

# Organitzacions bi i tridimensionals de molècules electroactives per aplicacions en dispositius

**Núria Crivillers Clusella**

**Sota la direcció de la Prof. Concepció Rovira Angulo i  
la Dr. Marta Mas Torrent.**

Maig 2008

Tesi Doctoral Realitzada a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

Dintre del Pla de Ciència de Materials

Universitat Autònoma de Barcelona

**CONCEPCIÓ ROVIRA ANGULO**, Professora d'Investigació i **MARTA MAS TORRENT**, Científica Titular, del Consell Superior d'Investigacions Científiques a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona

CERTIFIQUEN

Que na **Núria Crivillers Clusella**, llicenciada en Ciències Químiques, ha realitzat sota la seva direcció el treball que porta per títol “Organitzacions bi i tridimensionals de molècules electroactives per aplicacions en dispositius”, i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciència de Materials.

I perquè així consti, signen el present certificat.

Prof. Concepció Rovira i Angulo

Dr. Marta Mas Torrent

Bellaterra, 12 de març de 2008

## *Agraïments*

M'agradaria començar aquests agraïments donant les gràcies al Prof. Jaume Veciana i a la Prof. Concepció Rovira, en primer lloc per haver-me donat l'oportunitat de realitzar la Tesi Doctoral en el seu grup i per entrar així en el món de la investigació. En segon lloc els vull agrair la seva involucració en aquest treball i les oportunitats i facilitats que m'han brindat durant aquest, les quals m'han permès ampliar la meva formació professional però que també m'han enriquit molt personalment.

Vaig iniciar aquesta Tesi amb una sola directora, la Prof. Concepció Rovira, a la qual vull agrair la seva direcció i l'atenció que m'ha prestat des d'un bon principi. Vull donar-li les gràcies per tot el que m'ha ensenyat, pels seus profitosos consells i per estar sempre disponible per atendre els meus dubtes. Poc després, vaig tenir també la sort de tenir com a co-directora de Tesi la Dra. Marta Mas. Gràcies per la teva dedicació i implicació en aquest treball des del primer moment. A més de tot el que he après científicament amb vosaltres, us agraeixo la motivació que sempre he tingut de la vostra part, i que en moltes ocasions m'ha ajudat molt a seguir endavant.

El treball que es presenta en aquesta Tesi no hagués estat possible sense les varies col·laboracions que s'han establert. I would like to thank to all the people that have contributed to the research done in this Thesis.

First I would like to thank to Prof. David Reinhoudt to give me the opportunity to be part of the group of Supramolecular Chemistry & Technology, at the University of Twente (The Netherlands) for some months. Specially I thank to Dr. Bar Jan Ravoo and Dr. Mercedes Crego Calama for their supervision during my stay in the SMCT group. There I started in the field of self-assembled monolayers and I am very grateful because I could learn a lot and I always had all the facilities to develop our project. I would like to mention Dr. Lourdes Basabe Desmonts for her help in the laboratory and for her useful advices. Thanks to Soco, Lourdes, Mirko, Fernando, Alessio, Henk, Debora, Olga, Xing Y y Emile, for all moments we shared and because you made me feel like home during the four months I was in Enschede.

I thank to Dr. Steven de Feyter and Prof. Frans De Schryver from the Molecular Dynamics and Spectroscopy Group, in the KULeuven, Belgium, for receiving me in their group to perform the STM studies at liquid-solid interface, presented in Chapter 4. I specially thank to Dr. Shuhei Furukawa with whom I spent many hours in front of the STM. Thank you for your interest and motivation in the study of PTMs self-assembly, and also for your kind hospitality and for making my stays in Leuven very pleasant. I also thank to Dr. An ver Heyen for the AFM and MFM measurements.

I thank to Andrea Minoia, Dr. Mathieu Linares and Prof. Roberto Lazzaroni for their work done on the modelization of the PTM assemblies on surfaces. I also thank to Stephan Bromley for the calculations regarding the TTF derivatives.

I thank to Katarzyna Szelagowska and Dr. Piotr Cyganik from the group of Prof. Marek Szymonski in Poland, with whom we are collaborating for the STM studies of PTM SAMs on gold.

Quiero agradecer a la Dr. Carmen Munuera i la Prof. Carmen Ocal por las medidas que estan realizando de conductividad de las SAMs de PTM, y también por estudio de AFM que llevamos a cabo en Madrid.

For the OFETs preparation and measurements we have collaborated with many people, and I would like to thank P. Hadley, A. Tracz, M. Leufgen, G. Schmidt, L. W. Molenkamp.

Deixant la part més científica, durant aquest temps, he tingut la gran sort de treballar en un ambient molt agradable on m'he sentit molt bé des del primer dia, rodejada d'un grup de gent disposada a donar-te un cop de mà en qualsevol moment. Per tot això, moltes gràcies a: Nora, David, Elena, Vladimir, Pepe i a tots amb els que he compartit el dia a dia al laboratori i al despatx, Josep, Neil, Santi, Imma, Vega, Amable, Jordi, Maria, Sandrine, Patrizia, Paco, Veronica, Rapha, Judit, Angela, Malena, Cesar, Elisa, Ingrid, Alba, Mathieu, Elba, Adam i a la Claudia, estic molt contenta que siguis tu la "meva successora". També vull agrair a d'altre gent que ha passat pel laboratori i que encara ara sé que els puc anar a molestar i sempre estan a punt per ajudar-me, en Dani, en Daniel, l'Inhar, l'Alberto, el Christian i en Xavi.

D'aquests quatre anys m'emporto moltes coses bones però especialment l'amistat de l'Emi i la Mary, que va molt més enllà de les portes de l'ICMAB. Que us tinc que dir, són tants moments, històries, cafès, viatges, birretes... no sé molt bé com resumir-ho en un frase, o sigui que gràcies per tot!

També fora de l'ICMAB hi ha gent que ha viscut de molt a prop aquesta Tesi, l'Eli, la M<sup>a</sup>José i la Meri, que ens vam conèixer gràcies a la química, fa ja uns quants anys, i em sento molt afortunada per l'amistat que ara ens uneix. La Sussana, gràcies per ser com ets, i per estar sempre disposada a escoltar-me.

A Nils, que aunque la mayor parte de esta Tesis la hemos vivido en la distancia los kilómetros que nos han separado no han impedido que siempre me llegase tu apoyo.

Vull agrair molt especialment als meus pares i al meu germà pel seu incondicional suport, per recolzar-me en les meves decisions i per estar sempre al meu costat. Gràcies pels ànims i la força que sempre em transmeteu, sense vosaltres res d'això hauria estat possible.

## *Summary*

### *Bi- and tri-dimensional organizations of electroactive molecules for devices applications*

The utilization of molecular building blocks with interesting properties is one of the major aims in the so-called *bottom-up* approach to device fabrication. The construction of molecular devices with specific applications has attracted a great of attention in recent years since they can offer new advantages to well-established silicon-based technologies. One of the main goals in the field of molecular electronics is the design, synthesis and characterization of new organic molecular materials that possess specific properties which can be used in devices. Often, to construct a molecular device it is necessary to deposit molecules or material on a suitable substrate. Since the ordering and packing of the molecules are crucial aspects for the operation of the device, it is important to have good control of how solvent, substrate or molecular functionalization influences on the resulting molecular assemblies and the intermolecular interactions.

In the present work, we studied the organizations of two families of electroactive molecules, tetrathiafulvalenes (TTFs) and polychlorotriphenylmethyl (PTM) radicals, which have been used as the active components of Organic Field Effect Transistors (OFETs) and molecular switches, respectively. The self-assembly of these molecules, in the case of TTFs to form crystals and films and in the case of PTMs to form self-assembled monolayers (SAMs), drives the formation of well-ordered structures that determines the device characteristics. The self-assembly has also been used as a tool for obtaining supramolecular structures of both systems on surfaces.

OFETs are included in the field of *Plastic Electronics*, which is based on the use of organic materials for the preparation of devices, such as Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) or organic solar cells. The processing characteristics of organic semiconductors make them potentially useful for electronic applications where low-cost, large area coverage and structural flexibility are required. Previous to this work, it was proved that some TTF derivatives have appropriate structural and electronic

characteristics to be used as organic semiconductors in OFETs. In particular, single crystals of dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) processed from solution showed a very high charge carrier mobility of  $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . However, if this material is to be applied in future applications, it is imperative to find new and reproducible synthetic routes. Here we have remarkably improved the synthesis of DT-TTF and we have also synthesized dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF), which has similar structural and electronic properties to DT-TTF. OFETs based on single crystals obtained from solution of these synthesized compounds have resulted in mobilities of  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and  $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , for DB-TTF and DT-TTF, respectively, being the later the highest mobility reported for solution-processed devices. Although crystal-based OFETs help for a better understanding of the electronic transport mechanisms and are also interesting to investigate the intrinsic material properties, in terms of practical applications they are not appealing. For this reason highly ordered films based on DT-TTF were prepared by Zone Casting. The OFET characteristics of these films were also measured exhibiting also high mobilities of the order of  $0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . We believe that this is a promising approach to obtain low-cost devices with large area coverage.

Since the miniaturization of the devices is one of the main aims in the field of molecular electronics, the possibility to fabricate a device with a small group of molecules is a very attractive approach. One of the most widely used techniques to achieve this goal is the preparation of self-assembled monolayers (SAMs), which allows one to obtain well-organized monomolecular layers that give new properties to the surface. Taking into account that PTMs are very robust, and that they can be easily and reversibly interconverted between two stable redox states (PTM anion and PTM radical) that exhibit different optical and magnetic properties, we have employed these molecules to prepare chemical and electrochemical molecular switches on surfaces. The PTM substrate functionalization has been achieved following two strategies: i) by direct anchoring of the PTM derivatives, and ii) by a two-step approach making use of an intermediate coupling layer. Depending on the substrate employed and the strategy followed, different PTM derivatives were synthesized. Transparent silicon dioxide based substrates have been functionalized with PTM radicals, which were chemically and reversibly interconverted to the corresponding PTM anion. In these SAMs it was possible to use the optical properties of the SAMs to read the status of the switch. On the other hand, the functionalization of Au(111) allowed for the study of the redox properties of the PTM SAMs by cyclic voltammetry. We demonstrated that it is

possible to electrochemically switch the two redox active PTM species. The magnetic response of the SAMs, investigated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR), permits the determination of the redox state of the SAM. In order to combine the electrochemical switch and the use of the optical response as the read-out mechanism, an investigation based on the functionalization of Indium Tin Oxide (ITO), which is a transparent and conducting substrate, is currently in progress. Overall, the preparation of SAMs based on PTM radicals results in multifunctional surfaces that combine optical, magnetic and electrochemical properties.

As we mentioned at the beginning of this summary, the control of the organization of these functional molecules on surfaces is very important for progress in the field of molecular electronics. In this Thesis we studied the self-assembly of some derivatives of TTFs and PTMs physisorbed on surface by AFM and STM. A new PTM radical bearing long alkyl chains was synthesized and its self-assembly on graphite was studied by STM at the liquid-solid interface. The self-assembly of this PTM radical gave well ordered structures composed by magnetic double rows, formed by the PTM cores, separated by the alkyl chains that act as insulating diamagnetic barriers and determine the spacing between the rows. The molecular modeling of these observed organizations are completely in agreement with the experimental results and also helps to understand better the molecular interactions that play a role in the self-assembly process. On the other hand, to control the formation of molecular self-assemblies it is fundamental to study not only the molecule–molecule interactions but also the interactions of the molecules with the solvent and with the substrate. In particular, in this Thesis we have studied the organization of the tetra(carbomethoxy)tetrathiafulvalene (TCM-TTF) by drop-casting a solution of this compound in different solvents on two different substrates, graphite and mica. We observed that depending on the combination of these two parameters the resulting two-dimensional assemblies can be completely different, ranging from molecular layers to long molecular fibers. The influence of the ability of the solvent to form hydrogen bonding on the tridimensional organization of TCM-TTF molecules has also been observed.



## *Acrònims*

**TTF:** Tetratriafulvalè

**PTM:** Policrotrifenilmetílic

**DB-TTF:** Dibenzotetratriafulvalè

**DT-TTF:** Ditiiofetetratriafulvalè

**TCM-TTF:** Tetra(carbometoxi)tetratriafulvalè

**THF:** Tetrahidrofurà

**ACN:** Acetonitril

**OFET:** Transistor orgànic d'efecte de camp (*Organic Field Effect Transistor*)

**SAM:** Monocapa auto-assemblada (*Self-Assembled Monolayer*)

**UV-Vis:** Ultravioleta-visible

**EPR:** Resonància Paramagnètica Electrònica (*Electronic Paramagnetic Resonance*)

**AFM:** Microscòpia de Força Atòmica (*Atomic Force Microscopy*)

**STM:** Microscòpia d'Efecte Túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*)

**MFM:** Microscòpia de Força Magnètica (*Magnetic Force Microscopy*)

**ToF-SIMS:** Espectroscòpia de masses de ions secundaris amb detecció de temps de vol  
(*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*)

**XPS:** Espectroscòpia de fotoelectrons (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

**DFT:** Teoria del funcional densitat (*Density Functional Theory*)

**HOMO:** Orbital Molecular més alt Ocupat (*Highest Occupied Molecular Orbital*)

**LUMO:** Orbital Molecular més baix Ocupat (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*)

**SOMO:** Orbital Molecular ocupat per un sol electró (*Single Occupied Molecular Orbital*)

# Índex

## Capítol 1

<i>Introducció i objectius</i> .....	1
1.1 Objectius.....	4
1.2 Referències.....	6

## Capítol 2

<i>Derivats de tetratiafulvalens (TTFs) per la preparació de transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs)</i> .....	9
2.1 Introducció.....	10
2.1.1 Introducció a l'electrònica dels plàstics.....	10
2.1.2 Principals característiques dels tetratiafulvalens (TTFs).....	18
2.1.3 Precedents de derivats de TTF utilitzats per la fabricació d'OFETs.....	20
2.2 Resultats i discussió.....	24
2.2.1 Síntesi dels derivats de TTF.....	24
2.2.1.1 Millora de la síntesi del donador $\pi$ -electrònic DT-TTF.....	25
2.2.1.2 Preparació del donador $\pi$ -electrònic DB-TTF.....	28
2.2.2 Preparació i estudi d'OFETs basats en monocristalls del DB-TTF i DT-TTF.....	31
2.2.3 Estudi del DB-TTF i el DT-TTF com a fototransistors.....	36
2.2.4 Preparació de pel·lícules altament ordenades del DT-TTF per la preparació d'OFETs.....	38
2.2.5 Síntesi i estudi de les propietats com a OFET d'un nou derivat de TTF- $\pi$ -extès.....	42
2.2.5.1 Síntesi del nou derivat de TTF- $\pi$ -extès <b>22</b> .....	42
2.2.5.2 Caracterització del derivat de TTF- $\pi$ -extès <b>22</b> .....	43
2.3 Resum.....	47
2.4 Referències.....	48

## Capítol 3

### *Preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs) basades en radicals policlorotriphenilmetílics (PTM) sobre SiO<sub>2</sub>, Au(111) i òxid d'indi i estany (ITO).....53*

3.1 Introducció.....	54
3.1.1 Monocapes auto-assemblades (SAMs).....	58
3.1.1.1 Preparació de monocapes patronejades mitjançant impressió per microcontacte.....	61
3.1.1.2 Monocapes biestables per la preparació de dispositius moleculars.....	62
3.1.2 Principals característiques dels radicals policlorotriphenilmetílics (PTMs).....	64
3.1.2.1 Química dels derivats de PTM.....	67
3.1.3 Estratègies utilitzades per la funcionalització de superfícies amb radicals PTM.....	68
3.2 Resultats i discussió.....	69
3.2.1 SAMs basades en radicals PTM sobre SiO <sub>2</sub> seguint l'estratègia de Dues Etapes.....	69
3.2.1.1 Disseny i síntesi dels derivats de PTM per la funcionalització de SiO <sub>2</sub> .....	69
3.2.1.2 Preparació de les SAMs de PTM <b>24</b> a través d'enllaç covalent.....	71
3.2.1.3 Preparació de les SAMs de PTM <b>23</b> per interaccions electrostàtiques....	77
3.2.1.4 Preparació d'un patró de les SAMs <b>S2</b> i <b>S6</b> utilitzant la tècnica d'impressió per microcontacte.....	79
3.2.2 SAMs basades en radicals PTM sobre Au(111) a través de l'estratègia Directa .....	81
3.2.2.1 Disseny i síntesi dels derivats PTM per la preparació de les SAMs sobre Au (111).....	81
3.2.2.2 Preparació i caracterització de les SAMs de PTM sobre Au(111).....	86
3.2.3 SAMs basades en derivats de PTM sobre Au(111) seguint l'estratègia de Dues Etapes.....	98
3.2.3.1 Disseny de les SAMs.....	98
3.2.3.2 Preparació i caracterització de les SAMs.....	99
3.2.4 SAMs basades en radicals PTM sobre òxid d'indi i estany (ITO).....	108

3.2.4.1 Disseny de les SAMs de PTM sobre ITO.....	108
3.2.4.2 Preparació i caracterització de les SAMs de PTM sobre ITO.....	109
3.2.5 Estudi de la isomerització del derivat <b>25</b> .....	112
3.3 Resum.....	118
3.4 Referències.....	119

## Capítol 4

### *Organitzacions supramoleculares de derivats de PTM i TTF en superfície.....129*

4.1 Introducció.....	130
4.2 Resultats i discussió.....	139
4.2.1 Estudi de l'auto-assemblatge de dos nous derivats radicals PTM sobre grafit.....	139
4.2.1.1 Síntesi i caracterització dels nous derivats radical PTM per la seva adsorció sobre grafit.....	140
4.2.1.2 Estudi per STM de l'auto-assemblatge dels radicals PTM <b>40</b> i <b>41</b> a la interfície sòlid-líquid.....	142
4.2.1.3 Modelització de les organitzacions del PTM <b>40</b> observades per STM.....	147
4.2.1.4 Estudi per AFM i TEM de les organitzacions dels derivats de PTM <b>38</b> , <b>40</b> i <b>41</b> .....	154
4.2.1.5 Estudi de les propietats magnètiques del radical <b>40</b> en superfície utilitzant la Microscòpia de Força Magnètica (MFM).....	157
4.2.2 Influència de les interaccions intermoleculares en el tipus d'organització del TCM-TTF.....	160
4.2.2.1 Estudi per AFM de l'organització del TCM-TTF sobre superfície.....	160
4.2.2.2 Estudi per UV-Vis del tipus d'agregacions de les molècules de TCM-TTF en solució.....	164
4.2.2.3 Càlculs teòrics del tipus d'agregació del TCM-TTF sobre mica i grafit.....	166
4.2.2.4 Influència del dissolvent en l'organització tridimensional del TCM-TTF.....	170
4.3 Resum.....	172
4.4 Referències.....	174

## Capítol 5

<b>Part Experimental</b> .....	<b>179</b>
5.1 Tècniques i instrumentació.....	179
5.2 Determinació de les estructures cristal·lines per raigs X.....	184
5.3 Càlculs teòrics.....	185
5.4 Reactius i dissolvents.....	186
5.5 Síntesi i caracterització.....	186
5.5.1 Síntesi dels derivats de tetratiafulvalens.....	186
5.5.2 Síntesi i caracterització dels derivats de PTM.....	198
5.6 Preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs).....	210
5.6.1 Procediments generals.....	210
5.6.2 Preparació de les monocapes de derivats de PTM sobre quars, vidre i SiO <sub>2</sub> .....	211
5.6.3 Preparació de les capes patronejades mitjançant impressió per microcontacte ( <i>microcantact printing</i> , $\mu CP$ ).....	212
5.6.4 Preparació de les monocapes de derivats de PTM sobre Au(111).....	213
5.6.5 Preparació de les monocapes de derivats de PTM sobre ITO.....	214
5.7 Referències.....	215
<b>Conclusions</b> .....	<b>219</b>
<b>Publicacions</b> .....	<b>221</b>

# Capítol 1

## Introducció i objectius

Durant els últims anys s'ha despertat un gran interès en l'electrònica basada en molècules i materials orgànics, impulsat per la indústria electrònica.<sup>1</sup> Un dels objectius més importants dins d'aquest camp és el disseny, síntesi i caracterització de materials moleculars orgànics amb interessants propietats elèctriques que permetin avançar en la comprensió dels fenòmens electrònics que es produeixen en aquests compostos.

L'*electrònica molecular*, en un sentit molt ampli, implica la fabricació de dispositius electrònics basats en molècules i materials orgànics i metal·lorgànics. De manera més concisa, l'electrònica molecular es pot definir com l'estudi de processos electrònics mesurats o controlats a escala molecular, és a dir, en una sola molècula o en un grup de molècules.<sup>2</sup> Aquest és un camp incipient en el que hi ha un gran interès ja que permetria la miniaturització extrema dels dispositius electrònics.

La indústria microelectrònica ha mantingut durant quatre dècades un vertiginós ritme de miniaturització, que ja va ser anunciat l'any 1965 per G. Moore al fer l'observació de que en el període 1962-1965 el nombre de components integrats en un xip de silici s'havia doblat anualment. Tot i que en aquell moment el nombre de components per xip era de 50, Moore va anunciar que aquesta tendència duraria uns 10 anys més, fins arribar a 65.000 components per xip. Aquesta predicció, coneguda com la Llei de Moore, s'ha complert fins a l'actualitat, tot i que ara el nombre de components integrats es duplica aproximadament cada 18 mesos.<sup>3</sup> Tot i això, s'han de tenir en compte les limitacions intrínseques i tecnològiques associades amb els dispositius convencionals basats en silici que frenaran, en un futur, la miniaturització fins a escala nanomètrica.<sup>4</sup> Per aquesta raó, i per tal d'assolir i continuar amb la miniaturització dels dispositius, les molècules i els sistemes químics són una opció molt prometedora. L'objectiu és aconseguir la manipulació d'àtoms i molècules i ordenar-los de manera que puguin realitzar funcions específiques. Aquesta possibilitat ja va ser proposada per Richard Feynman l'any 1959, quan va donar la primera conferència sobre Nanotecnologia, titulada "*There's Plenty of Room at the Bottom*". Va afirmar que la

manipulació atòmica no violava cap llei física i que només era necessari disposar de les eines adequades.

L'electrònica basada estrictament en molècules engloba dispositius tals com rectificadors, fils, transistors, interruptors o màquines moleculars.<sup>5</sup> Un dels dispositius més simples és l'interruptor. La principal característica de l'interruptor és la biestabilitat, és a dir, que té un estat encès (*ON*) i un estat apagat (*OFF*). En l'estat *ON* ha de tenir una funció o bé permetre a un altre dispositiu fer una determinada funció, i en l'estat *OFF*, ha d'impedir totalment aquesta funció. En un interruptor molecular les molècules que el formen ajusten les seves propietats estructurals, electròniques o magnètiques quan s'aplica un estímul extern de tipus químic, elèctric, magnètic o òptic.

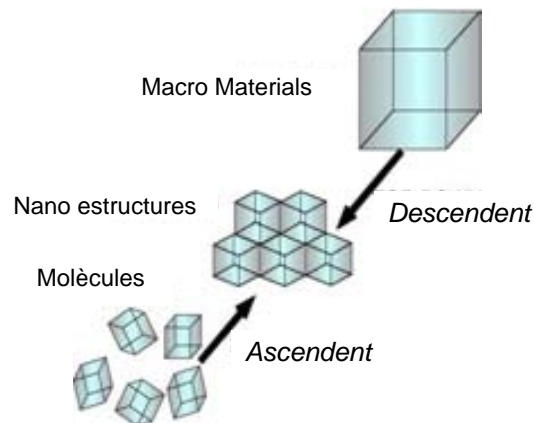
L'electrònica molecular també abarca el que es coneix com l'electrònica dels plàstics, en la qual els dispositius es basen en materials orgànics en els que el transport electrònic transcorre a nivell intermolecular. Aquests dispositius són atractius perquè presenten avantatges respecte els basats en materials inorgànics tals com el baix cost, la flexibilitat i la possibilitat de recobrir àrees grans. Exemples de dispositius electrònics i optoelectrònics que utilitzen semiconductors orgànics com a elements actius són els Diodes Orgànics d'Emissió de Llum (OLEDs), Dispositius Fotovoltàics Orgànics (OPVs) o Transistors Orgànics d'Efecte de Camp (OFETs), entre d'altres.<sup>1a,c</sup> Algunes d'aquestes aplicacions ja es poden trobar al mercat com la utilització d'OLEDs en pantalles de càmeres digitals. A la Figura 1.1 es mostra la primera televisió OLED que comercialitzarà Sony, la qual té un gruix de 3 mm.<sup>6</sup>



**Figura 1.1.** TV-OLED de Sony.

Per la fabricació dels dispositius electrònics existeixen dues estratègies diferents (Figura 1.2)<sup>7</sup>. Per una banda, existeix l'aproximació descendent (*top-down*), que es basa

en la fabricació de dispositius nanomètrics partint de components més grans i arribant cada vegada a més precisió a l'hora de fabricar els últims constituents del dispositiu. S'espera que aquesta tendència es frenarà en les pròximes dècades, ja que tècniques com les de litografia convencionals assoliran el seu límit tant físic com econòmic.<sup>8</sup> Contràriament a aquest tipus de fabricació, existeix l'aproximació ascendent (*bottom-up*), que va proposar E. Drexler l'any 1986, i consisteix en construir estructures i organitzacions més complexes a partir dels seus components atòmics i moleculars. La natura ens mostra una gran varietat d'exemples de com construir agregats funcionals més complexes partint de components moleculars, que es sustenten junts per múltiples interaccions dèbils no-covalents.<sup>9</sup>



**Figura 1.2.** Esquema de les dues aproximacions per la nanofabricació de dispositius: descendent (“top-down”) i ascendent (“bottom-up”).

En moltes ocasions, per la fabricació d'un dispositiu molecular, i per tal de que aquest es pugui traslladar al món macroscòpic, és necessari dipositar les molècules sobre un substrat sòlid. Pels dispositius la funcionalitat o resposta dels quals es basa en estructures molt petites, és a dir, una sola molècula o un grup reduït de molècules, la preparació de monocapes auto-assemblades (*self-assembled monolayers*, SAMs) és una tècnica versàtil i simple per portar-ho a terme. Les SAMs són monocapes moleculars, que es formen espontàniament a partir de solució sobre un substrat i que resulten en capes que tenen un alt grau d'ordenament. En els darrers anys, la formació de SAMs sobre superfícies com l'or<sup>10</sup> i el diòxid de silici<sup>11</sup> han estat investigades amb profunditat i s'ha assolit un alt nivell de sofisticació, permetent que s'utilitzin com a plataformes per la nanofabricació.<sup>12</sup> Dintre de l'electrònica molecular també trobem dispositius que es basen en sistemes moleculars més complexes, com són els cristalls, les fibres o les



pel·lícules. Aquests tipus d'estructures també es basen en l'auto-assemblatge de les molècules que les componen.

