

CAPÍTOL 4

Auto-assemblatge de Derivats de Tetratiafulvalè sobre Or Metà·lic

4.1 INTRODUCCIÓ

La comprensió de la conducció electrònica a través i entre molècules orgàniques és molt important en els camps de l'electrònica molecular,^{7a,70,93,186} l'electroquímica¹⁸⁷ i la bioquímica.¹⁸⁸ La construcció d'un dispositiu molecular basat en aquest fenomen que sigui útil per estudiar-la presenta molts reptes. El primer és establir els contactes elèctrics amb la molècula. En el cas de dispositius metall-molècula-metall empaquetats verticalment, els mètodes de Langmuir i d'auto-assemblatge – tècniques més habituals i generals per dipositar molècules en una monocapa sobre metalls – proporcionen la unió de les molècules a l'elèctrode inferior. El següent desafiament és com fer un contacte ohmic directe sobre la part superior de la monocapa. Contactar directament un ordenament de molècules és difícil però encara ho és més fer-ho sobre una molècula individual o sobre un grup discret de molècules. Això es deu a que els límits de la litografia convencional en la fabricació d'elèctrodes donen una separació entre 20-100 nm, distància que és més gran que els valors de longitud de les molècules (típicament de 1-3 nm). Per tal de solucionar aquestes mancances, s'han desenvolupat tècniques híbrides que inclouen litografia, deposició i mètodes d'escombrat de sonda (STM i AFM).¹⁸⁹ Les tècniques de STM i AFM han estat àmpliament utilitzades per estudiar les propietats de molècules auto-assemblades

¹⁸⁶ Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4354-4363.

¹⁸⁷ Fan, F.-R.; Yang, Y.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5550-5560.

¹⁸⁸ (a) Armstrong, F. A.; Wilson, G. S. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2623-2645. (b) Zhang, J.; Grubb, M.; Hansen, A.; Kuznetsov, A. M.; Boisen, A.; Wackerbarth, H.; Ulstrup, J. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, S1873-S1890.

¹⁸⁹ Bhushan, B. (Ed.) *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.

sobre superfícies, un exemple són els estudis del comportament electrònic de molècules de **81** i **82** en una interfase líquid-grafit mitjançant STS presentats en el Capítol 3. La tècnica de STM no permet però un estudi acurat del comportament elèctric de les molècules degut a la convolució topogràfica-electrònica i a que no es pot caracteritzar la naturalesa exacte de l'espai entre la molècula i la punta. La tècnica de AFM soluciona el problema de contacte indirecte amb les molècules però el poc control sobre el contacte, anomenat “mecànic”, entre punta i molècules fa que sigui difícil comparar els resultats obtinguts per una mateixa molècula o entre molècules de diferent naturalesa (Figura 4.1-I).

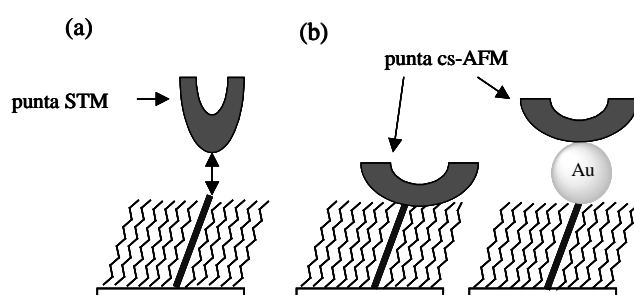


Figura 4.1-I: Tipus de juncions metall-molècula-metall emprades per mesurar la conductivitat de molècules auto-assemblades verticalment sobre una superfície: (a) En la tècnica de STM existeix un espai entre la punta i les molècules que dificulta la interpretació de resultats. (b) La tècnica de cs-AFM permet contacte directe amb les molècules (anomenat contacte “mecànic”) però no permet una mesura acurada de la conductivitat d’una molècula individual degut a que el diàmetre de la punta és molt gran. La unió d’una nanopartícula d’Or en l’extrem lliure de la molècula facilita el contacte sobre una única molècula, veure Figura 4.1-II.

Per solventar els problemes associats amb els contactes “mecànics”, no-covalents, Lindsay i col·laboradors¹⁹⁰ van desenvolupar un mètode per fer mesures sobre una molècula (o unes poques) unida covalentment als dos elèctrodes (Figura 4.1-II). Aquest mètode consisteix en insertar una molècula orgànica funcionalitzada amb dos grups susceptibles a enllaçar-se amb Or metàl·lic en una matriu aïllant, una monocapa de *n*-alquiltiliol preformada sobre un substrat d’Or. El posterior tractament d’aquesta monocapa amb nanopartícules d’Or, provoca que el segon grup disponible de la molècula susceptible a formar enllaços amb l’Or s’enllaci amb aquestes. Així, la nanopartícula d’Or, que és més fàcil de localitzar i contactar, es pot fer servir com a contacte entre la molècula i la punta del AFM i es poden dur a terme mesures de conductivitat elèctrica a través de la molècula.

¹⁹⁰ Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, *294*, 571-574.

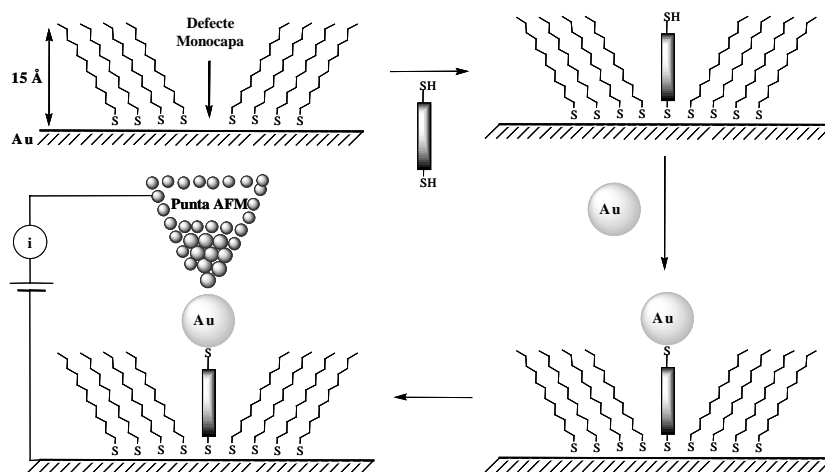


Figura 4.1-II: Representació esquemàtica del mètode desenvolupat per Lindsay i col·laboradors per realitzar mesures elèctriques per AFM de molècules individuals unides als elèctrodes covalentment.

En aquest Capítol es presenta el treball fet per aplicar el mètode de Lindsay i col.¹⁹⁰ en l'estudi de la conductivitat elèctrica a través de derivats TTF; així com, l'estudi i caracterització de noves monocapes auto-assemblades sobre Au(111) d'aquests derivats emprant les tècniques d'elipsometria, espectroscòpia d'infraroig de transformada de Fourier (FTIR), mesures d'angle de contacte, STM i AFM.

Abans de passar a la discussió de resultat es farà una breu explicació sobre la preparació i formació de monocapes auto-assemblades (*self-assembled monolayers*, SAMs) per quimisorció.

4.1.a Monocapes auto-assemblades per quimisorció

El procés de preparació de SAMs per quimisorció és fàcil i barat. El primer pas és la neteja i tractament del substrat que en el cas de treballar amb Au(111) com a substrat consisteix en passar una flama reductora d'hidrogen sobre la seva superfície per eliminar les impureses orgàniques i facilitar la reconstrucció de la seva superfície (Figura 4.1-III).¹⁹¹

¹⁹¹ Poirier, G. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1117-1127.

