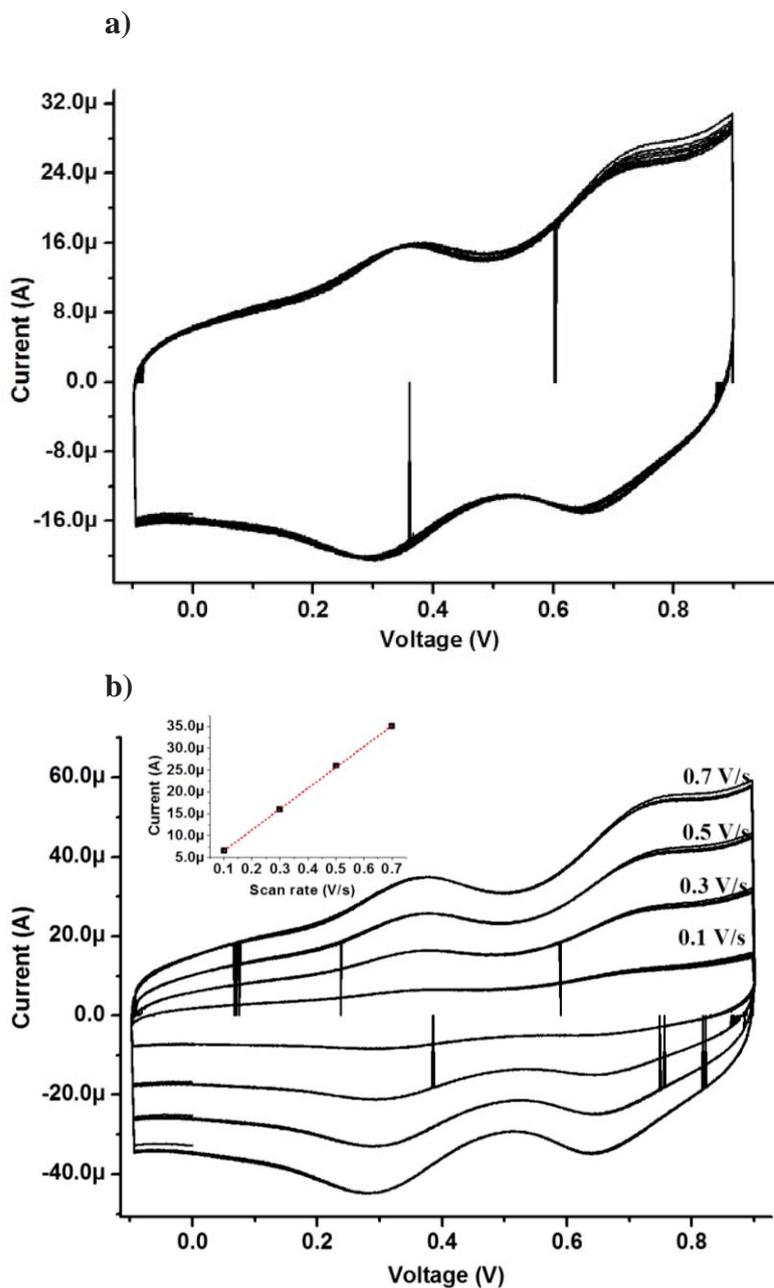
**Figure S10.** a) AFM topographic image (intermittent contact mode) of the La@C<sub>82</sub>-S-Au SAM, which was prepared from 2b. b) Height profile (across the blue line in a). c) Digital zoom from image a) and the height profile of different round shape clusters.



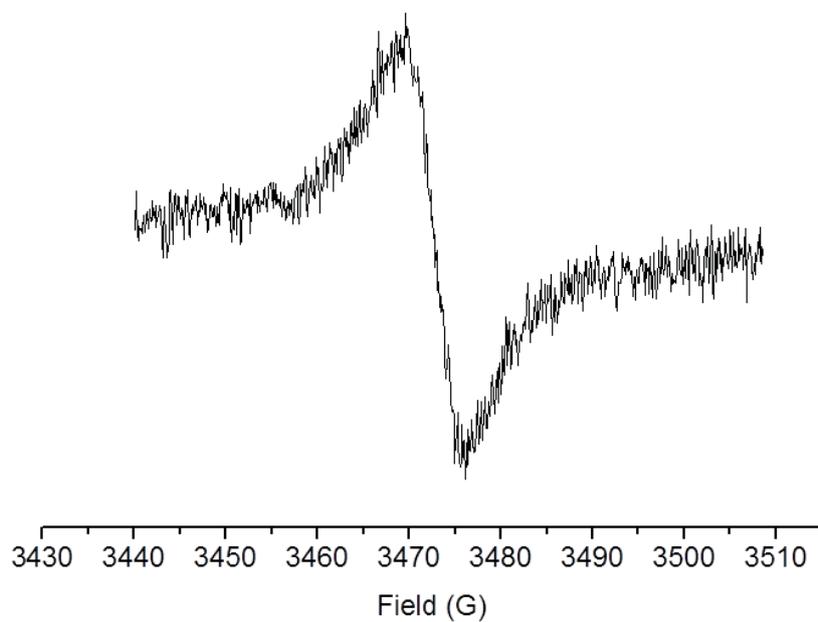
**Figure S11.** XPS of a) La3d and b) S2p for the La@C<sub>82</sub>S-Au SAM.



**Figure S12.** TOF-SIMS of the La@C<sub>82</sub>-S-Au SAM: a) in positive and b) negative modes.



**Figure S13.** a) Cyclic voltammetry of the La@C<sub>82</sub>-S-Au SAM recording ten consecutive cycles in the range of -0.1 to 0.9 V with a scan rate of 0.3 Vs<sup>-1</sup>. Both experiments were carried out with *n*-Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>, 20 mM, in acetonitrile as electrolyte, and a silver wire and a platinum wire as the pseudoreference and counter electrode, respectively. b) Cyclic voltammetry of the SAM of La@C<sub>82</sub>-S-Au acquired at different scan rates (from 0.1 V/s to 0.7 V/s). Two stable and reversible peaks at E<sup>1/2</sup> 0.33 V and 0.69 V (at scan rate 0.3V/s). Inset: Plot of the current vs. scan rate at E = 0.37 V.



**Figure S14.** ESR spectrum of a drop casted film of La@C<sub>82</sub> derivative (**2b**) on gold showing a g factor of 2.0015 and a line width of 6.5 Gauss.