En qualsevol d'aquests sistemes, a més de les propietats intrínseques del material, l'ordenament i l'empaquetament de les molècules constituents tenen una gran influència en el funcionament final del dispositiu.<sup>13</sup>

## 1.1 Objectius

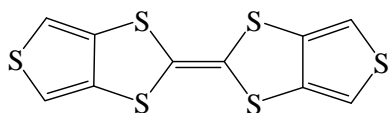
La investigació portada a terme i presentada en aquesta Tesi Doctoral s'ha centrat en la preparació de dispositius moleculars sobre superfície, que s'engloben dins del camp de l'electrònica molecular i l'electrònica dels plàstics. Les molècules escollides pertanyen a la família dels tetraiafulvalens (TTF) i dels radicals policlorotrifenilmetils (PTM), i s'han dissenyat amb les característiques electròniques i estructurals adients per la seva aplicació en dispositius electrònics.

El treball realitzat es divideix en tres parts, preparació de 1) OFETs, 2) interruptors moleculars i 3) estudi de l'auto-assemblatge de les molècules funcionals sobre superfície.

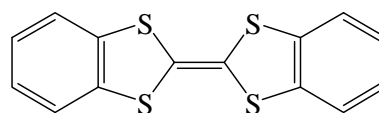
Els objectius plantejats són:

**1) Optimitzar la síntesi de derivats de tetraiafulvalens (TTFs) que tinguin propietats electròniques adients per posteriorment utilitzar-los com a semiconductors en la fabricació de transistors d'efecte de camp (OFETs).**

Més concretament es vol millorar la síntesi del ditiofetetraiafulvalè (DT-TTF), que ha donat molt bons resultats en dispositius OFETs i sintetitzar i estudiar les propietats com OFET del derivat dibenzotetraiafulvalè (DB-TTF).



**DT-TTF**

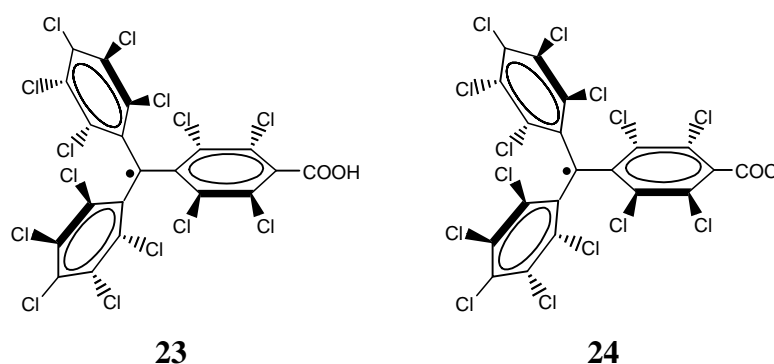


**DB-TTF**

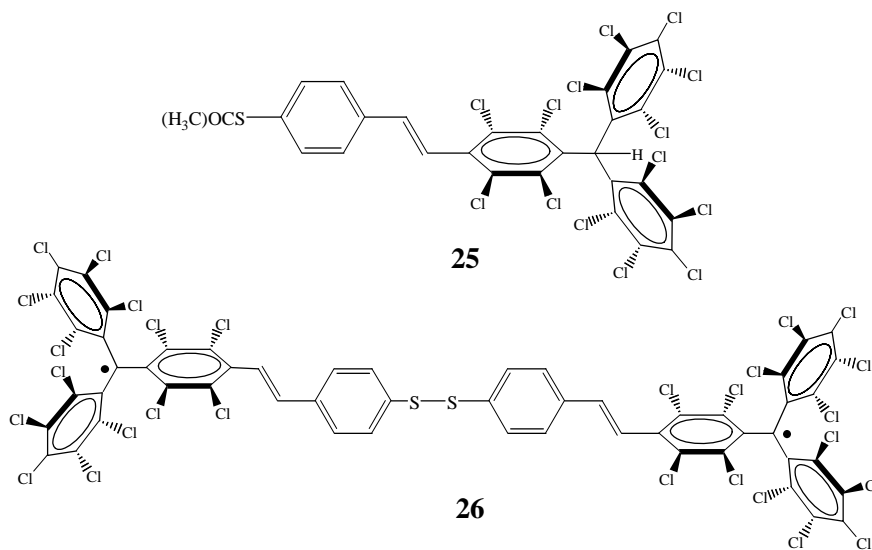
**2) Immobilització de radicals orgànics de la família dels policlorotrifenilmetílics (PTMs) sobre substrats de diferent naturalesa ( $\text{SiO}_2$ , Au(111) i òxid d'indi i estany (ITO)) per la preparació de dispositius de memòria.**

Per portar a terme aquest objectiu, es va plantejar:

a) Preparació i caracterització de monocapes auto-assemblades dels radicals PTM-COOH (**23**) i PTM-COCl (**24**) sobre  $\text{SiO}_2$  per l'estudi de les propietats òptiques i magnètiques de les superfícies funcionalitzades. Es pretén utilitzar les propietats redox dels radicals PTM per la preparació d'interruptors moleculars químics.

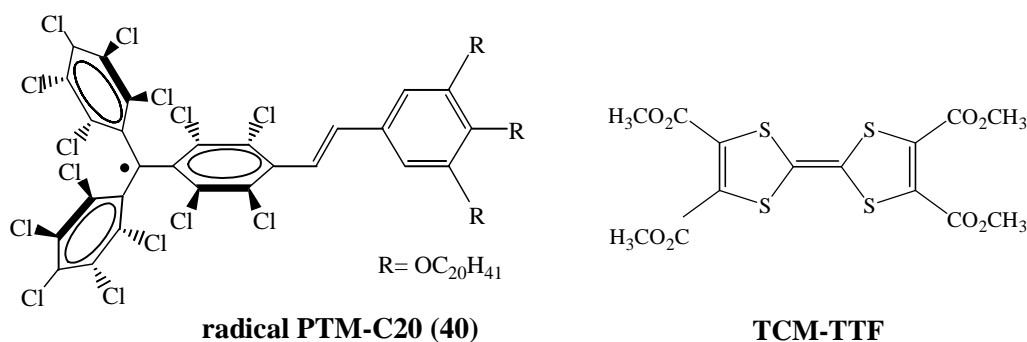


b) Síntesi i caracterització de nous derivats de PTM que incorporin un grup d'unió que permeti la seva adsorció sobre or per la preparació de monocapes. Aquest substrat ens permetrà fer l'estudi electroquímic dels radicals PTM enllaçats a la superfície. La biestabilitat dels derivats PTM entre les dues espècies electroactives (anió/radical) obre la possibilitat d'obtenir un interruptor molecular electroquímic.



c) Funcionalització amb radicals PTM d'una superfície d'òxid d'indi i estany (ITO), que per les seves propietats físiques ens permetrà llegir i modificar simultàniament tant les propietats òptiques com magnètiques dels derivats radicalaris de PTM, controlades a través d'un estímul electroquímic extern. Per la modificació dels substrats es pretén seguir la mateixa metodologia que en el cas de la funcionalització del SiO<sub>2</sub>.

3) Com a tercer objectiu, ens vam plantejar **l'estudi experimental i teòric de les interaccions intermoleculars, les interaccions molècula-substrat i les interaccions molècula-dissolvent presents en la formació d'estructures supramoleculares auto-assemblades sobre superfície en sistemes basats per una banda, en noves molècules derivades de PTM i, per altra, estructures que tenen com a unitat funcional un derivat de TTF**. Concretament s'han escollit les dues molècules següents:



### 1.3 Referències

- 1 a) *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 23. Special Issue on Organic Electronics. b) R. L. Carroll, C. B. Gorman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378. c) *Chemical Reviews*, **2007**, *107*, issue No. 4. Special issue on Organic Electronics and Optoelectronics.
- 2 a) R.M. Metzger, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803. b) M. C. Roco, R. S. Williams, P. Alivisatos Eds. *Nanotechnology Research Directions-Visions for Nanotechnology R&D in the Next Decade*, Kluwer: Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, **2000**.
- 3 G. E. Moore in *Digest of the 1975 International Electron Devices Meeting*, IEEE, New York, **1975**, p.1113.
- 4 a) M. Schulz, *Nature* **1999**, *399*, 729. b) D. A. Muller, T. Sorsch, S. Moccio, F. H. Baumann, K. Evans-Lutterodt, G. Timp, *Nature*, **1999**, *399*, 758.
- 5 L. Fu, L. Cao, Y. Liu, D. Zhu, *Adv. Coll. Int. Sci.* **2004**, *111*, 133.
- 6 Veure <http://www.oled-display.net/sony-xel-1-oled-tv>.
- 7 M. Cavallini, M. Facchini, M. Massi, F. Biscarini, *Synthetic Metals* **2004**, *146*, 283.
- 8 a) G. M. Wollraf, W. D. Hinsberg, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1801. b) T. Ito, S. Okazaki, *Nature*, **2000**, *406*, 1027.
- 9 F. Cramer, *Chaos and Order. The Complex Structure of Living Systems*; VCH: Weinheim, Germany, **1993**.
- 10 J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- 11 S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282.
- 12 a) S. Liu, R. Maoz, J. Sagiv. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 845. b) A. M. Rewlett, T. J. Hopson, I. Amlani, R. Zhang, J. Tresek, L. A. Nagahara, R. K. Tsui, H. Goronkin. *Nanotechnology* **2003**, *14*, 377.
- 13 a) V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J-L. Brédas. *Chemical Reviews* **2007**, *107*,926. b) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarres, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, C. Rovira. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546.



# Capítol 2

## Derivats de tetratriafulvalens (TTFs) per la preparació de transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs)\*

La millora del funcionament dels transistors orgànics d'efecte de camp durant els últims anys ha demostrat el gran potencial d'aquests dispositius en una varietat d'aplicacions dintre l'electrònica dels plàstics. Dintre d'aquest camp, alguns derivats de tetratriafulvalens (TTFs) presenten propietats electròniques i estructurals molt apropiades per la seva aplicació en transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs). En aquest capítol es presenten els principals resultats obtinguts en la síntesi dels derivats de tetratriafulvalens ditiofetetratriafulvalè (DT-TTF) i el dibenzotetratriafulvalè (DB-TTF) i l'estudi de les seves propietats elèctriques com a OFETs. S'han observat mobilitats molt altes (fins a  $3.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) en OFETs basats en cristalls d'aquests derivats de TTF processats a partir de solució. L'obtenció de pel·lícules altament ordenades basades en el DT-TTF, les quals presenten mobilitats molt similars a la del silici amorf, amplien la possibilitat d'utilitzar-los en futures aplicacions. Per una altra banda, també s'ha demostrat la capacitat d'aquests dispositius d'actuar com a fototransistors.

---

\*Part del treball presentat en aquest capítol ha estat publicat a: a) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 012110; b) M. Mas-Torrent, P. Hadley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, *7*, 86; c) N. Crivillers, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. *Synthesis*, **2007**, *11*, 1624; d) M. Mas-Torrent, S. Masirek, P. Hadley, N. Crivillers, N. S. Oxtoby, P. Reuter, J. Veciana, C. Rovira, A. Tracz. *Organic Electronics* **2008**, *9*, 143; e) M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira. *Organic Electronics*, *enviat* i f) N. Crivillers, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. Patent PCT/ES07/070170: Procediment per l'obtenció de derivats del dicalcogenofè-tetracalcogenofulvalè.

## **2.1 Introducció**

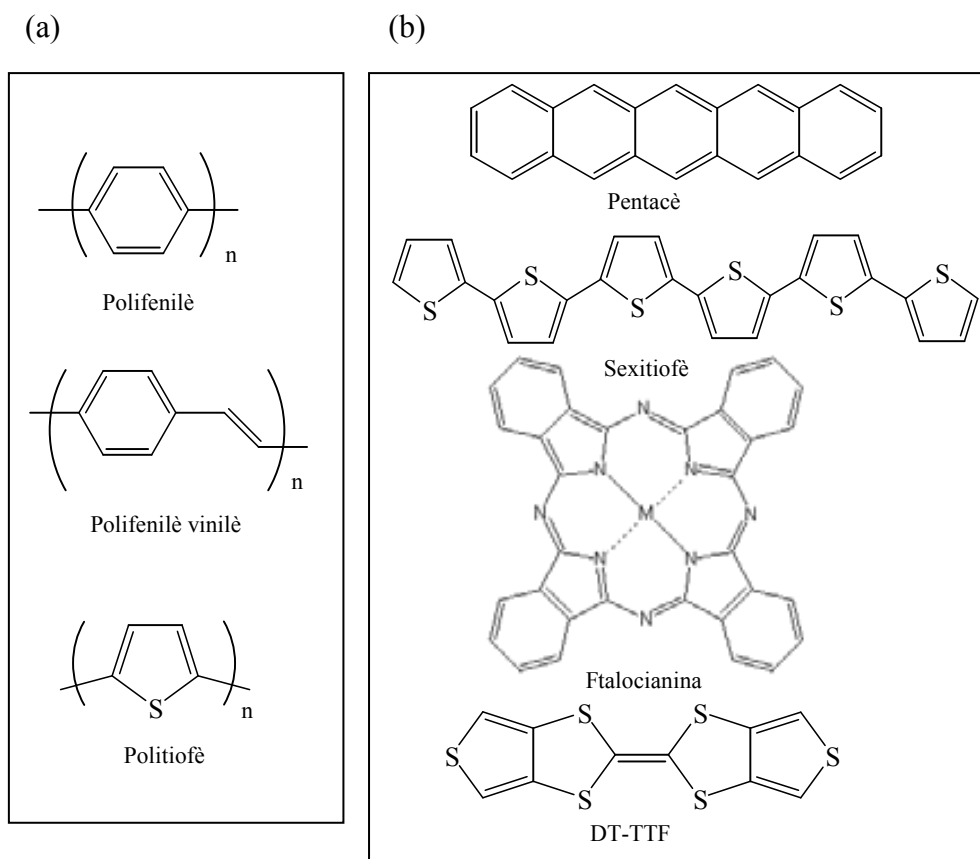
### **2.1.1 Introducció a l'electrònica dels plàstics**

L'electrònica dels plàstics es basa en la utilització de materials orgànics per la preparació dels dispositius. Aquesta branca de l'electrònica suposa una millora en diferents aspectes respecte a la tecnologia establerta basada en silici. Els principals avantatges que presenta són els costos baixos de fabricació i que permet l'obtenció de dispositius flexibles, lleugers i amb la possibilitat de cobrir àrees grans. A més a més, els materials són processats a baixes temperatures, pròximes a temperatura ambient o inferiors, i el procés de fabricació és més respectuós amb el medi ambient.<sup>1</sup> Referent a la temperatura de treball cal destacar que en el cas del silici, el fet de que siguin necessàries temperatures molt altes per dipositar-lo, fa que sigui pràcticament impossible fabricar-lo sobre un substrat de plàstic flexible, contràriament a les possibilitats que ofereix treballar amb materials orgànics. Les característiques d'aquests materials fan que siguin molt prometedors per aplicacions com pantalles de televisió, paper electrònic, etiquetes d'identificació, etc. Existeixen alguns requisits bàsics pels materials orgànics que es volen utilitzar per la preparació de dispositius electrònics, principalment han de tenir un sistema conjugat ric en electrons  $\pi$ , i una bona estabilitat. Aquests dispositius tenen una característica en comú i és que el seu funcionament depèn de manera crítica de l'eficàcia en que els portadors de càrregues (electrons i/o forats) es mouen dintre el material orgànic. Aquest transport de les càrregues depèn altament del grau d'ordenament molecular i del solapament  $\pi$ - $\pi$  en el material.<sup>2</sup> Els portadors de càrregues poden ser injectats al material orgànic conductor a través dels elèctrodes metàl·lics o d'un òxid conductor, com és el cas dels díodes orgànics d'emissió de llum (OLEDs), o es poden generar en el material per aplicació d'un camp elèctric, com seria el cas dels transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs), o bé per aplicació de llum en les cel·les solars.

Els materials orgànics utilitzats en dispositius electrònics es poden dividir en dos grans grups: 1) molècules de baix pes molecular (e.g. pentacè, oligotiofè, ftalocianina, tetratiafulvalens) i 2) polímers conductors (e.g. polifenilè, politiofè, polifenilevinilè)

(Figura 2.1).<sup>3</sup> En els dos casos, el solapament dels orbitals  $\pi$  perpendiculars a les molècules permeten la conductivitat electrònica.

Els dispositius basats en molècules petites, es preparen normalment per mètodes d'evaporació a alt buit del material orgànic, tot i que actualment també s'ha aconseguit preparar dispositius a partir de solució. En canvi, els polímers són sempre processats a partir de solució.

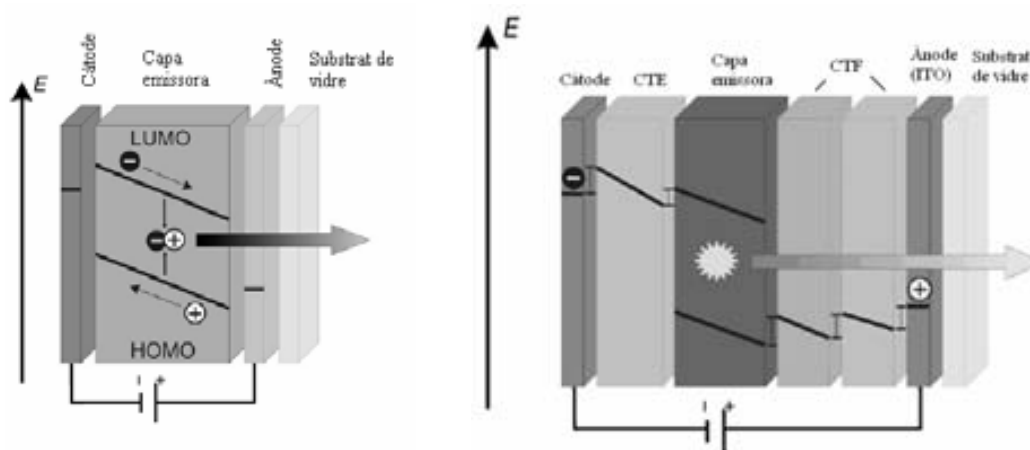


**Figura 2.1.** Estructura molecular d'alguns semiconductors orgànics: a) polímers conductors, b) molècules de baix pes molecular.

Alan Heeger, Hideki Shirakawa i Alan MacDiarmid van rebre el Premi Nobel de Química l'any 2000 pel descobriment dels polímers conductors. Inicialment es va començar a treballar amb el poliacetilè, però aquest reacciona ràpidament amb l'oxigen i és insoluble en dissolvents orgànics. Ràpidament es va avançar amb el descobriment dels politiofens (PT) i els polifenilevinilens (PPV), que a més de ser més estables es caracteritzen perquè poden tenir com a substituents cadenes alquíliques llargues que els fan més solubles en dissolvents orgànics no polars, permetent que siguin més fàcils de processar, i que ajuden a que hi hagi un major ordenament molecular.



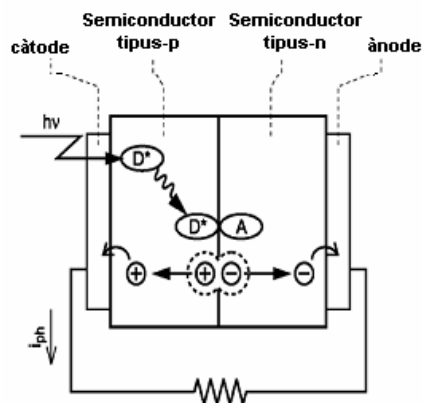
Una de les aplicacions d'aquests tipus de polímers són els **Diodes Orgànics d'Emissió de Llum (OLEDs)** (Figura 2.2). El funcionament bàsic consisteix en l'aplicació d'un potencial positiu a l'ànode, donant lloc a que electrons del polímer semiconductor migrin cap a la interfície amb l'ànode (injecció de forats al polímer), i al mateix temps s'aplica un voltatge negatiu a través del càtode, injectant d'aquesta manera electrons al polímer a través de la interfície amb el càtode. Els forats tendeixen a moure's cap a l'elèctrode negatiu i els electrons cap a l'elèctrode positiu. Al lloc on els electrons i els forats es recombinen, poden generar un estat electrònic excitat del polímer neutre, i aquest pot decaure altra vegada al seu estat fonamental amb emissió de llum. El material utilitzat com a ànode, normalment és òxid d'indi dopat amb estany (ITO), ja que és conductor i transparent. Aquest es troba sobre un suport de vidre o un polímer flexible. Aquesta configuració és la més simple, i es basa en una única capa de semiconductor orgànic. També existeixen els dispositius multicapa, que consisteixen en una capa emissora que es troba entre una capa transportadora d'electrons i una capa transportadora de forats. Aquesta estructura és útil ja que 1) facilita la injecció de portadors de càrrega gràcies a la reducció de les barreres d'injecció, 2) la recombinació d'electrons i forats es millora gràcies a l'acumulació de càrregues a la capa emissora (els transportadors de càrregues queden bloquejats per la capa transportadora oposada) i 3) l'àrea de recombinació es trasllada al centre del dispositiu de manera que s'evita l'extinció de l'excitò als elèctrodes.<sup>4</sup>



**Figura 2.2.** Esquema del funcionament d'un OLED, monocapa (esquerra) i multicapa (dreta).

El color de la llum emesa es pot modificar segons l'estructura molecular del material orgànic emissor, del qual es coneixen exemples tan de molècules petites com polímers, tot i que els polímers són els més utilitzats.<sup>4</sup>

La necessitat de desenvolupar fonts d'energia renovables ha estimulat els científics a la investigació de dispositius fotovoltaics de baix cost, com les **cel·les solars fotovoltaïques**. La utilització de materials orgànics ha impulsat l'obtenció de mètodes barats i senzills per produir energia a partir de la llum. Els materials utilitzats tenen un sistema d'electrons  $\pi$  deslocalitzats, poden absorbir llum solar, crear portadors de càrregues fotogenerades, i transportar aquestes càrregues. El principal problema de les cel·les solars orgàniques és que la seva eficiència és molt inferior a les cel·les solars basades en materials inorgànics (germani, sílice, GaAs, entre d'altres), les quals tenen una eficiència típica del 12%. La primera generació de cel·les solars fotovoltaïques orgàniques, les "Schottky-type", es basaven en una capa de material orgànic entre dos elèctrodes de funcions de treball diferents, i tenien una eficiència de conversió del 10<sup>-2</sup>%.<sup>5</sup> Per augmentar aquesta eficiència, Tang<sup>6</sup> va desenvolupar les cel·les fotovoltaïques bicapa, conegudes com cel·les d'heterounió-pn, formades per una bicapa de material orgànic, una de material tipus p (donador d'electrons) i l'altra de tipus n (acceptor d'electrons). La separació de càrregues té lloc a la interfície entre aquests dos materials. El funcionament bàsic d'aquest tipus de cel·les es basa en: (a) absorció de la llum pel material orgànic semiconductor i creació dels excitons, (b) difusió dels excitons, (c) generació de les càrregues i separació a la interfície orgànic/orgànic, (d) transport de les càrregues a través de les capes orgàniques, i (e) col·lecció de les càrregues als dos elèctrodes (Figura 2.3).<sup>7</sup> Una de les alternatives, entre d'altres, que s'estan estudiant actualment és la de cel·les solars basades en la heterounió polímer conjugat (material donador) /fullerens (material acceptor).<sup>8</sup> Actualment ja s'han aconseguit eficiències de conversió pròximes al 5 % utilitzant una heterounió poli(3-hexiltiofè) (P3HT)/ 1-(3-metoxycarbonil)-propil-1-fenil-(6,6)C<sub>61</sub> (PCBM).<sup>9</sup>

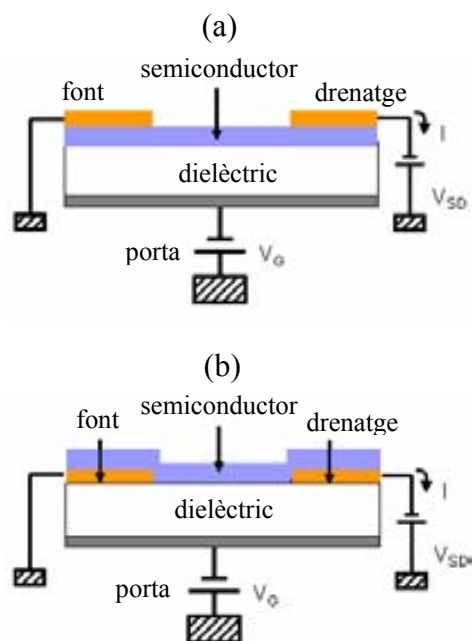


**Figura 2.3.** Esquema dels processos d'operació d'una cel·la orgànica fotovoltaïca.

Una altra de les aplicacions dels materials orgànics semiconductors que ha despertat molt interès són els **Transistors Orgànics d'Efecte de Camp (OFETs)**. Van ser descrits per primera vegada l'any 1987<sup>10</sup> i des d'aleshores han experimentat un gran progrés, especialment en els darrers anys, ja que les característiques del dispositiu resultant són molt interessants per aplicacions en la indústria electrònica.

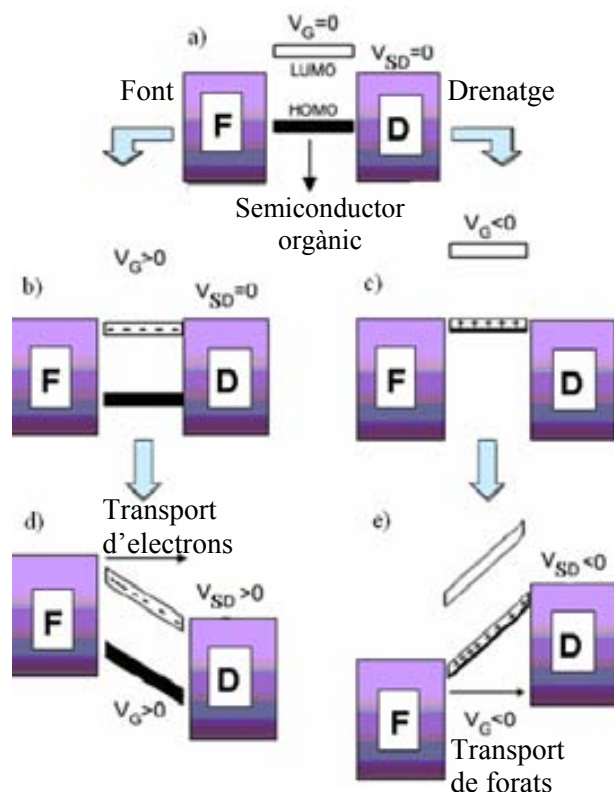
Hi ha tres tipus de dispositius: tipus p, si les càrregues mòbils són forats, de tipus n, si les càrregues mòbils són electrons, i ambipolars<sup>11</sup> quan poden transportar forats i electrons. La majoria de semiconductors orgànics que han estat estudiats per la preparació d'OFETs són de tipus p, principalment perquè aquests són més estables a l'aire.<sup>3c</sup>

L'OFET pot ser definit com un dispositiu de tres terminals on el corrent que flueix entre dues terminals (la font i el drenatge) es controla aplicant un voltatge a través d'una tercera terminal (la porta). L'esquema bàsic d'un OFET es mostra a la Figura 2.4. Les dues configuracions més utilitzades per la preparació d'OFETs són: *contacte superior*, quan la font i el drenatge s'evaporen sobre el material orgànic, i *contacte inferior*, quan són evaporats sobre el dielèctric abans de dipositar el semiconductor orgànic. Quan s'aplica un voltatge a la porta ( $V_G$ ) aquest indueix un camp elèctric a través del dielèctric que fa que una capa de càrregues mòbils es pugui acumular a la interfície amb el semiconductor que ha estat dipositat a sobre. Amb l'aplicació d'un voltatge entre la font i el drenatge ( $V_{SD}$ ) és possible mesurar aleshores el corrent entre aquests dos contactes ( $I_{SD}$ ). D'aquesta manera modificant el  $V_G$  canviarà la conductivitat del semiconductor.