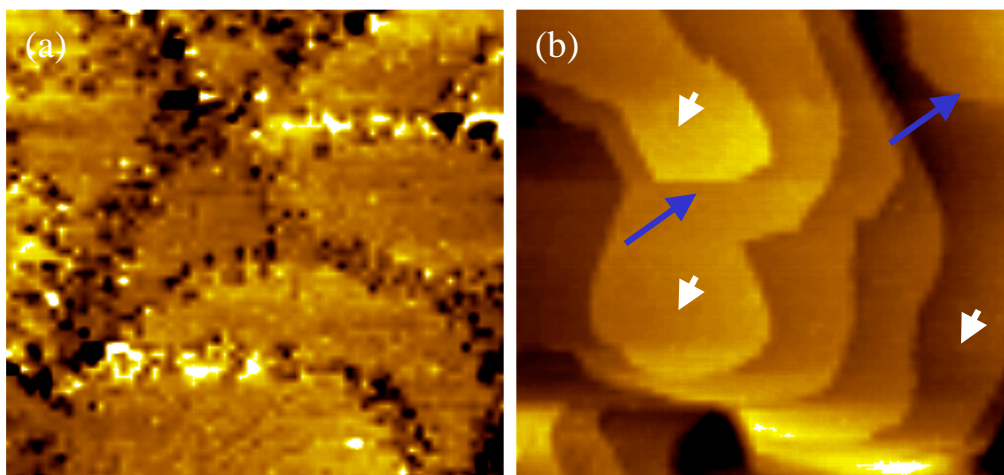


Figura 4.1-III: Imatges de STM d'una superfície d'Or policristal·lí sobre mica ($200 \times 200 \text{ nm}^2$, corrent constant, $I_{set}=0.012 \text{ nA}$, $V_{set}=-1.25 \text{ V}$): (a) abans de la reconstrucció del substrat amb flama reductora d'hidrogen; (b) després de la reconstrucció produïda pel tractament, on es veuen clarament els dominis de Au(111) (fletxes blanques) i els esglaons de 1 o 2 àtoms d'Or d'alçada (fletxes blaves) característics d'aquest substrat.

Seguidament, se submergeix el substrat en una dissolució del compost amb afinitat per la superfície durant un període determinat de temps (que pot anar de segons a hores), i la monocapa s'auto-assembla espontàniament (Figura 4.1-IV). L'exemple més estudiat són les monocapes de *n*-alquiltiols sobre Au(111) partint de dissolucions en etanol o toluè de concentracions entre micro i milimolar. És important controlar la netedat de la dissolució i esbandir bé el substrat un cop formada la monocapa.

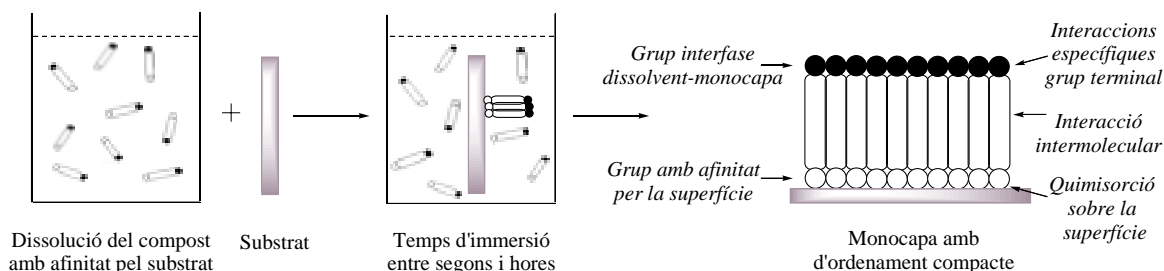


Figura 4.1-IV: Les monocapes auto-assemblades per quimisorció es formen submergeint el substrat en una dissolució del material amb afinitat per la superfície. La força motriu que dona lloc a la formació espontània d'aquests ordenaments 2D inclou la formació d'enllaços de les molècules amb la superfície i interaccions intermoleculars entre elles.

Des del punt de vista energètic, l'auto-assemblament d'una molècula per formar monocapes quimisorbides consisteix en tres parts. La primera és la quimisorció del substrat sobre la superfície que resulta en una forta interacció molècula-substrat quan el grup amb afinitat per la superfície s'uneix a un lloc específic de la superfície a través d'un enllaç

covalent. En el cas dels *n*-alquiltiols sobre Au es forma un enllaç covalent S-Au. Aquesta adsorció molecular espontània apropa les molècules suficientment com per a que es facin efectives les interaccions intermoleculares de distància curta, dispersives, de tipus-London i de van der Waals. El residu orgànic que dóna lloc a aquestes interaccions intermoleculares més dèbils és, en el cas més simple, una cadena alquílica. Les energies associades amb les seves interaccions van der Waals depenen tant de la longitud de la cadena alifàtica com de la densitat d'empaquetament i poden arribar a ser comparables a l'energia de quimisorció.¹⁹² Per últim, el grup que es troba en la interfase dissolvent-monocapa també pot influir en la formació d'aquesta a través d'algun tipus d'interacció específica inherent a ell o per qüestions d'impediment estèric.

Així doncs, l'empaquetament i ordenament de les molècules ve determinat per la contribució tant de la quimisorció com de les interaccions no enllaçants intra- i intercadena. La interrelació entre les forces intercadena i la interacció amb la superfície, combinat amb efectes entròpics, determina tant la conformació de les cadenes individuals dins de l'auto-assemblament, com el seu empaquetament i ordenament.

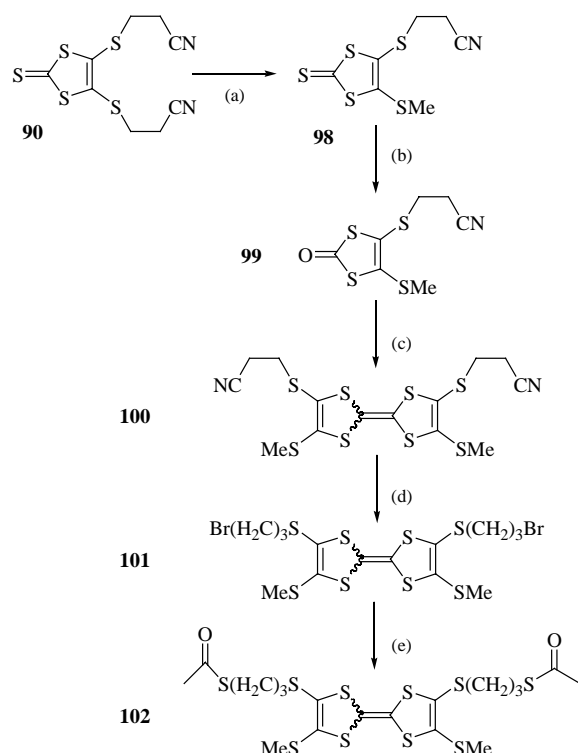
4.2 SÍNTESI DE DERIVATS DE TTF APTES PER L'AUTO-ASSEMBLATGE SOBRE OR

Un dels grups funcionals més adequats per ancorar molècules sobre superfícies d'Or és el tiolat, pel que es va abordar la síntesi de derivats de TTF amb substituents aptes per dur a terme aquesta funció.

En l'Esquema 4.2-I es presenta la ruta sintètica seguida per l'obtenció de dues molècules aptes per aplicar el mètode de Lindsay i col.,¹⁹⁰ **100** i **102**. En ambdós casos tenim els dos grups tiol situats en extrems oposats de la molècula protegits, en el cas de **100** amb grups propionitril i en **102** amb grups acetat, que seran desplaçats en presència de base just abans de la deposició de la molècula en el substrat. No es van poder separar en cap cas els isòmers *cis/trans* TTF **100**, **101** i **102** per cromatografia *flash* en columna, degut a que la diferència de polaritat entre ells no era prou important. El fet que **70** i **71** s'hagin pogut separar (veure Capítol 3), indica que la presència de cadenes alquíliques llargues

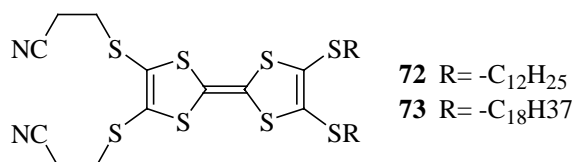
¹⁹² Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389-9401.

unides als grups tiolats incrementa aquesta diferència de polaritat. La caracterització dels compostos es va fer amb les tècniques habituals (IR, RMN, LD-TOF).



Esquema 4.2-I: Síntesi de TTFs adequats per la formació de monocapes sobre Or metàl·lic: (a) 1) 1 eq. $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, MeOH , MeCN ; 2) 1.2 eq. MeBr , \pm , 93%. (b) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, CHCl_3 : HOAc 3:1, 71%. (c) \pm , $\text{P}(\text{OMe})_3$, 93%. (d) 1) 2 eq. $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2$, MeOH , THF ; 2) 2.2 eq. $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$, 60%. (e) \pm , KSOCH_3 , THF , 85%.