## Artículo 2

**Título:** A Three-State Surface-Confined Molecular Switch with Multiple Channel Outputs.

**Autores:** Cláudia Simão, Marta Mas-Torrent, Javier Casado-Montenegro, Francisco Otón, Jaume Veciana, and Concepció Rovira

**Publicación:** J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 13256–13259



# A Three-State Surface-Confined Molecular Switch with Multiple Channel Outputs

Cláudia Simão, Marta Mas-Torrent,\* Javier Casado-Montenegro, Francisco Otón, Jaume Veciana, and Concepció Rovira\*

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) and Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), Campus de la UAB, 08193 Bellaterra, Spain

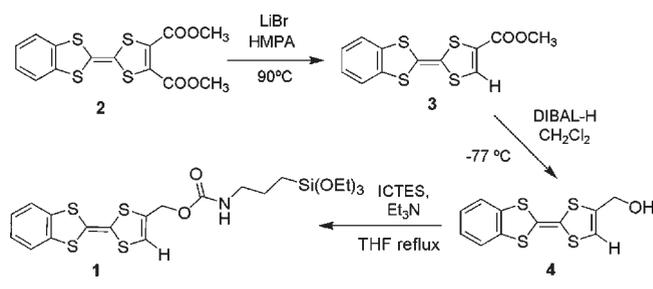
Supporting Information

**ABSTRACT:** A self-assembled monolayer of a tetrathiafulvalene derivative on indium tin oxide is shown to operate as a ternary redox switch in which the magnetic and optical outputs are employed to provide a readout of the state. This surface-confined molecular switch exhibits excellent reversibility and stability and is thus promising for the development of molecular electronics.

An increasing interest in grafting functional organic molecules onto solid supports is emerging, motivated by the fabrication of molecular-controlled electronic devices as an alternative to the miniaturization limitations faced by established silicon-based microelectronics. Additionally, such organic/inorganic hybrids can give rise to new materials with unprecedented performance. In these directions, bistable molecules are particularly appealing for their potential to serve as active components in data-storage devices.<sup>1</sup> Such bistability can stem from intramolecular electron-transfer processes, acid/base pairs, distinct magnetic interactions, isomerization transformations, or redox reactions. Mostly these latter two origins of bistability have been exploited in surface-confined molecules using light or electrical inputs to trigger the transformations. Molecular switches consisting of self-assembled monolayers (SAMs) of photo- or electrochromic molecules as well as molecules that change their electrical behavior upon photoisomerization have been reported previously.<sup>2–11</sup> Also, surfaces functionalized with multifunctional organic radicals have been described very recently,<sup>12–14</sup> and their potential as robust platforms for nonvolatile memory devices with optical and magnetic responses has been demonstrated.<sup>15</sup> Since all of these molecular switches are based on two states (i.e., ON and OFF states), they offer great potential for use in binary logic gates.<sup>16,17</sup> The fabrication of devices with surface-confined molecules that can be reversibly interconverted between three stable states is very rare,<sup>18,19</sup> although it would allow for the execution of more complex logic operations and also increase further the data storage capacity by going from  $2^n$  memory units in a binary system to  $3^n$  in a ternary one.

Tetrathiafulvalenes (TTFs) have been studied for many years for their fascinating electrical properties and remarkable electrochemical behavior.<sup>20–25</sup> TTF SAMs have also been explored, primarily to investigate their electrochemical properties and in the development of ion sensors.<sup>26–32</sup> These molecules exhibit in solution three stable and accessible redox states (i.e., neutral, radical cation, and dication states) and therefore can act as key

## Scheme 1. Synthetic Route for Preparation of 1



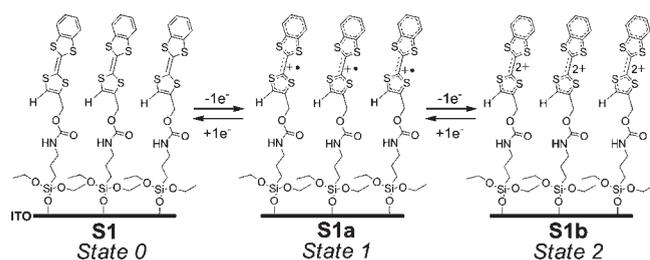
building blocks in switchable redox processes when grafted on conducting surfaces.<sup>33</sup> Here we report on the excellent switching properties of novel TTF SAMs on indium tin oxide (ITO) substrates that employ an electrochemical input and use optical and magnetic outputs as readout signals. The high potential of these systems for use as ternary memory devices is clearly elucidated.

TTF derivative 1 was employed to functionalize ITO, a transparent conducting substrate (Scheme 1). This molecule was designed with a terminated triethoxysilane moiety as a surface-anchoring group and a benzene ring to further promote lateral  $\pi$ – $\pi$  interactions between TTFs as well as an amide bridging group that could favor H-bonding among the neighboring grafted molecules. Therefore, this molecular design can drive dense molecular packing. To synthesize the target TTF molecule, monodecarboxylation of the asymmetric 4,5-dicarboxymethoxybenzotetrathiafulvalene 2<sup>34–37</sup> was first carried out using lithium bromide in hexamethylphosphoramide (HMPA) at 90 °C in high yield (92%). The conversion of ester 3 to primary alcohol 4 was achieved by reduction with diisobutylaluminum hydride (DIBAL-H) at low temperature (61% yield). Finally, the condensation reaction of 4 with 3-isocyanatopropyltriethoxysilane (ICTES) and triethylamine in refluxing THF afforded the desired TTF silane derivative 1 (30% yield).

SAMs of 1 on ITO-coated glass were fabricated by immersion of the freshly cleaned substrates in a 1 mM solution of 1 in dry toluene under an inert atmosphere. The solution was kept in a thermostatted oil bath at 80 °C for the first 3 h and then left at room temperature overnight. Afterward, the functionalized substrates were rinsed thoroughly with toluene and dried under a