**Figura 2.4.** Configuració esquemàtica d'un dispositiu OFET: a) configuració contacte superior i b) configuració contacte inferior.

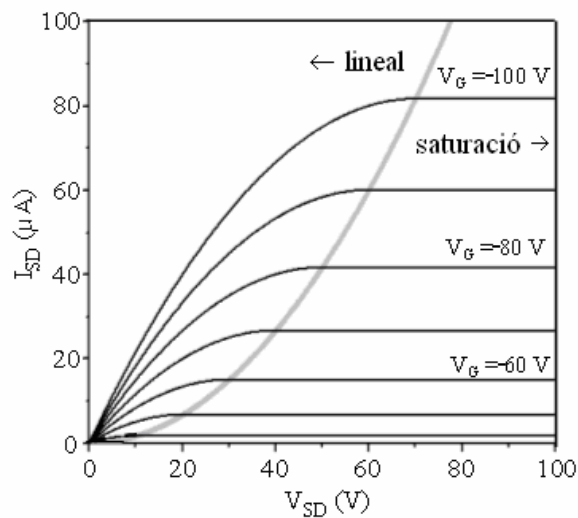
En termes d'energia, el voltatge aplicat a la porta modificarà l'energia dels orbitals HOMO i LUMO del semiconductor respecte al nivell Fermi del metall (Figura 2.5).<sup>12</sup> A Figura 2.5a, es mostren les posicions dels orbitals HOMO i LUMO del semiconductor orgànic en relació al nivell de Fermi dels dos contactes, font i drenatge. En aquest cas, el voltatge a la porta és zero, i si s'aplica un voltatge entre la font i el drenatge, no hi haurà conducció perquè no hi ha càrregues mòbils al semiconductor. Quan s'aplica un voltatge positiu a la porta, Figura 2.5b, es produeix un camp elèctric a la interfície orgànic/aïllant, que fa que disminueixi l'energia dels nivells HOMO i LUMO del semiconductor respecte els nivells de Fermi dels contactes, que es mantenen fixes. Si el camp és suficientment gran, el LUMO entrarà en ressonància amb els nivells de Fermi dels contactes, i d'aquesta manera si s'aplica un voltatge al drenatge, es generarà un corrent d'electrons entre la font i el drenatge. En la situació contrària, si s'aplica un voltatge negatiu (Figura 2.5c), l'energia dels orbitals HOMO i LUMO augmenta, de manera que l'HOMO entra en ressonància amb el nivells Fermi dels contactes i es generen forats, que són els portadors de càrregues que es mouran quan s'apliqui un voltatge al drenatge (Figura 2.5e).



**Figura 2.5.** Esquema dels nivells d'energia HOMO i LUMO del material semiconductor orgànic respecte al nivell de Fermi dels elèctrodes al aplicar un potencial a la porta ( $V_G$ ) i un voltatge entre la font i el drenatge ( $V_{SD}$ ).

Els transistors normalment es caracteritzen de dues maneres: bé sigui mantenint el  $V_G$  constant i fent un escombrat del  $V_{SD}$  (corbes  $I_{SD} - V_{SD}$  o de sortida) o bé mantenint el  $V_{SD}$  constant i fent un escombrat de  $V_G$  (corbes  $I_{SD} - V_G$  o de transferència). Hi ha tres paràmetres que són claus per determinar el funcionament dels dispositius: la mobilitat de les càrregues ( $\mu$ ), la relació *ON/OFF* i el voltatge llindar ( $V_T$ ). La mobilitat és una mesura de la velocitat dels portadors de càrregues per unitat de camp elèctric, el voltatge llindar, és el mínim voltatge que cal aplicar a la porta perquè hi hagi conducció, i la relació *ON/OFF* és la diferència de corrent mesurada entre quan el semiconductor no té càrregues, és a dir, no condueix, i el màxim de corrent que s'aconsegueix quan s'aplica un voltatge a la porta. Aquesta mesura també és interessant per veure si el material està dopat, ja que si ho està s'observa que el corrent mesurat és diferent de zero quan no s'està aplicant potencial a la porta. L'estabilitat del dispositiu també és un factor important a tenir en compte, i s'ha de comprovar la seva estabilitat front l'oxigen i també que el seu funcionament no es vegi deteriorat durant el temps d'ús.

El gràfic que es mostra a la Figura 2.6 és el típic que s'obté de les mesures de conductivitat (característiques de sortida) d'un semiconductor de tipus p en un OFET. S'observa que a mesura que s'aplica un potencial més negatiu a la porta, es generen més forats en el semiconductor i per tant el corrent mesurat augmenta. La mobilitat es pot calcular en la zona lineal, on el corrent es descriu per una paràbola, o en la zona de saturació, on el  $I_{SD}$  és independent del  $V_{SD}$ . La fórmula que caldrà utilitzar en un cas i altre serà diferent, però els paràmetres involucrats són els mateixos, que són:  $C$ , capacitància per unitat d'àrea de la porta,  $V_T$ , el voltatge llindar,  $W$  i  $L$  que són l'amplada i la llargada del semiconductor entre els elèctrodes, respectivament, i la mobilitat,  $\mu$ .



$$I_{SD}(\text{règim lineal}) = W C \cdot \mu V_{SD} (V_G - V_T - 1/2 V_{SD}) / L$$

$$I_{SD}(\text{règim saturació}) = W C \cdot \mu (V_G - V_T)^2 / 2L$$

**Figura 2.6.** Gràfic característic (de sortida) del funcionament d'un OFET i equacions en el règim lineal i en el règim de saturació, de les quals se n'extreu el valor de la mobilitat.

Per obtenir un bon funcionament del dispositiu OFET, és molt important aconseguir una mobilitat alta de les càrregues en la direcció paral·lela al substrat al llarg del canal conductor.

Les mobilitats dels portadors de càrregues elèctriques dels materials orgànics són en general molt inferiors a les dels inorgànics, però actualment s'està aconseguint arribar a mobilitats similars a la del silici amorf que presenta una mobilitat de 0.01-0.1

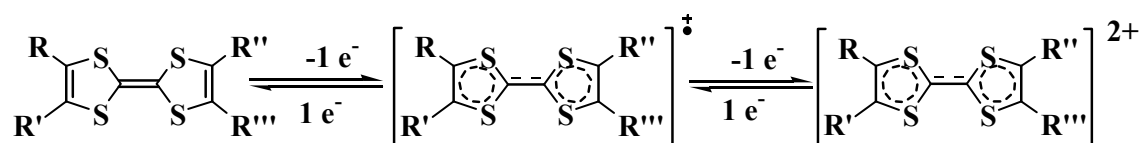
$\text{cm}^2/\text{Vs}$ . Com ja s'ha mencionat abans, les dues principals famílies de semiconductors orgànics són els polímers i molècules petites conjugades. Normalment, els polímers processats a partir de solució formen microestructures complexes, on es formen dominis microcristal·lins dintre d'una matriu amorfa. Aquestes matrius desordenades limiten el transport de càrregues donant lloc a unes mobilitats d'efecte de camp baixes. El polímer més estudiat per la preparació d'OFETs és el poli(3-hexiltiofè) (P3HT), el qual presenta una mobilitat de fins a  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>13</sup> Recentment, McCulloch ha publicat els resultats obtinguts d'un OFET basat en un cristall líquid, el poli(2,5-bis(3-alkiltiofè-2-il)tieno[3,2-b]tiofè) que ha donat mobilitats fins a  $0.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , a la mesofase ordenada.<sup>14</sup> Respecte a molècules petites conjugades, els materials més estudiats han estat derivats dels acens i tiofens, i s'han assolit mobilitats de l'ordre de 1.1 i  $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  per pel·lícules primes formades per oligotiofens alquil-substituïts<sup>15</sup> i pentacè,<sup>16</sup> respectivament. Aquestes pel·lícules s'han preparat per evaporació del material orgànic. Normalment aquest procés permet l'obtenció de materials molt purs que tendeixen a donar mobilitats OFET altes. Tot i això, hi ha un gran interès en l'obtenció de nous mètodes de processat a partir de solució i noves molècules solubles que puguin mostrar mobilitats altes per tal de poder reduir els costos de preparació dels dispositius.

Recentment també s'han començat a estudiar OFETs basats en cristalls ja que aquests presenten unes mobilitats més altes gràcies a l'alt grau d'ordenament molecular. La preparació d'OFETs basats en cristalls no és una opció atractiva per possibles aplicacions pràctiques, però sí que és interessant per investigar les propietats intrínseques dels materials i també permet entendre millor els mecanismes de transport. Tot i que els cristalls d'oligoacens són els que han estat més estudiats, sent la mobilitat més alta trobada fins ara de  $18 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  en OFETs basats en un monocristall de rubrè,<sup>17</sup> recentment s'ha vist que els tetratiafulvalens (TTF) també són molècules prometedores per la fabricació d'OFETs ja que cristalls d'alguns d'ells han donat mobilitats molt altes de fins a  $3.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , utilitzant elèctrodes d'or,<sup>18</sup> i  $10.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , utilitzant un metall orgànic, TTF-TCNQ, com a elèctrodes.<sup>27</sup>

### ***2.1.2 Principals característiques dels tetratiafulvalens (TTFs)***

Les principals característiques que fan interessants als tetratiafulvalens (TTFs) per la seva aplicació per nous materials semiconductors són:

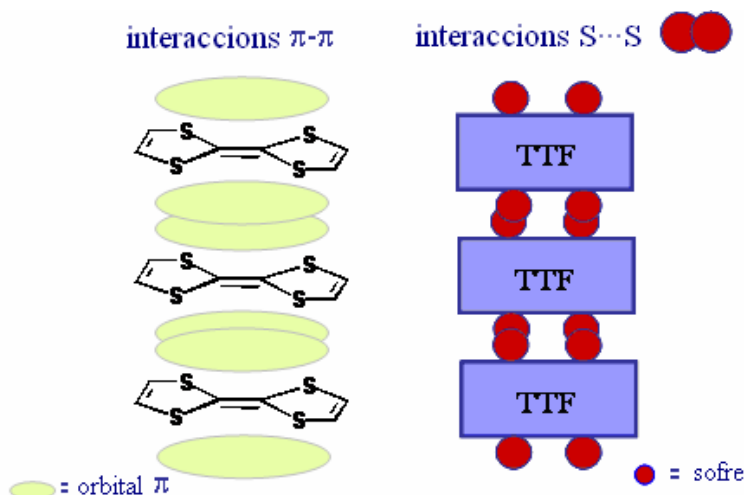
- L'oxidació de l'anell del TTF al catió radical i al dicatíó té lloc seqüencialment i de manera reversible a un potencial molt accessible (per un TTF no substituït,  $E_1^{1/2} = +0.34 \text{ V}$  i  $E_2^{1/2} = +0.78 \text{ V}$ , vs. Ag/AgCl en acetonitril). El TTF neutre presenta una estructura electrònica en el que cada anell conté 7 electrons de tipus  $\pi$ . La pèrdua d'un primer electró condueix a la formació d'un catíó-radical on un dels anells té 6 electrons  $\pi$ , donant lloc a un guany d'aromaticitat, que es veu incrementada amb la pèrdua del segon electró. El dicatíó presenta una estructura típicament aromàtica amb 6 electrons  $\pi$  a cada anell. A la Figura 2.7 es mostra la seqüència dels processos redox d'aquests compostos.
- Es poden modificar els potencials d'oxidació, és a dir, els seus nivells HOMO i LUMO, canviant els substituents, segons siguin electrodonadors o electroatraients.
- Són estables a un ventall ampli de transformacions sintètiques, tot i que és important evitar condicions fortament àcides o oxidants forts.



**Figura 2.7.** Processos d'oxidació del TTF a catíó-radical i dicatíó.

També és important destacar l'amplia química supramolecular dels TTFs. Les organitzacions supramoleculares d'aquests compostos, venen principalment determinades per les interaccions intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  i interaccions S $\cdots$ S. Aquestes interaccions permeten la formació d'apilaments de molècules molt ben ordenats, i d'aquesta manera els cristalls presenten un bon solapament dels orbitals  $\pi$ , permetent que sigui possible la transferència electrònica intermolecular (Figura 2.8).<sup>19</sup>





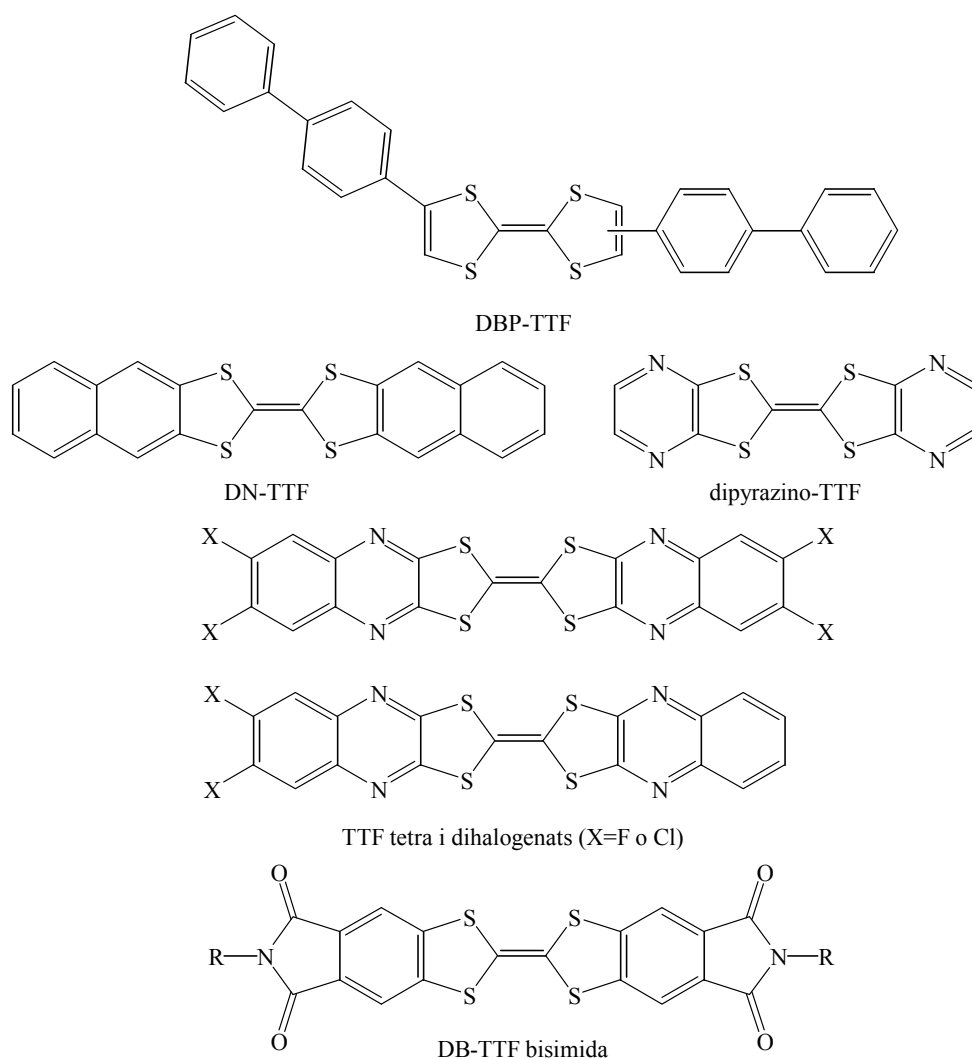
**Figura 2.8.** Principals interaccions supramoleculares que presenten els cristalls de TTF: interaccions  $\pi$ - $\pi$  i  $S\cdots S$ .

### 2.1.3 Precedents de derivats de TTF utilitzats per la fabricació de transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs)

El gran interès en els derivats de TTF va néixer amb el descobriment del primer metall orgànic, TTF-TCNQ (tetratiafulvaletetracianoquinodimetà) l'any 1973.<sup>20</sup> Uns anys més tard, aquest interès va créixer considerablement amb el descobriment de les sals conductores i superconductores basades en derivats de TTF.<sup>21</sup> No obstant, no ha estat fins aquests darrers anys que s'ha començat a estudiar la utilització dels TTFs neutres per la preparació d'OFETs.<sup>3b</sup> La preparació dels OFETs basats en TTF es du a terme mitjançant tècniques d'evaporació del material orgànic o a partir d'una solució d'aquest.

A la Figura 2.9 es mostren alguns dels TTFs que s'han emprat per la preparació d'OFETs utilitzant tècniques d'evaporació. Recentment s'han preparat OFETs basats en pel·lícules primes del bis(bisfenil)tetratiafulvalè (DBP-TTF), que presenta un comportament tipus p, l'esperat per una molècula donadora, amb una mobilitat de  $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  i una relació ON/OFF de  $10^2$ .<sup>22</sup> Fent servir altres TTFs com el dinaftotetratiafulvalè (DN-TTF) i el dipirazino-TTF, utilitzant diferents substrats ( $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i a diferents temperatures, s'han obtingut valors de mobilitat fins a  $0.42 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  pel DN-TTF.<sup>23</sup> També s'ha estudiat l'efecte de la introducció de grups halògens (electroatraients) en derivats de TTF, i s'ha observat que les pel·lícules preparades a partir de derivats de TTF tetrahalogenats presenten un comportament tipus n, amb

mobilitats de  $0.11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , i per altra banda, derivats dihalogenats presenten un comportament tipus  $p$  amb mobilitats de  $0.64 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>24</sup> Recentment, també s'han estudiat derivats dibenzotetratiafulvalens bisimides, amb els quals s'han preparat per evaporació, pel·lícules primes que han donat mobilitats de  $0.22 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  (mitjana). La incorporació dels grups imides a l'esquelet de TTF implica una disminució de l'energia de l'orbital HOMO, que es tradueix en una major estabilitat d'aquests dispositius en front l'oxigen.<sup>25</sup>



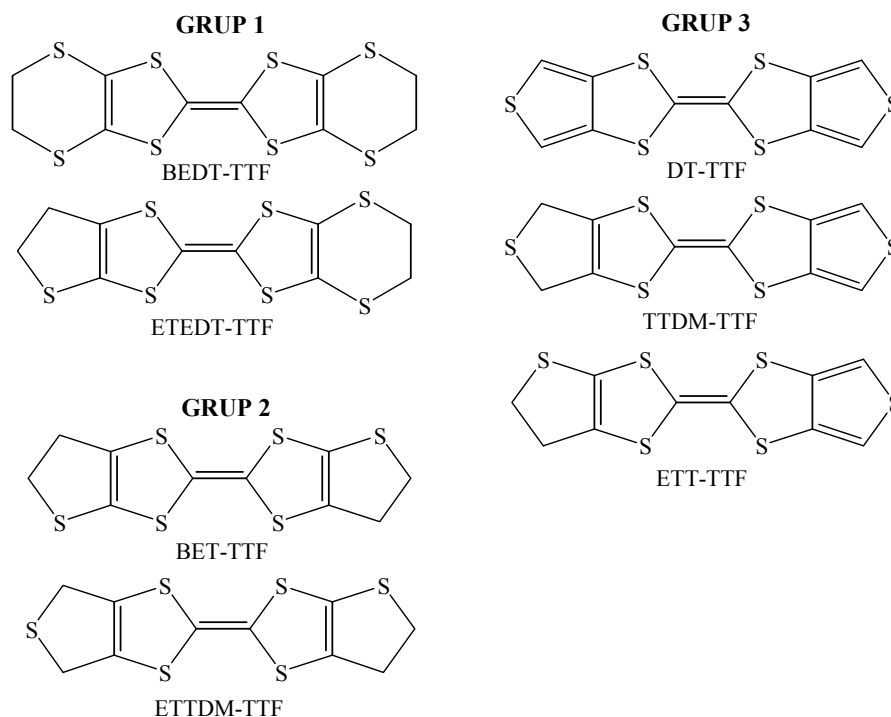
**Figura 2.9.** Estructura molecular d'alguns TTFs estudiats per la preparació d'OFETs mitjançant tècniques d'evaporació a al buit.

Com ja s'ha dit, el procés de preparació d'aquests dispositius utilitzant la tècnica d'evaporació és relativament car, i per aquest motiu és important trobar compostos que puguin ser processats a partir de solució. En aquest sentit, els TTFs són materials

prometedors per l'electrònica de baix cost gràcies a la seva solubilitat en dissolvents orgànics.

Previ als estudis que es presenten en aquest capítol, en col·laboració amb la Technical University of Delft (Holanda), la Dra. Marta Mas va preparar OFETs basats en cristalls de derivats de TTF sintetitzats al nostre laboratori. La tècnica de preparació del dispositiu és molt senzilla i es basa en deixar evaporar lentament a temperatura ambient una gota de la solució del TTF dipositada sobre els elèctrodes que formen part del dispositiu fent possible la cristal·lització del compost. Aquesta tècnica es coneix com *drop-casting*.

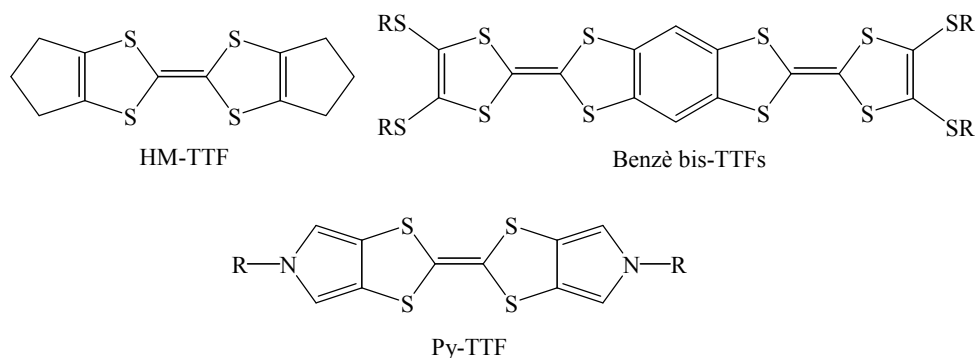
Amb l'objectiu d'establir una correlació estructura-mobilitat, es van preparar dispositius basats en cristalls de set TTFs diferents, preparats a partir de solució.<sup>15b, 26</sup> Els diferents compostos es van agrupar segons les seves característiques estructurals. A la Figura 2.10 es presenten els tres grups diferenciats: **grup 1)** bis(etilenditio)tetratiafulvalè (BEDT-TTF) i (etilentio)(etilenditio)tetratiafulvalè (ETEDT-TTF), **grup 2)** bis(etilentio)tetratiafulvalè (BET-TTF) i (etilentio)-(tiodimetilen)tetratiafulvalè (ETTDM-TTF) i **grup 3)** ditiofetetratiafulvalè (DT-TTF), (tiofè)(tiodimetilen)tetratiafulvalè (TTDM-TTF) i (etilentio)(tiofè)tetratiafulvalè (ETT-TTF). Les molècules que formen el grup 1, no són planes, i s'organitzen formant dímers, que presenten contactes S...S laterals al llarg de l'eix *a* formant cadenes, les quals es troben perpendiculars unes amb les altres. Les molècules del grup 2 formen cadenes de molècules casi planes i s'empaqueten en capes desplaçades unes respecte les altres. Finalment, les molècules del grup 3 cristal·litzen formant apilaments de molècules casi planes al llarg de l'eix *b*, amb una distància curta entre molècules (3.56 Å en el cas del DT-TTF), que presenten un bon solapament dels orbitals  $\pi$ .<sup>26</sup>



**Figura 2.10.** Estructura molecular dels TTFs utilitzats per la preparació d'OFETs basats en monocristalls obtinguts a partir de solució.

Els millors resultats es varen obtenir amb els compostos del grup 3. Es va obtenir una mobilitat màxima de  $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  i una relació *ON/OFF* de  $7 \times 10^5$  per un cristall del DT-TTF.<sup>18b</sup>

Gràcies als avantatges que presenten els tetratiafulvalens, com la forta cohesió que existeix entre l'esquelet- $\pi$  dels TTF, l'alta solubilitat d'aquestes molècules comparat amb els poliacens, i els seus precedents favorables en la preparació de transistors d'efecte de camp, actualment hi ha un gran interès en el seu ús per la preparació d'OFETs a partir de solució. Recentment, Takahashi *et al.*, per un cristall de hexametilenetetratiafulvalè (HM-TTF), han obtingut mobilitats de l'ordre de  $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  quan s'utilitza elèctrodes d'Au i fins a  $10.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , utilitzant una pel·lícula prima del metall orgànic TTF-TCNQ com a elèctrodes.<sup>27</sup> També s'han preparat OFETs de derivats de TTF a partir de solució utilitzant la tècnica del *spin-coating* per l'obtenció de pel·lícules primes de derivats lineals de bis(tetratiafulvalens) units per un benzè i tetrasubstituïts amb cadenes alquíliques que han donat una mobilitat màxima de  $0.02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>28</sup> Derivats bis(*N*-alquilpirrol)-TTFs també substituïts amb cadenes alquíliques llargues, han donat lloc a unes mobilitats OFET de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  amb una relació *ON/OFF* =  $10^4$  (Figura 2.11).<sup>29</sup>



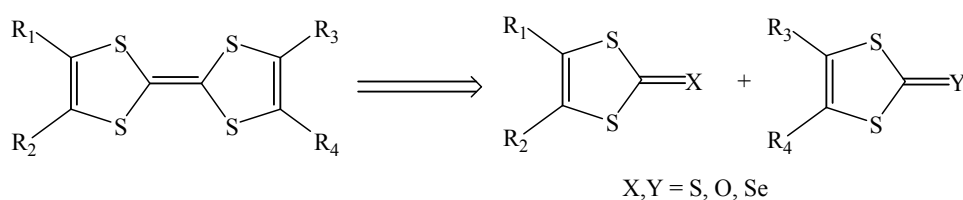
**Figura 2.11.** Estructura molecular d'alguns TTFs utilitzats per la preparació d'OFETs a partir de solució.