Pels estudis de monocapes formades únicament per molècules de TTFs es van sintetitzar tal i com es descriu en el Capítol 3 els TTFs **72** i **73**. Aquests compostos presenten els grups susceptibles a enllaçar-se amb l'Or en el mateix costat de la unitat TTF.



4.3 INSERCIÓ DE DERIVATS DE TTF EN MONOCAPES DE *n*-ALQUILTIOLS

El primer pas per poder aplicar el mètode desenvolupat per Lindsay i col·laboradors (Figura 4.1-II), és optimitzar les condicions d'inserció de la molècula desitjada en la monocapa aïllant de *n*-alquiltiol preformada (Figura 4.1-I). Un cop confirmat que aquest tipus de molècules són capaces d'insertar-se i se sap quines són les millors condicions per fer-ho, es procedeix a la unió de la nanopartícula d'Or al grup tiol lliure de la molècula per poder passar a les mesures de conductivitat mitjançant la microscòpia de força atòmica de punta conductora (*current-sensing atomic force microscopy*, cs-AFM). La tècnica que s'utilitza per comprovar la inserció de la molècula és el STM.

Els paràmetres crítics en la inserció de molècules són: a) la concentració de la dissolució de *n*-alquilmonotiol en la formació de la matriu aïllant, b) el temps de formació de la monocapa de *n*-alquilmonotiol, c) la concentració de derivat TTF de partida en la dissolució on se submergeix el substrat sobre el qual es forma prèviament la SAM de *n*-alquilmonotiol i, d) el temps de deposició del substrat (amb la matriu aïllant incorporada) en la dissolució de derivat TTF. Calia doncs jugar amb aquests paràmetres fins trobar les millors condicions d'inserció de **100** i **102**.

S'escull 1-octantiol (C8S) per formar la matriu aïllant, que es prepara partint de dissolucions 1 mM de C8S, perquè posseeix una longitud semblant a la de la molècula que es vol insertar. Es va treballar amb dissolucions de **100** de concentració entre 0.5-1 mM, rang de concentració adequat per molècules similars. En tots els casos s'addicionen 1.1 equivalents de base generant-se una mescla de producte sense desprotegir (25%), mono- (50%) i bisdesprotegit (25%).¹⁶⁰ No es desprotegeixen completament les dues posicions perquè s'ha vist que les sals de cesi de tetratiafulvalens-tiolats descomponen ràpidament, especialment en presència d'aire, motiu pel qual es fa tota la preparació de la mostra sota atmosfera d'argó.¹⁶⁰ A més que en aquesta primera etapa d'optimització de les condicions d'inserció dels derivats TTF en la matriu aïllant no s'incorporen en cap moment les nanopartícules d'Or, per tant, s'havia de conservar el grup tiol que no s'uneix al substrat protegit. La immersió del substrat (amb la matriu aïllant pre-formada) en els primers experiments es va dur a terme després de la reacció de deprotecció per poder agitar millor la dissolució sense fer malbé el substrat, mentre que en els últims experiments es va decidir introduir abans de l'addició de la base per assegurar millor l'atmosfera inerta del sistema.

En la Taula 4.3-I es presenten les diferents condicions provades per la inserció del derivat TTF **100** en una SAM de 1-octantiol (C8S).

Taula 4.3-I: *Condicions provades per la inserció del TTF 100 en una SAM de 1-octantiol.*

Exp. ^a	t _{dep} ^b C8S / h	Condicions de deposició			
		Immersion substrat	Eq. CsOH·H ₂ O	[TTF] / mM	t _{dep} ^b 100 / h
E1	12	Després base	1.1	0.5	0.7
E2				1	5
E3				1	2.5
E4	1	Abans base	1.1	0.5	1
E5					1
E6					1
E7					1
E8					4

^a Exp.= Experiment; ^b t_{dep} = temps de deposició.

Es va començar amb temps llargs de formació de la SAM aïllant, temps que permeten tenir SAMs cristal·lines i molt ben formades.¹⁹³ L'estudi de les mostres de **100** així obtingudes (experiments E1, E2 i E3, Taula 4.3-I) per STM no revela la inserció de molècules de **100** en la matriu aïllant. S'obtenen imatges idèntiques a les de SAMs de *n*-alquiltiols (Figura 4.3-I). En aquestes imatges es poden apreciar els esglaons del substrat (fletxes blaves, Figura 4.3-Ia) que en aquest cas delimiten terrasses recobertes de SAM de C8S que estan formades per dominis flanquejats per defectes de 2.5 Å de profunditat (fletxes blanques, Figura 4.3-Ia). Aquests defectes d'alçada igual a un àtom d'Or,¹⁹⁴ no són defectes en la monocapa de C8S sinó defectes en la superfície d'Or que es formen degut a que durant el procés d'auto-assemblatge de la monocapa té lloc una reconstrucció de la substrat.¹⁹¹ La Figura 4.3-Ib és una imatge d'escala més petita que permet apreciar millor les terrasses recobertes de SAM de C8S i la imatge (c) és una imatge de resolució molecular d'un domini de C8S on cada cercle seria una molècula de C8S orientada verticalment (amb cert grau d'inclinació) respecte la superfície d'Or.

¹⁹³ Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Charles, L. F.; Dunbar, T. D.; Allara, D. L.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8017-8021.

¹⁹⁴ Notar que si la profunditat d'aquests defectes és corresponen amb un àtom d'Or vol dir que estan recoberts de SAM de C8S.

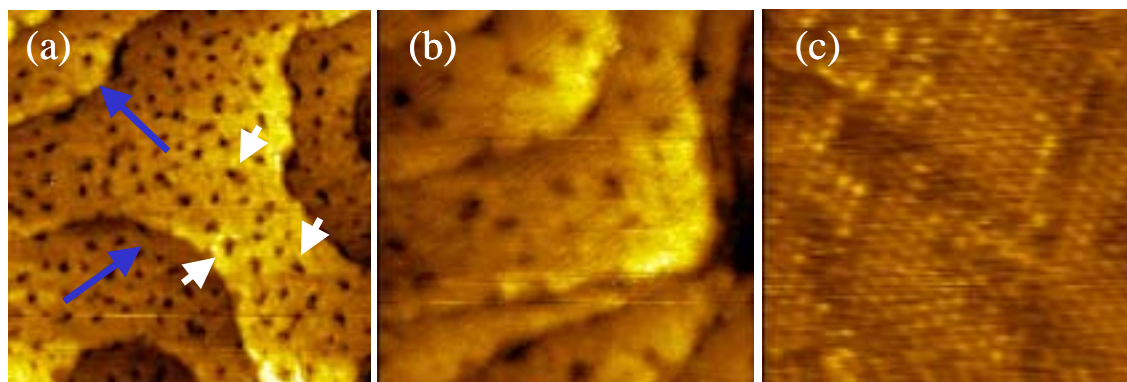


Figura 4.3-I: Imatges de STM d'una SAM de C8S sobre Au(111) (corrent constant, $I_{set}=0.012\text{ nA}$, $V_{set}=-1.25\text{ V}$): (a) Imatge que mostra els esglaons típics del substrat (fletxes blaves) que delimiten terrasses de SAM C8S amb defectes (fletxes blanques), $200\times 200\text{ nm}^2$; (b) Imatge d'escala més petita, $80\times 80\text{ nm}^2$; (c) imatge de resolució molecular d'un domini de C8S, $7.5\times 7.5\text{ nm}^2$.

Per tal d'afavorir la inserció de les molècules de **100**, es va passar a temps més curts de deposició de la matriu aïllant ja que en aquest cas la monocapa de *n*-alquiltiol no està del tot organitzada i es tenen un major nombre de defectes on es poden introduir les molècules de derivat TTF.¹⁹³ Es van provar també diferents temps de deposició del TTF (experiments E4, E5, E6, E7 i E8; Taula 4.3-I). En un dels experiments (E4) es van obtenir imatges on semblava que es produïa la inserció de la molècula desitjada. Les molècules de derivats de TTF insertades en una SAM de C8S haurien de ser punts brillants perquè es tracta de molècules redox-actives que farien més fàcil el pas d'electrons d'efecte túnel a través d'elles que en el cas de les molècules de 1-octantiol. En la Figura 4.3-IIa es mostra una d'aquestes imatges on es detecten fins a 9 punts brillants de diàmetre i alçada aparent¹⁹⁵ de 2-3.5 nm i 2-4 Å, respectivament.