Received: May 27, 2011

Published: August 02, 2011

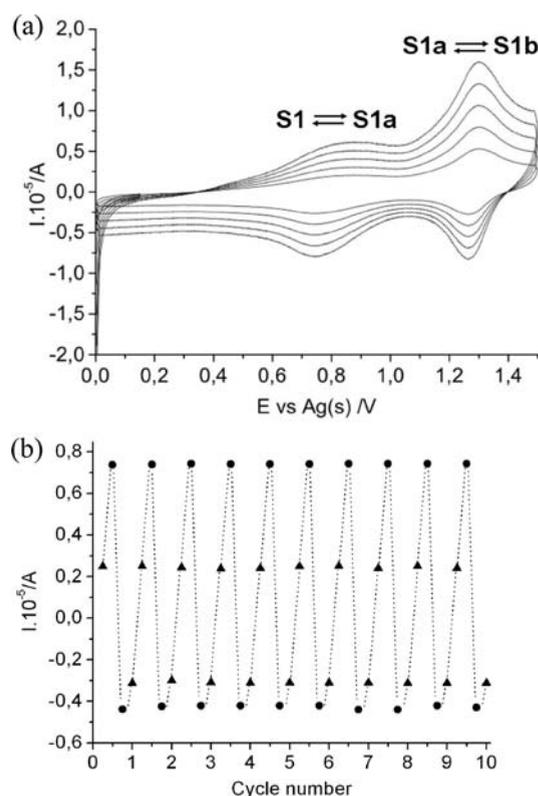


**Figure 1.** Schematic representation of the electrochemical tristability of SAM S1 obtained from **1**.

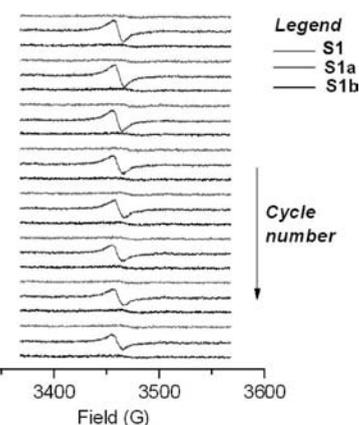
stream of nitrogen, giving SAM S1 (Figure 1), which was fully characterized by contact angle (CA) measurements, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and time-of-flight secondary-ion mass spectrometry (TOF–SIMS). The higher CA of 74.1° for S1 relative to that of bare ITO (51.2°) was in agreement with the hydrophobic nature of the terminal benzene rings,<sup>38,39</sup> confirming the successful surface functionalization. The XPS spectra showed the appearance of S and Si elements along with an increasing amount of carbon (S 2p, 163.21 eV; Si 2p, 102.22 eV; C 1s, 296.20 eV). In the TOF–SIMS spectrum, the molecular peak appeared at  $m/z$  426, pointing out the loss of two ethoxy groups from the silane moiety [Figure S1 in the Supporting Information (SI)].

The electrochemical characteristics of SAM S1 were investigated using cyclic voltammetry (CV). The experiments were carried out in a 0.02 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) in acetonitrile using the functionalized substrate as the working electrode [vs Ag(s)]. As shown in Figure 2a, the cyclic voltammogram exhibited two reversible redox waves. The first, at  $E_{1/2}^{(1)} = +0.74$  V, was assigned to the oxidation forming the radical cation species (S1a in Figure 1), and the second one, at  $E_{1/2}^{(2)} = +1.30$  V with a higher current density but equal integration, was attributed to the oxidation to the dication (S1b in Figure 1). Such an asymmetric cyclic voltammogram shape is typical of dense TTF SAMs on Au and has previously been explained in terms of intermolecular electron interactions taking place within the monolayer.<sup>26,32,40</sup> The surface coverage ( $\Gamma$ ) of the SAM was estimated from the anodic charge integration at 100 mV/s to have the high value of  $1.1 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> (87% coverage; see the SI). It was also observed that the current peaks increased with the scan rate, which is characteristic of surface-confined electroactive species. The stabilities of the three redox states were confirmed by performing many consecutive voltage cycles from 0 to +1.5 V, which resulted in completely identical redox waves that did not show any sign of loss of current intensity (Figure 2b).

Since the radical cation species formed after the first oxidation process confers paramagnetic properties to the SAM, the magnetic response of the three redox states was employed as a readout signal of the electrochemical switch by monitoring the electronic paramagnetic resonance (EPR) spectrum. After the appropriate voltage was applied to S1 for 2 min in the CV cell, the EPR spectrum of the SAM was registered in air. A sequence of voltage pulses of  $-0.2$ ,  $+0.9$ , and  $+1.5$  V vs Ag(s) was applied in order to convert the SAM to S1 (state 0), S1a (state 1), and S1b (state 2), respectively. The collected EPR spectra are shown in Figure 3. Flat EPR baselines were observed for the neutral (S1) and dicationic (S1b) states in accord with their diamagnetic

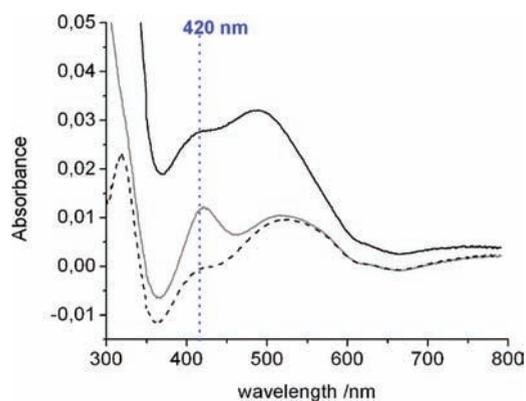


**Figure 2.** (a) CV response using the SAM of **1** as the working electrode vs Ag(s) and a Pt wire as the counter electrode in 0.02 M TBAHFP in acetonitrile. The different cycles correspond to scan rates of (from lower to higher current intensity) 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, and 0.25 V/s. (b) Plot of the current intensity vs the number of cycles of the two redox peaks corresponding to the processes S1 ⇌ S1a (▲) and S1a ⇌ S1b (●) at scan rate of 0.1 V/s.

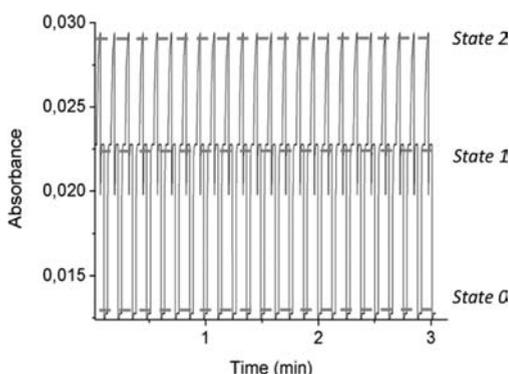


**Figure 3.** Magnetic response of the SAM of **1** monitored by EPR spectroscopy when a sequence of consecutive voltage pulses of  $-0.2$ ,  $+0.9$ , and  $+1.5$  V vs Ag(s) were applied to the substrate.

character, whereas for the radical cation state (S1a), a broad line ( $\Delta H_{pp} = 10$  G) at a  $g$  factor of 2.0082 was seen, as is typical for solid-state TTF<sup>•+</sup>.<sup>20,22</sup> Importantly, the same spectra could be reproduced after several weeks. This result confirmed unambiguously the viability of using the magnetic response to read the state of the switch.