## 2.2 Resultats i discussió

### 2.2.1 Síntesi dels derivats de TTF

Per tal de preparar dispositius basats en aquest tipus de compostos i d'altres similars i pensant en possibles aplicacions, és necessari poder disposar d'una quantitat significativa del material i, per tant, optimitzar la seva síntesi és molt important.

El mètode sintètic més utilitzat en la síntesi de tetratiafulvalens consisteix en l'acoblament dels precursors 2-oxo, 2-tioxo i 2-selenoxo-1,3-ditiols utilitzant compostos de fòsfor trivalents, generalment  $P(OMe)_3$ ,<sup>30</sup> segons l'Esquema 2.1.



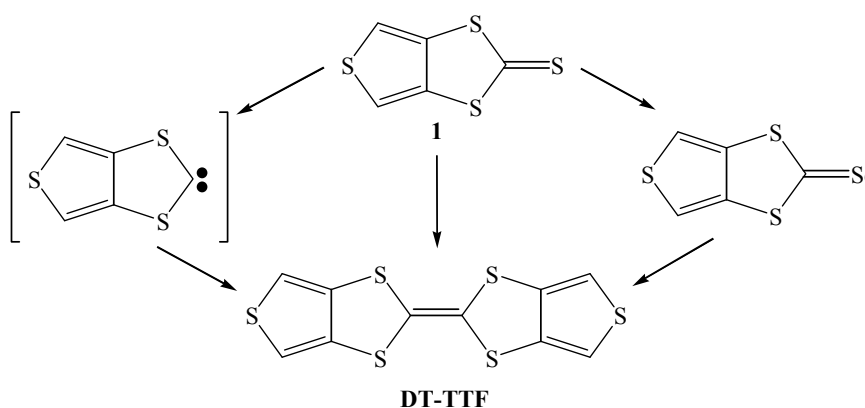
**Esquema 2.1.** Esquema retrosintètic per la síntesi de TTFs.

Aquest mètode permet l'obtenció d'una gran varietat de tetratiafulvalens amb substituents de diferent naturalesa (electroattractants, electrodonadors o aromàtics), però el rendiment de la reacció varia molt en funció del compost de partida (5-100%). Tot i que és una reacció que s'utilitza des de fa molts anys, no hi ha cap estudi sistemàtic ni dels rendiments relatius de l'acoblament dels 2-oxo, 2-tioxo o 2-selenoxo derivats, ni de les seves respectives avantatges en funció de la naturalesa del substituent de

l'heterocicle. Ara bé, sembla que el rendiment obtingut a partir de la cetona és superior a l'obtingut a partir de la tiona quan l'heterocicle té dos substituents nitrils, o bé, substituents amb àtoms de sofre. Per exemple, en el cas del bis(etilenditio)tetratiafulvalè (BEDT-TTF), l'acoblament de la corresponent tiona és del 44% i, en canvi, a partir de la cetona el rendiment pot ser fins a un 96%.<sup>31</sup> Aquest fet també es va poder observar per la síntesi d'un altre derivat de TTF, el bis(etilentio)tetratiafulvalè (BET-TTF), on la reacció d'acoblament va augmentar el seu rendiment d'un 23% a un 83% en partir de la cetona en lloc de la tiona.<sup>32</sup> Tot i aquest augment del rendiment de la reacció d'acoblament, el rendiment de la reacció de formació de les 2-cetones a partir de les 2-tiones per reacció amb l'acetat de mercuri (II) és variable, i per tant, és convenient també tenir un bon mètode sintètic per l'obtenció directe de les cetones.

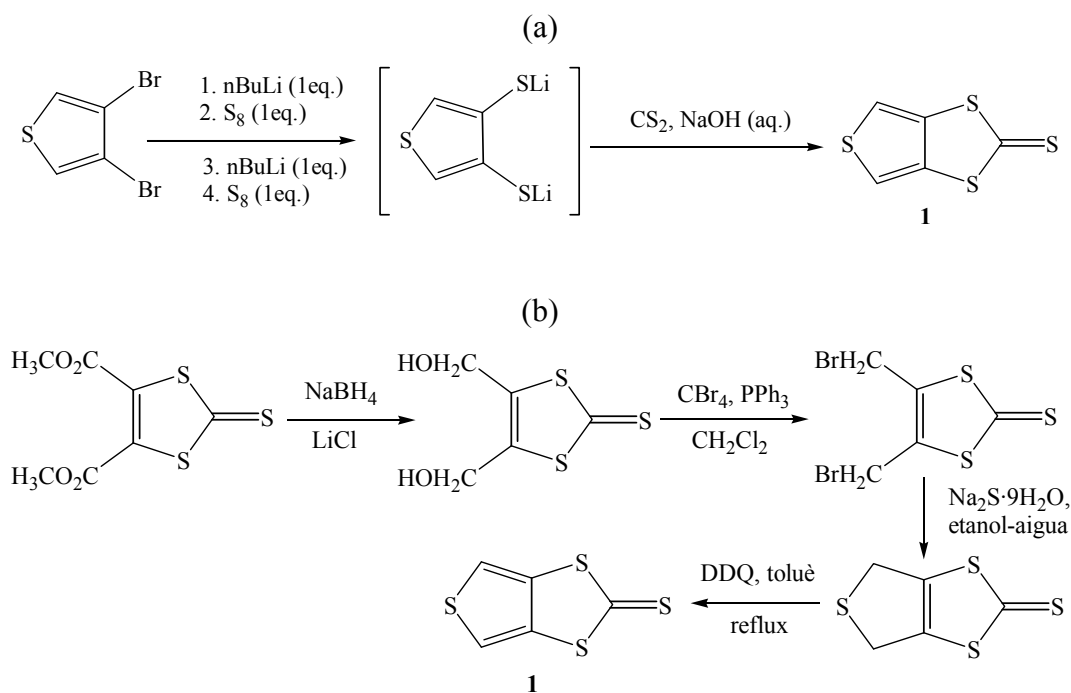
### 2.2.1.1 Millora de la síntesi del donador $\pi$ -electrònic ditiofetetratiafulvalè (DT-TTF)<sup>33</sup>

Les rutes sintètiques del derivat DT-TTF que trobem publicades a la literatura són llargues i poc reproduïbles. A més a més, els rendiments obtinguts seguint aquestes rutes són baixos i es porten a terme *via* la 1,3-ditioi-2-tiona **1** (Esquema 2.2). En aquest esquema es mostren tres rutes diferents, l'acoblament directe de la tiona **1**, amb un rendiment màxim del 31%,<sup>34</sup> la conversió de la tiona a la corresponent selona (tòxica) i el subseqüent acoblament (rendiment des de la tiona d'un 48%),<sup>35</sup> o l'acoblament del 1,3-ditioi-2-carbè, format per desprotonació del catió 1,3-ditioi amb una amina terciària (rendiment des de la tiona del 31%).<sup>35</sup>



**Esquema 2.2.** Rutes per l'obtenció del DT-TTF descrites a la literatura.

Per la síntesi de la tiona **1** s'utilitzaven dues metodologies diferents, la primera de les quals és una reacció “one pot” i és ràpida, però no és massa reproducible, donant en molts casos rendiments inapreciables (Esquema 2.3a).<sup>35</sup> La segona metodologia, tot i ser més laboriosa permet sempre obtenir un mínim de producte però amb un rendiment global variable (entre 35 i 53% ) (Esquema 2.3b).<sup>36</sup>

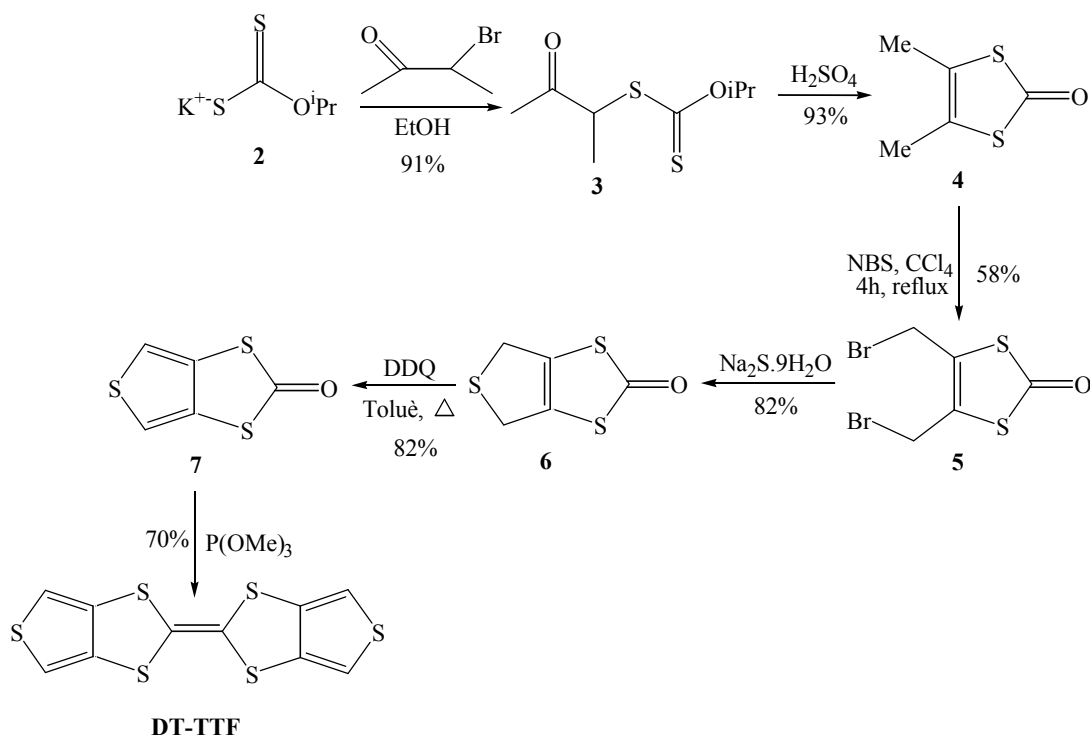


**Esquema 2.3.** Rutes descrites per l'obtenció de la 1,3-ditiol-2-tiona **1**.

Per tant, es va considerar important millorar la síntesi del donador  $\pi$ -electrònic DT-TTF, i així poder obtenir-lo en quantitats més significatives, ja que és un material molt prometedor per poder ser utilitzat en la fabricació de dispositius electrònics. Fins al moment, tot i les altes mobilitats electròniques obtingudes per aquest material, el baix rendiment de la reacció podria limitar les possibilitats de la seva aplicació comercial.

En base als resultats experimentals obtinguts amb altres compostos similars, és a dir per a TTFs amb substituents amb S, per la nova ruta sintètica es va tenir en consideració els dos punts següents: 1) l'augment del rendiment de l'acoblament quan aquest es du a terme a partir de 2-oxo-1,3-ditiol en lloc del 2-tioxo i 2) la possibilitat d'obtenir els 2-oxo-1,3-ditiol per ciclació dels  $\beta$ -ceto-O-alquil ditiocarbonats.<sup>37</sup>

La ruta sintètica que es va seguir consta de 6 passos, i pràcticament tots ells s'obtenen amb rendiments alts (Esquema 2.4).

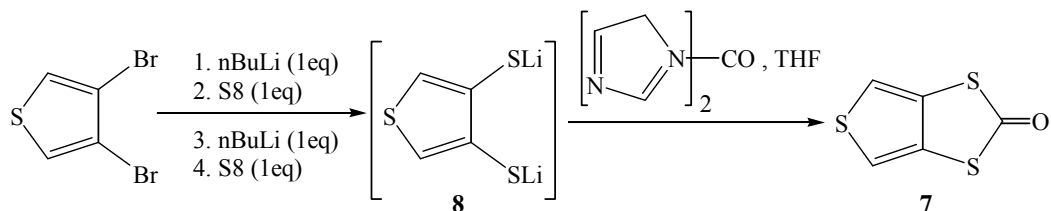


**Esquema 2.4.** Nova ruta sintètica per l'obtenció del DT-TTF.

Tot i estar disponible comercialment, l'isopropil xantat de potassi (2) es va sintetitzar de manera senzilla per reacció del propan-2-ol amb disulfur de carboni i hidròxid de potassi, tal i com es troba descrit a la literatura.<sup>38</sup> El compost β-ceto-O-alquil ditiocarbonat (3) s'obté de la reacció de 2 amb la dimetil bromoacetona. El compost 3 es tracta amb àcid sulfúric per catalitzar la reacció de ciclació donant lloc a l'obtenció del 4,5-dimetil-2-oxo-1,3-ditiol (4), que s'obté com un sòlid blanc amb un rendiment d'un 93%. La bromació de la cetona 4, es porta a terme refluxant una solució d'aquesta i N-bromosuccinimida en tetraclorur de carboni, obtenint-se el compost dibromat 5. Aquest, per reacció amb el sulfit de sodi nonahidratat, es cicla formant-se el tioèter cíclic 6. Seguidament, es porta a terme una deshidrogenació amb diclorodicianoquinona (DDQ) per obtenir el derivat de tiofè 7. Tot i que el rendiment global de la síntesi és d'un 23%, cal destacar que la reacció d'acoblament de la cetona 7 per obtenir el DT-TTF es va portar a terme amb un 70%. Aquesta nova ruta sintètica ha permès millores importants, sent ara totalment reproducible i amb un augment considerable del rendiment d'acoblament.<sup>33</sup>



En un intent de reduir el temps total de la síntesi del DT-TTF, es va portar a terme la síntesi directa del compost **7** a través d'una reacció “one-pot” adaptant mètodes descrits a la literatura per la síntesi de la corresponent tiona (Esquema 2.5).<sup>35</sup>

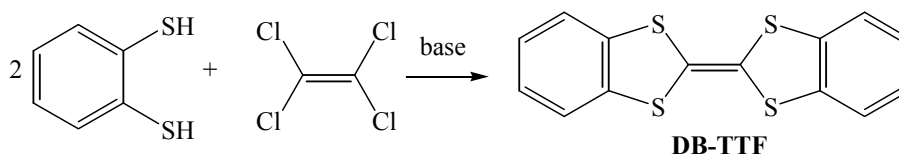


**Esquema 2.5.** Síntesi directa de la cetona **7**, precursora del DT-TTF.

Sota atmosfera d'argó, el 3,4-dibromotiofè es va tractar dues vegades consecutives amb *n*-butiliti (1 equivalent) i amb sofre elemental (1 equivalent), per generar l'intermedi de reacció **8**. Aquest intermedi no es va aïllar, i seguidament es va addicionar 1,1'-carbonildiimidazol a la mescla de reacció per donar lloc a la formació de la cetona **7**. Es va obtenir el compost desitjat, però amb un rendiment molt baix del 8%.

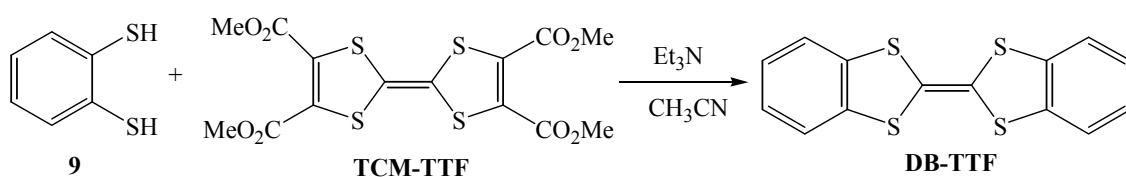
### 2.2.1.2 Preparació del donador $\pi$ -electrònic dibenzotetrafulvalè (DB-TTF)

L'any 1926 es va obtenir per primera vegada el dibenzotetrafulvalè (DB-TTF) mitjançant la condensació del *o*-ditiobenzè amb el tetracloroetilè en medi bàsic (Esquema 2.6).<sup>39</sup> Aquesta reacció s'anomena bicondensació de 1,2-dicalcogenolats amb tetracloroetilè, i és l'estratègia més antiga per la síntesi de TTFs,<sup>40</sup> ja que el DB-TTF va ser el primer TTF sintetitzat.



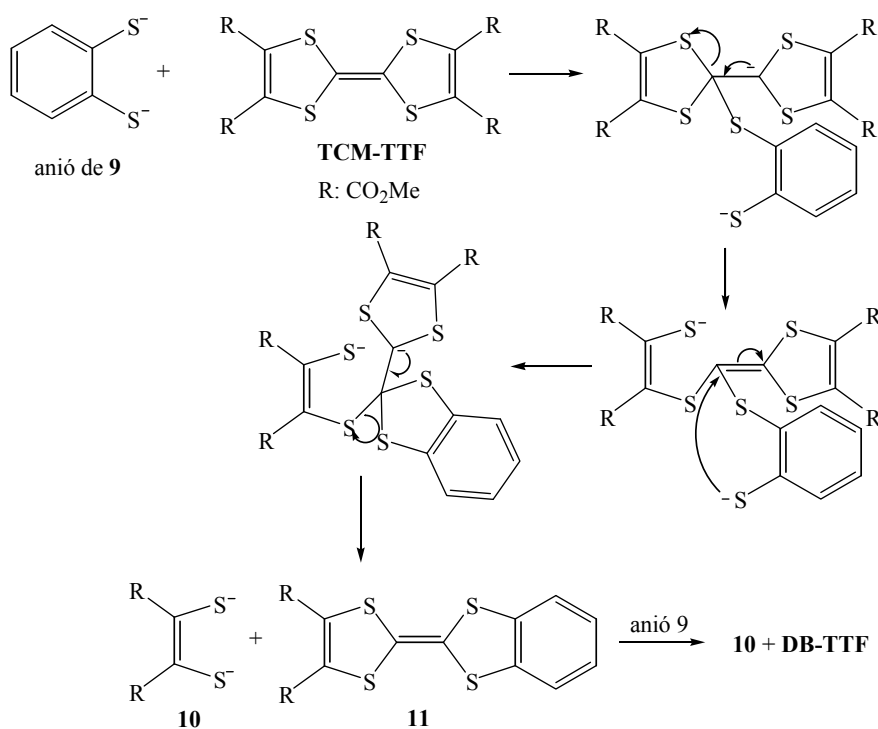
**Esquema 2.6.** Primera síntesi descrita per l'obtenció del DB-TTF.

En el nostre cas, la preparació del DB-TTF es va portar a terme seguint una altra ruta sintètica descrita també a la literatura,<sup>41</sup> segons la reacció que es presenta a l'Esquema 2.7:



**Esquema 2.7.** Ruta seguida per l'obtenció del DB-TTF.

El mecanisme d'aquesta reacció és similar a l'anterior sols que cada unitat de dicloroetilè del tetracloroetilè s'ha substituït per una unitat electro-deficient de 1,3-ditiol, en aquest cas el tetracarbometoxitetratiafulvalè (TCM-TTF). L'esquema 2.8 especifica el mecanisme de reacció del tetraester amb l'anió del compost **9**, que pot ser explicat com un procés de ditranstiolació en dos passos (Esquema 2.8).

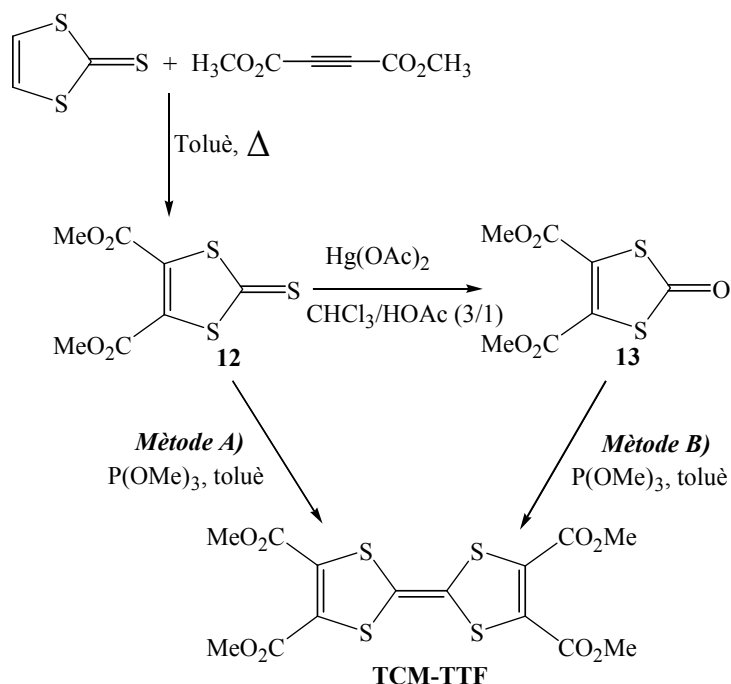


**Esquema 2.8.** Mecanisme de reacció per l'obtenció del DB-TTF.

D'aquesta manera un excés del 1,2-ditiobenzè **9** es fa reaccionar amb el TCM-TTF per obtenir el DB-TTF amb un rendiment del 86%.

Prèviament a la síntesi del DB-TTF es va obtenir el tetracarbometoxitetratiafulvalè (TCM-TTF) seguint la metodologia descrita a la literatura,<sup>42</sup> on duen a terme la reacció d'acoblament de la tiona precursora **12**<sup>43</sup> per l'obtenció del tetraester

(TCM-TTF). Per tal de comparar l'eficàcia de la reacció d'acoblament, aquesta es va portar a terme tant amb la tiona com amb la cetona corresponent **13**<sup>44</sup> (Esquema 2.9). Utilitzant la cetona, el rendiment de la reacció d'acoblament va ser del 62%, i en el cas de la tiona, el rendiment va ser del 44%.



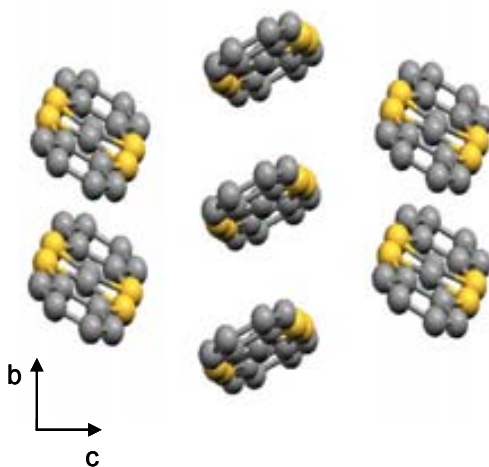
**Esquema 2.9.** Síntesi del derivat TCM-TTF, **mètode A)** via la tiona i **mètode B)** via la cetona.

El rendiment global de la reacció a través de la tiona **12** és d'un 32%, i si la reacció d'acoblament és porta a través de la cetona **13** és d'un 40%. Tot i que el rendiment en el segon cas és més elevat, també s'ha de valorar que aquesta ruta implica un pas més i per tant més temps i consum de reactius.

Amb el derivat TCM-TTF s'ha portat a terme un estudi de la influència de les interaccions intermoleculares en el tipus d'agregacions de les molècules en solució i en superfície. Aquest treball està descrit en el Capítol 4 (apartat 4.2.2, pàg. 160) d'aquesta Tesi.

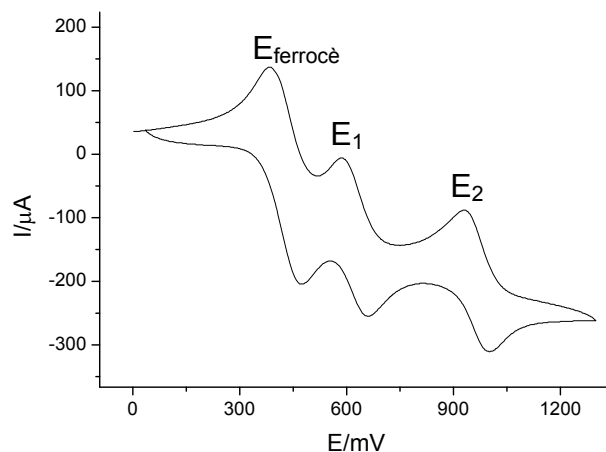
### 2.2.2 Preparació i estudi de transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs) basats en monocristalls del dibenzotetratriafulvalè (DB-TTF) i ditiofetetratriafulvalè (DT-TTF)

L'estudi de correlació mobilitat-estructura amb diversos derivats de TTF que s'havia dut a terme amb anterioritat (veure apartat 2.1.3), ens va mostrar que els compostos que cristal·litzen formant apilaments de molècules casi planes al llarg de l'eix *b*, amb una distància curta entre molècules (3.56 Å en el cas del DT-TTF), i que presenten un bon solapament dels orbitals  $\pi$ , són molt prometedors per obtenir OFETs amb molt bones prestacions. El dibenzotetratriafulvalè (DB-TTF) té aquestes característiques estructurals. És una molècula totalment conjugada i simètrica i si analitzem la seva estructura cristal·lina (Figura 2.12), observem que forma apilaments de molècules planes amb una distància S...S entre apilaments de 3.95 Å, de forma molt semblant al DT-TTF, que és el derivat amb el que s'havien obtingut les millors mobilitats<sup>45</sup>



**Figura 2.12.** Estructura cristal·lina del DB-TTF vista des de l'eix *a*.

A més a més, les característiques electròniques també són molt similars a les del DT-TTF. La voltamperometria cíclica mostra dos potencials d'oxidació reversibles ben separats, amb  $E_1^{1/2}$  i  $E_2^{1/2}$  a 0.62 i 0.97 V (vs. Ag/AgCl), respectivament (Figura 2.13). Aquests potencials són molt semblants als dels DT-TTF enregistrats en les mateixes condicions ( $E_1^{1/2} = 0.67\text{V}$  i  $E_2^{1/2} = 0.97\text{V}$ ).



**Figura 2.13.** Voltamperometria cíclica del DB-TTF en  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M}$  de  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  i utilitzant ferrocè com a referència.<sup>46</sup>

A temperatura ambient, la mobilitat dels materials semiconductors orgànics es descriu per un procés de tipus *hopping*, que es pot explicar com una reacció de transferència electrònica en la qual un forat o un electró es transfereix des d'una molècula A a la seva molècula veïna A'. Hi ha dos paràmetres principals que determinen la velocitat de transferència, i per tant, també la mobilitat del material.<sup>47</sup>

a) La integral de transferència, que és una mesura de l'acoblament electrònic entre molècules veïnes. Per tant, per tenir una alta mobilitat ens interessa tenir una integral de transferència alta.

b) L'energia de reorganització, que es defineix com la suma de les energies de relaxació d'una molècula al passar del seu estat neutre al seu estat oxidat o reduït i a la inversa,  $[\text{A}(0) + \text{A}'(+)\rightarrow\text{A}(+) + \text{A}'(0)]$ .<sup>48</sup> Per tenir bones mobilitats és necessari minimitzar aquesta energia.

Amb col·laboració amb el Dr. Stefan Bromley de la Universitat de Barcelona, es van realitzar càlculs DFT (*Density Functional Theory*) pel DB-TTF i DT-TTF.<sup>18a,49</sup> Es va trobar que les dues molècules presenten valors tan de l'energia de l'orbital HOMO, la integral de transferència i l'energia de reorganització molt similars (Taula 2.1).