Els valors d'alçada aparent concorden amb les diferències d'alçada entre la SAM de C8S i els possibles derivats TTF generats en la reacció de desprotecció si s'insertessin paral·lelament a les molècules de 1-octantiol. En tots els casos, els punts brillants estan situats just al costat de defectes de la SAM C8S (Figura 4.3-IIb), fet habitual en la inserció de molècules en SAMs de *n*-alquiltiols.⁹⁴ Quan s'enregistren imatges consecutives sobre la mateixa zona al llarg de 4 hores, els punts brillants es continuen observant just en el mateix lloc i en alguns casos apareixen i desapareixen de forma intermitent en el temps (Figura 4.3-IIc). Aquest fenomen anomenat de "switching" s'ha vist que és inherent a qualsevol tipus de molècula auto-assemblada sobre Au(111) independentment de la seva

¹⁹⁵ Calculada respecte les zones on es tenen dominis lliures de defectes de la SAM de C8S.

natural¹⁹⁶ i la seva explicació és motiu de controvèrsia. En alguns casos s'associa al trencament i formació de l'enllaç covalent S-Au de la molècula amb la superfície¹⁹⁶ i en el cas de les molècules amb anells aromàtics, a diferents orientacions d'aquests.¹⁹⁷

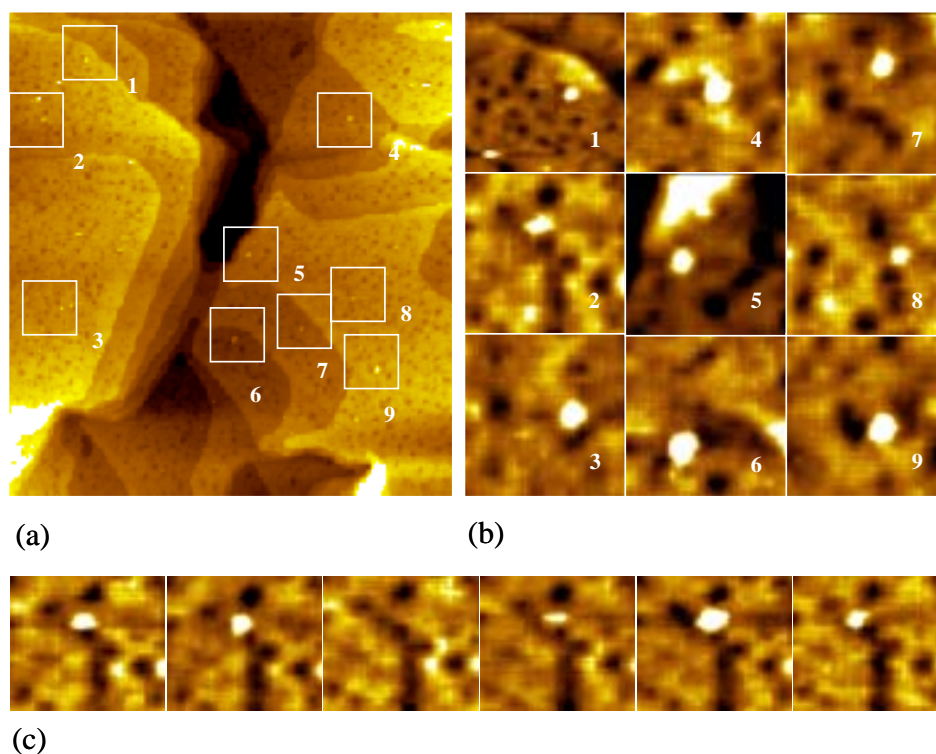


Figura 4.3-II: Imatges de STM obtingudes en l'experiment E4 de la Taula 4.3-I (corrent constant, $I_{set}=0.012nA$, $V_{set}=-1.25 V$): (a) Imatge on es veuen punts brillants semblants als que s'observen per molècules insertades en SAMs de *n*-alquiltiols, $200 \times 200 nm^2$; (b) Grup d'imatges de $\sim 20 \times 20 nm^2$ que són ampliacions de les zones assenyalades en (a); (c) Seguiment del punt brillant núm. 1 durant 4 hores.

Tot i que aquestes imatges indiquen la inserció de **100**, la manca de reproducibilitat d'aquests resultats aplicant les mateixes condicions va fer que es dubtés d'ells i va portar a intentar provar de formar SAMs únicament de derivats de TTF per corroborar que és possible la unió amb el substrat d'aquests compostos a través de grups tiolats enllaçats directament sobre cor del TTF (veure Apartat 4.4).

També es va provar d'insertar el derivat **102** en una matriu aïllant de C8S. Aquest compost, que posseeix els grups tiolats susceptibles a enllaçar-se amb l'Or separats de la unitat TTF per un residu alquílic de tres àtoms de carboni, en principi, hauria de ser més

¹⁹⁶ Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A.; Nagahara, L. A.; Primak, A.; Lindsay, S. M. *Science* **2003**, *300*, 1413-1416.

¹⁹⁷ Donhauser, Z. J.; Mantooth, B. A.; Pearl, T. P.; Kelly, K. F.; Nanayakkara, S. U.; Weiss, P. S. *J. Appl. Phys., Part 1* **2002**, *41*, 4871-4877.

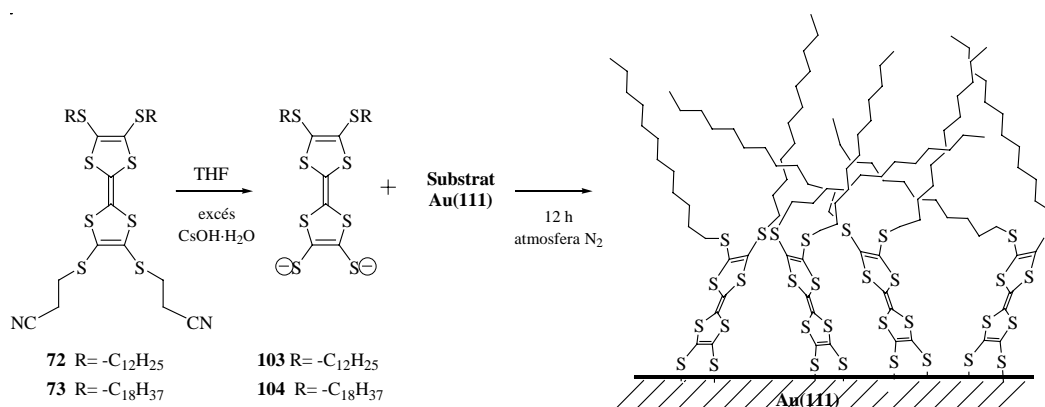
fàcil d'inseratr. Malgrat això, tots els experiments duts a terme, variant els paràmetres crítics abans esmentats, no van funcionar en cap cas.

Degut a la manca d'èxit en aquests experiments, es van provar de formar monocapes únicament amb derivats de TTF i mesurar la seva conductivitat a través de contactes "mecànics" utilitzant la tècnica de AFM (Figura 4.1-Ib).

4.4 MONOCAPES DE DERIVATS TTF SOBRE Au(111)

Els compostos escollits pels experiments de formació de SAMs van ser els TTFs **72** i **73** perquè a més de tenir dos grups generadors de tiolat per enllaçar-se amb l'Or tenen cadenes alquílques llargues que poden afavorir la formació i organització de la monocapa.

La incubació d'un substrat de Au(111) en una dissolució de **103** i **104**, prèviament formats per desprotecció completa de **72** i **73** per tractament amb CsOH·H₂O, durant 12 hores sota atmosfera de nitrogen porta a la formació de SAMs de **103** i **104**, respectivament (Esquema 4.4-I).



Esquema 4.4-I: Preparació dels ditiolats **103** i **104**, descripció esquemàtica del procés de formació de la SAMs i dibuix que mostra l'estructura de la monocapa de **103**.