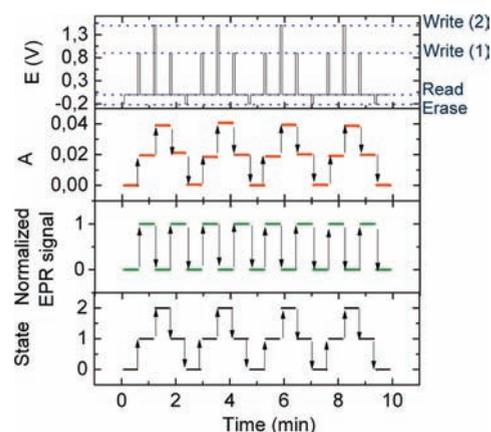


**Figure 4.** UV–vis absorbance spectra of **S1** (black dashed line), **S1a** (gray solid line), and **S1b** (black solid line) in a solution of 20 mM TBAHFP in acetonitrile. **S1a** and **S1b** were generated applying voltages of +0.9 and +1.5 V vs Ag(s), respectively, for 2 min. The vertical dashed line indicates the wavelength that was monitored in the switching studies.



**Figure 5.** Optical absorbance of the SAM of **1** at  $\lambda = 420$  nm as a function of time upon consecutive application of a sequence of 2 s pulses at voltages vs Ag(s) of  $-0.2$  V (state 0),  $+0.9$  V (state 1), and  $+1.5$  V (state 2).

The optical response of the SAM was also explored to interrogate the switch. SAM **S1** was placed in a UV–vis cuvette filled with a 0.02 M solution of TBAHFP as the electrolyte in acetonitrile. Platinum and silver wires were employed as the counter and reference electrodes, respectively, to perform electrochemistry in situ in the UV–vis spectrophotometer. Figure 4 shows the UV–vis spectra of the three redox states of the SAM, which were achieved applying the same voltages as in the previously described experiments. A band at 420 nm typical of a TTF radical cation was observed for **S1a**. On the other hand, upon oxidation to **S1b**, the collected UV–vis spectrum showed a notable increase in the absorbance of the functionalized substrate and the appearance of a broad band at  $\sim 500$  nm. On the basis of the different absorption spectra of the three states, the electrochemical switching of these SAMs was monitored by following the absorption changes at 420 nm. For this purpose, cycles with a voltage profile involving 2 s pulses of ERASE ( $-0.2$  V)–WRITE 1 ( $+0.9$  V)–WRITE 2 ( $+1.5$  V) were applied in order to commute from state 0 to state 1 and then to state 2. As shown in Figure 5, three different absorption values with high ON/OFF ratios were found to be distinguishable and characteristic of the three states, confirming that optical readout of the charge storage is feasible. Hundreds of



**Figure 6.** Three-state switching behavior of the SAM of **1**: (top to bottom) applied voltage profile, optical output (absorbance at 420 nm), magnetic output (EPR signal), and corresponding states (0, 1, and 2).

cycles without loss of the signal recovery were performed, confirming the high stability of the three redox states of the SAM (Figures S2 and S3). Furthermore, the outstanding SAM stability over time was also confirmed, as the switching behavior was maintained for over a month (Figure S5).

In order to investigate further the potential of the TTF SAM for nonvolatile memory devices, a cyclic series of WRITE 1–READ–WRITE 2–READ–ERASE–READ voltage pulses [ $+0.9$ , 0,  $+1.5$ , 0,  $-0.2$ , 0 V vs Ag(s), respectively] were applied. The WRITE and ERASE pulses were applied for 5 s and the READ pulses for 30 s. Figure 6 summarizes the optical and magnetic outputs measured. The results clearly reveal that the three states of the switch were preserved after removal of the external electrical stimuli. Considering first the magnetic response, we observe that even if the SAM can be in three different states, only one EPR response is detectable because two of the states do not exhibit any EPR signal. In other words, the EPR output can be either ON or OFF (i.e., in binary language 1 or 0). However, three levels of optical absorbance can be identified (i.e., high for state 2, medium for state 1, and low for state 0). This points out that this system is suitable for use in both binary and ternary memory devices.

In summary, by taking advantage of the multiplicity of redox states of TTFs, their stability, and the reversibility of their interconversions when grafted on a substrate, we were able to fabricate a three-state surface-immobilized switch by exploiting their distinct optical and magnetic responses. The excellent robustness and stability of this molecular switch represents one modest but significant contribution to the great potential that molecular electronics offers for developing real devices.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

**S Supporting Information.** Experimental procedures and additional data. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Authors

mmas@icmab.es; cun@icmab.es

## ACKNOWLEDGMENT

The research leading to these results received funding from the European Community's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under Grant Agreement 212311 of the ONE-P Project; the Marie Curie Est FuMASSEC; the DGI (Spain) under Grants EMOCIONa (CTQ2006-06333) and POMAs (CTQ2010-19501); the Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN); CSIC (PIF200850F0080); and Generalitat de Catalunya (Grant 2009SGR00516). We also thank Dr. Lloveras for the EPR measurements and Amable Bernabé for the MALDI measurements.