**Taula 2.1.** Energies de l'orbital HOMO, integral de transferència i energia de reorganització calculades pel DT-TTF i DB-TTF.

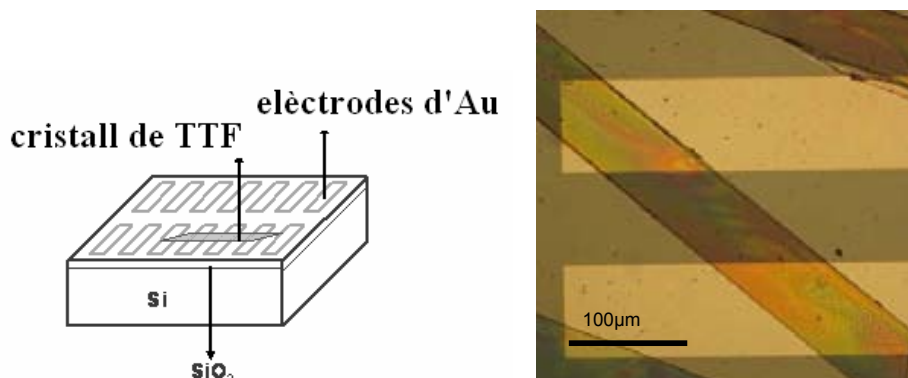
	HOMO (eV)	Integral de transferència (eV)	Energia de reorganització (eV)
DB-TTF	4.88	0.037	0.248
DT-TTF	4.94	0.034	0.238

Tenint en compte totes aquestes característiques, *a priori* podem pensar que el DB-TTF serà un bon candidat per preparar OFETs i es podran obtenir mobilitats del mateix ordre que les que prèviament es van obtenir pel DT-TTF.

La preparació dels dispositius i la seva caracterització, que es presenten a continuació, van ser realitzades per la Dra. Marta Mas a la Universitat de Delft (Holanda) i Michael Leufgen del grup del Dr. G. Schmidt i Prof. L. W. Molenkamp de la Universitat de Würzburg (Alemanya).

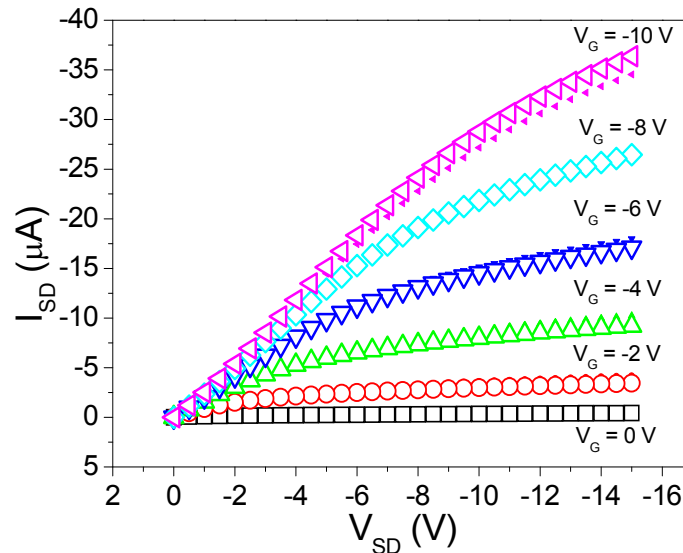
Per la preparació dels dispositius, es diposita una solució calenta del derivat de TTF (1-2 mg/ml) en clorbenzè o toluè sobre els elèctrodes d'or, que prèviament han estat microfabricats sobre un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>, i es deixa evaporar lentament a temperatura ambient en una placa de petri tapada. D'aquesta manera es varen obtenir cristalls en forma de plaques llargues, algunes de les quals connectaven dos dels elèctrodes.

A la part esquerra de la Figura 2.14, es mostra un esquema de la configuració del dispositiu utilitzat, i a la part dreta, es presenta una imatge de microscopi òptic d'un cristall de DB-TTF sobre els elèctrodes d'or.



**Figura 2.14.** Esquerra: esquema del dispositiu OFET. Dreta: monocristall de DB-TTF sobre elèctrodes d'or.

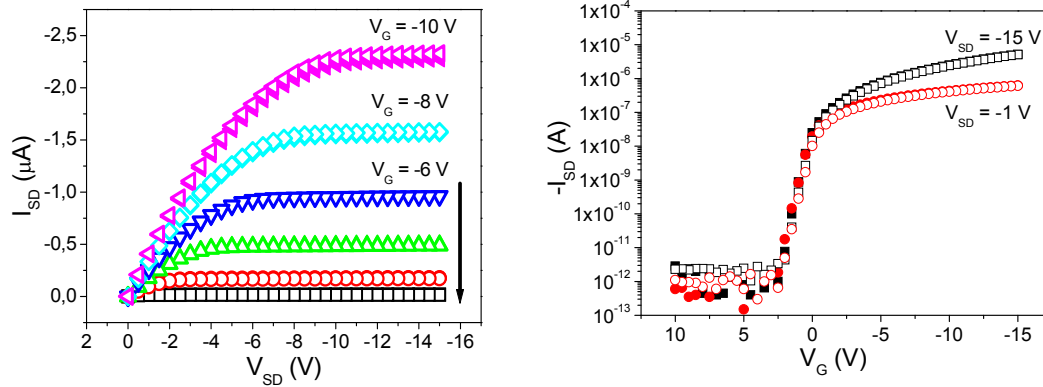
La caracterització elèctrica del dispositiu es va portar a terme mesurant el corrent entre la font i el drenatge ( $I_{SD}$ ), mentre es feia un escombrat del voltatge aplicat entre la font i el drenatge ( $V_{SD}$ ) entre els dos elèctrodes, per diferents voltatges aplicats a la porta ( $V_G$ ). A la Figura 2.15 es presenta el gràfic de les diferents corbes enregistrades.



**Figura 2.15.**  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  a diferents  $V_G$  per un cristall de DB-TTF ( $L = 2 \mu m$  i  $W = 100 \mu m$ ).

El gràfic obtingut és típic d'un semiconductor tipus p, ja que el corrent augmenta quan s'aplica un potencial més negatiu a la porta. La mobilitat calculada per aquest dispositiu en el rang  $0 \geq V_G \geq -10$  V és de  $0.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Es van preparar i caracteritzar 18 OFETs en les mateixes condicions, 9 dels quals van presentar una mobilitat superior a  $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  i 6 superior a  $0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . La mobilitat màxima que es va trobar va ser de  $1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>18a</sup> En alguns dispositius es va trobar que els valors dels voltatges llindars eren molt alts possiblement degut a que el cristall es dopa fàcilment o s'acumulen càrregues a la interfície entre el cristall i el substrat.

D'altra banda, també es van preparar nous dispositius OFETs basats en un cristall de DT-TTF, sintetitzat seguint la nova ruta sintètica descrita en aquest capítol, i es va obtenir a partir de les corbes de transferència una mobilitat màxima de  $3.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  tant en el règim de saturació ( $V_{SD} = -15$  V) com en el règim lineal ( $V_{SD} = -1$  V) (Figura 2.16), i una relació  $ON/OFF \geq 10^6$ .<sup>18c</sup> Aquesta mobilitat és la més alta trobada per un material processat a partir de solució (utilitzant contactes d'or), i també es troba entre les més altes descrites per OFETs.



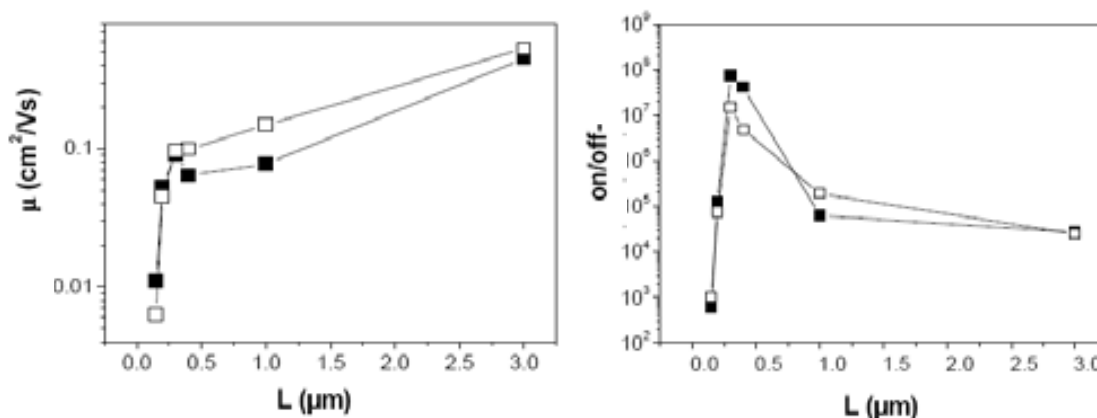
**Figura 2.16.** Característiques elèctriques de sortida (esquerra) i característiques de transferència (dreta) d'un OFET basat en un cristall de DT-TTF amb  $L=30 \mu\text{m}$  i  $W = 42 \mu\text{m}$ .

En aquests dispositius es va estudiar la dependència de la mobilitat amb la temperatura. En el cas del DB-TTF es va observar una mobilitat constant entre 50 i 200 K i una activació exponencial d'aquesta per sobre de 200 K amb una energia d'activació de 58 meV. La mobilitat del DT-TTF segueix una activació biexponencial amb dues energies d'activació, 15 i 108 meV. En ambdós casos, la mobilitat disminueix amb la temperatura. Aquest comportament està d'acord amb que el mecanisme de transport és de tipus *hopping* i que descriu el model de Holstein ( $\mu \propto e^{-E_a / K_B T}$ ). El fet que les energies d'activació ( $E_a$ ) trobades siguin tan petites és una indicació que els cristalls són molt bons i hi ha pocs defectes.

També es va realitzar un estudi de l'escalatge, és a dir, de l'efecte en la resposta del dispositiu quan es modifica el canal conductor, principalment per  $L < 1 \mu\text{m}$ . Es varen preparar varis transistors basats en cristalls de DT-TTF amb longituds del canal ( $L$ ) des de  $100 \mu\text{m}$  fins per sota dels  $100 \text{ nm}$ . També es va escalar el gruix del dielèctric ( $\text{SiO}_2$ ). A la Figura 2.17 es mostren els valors de la mobilitat i de la relació *ON/OFF* per OFETs amb una longitud del canal conductor per sota dels  $100 \text{ nm}$  i amb un gruix de  $\text{SiO}_2$  de  $20 \text{ nm}$ . Es va observar una disminució de la mobilitat per  $L \leq 500 \text{ nm}$ , i els dispositius amb  $L$  inferior a  $200 \text{ nm}$  també van presentar una disminució de la relació *ON/OFF*. Aquest fet és degut, per una banda, a que quan  $L$  disminueix, la influència de la resistència del contacte entre la capa orgànica i els elèctrodes metàl·lics augmenta, de manera que aquesta resistència domina la conductivitat en els dispositius de canal més curt, i per altra banda, al que es coneix com efecte del canal curt que té lloc quan es deixa de complir la condició que  $d_{ox} \ll L$ , la qual és necessària



perquè es compleixi l'aproximació  $E_x$  (camp elèctric transversal)  $\gg E_y$  (camp elèctric longitudinal).<sup>50</sup>



**Figura 2.17.** Dependència de la mobilitat (esquerra) i la relació ON/OFF (dreta) amb la longitud del canal, per un OFET basat en un cristall de DT-TTF sobre  $\text{SiO}_2$  (gruix de 20 nm). Els símbols (■) corresponen als valors determinats a partir de les corbes de transferència, mesurades quan s'incrementa el  $V_G$  i (□) corresponen a quan  $V_G$  disminueix.

### 2.2.3 Estudi del dibenzotetratiafulvalè (DB-TTF) i el ditiofetetratiafulvalè (DT-TTF) com a fototransistors

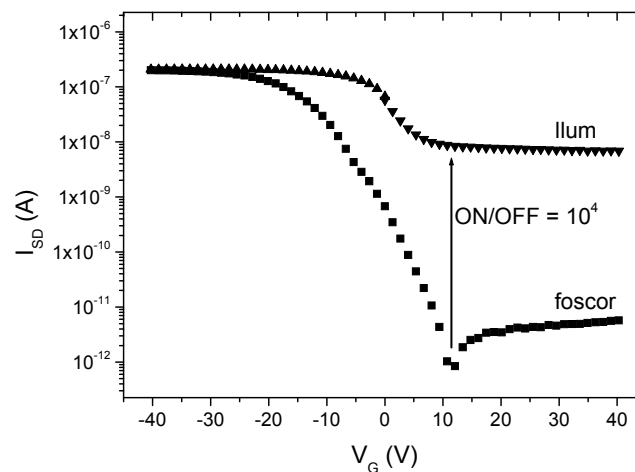
Coneixent el bon funcionament de cristalls de DB-TTF i el DT-TTF com a OFETs, es va procedir a estudiar una altra propietat, que és la resposta d'aquests transistors envers la llum.<sup>51</sup>

L'efecte de la llum sobre OFETs ha estat poc investigat, i s'ha estudiat principalment en dispositius basats en polímers.<sup>52</sup>

Es va enregistrar l'UV-Vis en estat sòlid del DT-TTF i del DB-TTF, els quals presenten un màxim d'absorció a 450 i 476 nm, respectivament. A partir d'aquests valors es va estimar la diferència d'energia HOMO-LUMO per a cada compost, sent 2.51 eV pel DT-TTF i 2.36 eV pel DB-TTF. Aquests valors indiquen l'energia necessària per promoure una transició entre l'HOMO i el LUMO per absorció de fotons. Aquesta transició generarà forats i electrons que contribuiran a les propietats de transport resultants.

La configuració del fototransistor és la mateixa que s'ha presentat a l'apartat 2.2.4. Aquest es va irradiar amb una làmpada de llum blanca amb una energia de 2.5  $\text{W}/\text{cm}^2$ .

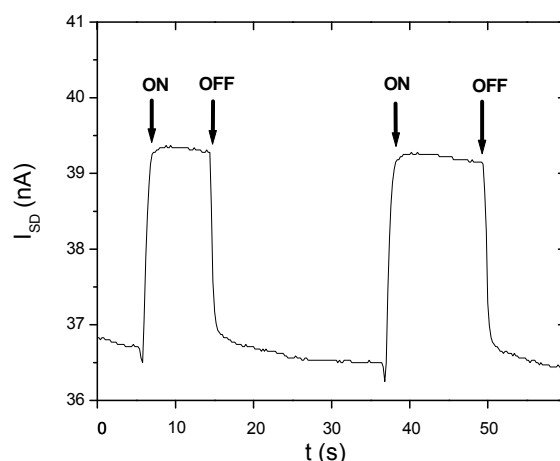
A la Figura 2.18 es presenta el gràfic  $I_{SD}-V_G$  a  $V_{SD} = 10$  V obtingut pel DT-TTF a la llum i a la foscor, on s'observa un clar augment de corrent mesurat quan s'il·lumina el dispositiu. La relació del corrent mesurat a la llum i corrent mesurat a la foscor ( $I_{SD}(\text{llum})/I_{SD}(\text{foscor})$ ) és molt més gran quan s'aplica un voltatge positiu a la porta que quan s'aplica voltatge negatiu. Aquesta diferència es deu a que quan s'aplica un potencial negatiu a la porta, la conductivitat està dominada per les càrregues induïdes per aquest, però per sota del voltatge llindar, només les càrregues induïdes per la llum són les que contribueixen a la conductivitat. A  $V_G = 10$  V, s'observa una relació  $I_{SD}(\text{llum})/I_{SD}(\text{foscor}) \sim 10^4$ . Aquest comportament indica que hi ha dos paràmetres que permeten tenir el dispositiu en estat *ON*, aplicant un potencial a la porta negatiu, o il·luminant.



**Figura 2.18.** Corba  $I_{SD}-V_G$  ( $V_{SD} = 10$  V) d'un OFET d'un cristall del DT-TTF a la llum i a la foscor ( $\mu=0.4$  cm<sup>2</sup>/Vs).

L'OFET basat en un monocristall de DB-TTF presenta un comportament similar quan s'exposa a la llum, tot i que la relació  $I_{SD}(\text{llum})/I_{SD}(\text{foscor})$  és inferior ( $\sim 3$ ). Això és degut a que el dispositiu segueix conduint tot i quan el voltatge aplicat a la porta és positiu ja que el DB-TTF està dopat, i això concorda amb que el potencial d'oxidació és més baix que el DT-TTF.

A la Figura 2.19 es mostra com varia amb el temps el  $I_{SD}$  pel DB-TTF, quan s'il·lumina o no el dispositiu al mateix temps que s'aplica un potencial negatiu a través de la porta i un  $V_{SD} = 1$  V. En aquesta gràfica, s'observa molt clarament la ràpida resposta del dispositiu quan s'il·lumina i, per tant, aquest dispositiu podria ser utilitzat com un sensor de llum. També en aquest cas es va observar un comportament molt semblant pel DT-TTF.



**Figura 2.19.** Variació de  $I_{SD}$  amb el temps, a  $V_G = -40 V$  i  $V_{SD} = 1 V$  per un OFET d'un cristall de DB-TTF quan s'il·lumina el dispositiu (ON) i s'apaga la llum (OFF).

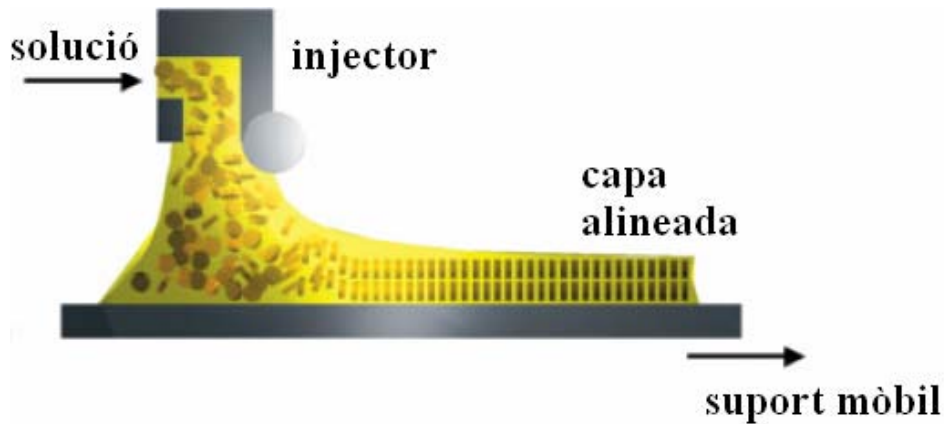
Així doncs, s'ha demostrat per primera vegada que un monocristall de DT-TTF o DB-TTF pot actuar com un fototransistor orgànic d'efecte de camp. Per tant, aquests materials podrien ser utilitzats com a detectors de llum o com a interruptors òptics.

#### 2.2.4 Preparació de pel·lícules altament ordenades del ditiofetetratiafulvalè (DT-TTF) per la preparació d'OFETs

Prèviament s'ha demostrat que els transistors basats en cristalls de DT-TTF i DB-TTF donen molt bons resultats, però si es pretén que es puguin fabricar a gran escala i que es puguin incorporar en dispositius electrònics, és molt important desenvolupar noves tècniques senzilles per preparar pel·lícules d'aquests materials orgànics.

La conductivitat en materials orgànics orientats és típicament anisotròpica ja que depèn de l'acoblament electrònic entre molècules veïnes en les diferents direccions cristal·logràfiques, que en la majoria dels casos varia. Per aquesta raó és molt important la preparació de pel·lícules amb una alta ordenació. Amb aquesta finalitat, s'ha utilitzat la tècnica coneguda amb el nom de *zone casting*, i que va ser desenvolupada l'any 1986 a Lódz (Polònia).<sup>53</sup> Aquesta tècnica consisteix en dipositar lentament una solució d'un material sobre un substrat mòbil, aconseguint així tenir àrees grans cobertes de material orgànic orientat. La solució es subministra contínuament sobre la zona d'evaporació a través d'un injector pla, el dissolvent s'evapora de la zona que forma el menisc i el solut

queda dipositat sobre el substrat. A la Figura 2.20 es mostra un esquema del funcionament d'aquesta tècnica.



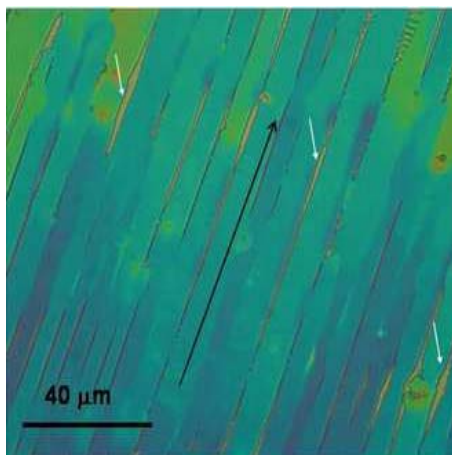
*Figura 2.20. Esquema del funcionament de la tècnica de zone casting.*

Per obtenir una pel·lícula ben ordenada s'ha d'optimitzar la velocitat de subministrament de la solució, la velocitat del suport on està el substrat, la concentració inicial de solució, la velocitat d'evaporació del dissolvent, i la velocitat de cristallització.

Com ja s'ha dit amb anterioritat, dels derivats de TTF estudiats, el DT-TTF és el que presenta les millors característiques com a OFET amb una mobilitat màxima de  $3.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>18c</sup> Per això, ens varem proposar preparar pel·lícules d'aquest compost en col·laboració amb el Dr. Adam Tracz, de la Universitat de Lodz, i mesurar les seves propietats com OFET.

Les pel·lícules de DT-TTF es varen obtenir a partir d'una solució 3.8 mM de DT-TTF en toluè que es va dipositar sobre un substrat de silici amb una capa d'òxid de 200 nm. Durant la deposició de la solució es va controlar la temperatura del substrat i de la solució per separat, es van mantenir ambdós a 60 °C, i es va treballar amb una velocitat del substrat de 30  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Tot el procés es va portar a terme en atmosfera ambient.

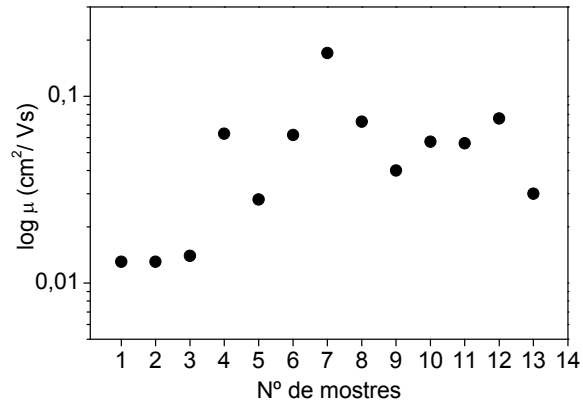
La Figura 2.21 mostra una imatge de microscopi òptic d'una de les pel·lícules obtingudes. Es pot veure que està constituïda per cintes paral·leles que creixen sobre el substrat en la direcció de la deposició.



**Figura 2.21.** Fotografia de microscopi òptic d'una pel·lícula del DT-TTF preparada mitjançant la tècnica de zone casting sobre un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. La fletxa negra indica la direcció de deposició, i les fletxes blanques indiquen zones del substrat que no han quedat recobertes pel material orgànic.

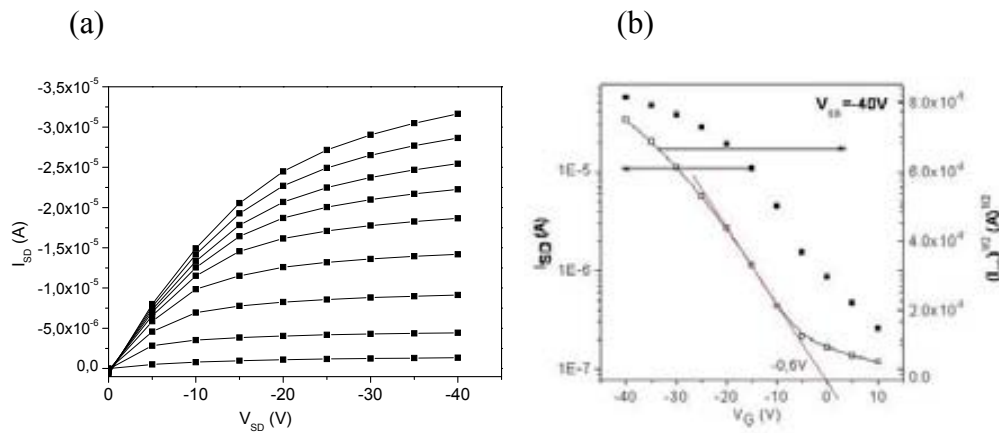
Per estudiar l'orientació de les pel·lícules es van realitzar estudis de difracció de raig X en pols. La presència en el difractograma de només les reflexions (001) indica que les molècules estan ordenades dintre la pel·lícula, amb l'eix cristal·logràfic  $c^*$  perpendicular al substrat. Es va determinar que l'eix llarg dels cristalls és l'eix cristal·logràfic  $b$ , que és la direcció d'apilament, i també correspon amb la direcció del canal conductor dels OFETs basats en un cristall de DT-TTF. Per tant, igual que prèviament s'havia vist en els OFETs basats en cristalls, la direcció de conducció en les cintes obtingudes per *zone casting* queda paral·lela al substrat, complint-se així un dels requisits per preparar OFETs.

La preparació dels dispositius es va portar a terme amb l'evaporació dels elèctrodes d'or sobre la pel·lícula a través d'una màscara. Amb un canal conductor final de 80  $\mu\text{m}$  de llargada i 2 mm d'amplada. L'estudi de les característiques elèctriques es va realitzar fent servir els elèctrodes evaporats com a font i drenatge, i el substrat de sílice com a porta. A la Figura 2.22 es presenta un gràfic on es mostren els valors de les mobilitats, calculats en la zona de règim lineal, obtinguts per diferents pel·lícules preparades. El valor mig de les mobilitats calculades va ser de 0.05  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .



**Figura 2.22.** Valors de mobilitat obtinguts per diferents pel·lícules de DT-TTF.

El dispositiu que va presentar millors prestacions mostrava una mobilitat de  $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  i un voltatge llindar de  $-0.6 \text{ V}$ . Aquest dispositiu presenta un corrent en l'estat de depleció, o estat *OFF*, bastant alt, segurament degut a que la pel·lícula s'ha dopat amb oxigen. En el gràfic de la Figura 2.23 es mostren les mesures enregistrades per aquest transistor.