La caracterització i estudi de les propietats electròniques de les monocapes de **103** i **104** emprant les tècniques d'elipsometria, FTIR, mesures d'angle de contacte, STM i AFM es detalla a continuació.

4.4.a Mesures elipsomètriques

Abans de l'adquisició de dades de les mostres es va mesurar el gruix de SAMs de 1-dodecantiol (C12S) i 1-ecosantol (C22S) com a referència. Els valors obtinguts per aquestes mostres patró concorden perfectament amb els descrits en la literatura (Taula

4-I).¹⁹⁸ El gruix mesurat per les SAMs formades pels derivats TTF **103** i **104** és de 10.5 i 21.1 Å, respectivament (Taula 4-I). Aquests valors de gruix són inferiors als esperats per un conformació molecular completament estesa dirigida perpendicularment respecte la superfície de l'Or. En el cas de **103**, el gruix mesurat (10.5 Å) és fins i tot inferior a la longitud d'una de les seves cadenes alquíliques totalment estesa i amb tots els enllaços en conformació *anti* (315 Å). El fet que el gruix mesurat pel patrons concorda molt bé amb el valor esperat, fa desestimar qualsevol error en la determinació del gruix de la SAM. L'observació de gruixos inferiors als esperats en les SAMs dels derivats TTF estudiades es deu a que les molècules estan auto-assemblades amb cert angle respecte al substrat, així com, al desordre de les SAMs (veure explicació més endavant). La consideració de la geometria de models moleculars dóna un escenari raonable per l'arranjament de **103** i **104** en les SAMs on les unitats de TTF s'uneixin a la superfície mitjançant els tiolats formant un angle respecte a aquesta (un arranjament paral·lel de les molècules respecte la superfície no està afavorit degut a la geometria d'ancoratge del disulfur i que va en contra de l'evidència presentada aquí) i amb les cadenes alquíliques unides al cor TTF esteses en fora seguint aproximadament el mateix angle per tal d'evitar volum buit. Es discutirà l'empaquetament de les cadenes en la següent secció.

Taula 4-I: Gruixos elipsomètrics i angles de contacte per les SAMs dels derivats TTF **103** i **104** sobre Au(111)

SAM		Longitud Molecular Estesa / Å	Gruix Observat / Å	$\chi_a(\text{H}_2\text{O})^a$
(S) ₂ TTF(SC ₁₂ H ₂₅) ₂	103	25.0 ^b	10.5 ∓ 2.3	92.6 ∓ 1.3
(S) ₂ TTF(SC ₁₈ H ₃₇) ₂	104	32.5 ^b	21.1 ∓ 1.7	94.5 ∓ 2.0
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃ ^c	C12S	14.4 ^d	15.4 ∓ 1.2	100.8 ∓ 1.2
HS(CH ₂) ₁₉ CH ₃ ^c	C22S	21.9 ^d	22.8 ∓ 1.3	103.4 ∓ 1.1

^a Angle de contacte d'avanç en aigua. ^b Longitud calculada obtinguda assumint les cadenes alquíliques estan en conformació all-*anti* completament esteses i que la unitat TTF és perpendicular a la superfície d'Or utilitzant el programa Hyperchem. ^c SAMs utilitzades com a referència. ^d Longitud calculada considerant que la cadena posseeix una conformació all-*anti* estesa i que està inclinada 30° respecte la normal de la superfície d'Or.¹⁹⁸

¹⁹⁸ Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.

4.4.b Mesures d'Infrarroig

En la Taula 4-II es presenten les posicions de les bandes IR dels estiraments C-H de *n*-alquiloliols i dels derivats TTF en estat cristal·lí, sòlid, líquid i adsorbts sobre Au(111).

Taula 4-II: Posicions de les bandes IR dels modes d'estirament C-H per HS(CH₂)_nCH₃ i derivats TTF en estat cristal·lí, sòlid o líquid i, adsorbts sobre Au(111).

Mode		72	73	103	104	C8S	C22S	SAM	SAM
Grup estruc. ^a	Mode est C-H ^b	en KBr ^{c,d}	en KBr ^{c,d}	SAM ^d	SAM ^d	Líquid ^e	Cristal·lí ^e	C12S ^{d,f}	C20S ^{d,f}
- CH ₂ -	τ _a	2918	2919	2925	2925	2924	2918	2920	2919
	τ _s	2849	2850	2852	2852	2855	2851	2850	2850
	τ _a (ip)	<i>g</i>	<i>g</i>	2960	2960	<i>g</i>	<i>g</i>	2964	2962
- CH ₃ -	τ _a (op)	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	2957	2956	<i>g</i>	<i>g</i>
	τ _s (FR)	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>
	τ _s (FR)	<i>g</i>	<i>g</i>	2872	2871	<i>g</i>	<i>g</i>	2875	2875

^a Grup estruc.= grup estructural. ^b Mode est= mode d'estirament. ^c Es presenten els espectres IR dels compostos **72** i **73** en estat sòlid en lloc dels de **103** i **104** perquè aquests derivats són inestables en contacte amb aire.¹⁶⁰

^d Posicions determinades com un promig de dos espectres independents amb una desviació estàndard de ± 1 cm⁻¹.

^e Valors descrits en la Ref. 198 per C22S i 1-octantiol (C8S). ^f SAMs emprades com a referència. ^g Aquestes bandes estan emmascarades per les bandes de τ(CH₂).

La localització de les freqüències dels pics dels modes τ(CH₂) dóna informació sobre l'entorn intermolecular de les cadenes alquílques dins de les SAMs. Porter i col·laboradors¹⁹⁸ van mostrar que la localització d'aquests pics és sensible a l'extensió de les interaccions laterals de tipus van der Waals entre cadenes alifàtiques llargues de SAMs de *n*-alquilmonoliols en Or. La posició dels pics d'aquests modes en SAMs de *n*-alquilmonoliols amb cadenes alquílques llargues (*n* > 15) es correspon a les d'aquests compostos en estat cristal·lí, mentre que la posició d'aquests pics en SAMs de monoliols amb cadenes alquílques més curtes s'aproxima a les d'aquest tipus de compostos en estat líquid. Les mesures d'infrarroig fetes de SAMs de *n*-alquilmonoliols com a referència reproduïen aquests resultats i les SAMs dels derivats TTF mostren una tendència similar per les freqüències d'aquests pics (Figura 4.4-I). La situació dels modes d'estirament τ_a(CH₂) de les SAMs de **103** i **104** es dóna a valors més alts que en el cas dels espectres dels corresponents compostos en estat sòlid i és propera als valors obtinguts per *n*-alquilmonoliols en estat líquid. S'observa la mateixa tendència per l'estirament τ_s(CH₂) (Taula 4-II). Aquestes dades suggereixen un entorn desordenat o d'empaquetament

desordenat de tipus líquid (*liquid-like packing*) en la monocapa,^{66a} consistent amb els resultats elipsomètrics, que dóna una idea de l'empaquetament desordenat de les cadenes alquíliques (que no poden adoptar un arranjament co-paral·lel degut a les limitacions estèriques dels ditioèters). L'assignació de la resta de les bandes del espectres IR de les monocapes de **103** i **104** concorda perfectament amb els resultats descrits anteriorment.^{66a}

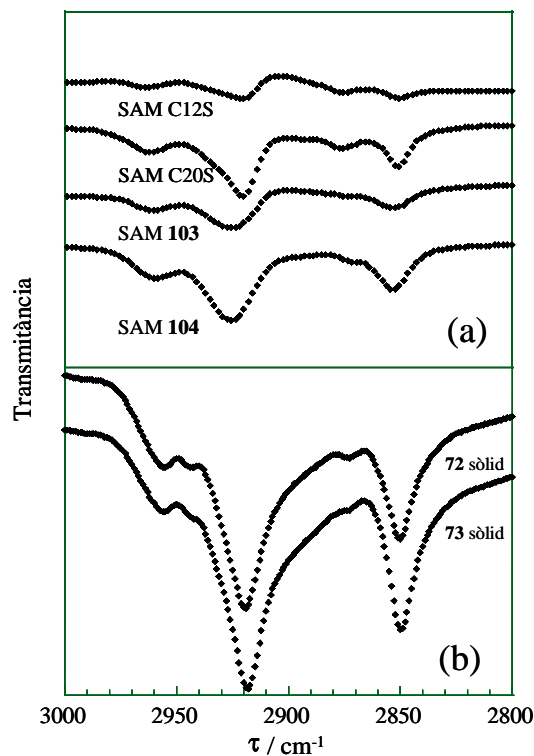


Figura 4.4-I: Espectres infraroig sense correcció de línia base de: (a) SAMs de C12S, C22S i els derivats TTF **103** i **104** sobre Or; (b) Derivats TTF **72** i **73**.