## REFERENCES

- (1) *Molecular Devices and Machines: Concepts and Perspectives for the Nanoworld*; Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2008.
- (2) Gupta, T.; Altman, M.; Shukla, A. D.; Freeman, D.; Leitus, G.; van der Boom, M. E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1379.
- (3) Shukla, A. D.; Das, A.; van der Boom, M. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3237.
- (4) Sortino, S.; Di Bella, S.; Conoci, S.; Petralia, S.; Tomasulo, M.; Paesial, E. J.; Raymo, F. M. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 1390.
- (5) Sortino, S.; Petralia, S.; Conoci, S.; Di Bella, S. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 811.
- (6) Areephong, J.; Browne, W. R.; Katsonis, N.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3930.
- (7) Katsonis, N.; Kudernac, T.; Walko, M.; van der Molen, S. J.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1397.
- (8) Kronemeijer, A. J.; Akkerman, H. B.; Kudernac, T.; van Wees, B. J.; Feringa, B. L.; Blom, P. W. M.; de Boer, B. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1467.
- (9) Namiki, K.; Sakamoto, A.; Murata, M.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2007**, 4650.
- (10) Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samori, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 3407.
- (11) Mativetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samori, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9192.
- (12) Crivillers, N.; Mas-Torrent, M.; Perruchas, S.; Roques, N.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C.; Basabe-Desmonts, L.; Ravoo, B. J.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2215.
- (13) Crivillers, N.; Mas-Torrent, M.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5499.
- (14) Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Mugnaini, V.; Ratera, L.; Rovira, C.; Veciana, J. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1691.
- (15) Simão, C.; Mas-Torrent, M.; Crivillers, N.; Lloveras, V.; Artés, J. M.; Gorostiza, P.; Veciana, J.; Rovira, C. *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 359.
- (16) de Silva, A. P. *Nature* **2008**, *454*, 417.
- (17) Gupta, T.; van der Boom, M. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 5322.
- (18) Fioravanti, G.; Haraszkiwicz, N.; Kay, E. R.; Mendoza, S. M.; Bruno, C.; Marcaccio, M.; Wiering, P. G.; Paolucci, F.; Rudolf, P.; Brouwer, A. M.; Leigh, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2593.
- (19) Li, H.; Xu, Q. F.; Li, N. J.; Sun, R.; Ge, J. F.; Lu, J. M.; Gu, H. W.; Yan, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 5542.
- (20) Williams, J. M. F.; Ferraro, R. J.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M.-H. *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- (21) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 433.
- (22) Batail, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4887.
- (23) Farges, J.-F. *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1994.
- (24) Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
- (25) Hunig, S. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1469.
- (26) Herranz, M.; Yu, L.; Martin, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379.
- (27) Liu, S. G.; Liu, H.; Bandyopadhyay, K.; Gao, Z.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3292.
- (28) Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Monkman, A. P.; Marenco, C.; Yarwood, J.; Joyce, M. J.; Port, S. N. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 395.
- (29) Herranz, M. A.; Colonna, B.; Echegoyen, L. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5040.
- (30) Liu, H. Y.; Liu, S. G.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **1999**, 1493.
- (31) Fujihara, H.; Nakai, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T. *Chem. Commun.* **1999**, 737.
- (32) Yokota, Y.; Miyazaki, A.; Fukui, K.; Enoki, T.; Tamada, K.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20401.
- (33) Canevet, D.; Salle, M.; Zhang, G. X.; Zhang, D. Q.; Zhu, D. B. *Chem. Commun.* **2009**, 2245.
- (34) Spencer, H. K.; Cava, M. P.; Garito, A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 966.
- (35) Liu, W.; Guo, Y. J.; Zeng, X. R.; Zuo, J. L.; You, X. Z. *J. Heterocycl. Chem.* **2007**, *44*, 831.
- (36) Mizuno, M.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 416.
- (37) Otón, F.; Pfattner, R.; Oxtoby, N. S.; Mas-Torrent, M.; Wurst, K.; Fontrudona, X.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 154.
- (38) Hacker, C. A.; Batteas, J. D.; Garno, J. C.; Marquez, M.; Richter, C. A.; Richter, L. J.; Van Zee, R. D.; Zangmeister, C. D. *Langmuir* **2004**, *20*, 6195.
- (39) Lee, J.; Jung, B.; Lee, J.; Chu, H.; Dob, L.; Shim, H. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3494.
- (40) Blanchard, P.-Y.; Aleveque, O.; Boisard, S.; Gautier, C.; El-Ghayoury, A.; Le Derf, F.; Breton, T.; Levillain, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 2118.

## SUPPORTING INFORMATION:

### A Three-State Surface Confined Molecular Switch with Multiple Channel Outputs

Cláudia Simão, Marta Mas-Torrent, Javier Casado-Montenegro, Francisco Otón, Jaume Veciana, Concepció Rovira

#### *Experimental Procedure*

*Synthesis of 3*: The synthesis and purification of this compound was performed under red light. A solution of 4,5-dicarboxymethoxy-benzotetrathiafulvalene **2**<sup>1-4</sup> (100 mg; 0.27 mmol), lithium bromide (422 mg; 4.86 mmol) and 5-7 drops of water in hexamethylphosphoramide (10 mL) was stirred in a thermostated bath at 90°C for 90 minutes. After cooling down to room temperature, 10 mL of a saturated solution of sodium chloride was added. An orange precipitate was formed, filtered and washed with distilled water. Purification in a silica-gel chromatographic column (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hexane 3:2 as eluent) gave monoester **3** in very high yield (92%).

**M.P.**/°C: 172; **IR** (ν/cm<sup>-1</sup>): 3052 (w), 1720 (s), 1572 (w), 1556 (m), 1531 (m), 1431 (m), 1245 (s), 1119 (s), 1202 (m), 119 (w), 1049 (m), 940 (m), 830 (m), 764 (w), 723 (s); **<sup>1</sup>H NMR** (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 7.36(s, 1H), 7.26-7.11 (m, 4H, J= 7,5 Hz), 3.82 (s, 3H); **<sup>13</sup>C NMR** (250 MHz; CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 160.18; 138.21; 132.37; 128.11; 126.49; 122.53; 112.44; 110.72; 53.39; **UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (λ/nm (logε)): 225 (4.408), 257 (4.300), 312 (4.312), 423 (3.407); **Elemental analysis**: calculated: C (46.13%), H

(2.58%); experimental C (46.15), H (2.61%); **LDI-TOF** (m/z): calculated: 312.4; experimental: 311.9 ( $[M^+]$ ); **CV** (0.1 M TBAHFP in  $CH_2Cl_2$  vs. Ag/AgCl): two reversible waves at  $E_1^{1/2} = +0.58$  V and  $E_2^{1/2} = +1.07$  V.

*Synthesis of 4:* In an anhydrous flask under argon, *diisobutylaluminium hydride* (DIBAL-H) (1 M in  $CH_2Cl_2$ , 1.58 mL) was added dropwisely to a stirred solution of **3** (100 mg, 0.3 mmol) in dry dichloromethane (8 mL) cooled at  $-78^\circ C$  in a  $CO_{2(s)}$ :acetone bath. After 2 hours, the mixture was treated with a mixture of 6 M aqueous HCl and MeOH (1:1) (10 mL) and then allowed to reach room temperature. Dichloromethane (200 mL) was added and the organic layer was washed with 1 M aqueous HCl (200 mL) until no gases evolved, then with water, dried over anhydrous magnesium sulphate, filtered and evaporated under reduced pressure. The reaction crude was purified in a silica gel column chromatography (eluent  $CH_2Cl_2$ ) resulting in **4** as a light orange solid (61% yield).

**M.P.**/ $^\circ C$ : 187; **IR** ( $v/cm^{-1}$ ): 3323 (w), 3070 (w), 3048 (w), 2918 (w), 2850 (w), 1595 (w), 1459 (w), 1443 (m), 1428 (m), 1374 (m), 1282 (w), 1255 (w), 1227 (w), 1120 (m), 1089 (m), 1013 (m), 965 (m), 917 (w), 841 (w), 774 (m), 720 (s);  **$^1H$ NMR** (250 MHz;  $CDCl_3$ ) ( $\delta/ppm$ ): 7.25-7.09 (m, 4H,  $J = 7.4$  Hz), 6.26 (s, 1H), 4.43 (s, 2H), 2.05 (s, 1H); **UV-Vis** (THF) ( $\lambda/nm$  ( $\log\epsilon$ )): 257 (3.961), 286 (3.999), 310 (3.999), 435 (3.022); **Elemental analysis**: calculated: C (46.45%) H (2.83%); experimental: C (46.50%), (2.95%); **LDI-TOF** (m/z): calculated: 284.4; experimental: 283.7 ( $[M^+]$ ); **CV** (0,1 M TBAHFP in  $CH_2Cl_2$  vs. Ag/AgCl): two reversible waves at  $E_1^{1/2} = +0.47$  V and  $E_2^{1/2} = +0.91$  V.