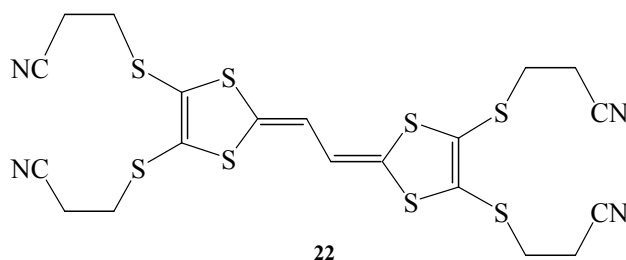


**Figura 2.23.** a)  $I_{SD}$  versus  $V_{SD}$  per diferents  $V_G$  (de dalt a baix)  $-40, -35, -30, -25, -20, -15, -10, -5$  i  $0 \text{ V}$ . Aquest dispositiu presenta una mobilitat de  $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . b)  $I_{SD}$  versus  $V_G$  a  $V_{SD} = -40 \text{ V}$ .

Tot i que les característiques com a OFET de la pel·lícula són pitjors que les del cristall, tal i com es preveia, els resultats són encoratjadors per aplicar el DT-TTF en superfícies grans per dispositius electrònics. És important destacar que la mobilitat que s'ha obtingut és molt alta per tractar-se d'una pel·lícula orgànica, i que és del mateix ordre que la del silici amorf.

### 2.2.5 Síntesi i estudi de les propietats com a OFET d'un nou derivat de TTF- $\pi$ -extès

Amb la finalitat d'afavorir interaccions  $\pi$ - $\pi$  més fortes entre les unitats de TTF, i per tant, millorar el transport al llarg de la direcció d'apilament de les molècules, ens varem plantejar el disseny d'un nou derivat TTF  $\pi$ -extès, que es mostra a la Figura 2.24. A més aquest compost està tetrasubstituït amb grups propionitril, que permeten una desprotecció selectiva,<sup>54</sup> i per tant una funcionalització fàcil.



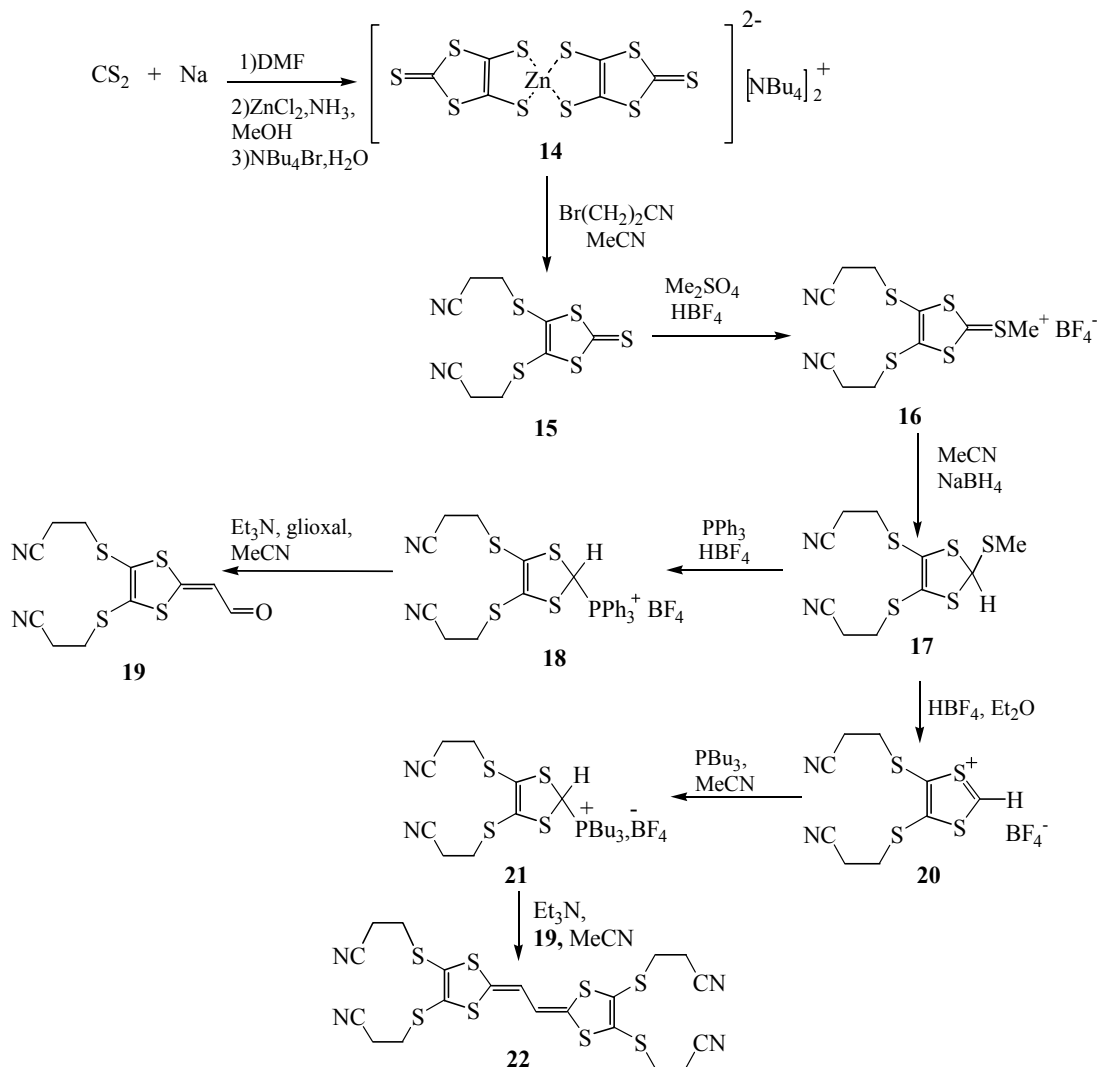
**Figura 2.24.** Estructura molecular del nou derivat de TTF  $\pi$ -extès 22.

#### 2.2.5.1 Síntesi del nou derivat de TTF- $\pi$ -extès (22)

El nou derivat es va sintetitzar seguint la ruta sintètica que es mostra en l'Esquema 2.10.

El compost **14** es prepara en una sola etapa per reducció del disulfur de carboni amb sodi metàl·lic en dimetilformamida (DMF) sec, seguida per l'addició de clorur de zinc (II) i bromur de tetrabutilamoni.<sup>55</sup> La tiona **15** es va obtenir per reacció del ditiolat (que es forma al trencar-se el complex **14**) amb bromopropionitril. Aquesta és una reacció pràcticament quantitativa.<sup>56</sup> Per l'obtenció del compost **18** es va seguir la ruta sintètica que es troba descrita a la literatura.<sup>57</sup> Aquesta ruta consta de tres passos, la metilació de la tiona **15** que es va dur a terme utilitzant el sulfat de dimetil, i posterior addició de l'àcid fluorobòric per obtenir la sal **16**, que per reducció amb borhidrur de sodi va donar lloc a la formació del compost **17**. El tetrafluoroborat de trifenilfosfoni **18** es va obtenir per tractament del compost **17** amb trifenilfosfina i àcid fluorobòric. Finalment, a una solució de **18** i el dialdehid glicoxal (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en acetonitril sec, s'hi va addicionar trietilamina per la desprotonació de la sal **18** per formar l'il·lur que reacciona *in situ* amb el glicoxal per donar lloc a l'aldehid **19**. La sal **18** no és suficientment

reactiva per reaccionar amb l'aldehid **19**, de manera que es va sintetitzar la salt anàloga de tributilfosfina **21**, que per reacció de Wittig amb l'aldehid **19** es va obtenir el compost desitjat, el TTF  $\pi$ -extès **22**, amb un rendiment del 74%.

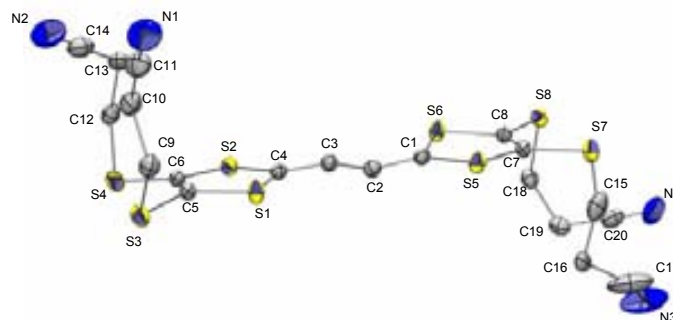


**Esquema 2.10.** Síntesi del nou derivat de TTF  $\pi$ -extès **22**.

### 2.2.5.2 Caracterització del derivat de TTF $\pi$ -extès **22**

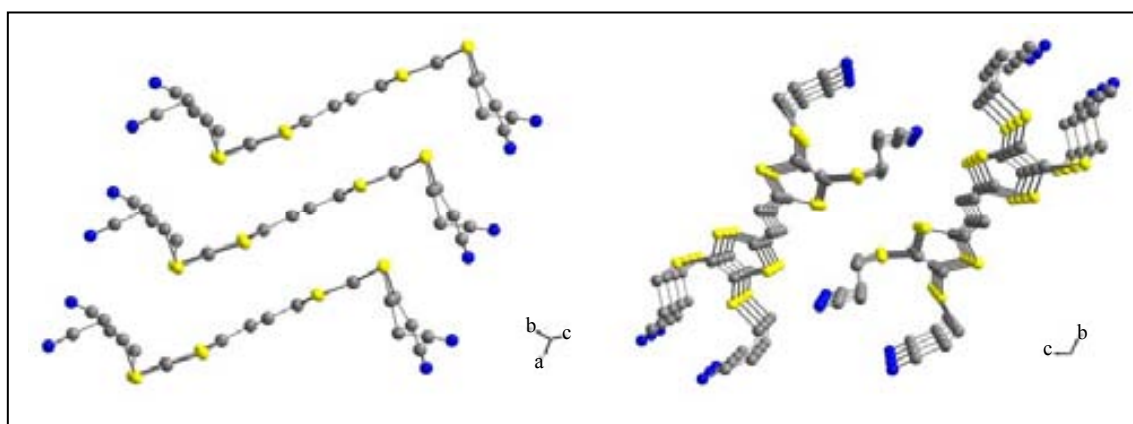
El TTF- $\pi$ -extès **22** es va cristal·litzar per evaporació lenta d'una solució 7 mM en DMF. Es varen obtenir cristalls en forma d'agulles de color groc, de les quals es va poder resoldre l'estructura cristal·lina per raig X (Figura 2.25). L'estructura presenta desordre al voltant de dos grups  $-\text{CN}$  de la molècula (Figura 2.26). Les dades cristal·logràfiques es troben descrites a l'apartat experimental (Capítol 5, pàg. 184).





**Figura 2.25.** Estructura molecular del compost **22**. El grups CN desordenats i els hidrògens s'han omès per claredat. El desplaçament dels el·lipsoides estan dibuixats amb un nivell del 30% de probabilitat.

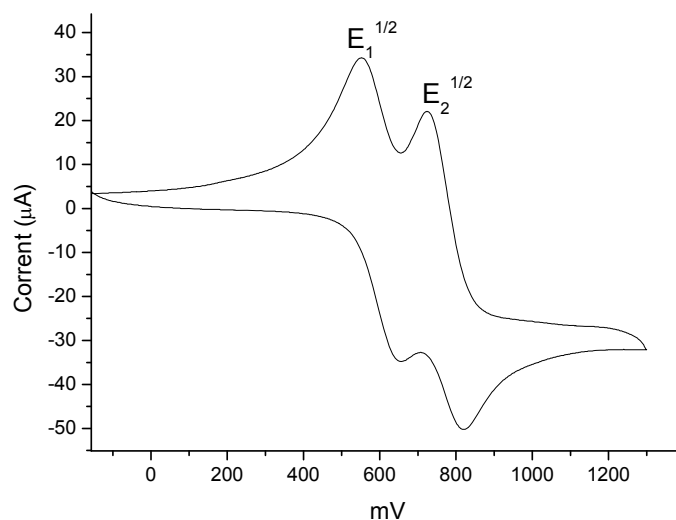
A la Figura 2.26 es mostra l'empaquetament cristal·lí del compost **22**. El sistema  $\pi$  és coplanar, mentre que les quatre cadenes cianoetil·li es troben casi perpendiculars a aquest. Existeix un bon solapament de les molècules tal i com es veu a la vista al llarg de l'eix  $a$ , sent la distància  $S \cdots S$  intermolecular més curta de 3.752 Å. Les molècules no estan totalment superposades, sinó que es troben desplaçades entre elles, en l'eix més llarg, la distància corresponent a un anell 1,3-ditiol.



**Figura 2.26.** Empaquetament cristal·lí del TTF  $\pi$ -extès **22**. Els àtoms d'hidrogen s'han omès per claredat.

La voltamperometria cíclica mostra dos potencials d'oxidació reversibles ben separats, amb  $E_1^{1/2}$  i  $E_2^{1/2}$  a 0.60 i 0.77 V (vs. Ag/AgCl), respectivament (Figura 2.27). El potencial  $E_1^{1/2}$  és molt semblant al del DB-TTF i DT-TTF (0.62 i 0.67 V, respectivament) però per altra banda, el potencial redox  $E_2^{1/2}$  és més baix (el DB-TTF i el DT-TTF tenen un potencial redox corresponent a la formació del dicatió de 0.97 V). El fet de que  $E_2$  en el cas del TTF **22** sigui més baix es tradueix en una major

estabilització del dicatió corresponent, ja que augmenta la separació de les carregues (és a dir una disminució de la repulsió Coulòmbica).<sup>58</sup>

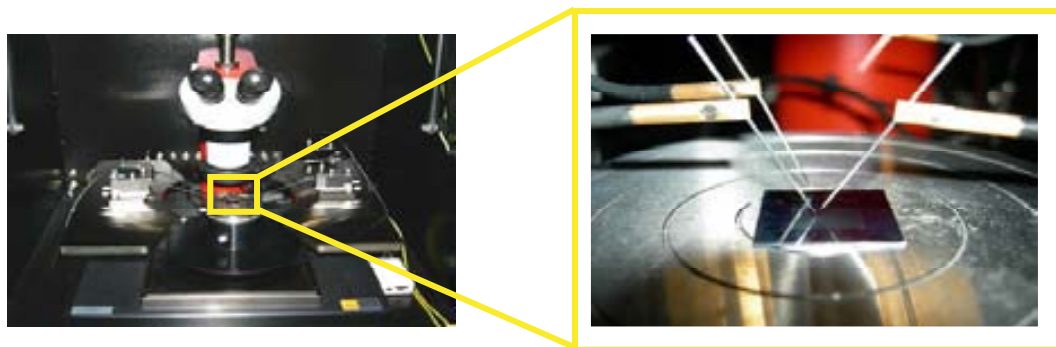


**Figura 2.27.** Voltamperometria cíclica del TTF  $\pi$ -extès **22** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M}$  de  $[\text{NBu}_4][\text{PF}_6]$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

Tenint en compte l'empaquetament, les distàncies S...S extretes de l'estructura cristal·lina, i els potencials redox del compost **22**, podríem pensar que és un bon candidat per la preparació d'OFETs.

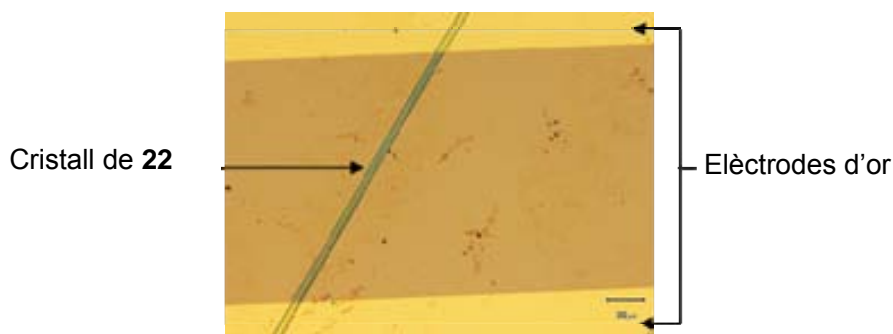
Aquest treball està actualment sota estudi i aquí només es presenten els primers resultats preliminars que s'han obtingut. Com a primera prova es va preparar una solució 7 mM de **22** en DMF, la mateixa concentració que es va utilitzar per l'obtenció dels cristalls resolts, i se'n va dipositar una gota sobre un substrat de Si/SiO<sub>2</sub> i es va deixar evaporar a temperatura ambient. Es van obtenir uns cristalls quasi monocristal·lins, prims i llargs que semblen bastant òptims per fer les posteriors mesures de conductivitat.

Tant la preparació com les mesures de conductivitat s'han realitzat en el nostre laboratori, junt amb el Raphael Pfattner, utilitzant un microscopi de puntes, que es mostra a la Figura 2.28. A la imatge de la dreta es mostra una ampliació de la zona dels contactes i el dispositiu, les tres puntes corresponen al contacte amb la font, el drenatge i la porta.



**Figura 2.28.** Fotografia del microscopi utilitzat per les mesures de conductivitat.

Així doncs es va procedir a la preparació dels dispositius, el procediment per la obtenció dels cristalls és el mateix que s'ha explicat abans, però en aquesta ocasió es prepara sobre uns elèctrodes d'or dipositats sobre Si/SiO<sub>2</sub> (200 nm) (Figura 2.29).



**Figura 2.29.** Cristall del TTF  $\pi$ -extès **22** preparat per drop-casting sobre elèctrodes d'or ( $L=100 \mu\text{m}$ ). (escala:  $30\mu\text{m}$ )

Tot i que les característiques estructurals i electròniques del compost **22** semblen ser adequades per utilitzar-lo com a semiconductor d'un dispositiu OFET, i que s'han obtingut cristalls suficientment llargs que connectaven dos elèctrodes, fins al moment no s'ha aconseguit detectar pas de corrent a través dels cristalls.

Una de les possibles causes del mal funcionament com a OFET, podria ser un mal contacte entre els cristalls i els elèctrodes d'or o el substrat. Per millorar-lo, i tal i com es troben alguns exemples descrits a la literatura, la modificació de la superfície amb una monocapa orgànica pot ajudar a una millor adherència dels cristalls, és a dir, un millor contacte. La forma més comuna de modificar els substrats és, o bé preparant una monocapa d'un silà sobre l'òxid de silici o bé d'un tiol sobre els elèctrodes d'or. Actualment estem treballant en aquestes dues direccions.

## 2.3 Resum

- S'ha millorat la síntesi del ditiofetetratriafulvalè (DT-TTF), a través d'una ruta sintètica reproducible, més curta i amb un augment del rendiment de la reacció d'acoblament d'un 30 a un 70%, així que ens permet obtenir quantitats més significatives del compost, sent aquest un factor molt important pensant en futures aplicacions.
- S'ha obtingut una mobilitat màxima de  $3.65 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  per un OFET basat en un cristall del DT-TTF. Aquesta mobilitat és la més alta trobada fins ara per un dispositiu orgànic preparat a partir de solució utilitzant elèctrodes metàl·lics d'or.
- La síntesi del dibenzotetratriafulvalè (DB-TTF) pur ha permès preparar OFETs basats en monocristalls obtinguts a partir d'una solució del compost. El valor màxim de mobilitat que es va obtenir és d' $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  amb una relació *ON/OFF* de l'ordre de  $10^6$ . Per tant, tal i com esperàvem, per les seves característiques estructurals i electròniques, podem dir que el DB-TTF és també un compost molt prometedor per la fabricació d'OFETs.
- S'ha demostrat per primera vegada que un monocristall de DT-TTF i DB-TTF pot actuar com un fototransistor orgànic d'efecte de camp. Per tant, aquests materials podrien ser utilitzats com a detectors de llum o com a interruptors òptics.
- S'han preparat pel·lícules altament ordenades del DT-TTF mitjançant la tècnica de *zone casting*. Aquestes pel·lícules tenen propietats d'OFET, amb una mobilitat màxima de  $0.17 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . L'obtenció de dispositius que combinen l'alta mobilitat (similar a la del silici amorf), processabilitat i recobriment d'àrees grans, és un resultat molt encoratjador per utilitzar el DT-TTF per aplicacions en dispositius electrònics.
- S'ha portat a terme la síntesi del nou derivat de TTF  $\pi$ -extès **22**, que té unes característiques estructurals adequades i un empaquetament òptim, per ser un material prometedor per la preparació d'OFETs.

## 2.4 Referències

- 1 T. Tsutsui, K. Fujita. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 949.
- 2 V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J-L. Brédas. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 926.
- 3 a) D. C. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99. b) M. Mas-Torrent, C. Rovira. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 433. c) Y. Sun, Y. Liu, D. Zhu. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 53. d) H. Sirringhaus. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2411. e) S. R. Forrest, M. E. Thompson. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, No 4, 923 Especial Issue on Organic Electronics and Optoelectronics.
- 4 O. Nuyken, S. Jungeman, V. Wiederhirn, E. Bacher, K. Meerholz. *Monatshefte für Chemie* **2006**, *137*, 811.
- 5 a) J. Godlewski, M. Obarowska. *J. Eur. Phys. Special Topics* **2007**, *144*, 51. b) D. Wöhrle, D. Meissner. *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- 6 C. W. Tang. *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- 7 Y. Shirota, H. Kageyama. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
- 8 a) C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11*, 15, i referències citades a l'article. b) S. Günes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1324.
- 9 a) W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A. J. Heeger. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617. b) M. Reyes-Reyes, K. Kim, D. L. Carroll. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 083506.
- 10 H. Koezuka, A. Tsumura, T. Ando. *Synth. Met.* **1987**, *18*, 699.
- 11 J. Zaumseil, H. Sirringhaus. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1296.
- 12 C. R. Newman, C. D. Frisbie, D. A. da Silva Filho, J-L. Bredas, P. C. Ewbank, K. R. Mann. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4436.
- 13 H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, D. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, D. M. De Leeuw. *Nature* **1999**, *401*, 685.
- 14 I. McCulloch, M. Heeney, C. Bailey, K. Genevicius, I. Macdonald, M. Schkunov, D. Sparrowe, S. Tierney, R. Wagner, W. Zhang, M. L. Chabinye, R. J. Kline, M. D. McGehee, M. F. Toney. *Nature Materials* **2006**, *5*, 328.

- 15 M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 917.
- 16 H. Klauk, M. Halik, U. Zschieschang, G. Schmid, W. Radlik, W. Weber. *J. Appl. Phys.* **2002**, *93*, 5229.
- 17 a) J. Takeya, M. Yamagishi, Y. Tominari, R. Hirahara, Y. Nakazawa, T. Nishikawa, T. Kawase, T. Shimoda, S. Ogawa. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 102120. b) V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Padzorum, E. Menard, R. L. Willet, T. Someya, M. E. Gershenson, J. A. Rogers. *Science* **2004**, *303*, 1644.
- 18 a) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 012110. b) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984. c) M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *enviat*.
- 19 J. Yamada, T. Sugimoto (Eds). *TTF Chemistry. Fundamentals and applications of tetrathiafulvalene*. Kodansha springer, **2004**.
- 20 J. Ferraris, D. O. Cowan, V. Walatka, J. H. J. Perlstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- 21 J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. –H. Wangbo. *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1992**.
- 22 B. Noda, M. Katsuhara, I. Aoyagi, T. Mori, T. Taguchi, T. Kambayashi, K. Ishikawa, H. Takezoe. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 392.
- 23 Naraso, J.-I. Nishida, S. Ando, J. Yamaguchi, K. Itaka, H. Koinuma, H. Tada, S. Tokito, Y. Yamashita. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10142.
- 24 Naraso, J.-I. Nishida, D. Kumaki, S. Tokito, Y. Yamashita. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9598.
- 25 X. Gao, Y. Wang, X. Yang, Y. Liu, W. Qiu, W. Wu, H. Zhang, T. Qi, Y. Liu, K. Lu, C. Du, Z. Shuai, G. Yu, D. Zhu. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3037.
- 26 M. Mas-Torrent, P. Hadle, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarrés, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, C. Rovira. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546.
- 27 Y. Takahashi, T. Hasegawa, S. Horiuchi, R. Kumai, Y. Tokura, G. Saito. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 6382.

- 28 X. Gao, W. Wu, Y. Liu, W. Qiu, X. Sun, G. Yu, D. Zhu. *Chem. Commun.* **2006**, 2750.
- 29 I. Doi, E. Myazaki, K. Takimiya, Y. Kunugi. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5230.
- 30 A. Krief. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209.
- 31 J. Larsen, C. Lenoir. *Synthesis* **1988**, 134.
- 32 Tesi Doctoral Judit Tarrés i Massanés, Institut de Ciència de Materials de Barcelona, **1997**.
- 33 a) N. Crivillers, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. *Synthesis*, **2007**, *11*, 1624. b) N. Crivillers, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. PCT/ES07/070170.
- 34 C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307.
- 35 L.-Y. Chiang, P. Shu, D. Holt, D. Cowan. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4713.
- 36 a) P. J. Skabara, K. Müllen, M. R. Bryce, J. A. K. Howar, A. S. Batsanov. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1719. b) M. A. Fox, H. Pan. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6519.
- 37 a) A. K. Bhattacharya, A. G. Hortman. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 95. b) I. D. Rae. *Int. J. Sulfur Chem.* **1973**, *3*, 273. c) E. Campaigne, R. Hamilton, N. W. Jacobson. *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1708.
- 38 D. Stueber, D. Patterson, C. L. Mayne, A. M. Orendt, D. M. Grant, R. W. Parry. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1902.
- 39 W. R. H. Hurlley, S. Smiles. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2263.
- 40 J. M. Fabre. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5133.
- 41 M. Mizuno, M. P. Cava. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 416.
- 42 C. U. Pittman, Jr., M. Narita, Y. F. Liang. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2855.
- 43 M. Narita, C. U. Pittman. *Synthesis* **1976**, 489.
- 44 P. R. Prag, J. D. Kilburn, M. C. Petty, C. Pearson, T. G. Ryan. *Synthesis* **1994**, 613.
- 45 C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307.
- 46 N. G. Connelly, W. E. Geiger. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- 47 a) R. A. Marcus. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 599. b) N. Gruhn, D. A. da Silva Filho, T. G. Bill, M. Malagoli, V. Coropceanu, A. Kahn, S.-L. Brédas. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7918.