4.4.c Mesures d'angle de contacte

La Taula 4-I conté els resultats de les mesures de l'angle de contacte d'avanç en aigua en les SAMs de C12S i C22S i dels derivats TTF **103** i **104** sobre Au(111). El valors determinats per les SAMs de C12S i C22S són 100.8° i 103.4°, respectivament. Aquests valors són lleugerament inferiors als descrits en la literatura.^{199,200,201} Aquesta discrepància podria ser deguda a les diferències en la preparació de la mostra i a les dificultats en la

¹⁹⁹ Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D. *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.

²⁰⁰ Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.

²⁰¹ Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R., G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152-7167.

interpretació dels angles de contacte. Tot i això, s'observa la tendència general esperada. Bain i col·laboradors²⁰⁰ van observar angles de contacte d'avanç en aigua amb una tendència lògica i d'aproximadament 110° per SAMs de *n*-alquiltiols (CH₃(CH₂)_{*n*}SH) amb *n* > 5 i un marcat descens en els seu valor quan *n* < 5, indicant que el líquid nota el substrat d'Or o que es té un desordre considerable en les monocapes de cadena curta. En el cas de les monocapes de **103** i **104**, es van obtenir angles de contacte de 92.6 i 94.5°, respectivament. Aquests valors petits en comparació als de les monocapes de *n*-alquiltiol confirmen l'empaquetament desordenat o de tipus líquid de les cadenes alquíliques en les SAMs dels derivats TTF.

4.4.d Microscòpies d'escombrat de sonda

Tant el STM com l'AFM proporcionen imatges directes de l'estructura de les monocapes a nivell molecular o fins i tot a escala atòmica. Tant les SAMs de **103** i **104** com les monocapes formades per *n*-alquiltiols (Figura 4.3-I), presenten terrasses d'un àtom d'Or de profunditat amb defectes en forma de forats. En la Figura 4.4-II es presenten imatges de STM d'una monocapa de **103** on es poden veure aquestes terrasses decorades amb un elevat nombre de defectes en forma de forats. Aquests forats tenen una profunditat d'un àtom d'Or i una amplada i forma variable (Figura 4.4-IIb-c). Els forats observats en les SAMs de *n*-alquiltiols tenen característiques semblats: la seva profunditat està també centrada en 2.5 Å (1 àtom d'Or són 2.88 Å), la variació del seu diàmetre és gran però la seva forma és típicament circular. Aquesta irregularitat en els forats de SAMs de derivats TTF ha estat observada anteriorment en SAMs d'aquests tipus de compostos^{66b} i es va atribuir a un empaquetament de tipus líquid de les molècules quimisorbides. És important assenyalar que l'alta densitat de defectes és proporcional al nombre de dominis moleculars,²⁰¹ que és una altra prova de desordre en aquestes SAMs (tot i que aquests forats provoquen un desordre d'un altre tipus). La Figura 4.4-IIc mostra una imatge de STM de corrent constant de 50x50 nm² d'una monocapa de **103** on els punts brillants observats tenen unes dimensions consistents amb molècules individuals.

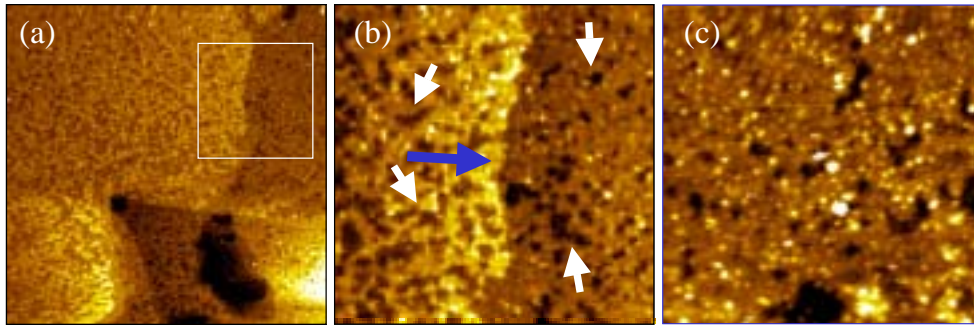


Figura 4.4-II: Imatges de STM d'una SAM de **103** (corrent constant, $I_{set}=0.012\text{nA}$, $V_{set}=-1.25\text{V}$): (a) Imatge de $200 \times 200\text{ nm}^2$; (b) Àrea de $75 \times 75\text{ nm}^2$ ampliació de (a) que mostra un esglaió d'un àtom d'Or de profunditat (fletxa blava) i defectes en forma de forats (fletxes blanques); (c) Imatge de $50 \times 50\text{ nm}^2$ de resolució més elevada.

En la Figura 4.4-III es mostren dues d'imatges d'AFM, una topogràfica i l'altre de corrent, enregistrades simultàniament amb una punta conductora sobre una mateixa àrea d'una SAM de **103**. La imatge topogràfica de la zona inspeccionada (Figura 4.4-IIIa) presenta una resolució molt baixa en comparació a les imatges d'AFM topogràfiques en mode contacte o mode acústic que es poden obtenir amb puntes no-conductores (veure imatges Capítol 1) perquè les puntes conductores a l'estar recobertes de metall tenen un diàmetre superior, disminuint així la seva resolució. Les imatges d'AFM de punta conductora de les monocapes de **103** concorden amb les imatges de STM d'aquestes monocapes (Figura 4.4-IIIb), i mostren una monocapa conductora amb una morfologia electrònica de textura granulada. Aquesta microscòpia també es va fer servir per estudiar les propietats elèctriques de la monocapa per STS.

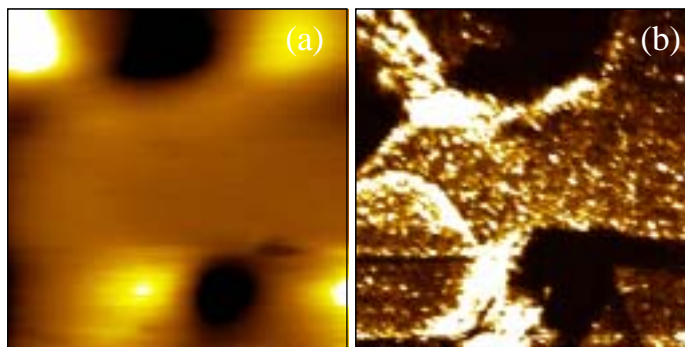


Figura 4.4-III: Imatges d'AFM enregistrades simultàniament sobre la mateixa àrea d'una SAM de **103** (força constant, $V_{set}=-0.514$, $200 \times 200\text{ nm}^2$): (a) Imatge topogràfica; (b) Imatge del corrent mesurat sobre la SAM utilitzant una punta d'AFM recoberta de platí.

4.4.e Espectroscòpia d'escombrat de sonda

La interpretació de les mesures de corrent a través de SAMs com les que es descriuran a continuació és, generalment, molt més complexa que la de mesures sobre una molècula individual (per exemple, tal i com ja s'havia comentat anteriorment, unint nanopartícules d'Or a ditiols¹⁹⁰). Aquesta complexitat es deu, en part, a que no es pot determinar amb exactitud el nombre de molècules de la SAM que es toquen amb la punta, i també al paper de la força aplicada en la mesura del corrent. Ambdós efectes estan, generalment, correlacionats i és important per la interpretació de les dades realitzar una mesura acurada (especialment de l'últim efecte citat).