*Synthesis of 1:* In an anhydrous system, a solution of alcohol **4** (50 mg; 0.18 mmol) in dry THF (3 mL) was poured inside a 10 mL three-neck round-bottom flask equipped with a refrigerator column. *3-isocyanatopropyltriethoxysilane* (ICTES) (50

$\mu\text{L}$ ; 0.20 mmol) and triethylamine (27  $\mu\text{L}$ ; 0.20 mmol) were added while stirring and the mixture was refluxed overnight. The solvent was evaporated at reduced pressure, giving a yellow oil. Purification in a reverse phase silica-gel chromatographic column ( $\text{CH}_3\text{CN}:\text{Acetone}$  (1:4)) resulted in compound **1** in 30% yield.

**M.P.**/ $^\circ\text{C}$ : 156-158; **IR** ( $\text{v}/\text{cm}^{-1}$ ): 2974 (w), 2925 (w), 2888 (w), 1693 (s), 1546 (m), 1446 (m), 1391 (m), 1263 (s), 1075 (s), 954 (s), 772 (m), 733 (m), 675 (m);  **$^1\text{H}$ NMR** (250 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 7.68 (s, 1H), 7.22-7.11 (m, 4H,  $J=7.5$  Hz), 6.32 (s, 1H), 4.80 (s, 2H), 3.83 (m, 6H,  $J=7.1$  Hz), 3.20 (q, 2H,  $J=6.2$  Hz), 1.59 (m, 2H,  $J=7.4$  Hz), 1.31 (m, 9H,  $J=7.1$  Hz), 0.69 (t, 2H,  $J=8.1$  Hz);  **$^{29}\text{Si}$  NMR** (360 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): - 103; **UV-Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ( $\lambda/\text{nm}$  ( $\log\epsilon$ )): 255 (3.950), 280 (3.899), 307 (3.599), 420 (3.022); **Elemental analysis**: calculated: C (47.43%); H (5.50%); S (24.12%); Si (5.28%); experimental: C (47.46%), H (5.70%), S (24.10%); Si (5.20%); **LDI-TOF** ( $m/z$ ): calculated: 531.8; experimental: 531.2 ( $[\text{M}^+]$ ); **CV** (0.1 M TBAHFP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ): two reversible waves at  $E_1^{1/2} = +0.45\text{V}$  and  $E_2^{1/2} = +0.75\text{V}$ .

*Self-Assembled Monolayer Preparation*: The ITO substrates were purchased to Delta Technologies, LTD (USA), as double-face coated ITO over unpolished float glass showing a resistance of 15-25  $\Omega$ . The dimensions of the substrates were of 7x50x0.5(mm) for electrochemical and UV-Vis experiments and 3x150x0.5(mm) for EPR measurements. The ITO substrates were firstly degreased in ultra-sonic bath using a solvent series with increased polarity: dichloromethane, acetone and then ethanol for fifteen minutes each. The substrates were rinsed with pure ethanol and dried under a nitrogen stream. Secondly, the substrates were treated in an oxidising bath of  $\text{NH}_4\text{OH}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$  (1:1:5) at  $80^\circ\text{C}$  for 30 minutes and washed thoroughly with millipore distilled water, rinsed with ethanol and then dried under nitrogen stream. The freshly cleaned ITO substrates were immersed in a 1 mM solution of **1** in freshly

distilled toluene, in a vessel under argon atmosphere. The first 3 hours the solution was kept in a thermostated oil bath at 80°C and then it was left at room temperature overnight. The substrates were then washed thoroughly with toluene and dried under nitrogen stream giving **S1**.

A *TOF-SIMS IV* mass spectrometer (Ion-Tof GmbH, Münster, Germany) equipped with a bismuth cluster (Bi<sup>3+</sup>) ion source in pulses of 15 ns was used for these experiments. The sample was scanned under these conditions in a 125x125  $\mu\text{m}^2$  area for 30 seconds with a mass resolution of  $10^5$  m/z. The secondary ions emitted were accelerated to 2 keV, the mass analysed during the time of flight and post-accelerated to 10 keV after detection. The abundance of the ions detected was normalized to the total ion abundance.

*Contact angle measurements* were performed with Millipore water on a contact angle measuring system DSA 100 from KRÜSS using the SCA20 software.

*X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)* experiments were performed using *PHI 5500 Multitechnique System* (from *Physical Electronics*) with a monochromatic X-ray source (Al K  $\alpha$  line of 1486.6 eV energy and 350 W power), placed perpendicular to the analyzer axis and calibrated using the 3d<sub>5/2</sub> Ag line with a full width at half maximum (FWHM) of 0.8 eV. The analyzed area was a circle of 0.8 mm diameter, and the selected resolution for the spectra was 187.5 eV of *pass energy* and 0.8 eV/step for the general spectra and 23.5 eV of *pass energy* and 0.1 eV/step for the spectra of the different elements. All measurements were made at a pressure between  $5 \times 10^{-9}$  and  $2 \times 10^{-8}$  torr inside an ultra-high vacuum chamber.

*Cyclic Voltammetry (CV)* with the functionalised surfaces was used to characterize the SAM employing a potentiostat-galvanostat *VersaSTAT* from *Princeton Applied Research*. The functionalized surfaces were used as working electrode, a silver

wire as pseudo-reference electrode, and a degassed solution of 0.02 M TBAHFP in acetonitrile as electrolyte solution.

*EPR spectra* were obtained at room temperature using a Bruker ELEXYS E500 X band spectrometer. A rectangular TE102 cavity was used for the measurements. The signal to noise ratio of spectra was increased by accumulation of scans using the F/F lock accessory to guarantee large field reproducibility. Precautions to avoid undesirable spectral distortions and line broadenings, such as those arising from microwave power saturation and magnetic field over modulation, were also taken into account.

*UV-Vis absorbance* measurements to optically characterise the materials were performed in a *Cary 5000* UV-Vis-NIR spectrophotometer using the double beam mode.