- 48 M. Malagoli, J. L. Brédas. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 327, 13.
- 49 S. T. Bromley, M. Mas-Torrent, P. Hadley, C. Rovira. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6544.
- 50 a) J. N. Haddock, X. Zhang, S. Zheng, Q. Zhang, S. R. Marder, and B. Kippelen, *Org. Elec.* **2006**, 7, 45. b) M. Leufgen, U. Bass, T. Muck, T. Borzenko, G. Schmidt, J. Geurts, V. Wagner, L. Molenkamp. *Synth. Met.* **2004**, 146, 341.
- 51 M. Mas-Torrent, P. Hadley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 86.
- 52 a) M. C. Hamilton, S. Martin, J. Kanicki. *IEEE Trans. Electron Devices*, **2004**, 51, 877. b) T. P. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann, J. Salbeck. *J. Appl. Phys. Lett.* **2004**, 84, 2334. c) Y. Xu, P. R. Berger, J. N. Wilson, U. H. Bunz. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 42. d) S. Dutta, K. S. Narayan. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 2151.
- 53 a) A. Tracz, J. Ulanski, T. Pakula, M. Kryszewski. *Polish Patent P-131986* **1986**. b) A. Tracz, T. Pakula, J. K. Jeszka. *Materials Science-Poland* **2004**, 22, 415.
- 54 a) J. Becher, P. Lau, P. Leriche, P. Mork, N. Svenstrup. *Chem. Commun.* **1994**, 2715. b) N. Svenstrup, J. Becher. *Synthesis* **1995**, 215. c) K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen, J. Becher, *Synthesis* **1996**, 407.
- 55 a) R. -M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, E. Hoyer. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 117, 99. b) T. K. Hansen, J. Becher, T. Jorgensen, K. S. Varma, R. Khedekar, M. P. Cava. *Organic Synthesis* **1995**, 73, 270.
- 56 K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mork, G. J. Kristensen, J. Becher. *Synthesis* **1996**, 407.
- 57 L. Bidet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K. B. Simonsen, J. Becher. *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1996**, 1, 783.
- 58 a) M. R. Bryce, A. Chesney, S. Yoshida, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 381. b) T. Sugimoto, H. Awaji, I. Sugimoto, Y. Misaki, T. Kawase, S. Yoneda, Z. Yoshida, T. Kobayashi, H. Anzai. *Chemistry of Materials* **1989**, 1, 535. c) A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Batsanov. A. Green, J. A. K. Howard, M. A. McKerverey, P. McGuigan, I. Ledoux, E. Ortí, R. Viruela, P. M. Viruela, B. Tarbit. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1173.





# Capítol 3

## Preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs) basades en radicals policlorotrifenilmetílics (PTM) sobre SiO<sub>2</sub>, Au(111) i òxid d'indi i estany (ITO)\*

Un dels objectius dintre l'electrònica molecular és la utilització de components moleculars funcionals per la preparació de dispositius amb unes aplicacions concretes a escala nanomètrica. Per assolir aquest objectiu sovint és necessària la immobilització de molècules funcionals sobre un suport sòlid. Una eina molt versàtil per la modificació de superfícies a nivell molecular és la preparació de monocapes auto-assemblades (*Self-Assembled Monolayers*, SAMs). Aquesta tècnica ens permet obtenir superfícies amb unes propietats específiques que vindran determinades per les característiques de les molècules adsorbides. En aquest capítol es presenten els resultats que s'han obtingut en la preparació de monocapes basades en els radicals policlorotrifenilmetílics (PTM) sobre substrats de diferent naturalesa. Gràcies a les característiques d'aquests radicals ha estat possible obtenir superfícies multifuncionals que combinen propietats òptiques, magnètiques i electroquímiques. A més a més, gràcies a la biestabilitat redox dels radicals PTM, s'ha aconseguit obtenir interruptors moleculars químics i electroquímics.

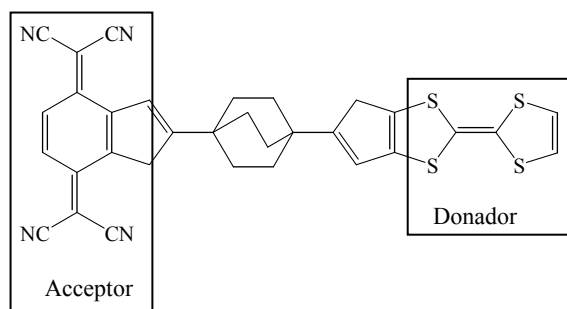
---

\* Part del treball presentat en aquest capítol ha estat publicat a: a) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, S. Perruchas, N. Roques, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, L. Basabe-Desmots, B. J. Ravoo, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2215 i b) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira. *J. Am. Chem. Soc.* DOI: 10.1021/ja710845v.

### 3.1 Introducció

És possible posicionar molècules o grups de molècules de manera que aquestes tinguin una funció determinada? Podem utilitzar les seves propietats electròniques intrínseques per poder preparar dispositius? Buscar les respostes a aquestes preguntes significa treballar en el camp de l'electrònica molecular. Aquest camp ha experimentat un gran creixement que ha estat impulsat per la necessitat d'ultra-miniaturitzar els dispositius electrònics, i ha estat catalitzat per la varietat de noves tècniques disponibles per visualitzar i manipular estructures moleculars i supramoleculars.<sup>1</sup>

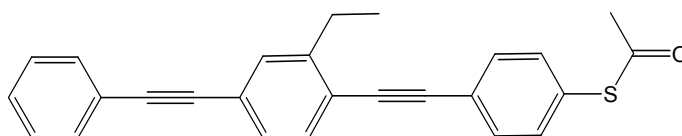
La primera contribució a l'electrònica molecular la van fer Aviram i Ratner al 1974 quan van proposar que es podia aconseguir un rectificador basat en una sola molècula del tipus donador-pont-acceptor (D- $\sigma$ -A), l'anàleg orgànic a una heterounió p-n, per un sistema metall/(D- $\sigma$ -A)/metall. La molècula que van proposar es mostra a la Figura 3.1 i consisteix en el tetratiafulvalè (TTF) com a unitat donadora, un pont metilè com a espaiador, i el tetraciano-p-quinodimetà (TCNQ) com a acceptor.<sup>2</sup> Aquesta estructura permetria el pas d'electrons de manera unidireccional des del donador a l'acceptor. En una unió molecular del tipus metall/molècula/metall, la rectificació elèctrica es defineix per una asimetria a les característiques I(V), és a dir, que  $I(V) \neq -I(-V)$ . Des d'aquesta primera aportació s'han estudiat nombroses molècules amb una estructura tipus D- $\sigma$ -A i s'ha demostrat el seu comportament com a rectificadors.<sup>3</sup>



**Figura 3.1.** Molècula donador-espaiador-acceptor (TTF- $\sigma$ -TCNQ) proposada per Aviram i Ratner com a rectificador molecular.

La qüestió de si una molècula individual podia conduir electricitat ha despertat un gran interès. Per aquest motiu, els fils moleculars formen un dels principals camps

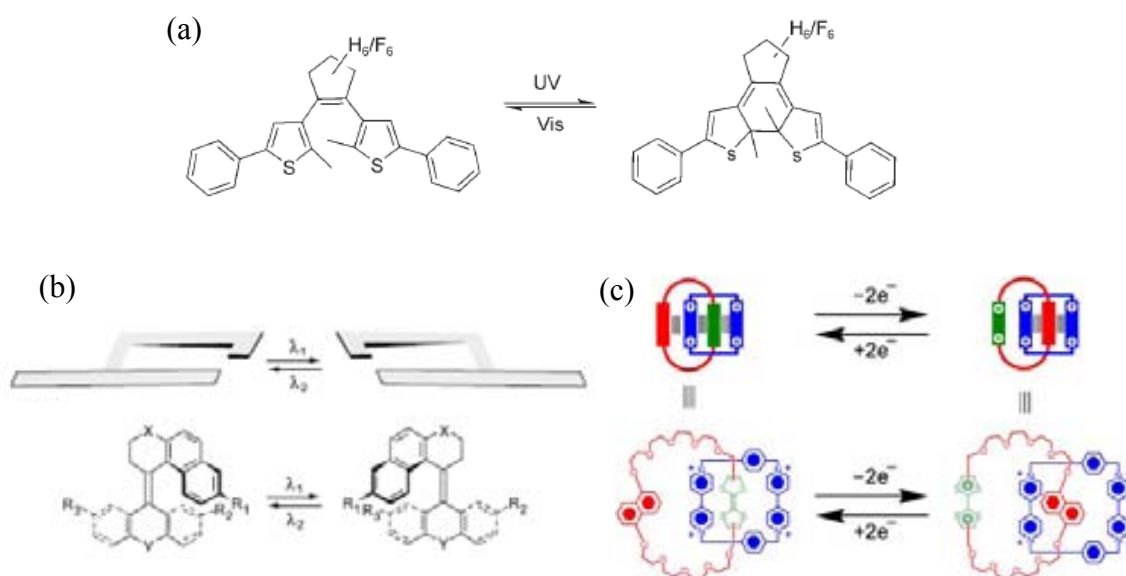
d'investigació dintre de l'electrònica molecular. La major part de la recerca s'ha centrat en oligòmers lineals i conjugats, ja que la conjugació  $\pi$  afavoreix el solapament i la deslocalització dels orbitals electrònics al llarg de la molècula, afavorint el transport dels electrons. A la Figura 3.2 es presenta l'estructura del fil molecular que va proposar Tour al 1994<sup>4</sup> i que es va utilitzar més endavant per demostrar la conductivitat d'una sola molècula.<sup>5</sup> En els últims darrers anys ha estat possible posicionar diverses molècules individuals entre elèctrodes i s'ha pogut mesurar la conductivitat a través d'elles.<sup>6</sup>



**Figura 3.2.** Estructura del fil molecular proposat per Tour.

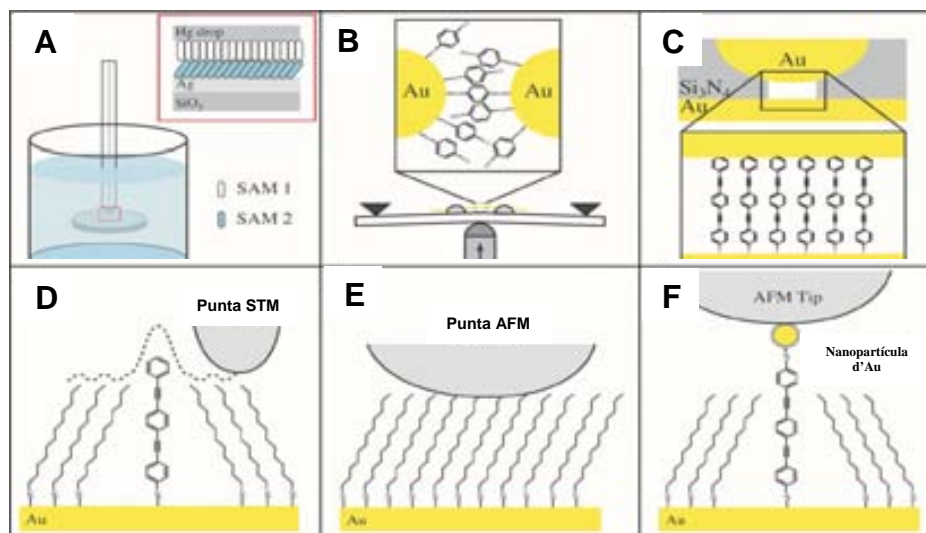
D'altra banda, la utilització de molècules o grups de molècules pel processament i emmagatzematge d'informació és una altra de les perspectives més interessants i atractives dintre de l'electrònica molecular. Els interruptors moleculars es basen en molècules biestables, és a dir, molècules que presenten dos estats amb diferents propietats i que es poden interconvertir quan s'aplica un estímul extern tipus químic, elèctric, magnètic o òptic. L'interruptor ha de ser totalment controlable, reversible i llegible a nivell molecular. Existeixen diverses propietats que poden donar la biestabilitat al sistema, com ara canvis a la geometria (p.ex. *cis/trans*), orientació magnètica (spin) i estat redox,<sup>7</sup> i com a estímuls per assolir la interconversió dels estats es pot utilitzar la llum, la temperatura, la pressió, un camp magnètic o elèctric, un potencial, canvis de pH o reaccions químiques. Els interruptors moleculars poden actuar com a dispositiu de memòria, ja que els dos estats que presenten, *ON* i *OFF*, es poden traduir com a 1 i 0 en el llenguatge binari. Per poder ser utilitzats en dispositius, la biestabilitat ha d'estar associada a una resposta, òptica, electrònica o magnètica, que mostri quin és l'estat del sistema.<sup>8</sup> La classe d'interruptors més àmpliament estudiada està basada en molècules fotocromiques, on la llum estimula el canvi d'estat<sup>9</sup> (Figura 3.3a). Recentment, s'ha demostrat que és possible connectar molècules fotocromiques entre dos elèctrodes i s'ha observat que la conductivitat que es mesura és diferent segons l'estat de conjugació de la molècula.<sup>10</sup> Feringa *et al.* també han utilitzat les propietats associades a molècules quirals fotosensibles per la preparació d'interruptors

quiro-òptics (Figura 3.3b).<sup>11</sup> Les molècules entrelaçades i els complexos supramoleculars, com els catenans, rotaxans i pseudorotaxans també han atret una gran atenció com a components per a interruptors moleculars.<sup>12</sup> Aquests compostos presenten dos estats redox interconvertibles que impliquen la translació del macrocicle (Figura 3.3c).<sup>13</sup>



**Figura 3.3.** Estructura molecular d'un: a) interruptor fotocromic, b) interruptor quiro-òptic i c) catenà biestable.

Dintre l'electrònica molecular, a més de dissenyar les molècules amb les propietats adients per poder actuar com a component funcional d'un dispositiu molecular, existeix un altre factor molt important que és el desenvolupament de mètodes fiables per posicionar, interconnectar i mesurar aquestes molècules, tenint en compte la dificultat que comporten les dimensions típiques d'aquests sistemes. Actualment, s'han proposat diverses aproximacions per mesurar la conductivitat molecular (Figura 3.4).<sup>19</sup> Una d'elles és la utilització de microscopis de sonda local (SPM), com la microscòpia d'efecte túnel (STM)<sup>14</sup> o el microscopi de força atòmica amb una punta conductora (CP-AFM).<sup>15</sup> Altres tècniques utilitzades són la tècnica de gota de mercuri<sup>16</sup> i el posicionament de les molècules entre elèctrodes d'or.<sup>17-18</sup>



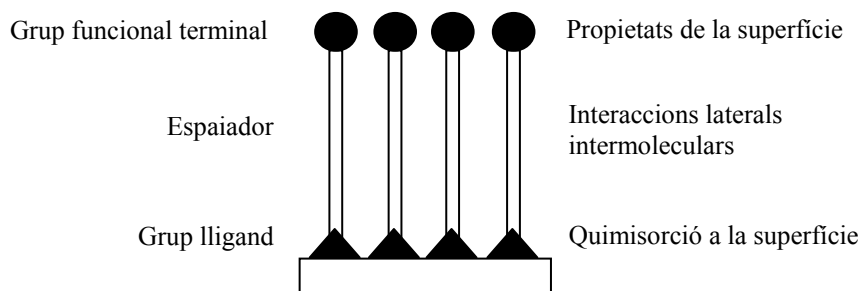
**Figura 3.4.** Algunes de les tècniques utilitzades per mesurar les propietats elèctriques de molècules. A) gota de mercuri, B) posicionament entre dos elèctrodes d'or per el mètode de trencament de la unió (break junction), C) nanoporus, D) STM, E) i F) AFM amb punta conductora.

Tot i les avantatges que pot aportar utilitzar molècules per fabricar dispositius electrònics, existeixen varies complicacions associades, com ara les pertorbacions de la molècula quan està unida a l'elèctrode o entendre els mecanismes de transport a la unió molècula-elèctrode.<sup>19</sup> A més, cal tenir molt present que a nivell unimolecular la sensibilitat del sistema als efectes de la temperatura, dels contactes, o de l'entorn és molt gran.

D'aquesta manera, sovint, per la preparació d'un determinat dispositiu és necessària la immobilització de les molècules sobre un substrat sòlid. Les molècules han de mantenir la seva posició inicial en l'espai i han de mantenir una identitat separada entre els dispositius que poden tenir al voltant. Una eina molt versàtil per posicionar molècules en una superfície és la preparació de monocapes. Aquestes es poden obtenir per evaporació o a partir de solució. En aquest últim cas, les monocapes es poden preparar per diferents tècniques, que es diferencien pel tipus d'interacció entre la molècula i la superfície. La pel·lícula es pot formar per interaccions no-covalents (p. ex. pel·lícules Langmuir-Blodget)<sup>20</sup>, o bé, poden estar enllaçades covalentment al substrat mitjançant la formació de monocapes auto-assemblades (*Self-Assembled Monolayers*, SAMs).<sup>21</sup>

### 3.1.1 Monocapes auto-assemblades (SAMs)

Les monocapes auto-assemblades (SAMs, Figura 3.5) són capes monomoleculares adsorbides a una superfície, que es formen espontàniament a partir de solució amb un alt grau d'ordenament.<sup>22</sup> Per tal de que tingui lloc la formació de la SAM és crucial disposar de molècules que tinguin un determinat grup funcional que presenti una alta afinitat per uns substrats específics. L'estructura i l'organització de la monocapa està determinada per l'energia de l'enllaç molècula-substrat i també per les interaccions laterals intermoleculares no-covalents (van der Waals, enllaços d'hidrogen) de les molècules auto-assemblades. Els grups funcionals terminals poden governar la densitat del recobriment ja que l'impediment estèric entre els grups pot limitar l'empaquetament de la capa. A més a més, aquests grups poden aportar una determinada funcionalitat a la superfície.<sup>29</sup>



**Figura 3.5.** Diagrama esquemàtic d'una SAM.

L'interès de les SAMs prové de la possibilitat d'obtenir pel·lícules monomoleculares homogènies que aporten a la superfície unes propietats ben definides. Un dels primers treballs referents a la preparació de SAMs es va publicar a inicis dels vuitanta per Nuzzo i Allara<sup>23</sup> i des d'aleshores les SAMs s'han utilitzat àmpliament en l'electrònica molecular<sup>24</sup> i en altres camps ben diversos com per exemple en la preparació de dispositius amb aplicacions biològiques,<sup>25</sup> en sensors,<sup>26</sup> en catàlisi<sup>27</sup> i també per modificar la hidrofobicitat o l'adhesió de superfícies, i per passivar superfícies protegint-les de la corrosió.<sup>28</sup>

La naturalesa covalent de l'enllaç format entre l'adsorbat i el substrat aporta una alta estabilitat i permet posteriors modificacions de la capa sense que hi hagi deteriorament de la monocapa inicial. És possible treballar amb monocapes auto-assemblades funcionalitzades que es poden modificar selectivament per tal que siguin

reactives amb altres molècules. Una possibilitat és que el grup terminal de les molècules adsorbides sobre el substrat sigui reactiu o complementari amb el grup lligand d'una altra molècula que es vol adsorbir sobre la monocapa original.

Les combinacions adsorbat/substrat més conegudes són molècules que contenen sofre sobre or,<sup>29</sup> i els silans sobre diòxid de silici (SiO<sub>2</sub>).<sup>30</sup>

En el cas de les SAMs sobre or, els alcantiols i dialquiltiols són les dues classes de compostos que han estat més estudiades. Hi ha dues contribucions principals que participen a la formació de SAMs estables sobre or basades en alcantiols: l'energia d'enllaç entre el grup que conté el sofre i l'or (l'energia de l'enllaç S-Au és de 45 kcal/mol)<sup>31</sup> i les interaccions entre les cadenes alquílques (interaccions van der Waals entre grups CH<sub>2</sub>).<sup>32</sup>

Per una altra banda, des del treball pioner de Sagiv al 1980 en referència a la preparació d'una SAM d'octadeciltriclorosilà (OTS) sobre SiO<sub>2</sub>,<sup>30a</sup> aquest camp ha crescut enormement, i en menys de dues dècades, els estudis relacionats han progressat des de la comprensió bàsica del procés de formació a l'aplicació d'aquestes SAMs en diferents camps de la nanotecnologia. Pel procés de formació de les SAMs sobre SiO<sub>2</sub>, Sagiv va demostrar que és necessària la presència d'aigua a la superfície per hidrolitzar el silà, així aquestes molècules hidrolitzades condensen amb els grups hidroxil de la superfície (silanols)<sup>33</sup> i altres molècules d'OTS per formar una xarxa polimeritzada de molècules, de manera que aquestes queden enllaçades covalentment al substrat i entre elles (Figura 3.6).<sup>30a</sup>

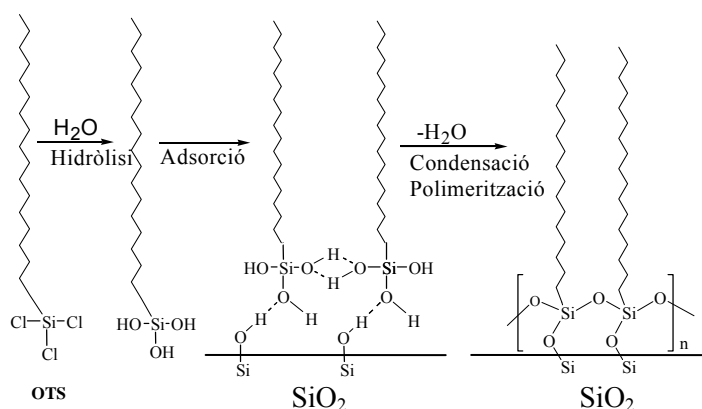


Figura 3.6. Quimisorció del *n*-octadeciltriclorosilà (OTS) sobre SiO<sub>2</sub>.



Tot i que els dos tipus de SAMs que hem vist fins ara, tiol/Au i silà/SiO<sub>2</sub> són els més coneguts, hi ha d'altres superfícies que s'utilitzen per la preparació de monocapes. Per cada substrat hi ha un determinat grup funcional més apropiat per la seva funcionalització.<sup>34</sup> Per exemple, els compostos organofosforats (fosfonats, fosfats, fosfinats) han despertat un gran interès ja que tenen una gran afinitat per les superfícies d'òxids metàl·lics.<sup>35</sup>

Amb les SAMs preparades sobre or, o qualsevol altre substrat conductor, és possible mesurar la conductivitat i realitzar estudis de les propietats electroactives de la monocapa. Per una altra banda, les SAMs sobre SiO<sub>2</sub> són compatibles amb la indústria electrònica i a més permeten la utilització de tècniques òptiques.

Un altre dels substrats més utilitzats és l'òxid d'indi i estany (*Indium Tin Oxide*, ITO, típicament 90% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% SnO<sub>2</sub>), ja que combina dues propietats molt importants, que són la transparència (presenta una alta transmissió a la zona del visible i la d'infraroig proper) i la conductivitat.<sup>36</sup> Les seves característiques el fan òptim per la preparació de dispositius com els OLEDs o les cel·les solars, i també com a substrat per la preparació de SAMs. A la literatura trobem descrits varis exemples de la preparació de SAMs sobre ITO i de l'estudi de la resposta redox i/o òptica de les molècules adsorbides.<sup>48b,49a,37</sup>

Les tècniques més comuns que s'utilitzen per la caracterització física i química de les SAMs i que s'han utilitzat en aquesta Tesi es mostren a la Taula 3.1, on es presenten les tècniques i la propietat de la SAM de la qual ens donen informació.

Taula 3.1. Tècniques utilitzades per la caracterització de SAMs.

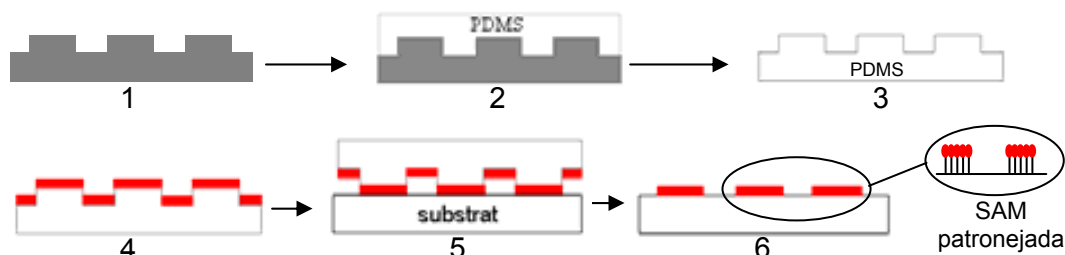
	Propietat de la SAM	Tècnica
Propietats químiques i estructurals	Hidrofobicitat	Angle de contacte
	Gruix de la capa	Elipsometria
	Estructura i ordenament	Microscòpia de força atòmica (AFM) Microscòpia d'efecte túnel (STM)
	Composició elemental	Espectroscòpia de fotoelectrons (XPS) Espectroscòpia de masses d'ions secundaris amb detecció de temps de vol (ToF-SIMS)
	Composició estructural	Espectroscòpia d'infraroig d'absorció-reflexió (IRRAS)
Propietats físiques	Elèctriques	Voltamperometria cíclica i AFM amb punta conductora
	Magnètiques	Ressonància paramagnètica electrònica (EPR)
	Òptiques	UV-Vis i fluorescència

### 3.1.1.1 Preparació de monocapes patronejades mitjançant impressió per microcontacte

La capacitat de posicionar components moleculars en zones determinades d'una superfície d'una manera senzilla, eficaç i reproduïble és molt important per la preparació de dispositius moleculars.<sup>38</sup>

La tècnica d'impressió per microcontacte (*microcontact printing*,  $\mu$ CP) és una tècnica dintre del que s'anomena litografia tova,<sup>34</sup> i permet obtenir superfícies amb una SAM patronejada, és a dir, un substrat a on les molècules funcionals es troben en regions confinades amb dimensions laterals de l'ordre entre aproximadament 100 nm i els micròmetres.

Aquesta tècnica es basa en la utilització d'un segell polimèric, normalment poli(dimetilsiloxà) (PDMS), per transferir un patró al substrat i va ser introduïda per Whitesides *et al.* per patronejar or amb alcantiols.<sup>39</sup> A Figura 3.7 es mostra un esquema dels passos en què consisteix aquesta tècnica.