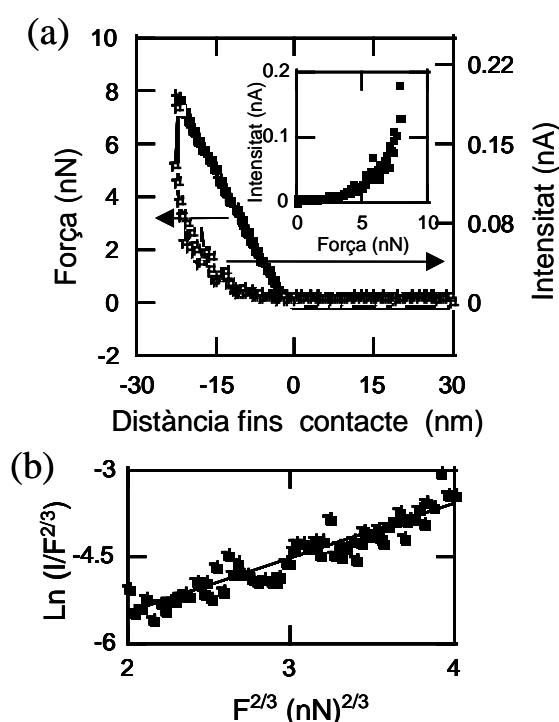


Figura 4.4-IV: (a) Força i intensitat de corrent mesurats mentre la punta conductora és moguda cap a la SAM de **103** formada sobre una superfície de Au(111). El contacte nominal s'assoleix a la distància zero (0 nm). La figura interior mostra la relació directa entre intensitat de corrent i força. (b) Representació que mostra la relació lineal existent entre $\ln(I/F^{2/3})$ i $F^{2/3}$, on I és la intensitat de corrent i F la força.

Es va estudiar la dependència de la força de contacte amb el corrent mesurat per monocapes del compost **103**, a continuació es descriurà el procés d'anàlisi emprat. Les intensitats de corrent es van mesurar simultània i independentment a la força mentre la punta es desplaçava verticalment de dalt a baix fins tocar la monocapa de **103**. Les dades es van enregistrar utilitzant un potencial constant amb les mostres sota toluè i atmosfera

d'argó. La desviació de la punta és una mesura directa de la força de contacte. La desviació mesurada es va convertir en una mesura de la força utilitzant la constant de força de la palanca i el senyal de variació (Figura 4.4-IVa). La “corba” de força té la forma típica: força igual a zero entre la punta i la mostra per grans separacions, un salt sobtat i discontinu quan es toquen seguit d'una regió lineal on la sonda es apretada rígidament cap amunt quan encara toca la mostra. El pendent d'aquesta regió és essencialment la unitat (desplaçament de la punta = desplaçament de la mostra) però hi ha un petit canvi (sub nm) en el gruix de la pel·lícula degut a que es deforma quan s'aplica la força. La deformació d'una pel·lícula quan s'aplica una força de contacte es pot caracteritzar utilitzant el model Hertzian²⁰² que descriu una punta esfèrica de radi R entrant en una pel·lícula uniforme elàstica. El radi de contacte, r , depèn de la força, F , d'acord amb

$$r = [F \cdot R / K]^{1/3} \quad [1],$$

on K és un mòdul efectiu donat per

$$K^{-1} = \frac{3}{4} \cdot [(1 - \nu_1^2) / E_1 + (1 - \nu_2^2) / E_2] \quad [2],$$

E_1 és el mòdul de Young per la monocapa (10^{10} N/m^2)²⁰³ i E_2 és el mòdul de la punta ($1.7 \cdot 10^{11} \text{ N/m}^2$).²⁰² ν_1 and ν_2 són les proporcions de Poisson, i s'assumeix que tenen un valor de 0.33. Això porta a un valor de $K = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$. La constant de força efectiva de la pel·lícula ve donada per $K \cdot r$, per tant, la deformació, z , ve donada per $F / (K \cdot r)$ o

$$z = F^{2/3} / (K^{2/3} \cdot R^{1/3}) \quad [3].$$

El corrent d'efecte túnel (I) és proporcional a l'àrea de contacte multiplicada per $\exp(-\eta \cdot (z - \nu z))$, així doncs, la seva dependència respecte la força ve donada per

$$I \propto F^{2/3} \cdot \exp(C \cdot F^{2/3}) \quad [4]$$

on

$$C = [\eta_s / (K^{2/3} \cdot R^{1/3})] \quad [5].$$

D'aquesta manera, el pendent de la representació de $\ln(I/F^{2/3})$ versus $F^{2/3}$ és una mesura directa de C en aquest model. La mesura de C permet determinar η_s , paràmetre que representa el canvi del corrent d'efecte túnel amb el canvi en la dimensió d'un forat

²⁰² Burnham, N. A.; Colton, R. J. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, 7, 2906-2913.

²⁰³ Weihs, T. P.; Nawaz, Z.; Jarvis, S. P.; Pethica, J. B. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, 59, 3536-3538.

compressible omplert amb el material molecular (Aquest número no és el mateix que la constant de decaïment electrònic per tuneleig a través d'enllaços).

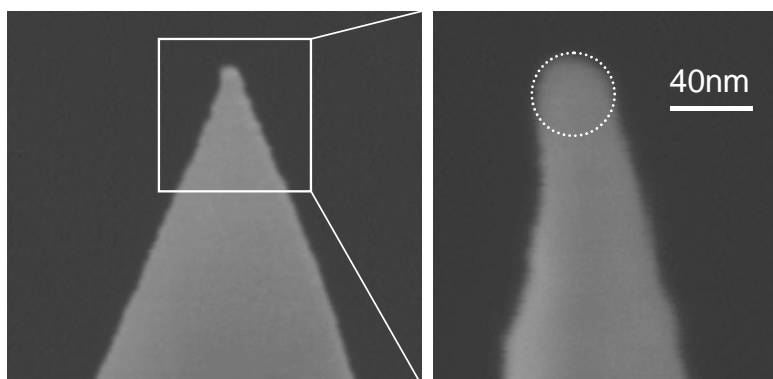


Figura 4.4-V: Imatges de CFE-SEM (Cold Field Emission Scanning Electron Microscope) del tipus de punta conductora emprada en els experiments d'AFM que mostren que el seu diàmetre aproximat és de 40 nm.

Els ajustos de les dades per monocapes de **103** mostren una relació lineal ($R_{\text{fit}} = 0.94$) que està d'acord amb la teoria descrita en el paràgraf anterior i donen un valor de $C = 0.96 \text{ (nN)}^{-2/3}$ (Figura 4.4-IVb). La η_s que s'obté a partir del valor de C considerant que el radi de la punta emprada és de 320 nm (Figura 4.4-V) és de 1.5 \AA^{-1} . Aquest valor és més gran que el descrit per SAMs formades per alcan tiols, probablement com a resultat tant de les propietats mecàniques com elèctriques de les monocapes estudiades que incorporen tant seccions aromàtiques com cadenes alquíliques.

Es van enregistrar també corbes d'intensitat de corrent *versus* voltatge – $I(V)$ – fent contactar la punta de l'AFM recoberta de platí sobre diferents punts de la monocapa de **103**, i mesurant la intensitat de corrent mentre es feia un escombrat de la diferència de potencial entre la sonda i el substrat d'Or (típicament a una velocitat de 1 V/s). Es va variar tant la velocitat de l'escombrat com el seu rang per assegurar la reproduïbilitat de les dades obtingudes i que aquestes eren lliures d'histèresi. Es va poder aplicar una diferència de potencial màxima lleugerament per sobre de $\partial 1V$ sense canvis en la forma de les $I(V)$ s en funció del potencial aplicat entre escombrats, i les corbes $I(V)$ van ser enregistrades únicament entre $\partial 1V$. Totes les $I(V)$ s enregistrades en diferents punts per forces entre 4-5 nN tenen essencialment la mateixa forma, tot i que, les variacions en la magnitud absoluta de les intensitats de corrent varia considerablement i dona lloc a desviacions estàndard grans (Figura 4.4-VIa). És important destacar que les $I(V)$ s es mesuren utilitzant una

combinació de diverses puntes en diferents punts de la mostra, i que tot i que les forces es controlen, són inevitables petites inestabilitats (per exemple degut a que es carreguen durant l'escombrat de potencial). La variabilitat resultant provocada per aquests factors és difícil de controlar o monitoritzar i típicament resulta en una desviació estàndard gran, especialment quan la punta toca la SAM.