#### **Calculation of the surface coverage of SAM of **1** from the CV**

The surface area coverage can be determined by integration of the voltammetric wave current according to:

$$\Gamma = Q/nFA$$

where:

$\Gamma$  = surface coverage

$n$  = n° electrons involved in the process

F= Faraday constant

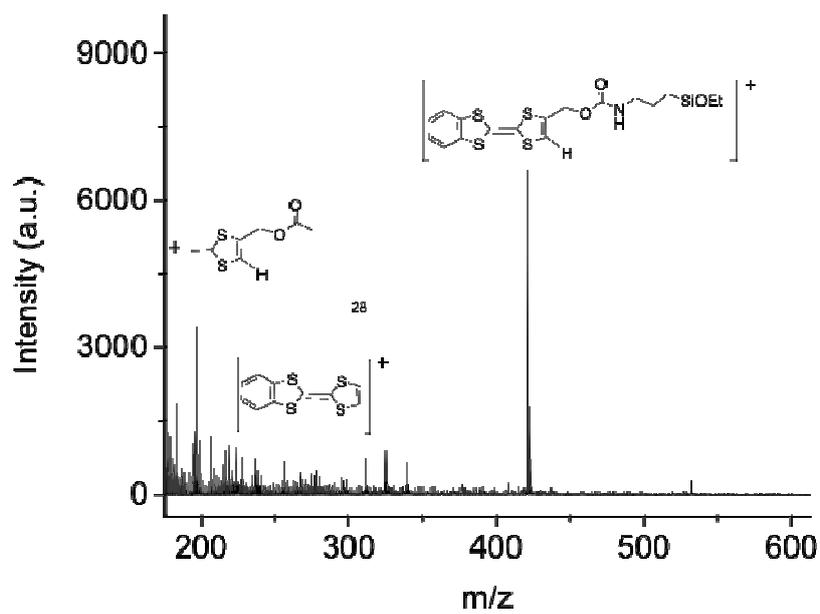
A= area of the electrode

Q=total charge (from the integration of redox wave)

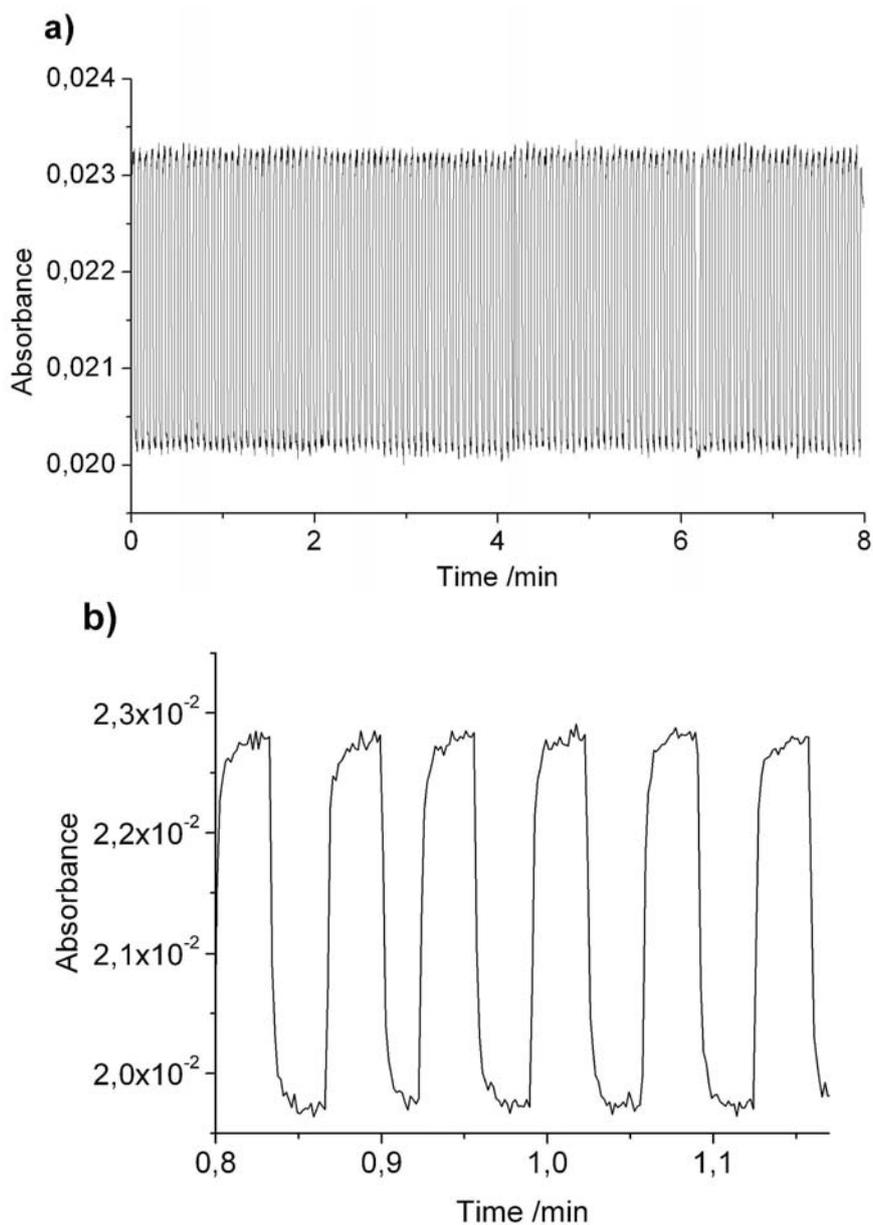
From the anodic wave at 100 mV/s we have thus estimated that the molecular coverage of SAM of **1** is around  $1.1 \times 10^{-10}$  mols/cm<sup>2</sup>. Considering that the projection area of molecule **1** is determined by a bulky TTF moiety the size estimation of the molecules

was 8.1 Å x 3.9 Å (from crystal structure of a related compound).<sup>4</sup> The surface coverage was calculated then to be around 87%.