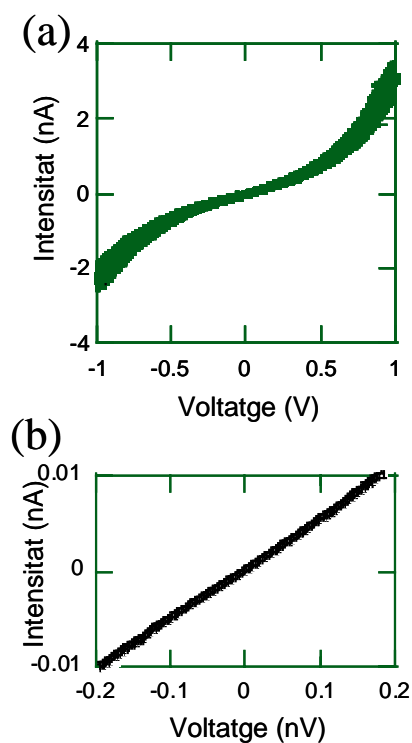


Figura 4.4-VI: (a) Corba promig de 55 $I(V)$ s enregistrades amb la punta contactant diferents punts de SAMs de **103** de dues mostres diferents (es mostra l'error estàndard associat). (b) A partir de la regió Ohmica, regió de potencials baixos, es determina que la resistència d'una molècula de **103** és de 25.7 ± 0.3 GT.

Una característica fàcilment observable dels espectres de conductància és que tenen una asimetria suau (Figura 4.4-VIa) que prové de: (a) l'asimetria inherent de la junció, ja que els metalls que toquen les molècules són diferents i hi contacten de forma diferent – a través d'un enllaç covalent pel costat del substrat i un contacte no-covalent pel costat de la punta – i, b) la junció conté regions que són més primes o més gruixudes que el gruix mitjà (10.5 \AA) degut al desordre existent en les SAMs de **103** que s'ha esmentat anteriorment.

La corba $I(V)$ presentada en la Figura 4.4-VIa és el promig de 55 mesures sobre diferents àrees de les monocapes en un rang de forces entre 4-5 nN. Aquesta corba promig permet calcular la resistència a través d'una molècula individual de **103** dins de la SAM tal i com es descriu a continuació. Considerant una força de contacte mitja de 4 nN i un radi

de la punta de ≈ 20 nm (Figura 4.4-V), es pot determinar un radi de contacte (r) de 1.8 nm utilitzant l'Eq. 1. Aquest valor correspon a un àrea de punta de 10.1 nm^2 . La distància entre els gups tiol units a la unitat TTF és de 0.33 nm donant una àrea per molècula de 0.34 nm^2 . Utilitzant aquests valors d'àrea de la punta i d'àrea per molècula i assumint un empaquetament compacte (per tal de donar un límit més baix de la conductivitat) es pot calcular que hi hauria aproximadament 30 molècules sota la punta. Dividint la corba promig (Figura 4.4-VIa) per 30 s'obté una nova corba amb una regió Ohmica ($R_{\text{fit}} = 0.999$) que té una resistència de $25.7 \pm 0.3 \cdot 10^9 \text{ T}$ (Figura 4.4-VIb).

4.4.f SAMs de TTFs versus “fils moleculars”

Abans de fer qualsevol tipus de comparació, és important parlar de nou de les diferents metodologies emprades per aquest tipus de mesures. Tal i com es comentava en la introducció d'aquest Capítol, existeixen dues configuracions diferents per estudiar les característiques elèctriques de molècules individuals en cs-AFM (Figura 4.1-Ia). El primer que s'anomena de contacte “mecànic” i emprat en les mesures que es presenten aquí, descriu les propietats d'organitzacions de molècules i presenta una clara dependència de la intensitat del corrent amb la força. Alternativament quan s'inserta o aïlla un ditiol en una matriu aïllant i s'uneix covalentment una nanopartícula d'Or a l'extrem lliure de les espècies ditiols es té una gran àrea de contacte que pot ser localitzada fàcilment.¹⁹⁰ El sistema format per la molècula ditiol més la nanopartícula és relativament gran (comparat amb una molècula individual dins d'una SAM), i degut a l'enllaç metall-metall que es pot formar entre la punta del cs-AFM i la nanopartícula, els experiments tendeixen a mesurar selectivament les característiques elèctriques d'una única (o unes poques) molècules.¹⁹⁰ En general, el corrent és independent de la força aplicada. Aquest tipus de mesures sobre molècules ditiols amb nanopartícules unides s'anomenen de “contacte covalent o químic”. Una diferència important entre els corrents mesurats per n -alquiltiols emprant contactes mecànics o covalents és que es mesuren corrents més elevats per l'últim mètode,¹⁹⁰ fent evident el paper crucial que juga la interfase en el transport d'electrons a escala nanomètrica (la resistència de contacte és un paràmetre important també en les mesures macroscòpiques). Com a exemple, la resistència de l'octanditiol és $900 \pm 50 \text{ MT}$,²⁰⁴ valor

²⁰⁴ Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Nagahara, L. A.; Lindsay, S. M. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 8609-8614.

com a mínim quatre ordres de magnitud menys resistiu que les mesures anàlogues del 1-octantíol.²⁰⁵

D'altra banda, les resistències mesurades amb contactes covalents per carotenditiol²⁰⁶ i 2,5-di(difeniletinil-4'-tioacetil)benzè (TPE)²⁰⁷ són 4.9 ± 0.2 GT i 52 ± 18 GT, respectivament. El carotenditiol conjugat (28 àtoms de carboni) és quasi tan llarg com la molècula de **103** mentre que la molècula de TPE conté 16 àtoms de carboni al llarg de la seva longitud. En primer lloc, és remarcable que el valor de resistència de les molècules **103**, 25.7 ± 0.3 GT, és troba entre aquests dos valors tot i la seva longitud (18 àtoms de carboni i 4 de sofre)). Aquest valor representa una conductància elevada, especialment, per molècules amb contactes mecànics. Totes les dades presentades indiquen que les molècules de **103** estan empaquetades de forma no-compacte en la SAM i que tant les cadenes alquíliques com les cadenes unides a la unitat TTF a l'igual que aquesta no són perpendiculars a la superfície d'Or i estan inclinats respecte la seva normal, i que hi ha una cobertura de tipus líquid i no uniforme de les cadenes alquíliques. D'aquesta manera, la punta conductora quasi tocaria directament la unitat TTF, que en cap cas és perpendicular a la superfície, provocant els elevats corrents observats. La unitat TTF és relativament curta i comparable a la longitud d'una molècula de 1-octantíol o ~ 11 Å. La resistència mesurada a través d'una monocapa de 1-octantíol és $\gg 100$ GT,²⁰⁵ la determinació exacta ve limitada a baixos corrents pel soroll; indicant clarament que la unitat TTF en ella mateixa és un medi excel·lent pel transport electrònic.

²⁰⁵ Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S.M. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 5-14.

²⁰⁶ Ramachandran, G.K.; Tomfohr, J.K.; Li, J.; Sankey, O.F.; Zarate, X.; Primak, A.; Terazano, Y.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Gust, D.; Nagahara, L. A.; Lindsay, S.M. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 6162-6169.

²⁰⁷ Wold, D.J.; Haag, R.; Rampi, M.A.; Frisbie, C.D. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 2813-2816.

4.5 CONCLUSIONS

Les conclusions d'aquest Capítol són les següents:

- Š La inserció de derivats TTF en SAMs de 1-octantiol depèn de molts factors que fan difícil trobar les condicions òptimes que ho fan possible.
- Š Les molècules **103** i **104** s'adsorbeixen espontàniament sobre la superfície d'Au(111) formant monocapes en què les molècules estan unides al substrat a través de residus ditiolats 1,2-etilè. De tota manera, el seu empaquetament lateral no és dens degut a la manca d'interaccions favorables entre cadenes alquíliques.
- Š El valor estimat de la resistència a través d'una molècula de **103** dins d'una monocapa mitjançant mesures de cs-AFM és 25.7 ± 0.3 GT i representa un valor alt de conductivitat per una molècula orgànica mesurada amb un contacte mecànic.