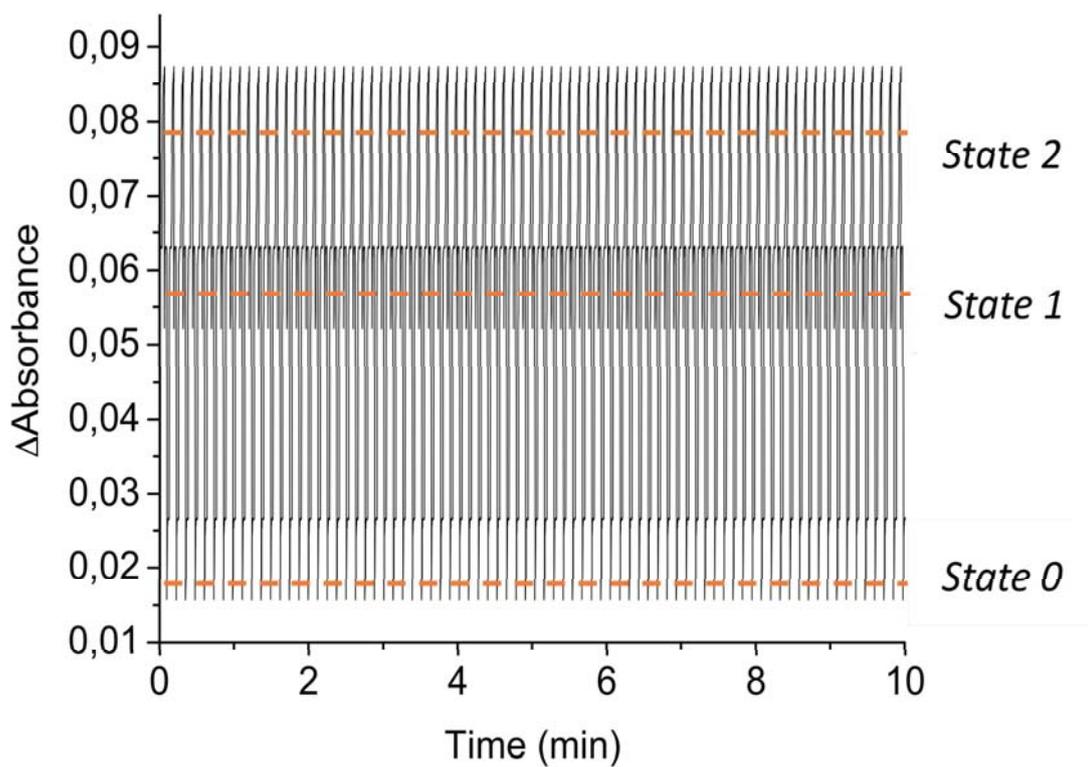
### *Additional Characterization Data*



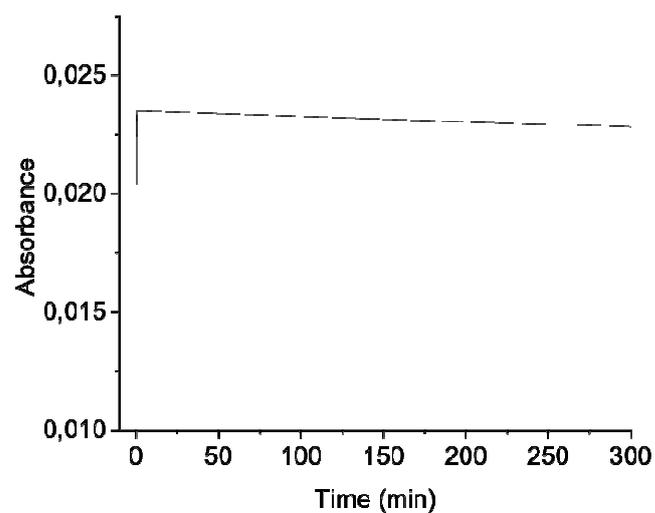
**Figure S1.** ToF-SIMS spectra for SAM S1.



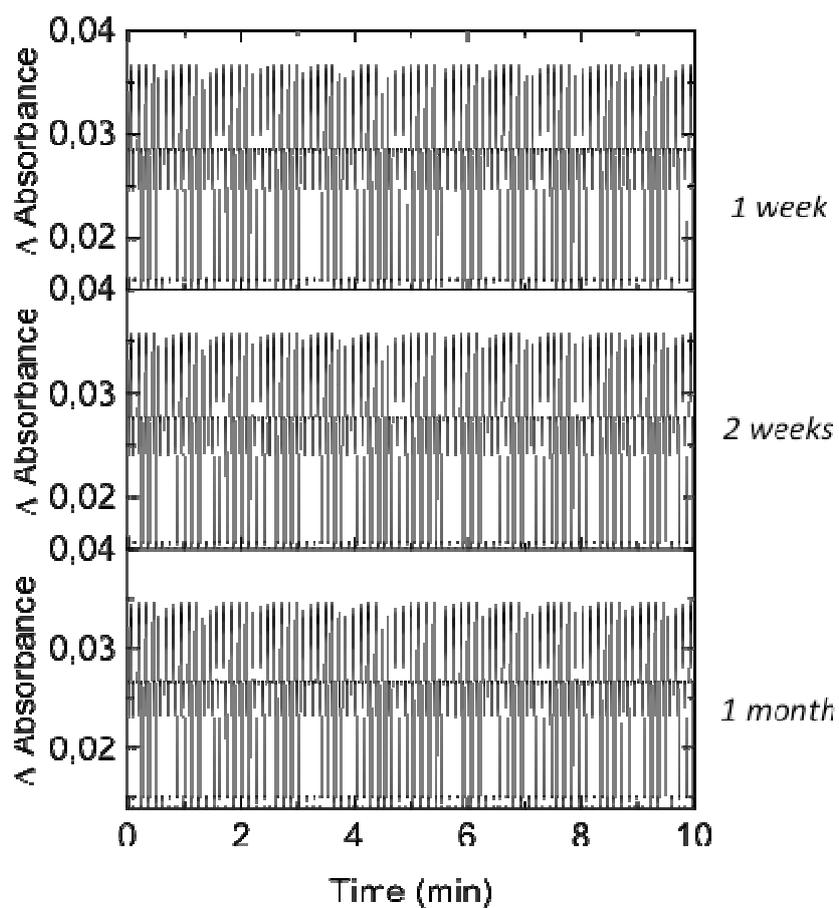
**Figure S2.** a) Two-state switching behaviour of SAM of **1**: absorbance at 420 nm along time while applying consecutive voltages cycles of -0,2 (State 0) and +0,9 V (State 1). Electrochemical setup *in situ* in UV-Vis using **S1** as working electrode, Pt and Ag wires as counter and reference electrode, respectively, in 20 mM TBAHFP in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . b) Zoom of the square in the absorbance profile in (a).



**Figure S3.** Optical absorbance of SAM of **1** at 420 nm along time while applying consecutively the sequence of 2 s pulses of -0.2 V (State 0), +0.9 V (State 1) and +1.5 V (State 2) (vs. Ag(s)).



**Figure S4.** Absorbance changes of **S1a** measured at 420 nm, along time, when a voltage of +0,9 V vs. Ag<sub>(s)</sub> was applied to the substrate (**S1**).



**Figure S5.** Optical output of the switching behaviour of SAM of **1** ( $\lambda_{\text{abs}} = 420$  nm) after one week, two weeks and 1 month of fabrication.

## References

- (1) Spencer, H. K.; Cava, M. P.; Garito, A. F. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1976**, 966.
- (2) Liu, W.; Guo, Y. J.; Zeng, X. R.; Zuo, J. L.; You, X. Z. *J. Heterocyclic Chem.* **2007**, *44*, 831.
- (3) Mizuno, M.; Cava, M. P. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 416.
- (4) Oton, F.; Pfattner, R.; Oxtoby, N. S.; Mas-Torrent, M.; Wurst, K.; Fontrodona, X.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 154.