**Figura 3.7.** Passos que es segueixen en la tècnica de  $\mu$ CP.

El segell de PDMS és una rèplica, el negatiu, del motlle que s'utilitza (1), i es prepara dipositant el prepolímer líquid d'un elastòmer sobre el motlle (2). Una vegada el polímer està curat es separa del motlle (3). El segell s'impregna amb la solució del compost desitjat (la tinta), permetent que difongui dintre del segell (4). Després aquest es posa en contacte amb el substrat i només és possible transferir selectivament el compost en les àrees de contacte (5). Finalment s'obté una monocapa del compost amb un patró determinat (6). El  $\mu$ CP també pot ser utilitzat per obtenir patrons de molècules que s'enllacen covalentment a un substrat prèviament funcionalitzat amb una monocapa reactiva.<sup>40</sup>

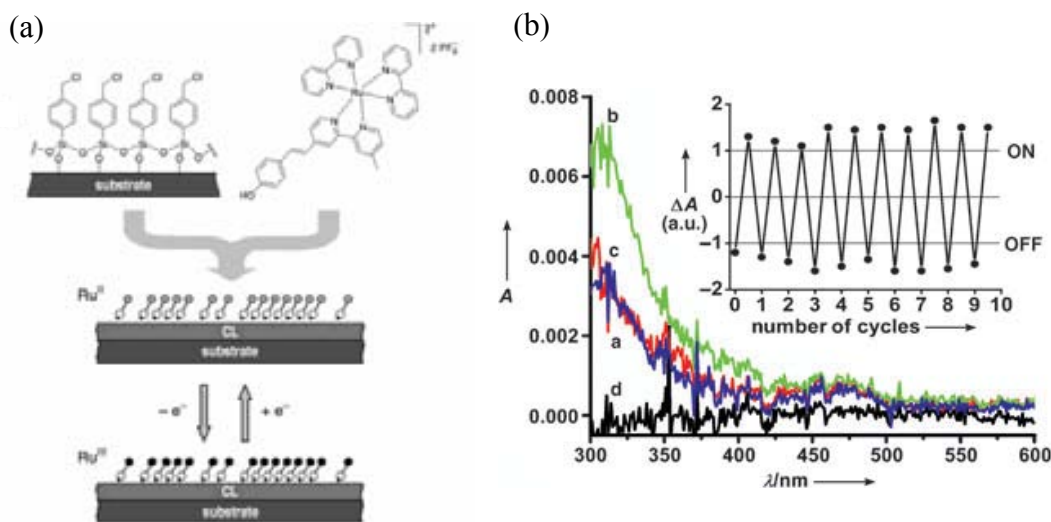
Tot i que és una tècnica bastant senzilla hi ha diferents factors que cal tenir en compte. Un d'ells és el dissolvent que s'utilitza, que ha de ser compatible amb el polímer.<sup>41</sup> També cal considerar la polaritat del compost, ja que substàncies molt polars no tenen gaire afinitat amb el PDMS. En aquest darrer cas és possible modificar la hidrofobicitat del segell exposant-lo a un plasma d'oxigen per oxidar la capa superior la qual esdevé temporalment hidrofílica.<sup>42</sup>

Durant aquests darrers anys ha estat possible obtenir patrons amb molècules de diferent naturalesa com catalitzadors,<sup>43</sup> polímers,<sup>44</sup> dendrímers<sup>45</sup> i biomolècules.<sup>46</sup> Les aplicacions d'aquests substrats patronejats van des de sensors<sup>35c</sup> fins a substrats patronejats amb or que es poden utilitzar com a elèctrodes.<sup>47</sup>

### 3.1.1.2 Monocapes biestables per la preparació de dispositius moleculars

Com ja s'ha introduït abans, si es vol obtenir una SAM que es comporti com un interruptor molecular, serà crucial dipositar sobre una superfície molècules biestables que puguin ser reversiblement interconvertides entre dos estats estables que mostren propietats diferents quan s'aplica un estímul extern (magnètic, òptic o electroquímic).

Així, s'han preparat SAMs de molècules que isomeritzen fotoquímicament per emmagatzemar informació òptica.<sup>48</sup> Una altra estratègia es centra en la fabricació de dispositius d'emmagatzament de càrregues que es pot assolir immobilitzant sobre un substrat molècules que poden ser reduïdes o oxidades reversiblement,<sup>49</sup> n'és un exemple el complex de ruteni que es mostra a la Figura 3.8.<sup>49a</sup>



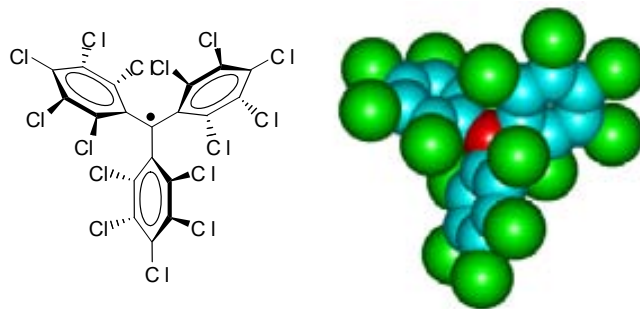
**Figura 3.8.** a) Monocapa basada en un complex de ruteni sobre un substrat d'ITO. b) Espectre d'absorció de l'interruptor òptic basat en la monocapa de Ru. Es mostra la interconversió electroquímica entre Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> que es reflecteix en un canvi d'intensitat de la banda d'absorció a 314 nm. Aquest procés es pot repetir successives vegades.

A l'espectre d'absorció (Figura 3.8b), es pot veure la diferència d'intensitat de la banda a 314 nm que hi ha entre el complex de Ru<sup>II</sup>/Ru<sup>III</sup> adsorbit al substrat d'ITO. Utilitzant la tècnica d'espectroelectroquímica és possible oxidar/reduir el complex adsorbit i al mateix temps enregistrar l'espectre d'UV-Vis. Aquest procés es repeteix successives vegades i s'observa clarament la interconversió entre els dos estats. Per tant, d'aquesta manera es demostra que és possible llegir òpticament l'emmagatzament de càrrega.

Un dels objectius de la present Tesi és la preparació de monocapes auto-assemblades basades en radicals orgànics electroactius, concretament els radicals policlorotrifenilmetílics (PTM). La deposició d'aquests radicals sobre una superfície és molt interessant ja que permetria obtenir superfícies multifuncionals que combinen propietats òptiques, electroquímiques i magnètiques.

### 3.1.2 Principals característiques dels radicals policlorotrifenilmetílics (PTMs)

La família dels radicals policlorotrifenilmetílics (PTM), que estan formats per tres anells aromàtics totalment o parcialment clorats units a un carboni central amb hibridació  $sp^2$ , es caracteritza per la gran estabilitat dels seu membres.<sup>50</sup> L'existència de substituents voluminosos a les posicions *orto* és molt important per la protecció estèrica que ofereixen al carboni metílic, el qual és a la vegada l'àtom que presenta una major densitat d'espí. A la Figura 3.9 es mostra un model molecular del radical PTM, on es pot observar el gran impediment estèric del carboni radicalari central originat pels sis àtoms de clor localitzats a les posicions *orto* dels anells aromàtics. Els àtoms de clor localitzats a les posicions *para* també són molt importants per evitar reaccions no desitjades amb altres radicals.



**Radical PTM**

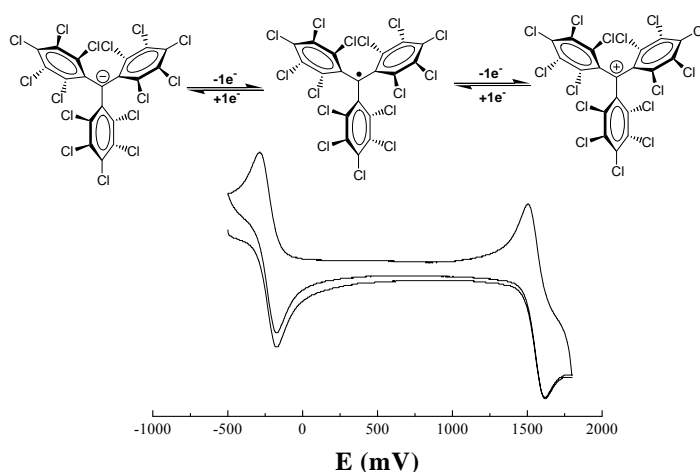
*Figura 3.9. Estructura molecular i model minimitzat per mètodes semiempírics AM1 del radical policlorotrifenilmetílic.*

La protecció estèrica del carboni metílic dóna lloc a una sorprenent estabilitat tant química com tèrmica dels radicals PTMs. En solució, aquests romanen perfectament estables a l'acció dels dissolvents i l'oxigen i descomponent únicament en presència de llum. Quan els radicals són exposats a una irradiació externa, l'estat triplet excitat d'aquests radicals experimenta una pèrdua de clors amb un conseqüent

tancament dels anells que condueix a l'obtenció d'una espècie fluorenil.<sup>51</sup> No obstant, s'ha observat que els radicals PTM units a un doble enllaç isomeritzable presenten una estabilitat fotoquímica més elevada. Per la seva purificació, els PTMs es poden tractar amb tècniques usuals, com per exemple cromatografia en columna, sense descomposició apreciable. Un cop precipitats o cristal·litzats,<sup>52</sup> aquests radicals en estat sòlid descomponen sense fondre a temperatures pròximes a 300°C i són estables a l'acció de la llum i la intempèrie de forma indefinida.

Els radicals PTM presenten una química molt versàtil, ja que és possible funcionalitzar les diferents posicions *meta*- i *para*- dels anells aromàtics sense que els radicals resultants perdin estabilitat. Tot i que sovint es requereixen condicions extremes per la seva síntesi, la possibilitat de funcionalitzar-los ha permès utilitzar amb èxit aquests radicals per la preparació de nous materials moleculars que presenten propietats i funcions específiques segons les molècules constituents. Trobem exemples de PTMs formant part d'interruptors moleculars en solució,<sup>53</sup> sistemes amb propietats d'òptica no lineal,<sup>54</sup> imans moleculars porosos,<sup>55</sup> i sistemes de valència mixta que presenten fenòmens de transferències electròniques intramoleculares.<sup>56</sup>

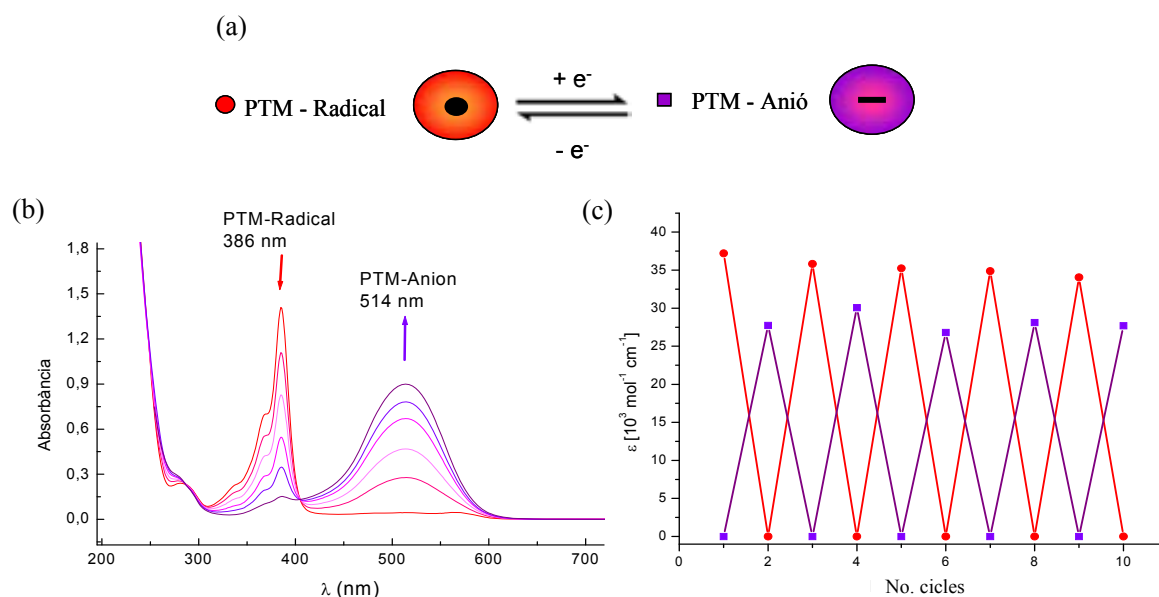
La protecció estèrica del carboni metílic no només és responsable de l'estabilitat dels radicals, sinó també de l'estabilitat de les espècies catióniques i anióniques que es poden derivar d'aquests radicals. A la Figura 3.10 es mostra la voltamperometria cíclica del radical PTM, que tal i com es pot veure aquest es pot reduir o oxidar fàcilment i de manera reversible a l'espècie aniónica o catiónica, respectivament.



**Figura 3.10.** (Part superior) Espècies iòniques formades mitjançant la reducció i oxidació reversible del radical PTM. (Part inferior) Voltamperometria cíclica del radical PTM (dissolvent:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , electròlit:  $0.1 \text{ M Bu}_4\text{N}^+\text{PF}_6^-$ , elèctrode: Pt, elèctrode de referència  $\text{Ag}^0/\text{AgCl}_{(s)}$ ).

És important destacar que els anions PTM presenten unes propietats molt diferents a les dels radicals. Les dues espècies, radical i anió, absorbeixen a longituds d'ona diferents a l'espectre del visible, en el qual les bandes més intenses es troben aproximadament a 385 i 510 nm respectivament i, a més, els radicals són fluorescents a la regió vermella de l'espectre ( $\lambda_{\text{emissió}} \approx 650 \text{ nm}$ ) mentre que els anions no emeten. Aquestes dues espècies també es poden diferenciar per les seves propietats magnètiques ja que l'espècie radicalària és paramagnètica i l'aniònica és diamagnètica.

A la Figura 3.11 es mostra el resultat obtingut d'un experiment cronoamperomètric on es van dur a terme un sèrie de cicles d'oxidació-reducció, a la vegada que s'enregistrava l'espectre d'UV-Vis, i es va observar que l'absorbància corresponent a l'espècie anió o radical es recuperava després de cada cicle. Aquest comportament d'interruptor molecular redox també s'ha observat en altres derivats de PTM en solució.<sup>53b</sup>

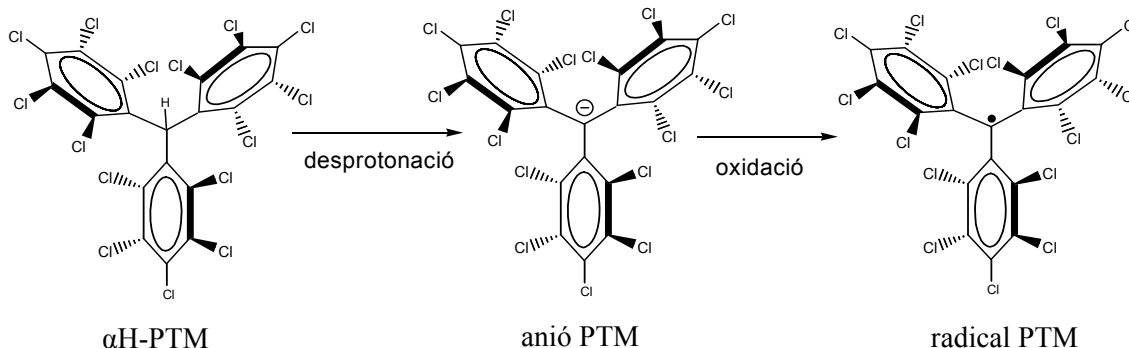


**Figura 3.11.** a) Esquema del procés redox del sistema anió-radical, b) evolució de les bandes a l'espectre d'absorció per la interconversió del radical a l'anió PTM i c) absorptivitat molar a les dues longituds d'ona,  $\lambda_{\text{radical}}=386 \text{ nm}$  (vermell) i  $\lambda_{\text{anió}}=514 \text{ nm}$  (blau), per diferents nombres de cicles d'interconversió electroquímica aplicats entre les dues espècies.

### 3.1.2.1 Química dels derivats de PTM

La síntesi dels derivats de PTM és una síntesi força complexa que consta de diverses etapes i varia depenent del grup funcional que es vulgui introduir. De manera general es fan servir principalment dues estratègies sintètiques. Una consta en l'obtenció de l'esquelet trifenilmetà funcionalitzat en una o més de les posicions *meta* o *para* i la posterior cloració del trifenilmetà.<sup>67c</sup> La segona és la funcionalització directa del catió PTM.<sup>50b,58</sup> Una vegada s'ha introduït el primer grup funcional ja es pot fer molta de la química tradicional per inserir altres funcions. Una de les rutes sintètiques que més s'han utilitzat en aquest treball per obtenir els derivats de PTM  $\pi$ -conjugats és l'acoblament de la unitat PTM amb una altra molècula a través d'una reacció de Wittig.<sup>67a</sup>

El radical PTM s'obté a partir del seu precursor protonat,  $\alpha$ H-PTM, que posteriorment es desprotona a través d'una reacció àcid-base generant l'espècia aniònica que finalment es pot oxidar per obtenir el radical (Esquema 3.1).<sup>50a</sup>



**Esquema 3.1.** Passos sintètics que es segueixen per obtenir el radical PTM a partir del precursor  $\alpha$ H-PTM.

Tenint en compte les propietats descrites pels radicals PTM, per una banda, podem considerar que són uns components prometedors per la preparació d'interruptors moleculars en superfície, basats en la possibilitat d'accedir fàcilment i reversiblement als dos estats estables, anió i radical, i poder utilitzar la seva resposta òptica i magnètica per determinar l'estat de l'interruptor. A més, les propietats magnètiques que adquireix el substrat després de la funcionalització amb radicals orgànics també són molt interessants per les seves possibles aplicacions en dispositius de memòria. Dintre

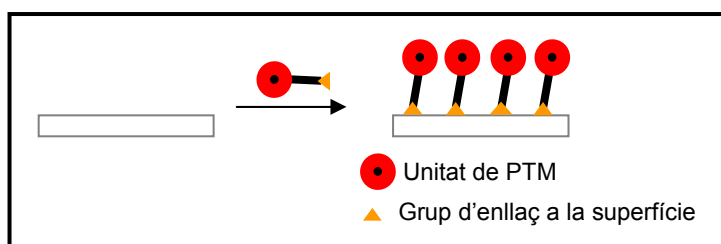


d'aquest camp, cal destacar que tot i que aquesta aproximació pot ser molt prometedora, a la literatura trobem molts pocs exemples de SAMs de radicals orgànics, tots ells basats en radicals nitronil nitròxids.<sup>57</sup>

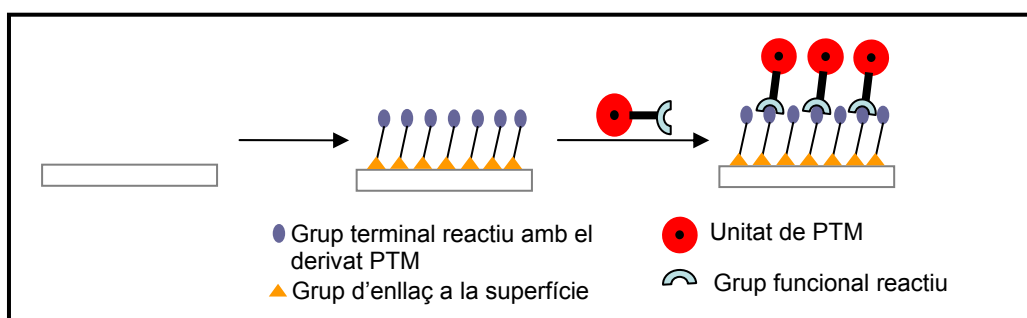
### 3.1.3 Estratègies utilitzades per la funcionalització de superfícies amb radicals PTM

Per la preparació de les monocapes auto-assemblades basades en radicals PTM s'han seguit dues estratègies: la primera es basa en l'enllaç directe d'un derivat PTM al substrat (*Estratègia Directe*) i la segona consta de dues etapes, en les que primer es funcionalitza el substrat amb una monocapa que conté un grup funcional terminal adequat perquè posteriorment pugui reaccionar amb el derivat de PTM desitjat (*Estratègia Dues Etapes*) (Figura 3.12).

(a) *Directe*



(b) *Dues etapes*



**Figura 3.12.** Estratègies per la funcionalització del substrat amb derivats PTM. a) estratègia Directe i b) estratègia de Dues Etapes

S'han utilitzat tres substrats de diferent naturalesa, el SiO<sub>2</sub>, l'or i l'òxid d'indi i estany (ITO). Per una banda, els substrats basats en SiO<sub>2</sub>, el quars i el vidre, permeten utilitzar tècniques òptiques per la caracterització de la SAM, i per altra banda, l'or ens

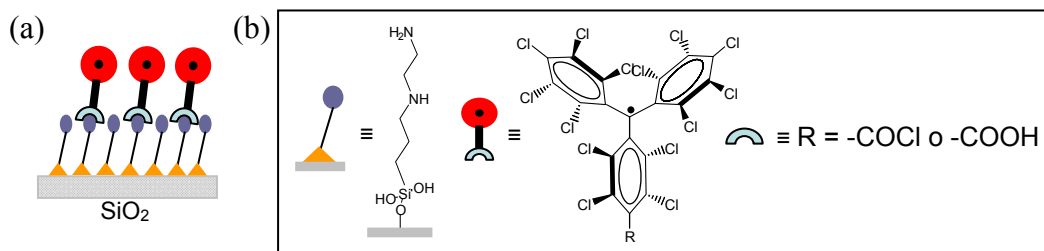
permetrà estudiar mitjançant la voltamperometria cíclica les propietats redox de les molècules adsorbides al substrat. Per últim, les característiques de transparència i conductivitat de l'ITO fan que aquest sigui un substrat idoni per poder dur a terme la caracterització òptica al mateix temps que es modifica l'estat d'oxidació de la SAM a través d'un estímul electroquímic.

## 3.2 Resultats i discussió

### 3.2.1 SAMs basades en radicals PTM sobre $\text{SiO}_2$ seguint l'estratègia de Dues Etapes

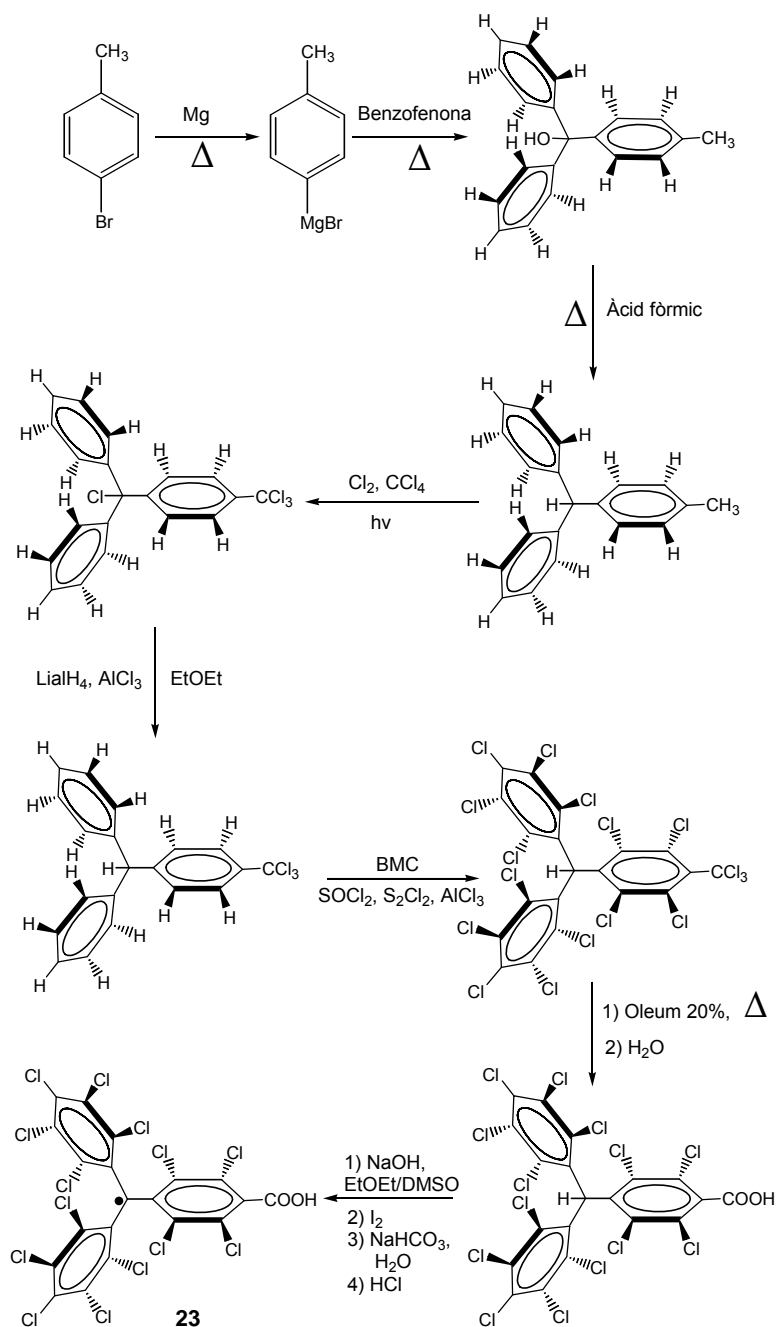
#### 3.2.1.1 Disseny i síntesi dels derivats de PTM per la funcionalització de $\text{SiO}_2$

Les SAMs sobre  $\text{SiO}_2$  es van preparar seguint l'estratègia de *Dues Etapes* que es mostra a la Figura 3.13. En primer lloc, el substrat es va funcionalitzar amb una monocapa d'un derivat silà, el qual té un grup amino terminal que pot reaccionar amb el radical PTM que posteriorment es vol enllaçar a la monocapa. D'aquesta manera va ser possible la immobilització de dos derivats de PTM seguint dues estratègies diferents, la primera a través de la formació d'un enllaç covalent utilitzant el derivat PTM funcionalitzat amb un grup clorur d'àcid com a grup d'anclatge, i la segona basada en interaccions electrostàtiques emprant el derivat PTM funcionalitzat amb un grup àcid carboxílic.



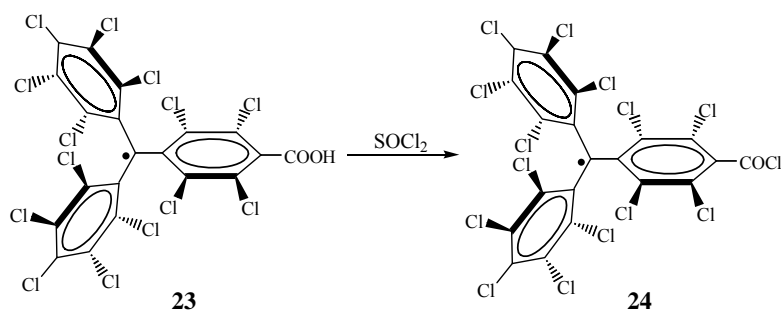
**Figura 3.13.** a) Dibuix esquemàtic de l'estratègia utilitzada per la preparació de les SAMs de PTM sobre  $\text{SiO}_2$  i b) components de la capa.

El radical 4-carboxi-tetradecaclorotrifenilmetil (23) va ser sintetitzat per la Dr. Sandrine Perruchas en el nostre laboratori seguint la metodologia descrita a la literatura (Esquema 3.2).<sup>67b</sup>



*Esquema 3.2. Síntesi del radical PTM 23 utilitzat per la funcionalització de  $\text{SiO}_2$  a través d'interaccions electrostàtiques.*

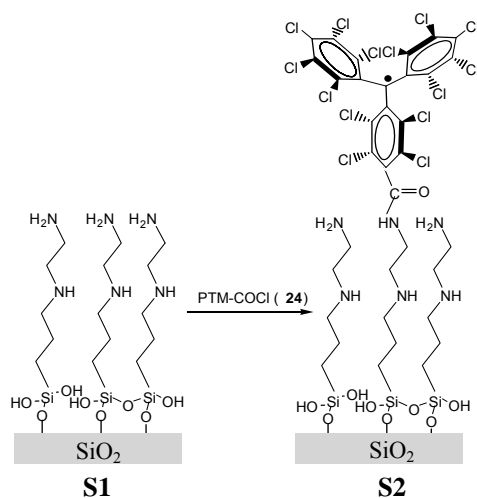
Per obtenir el derivat 4-clorocarbonil-tetradecaclorotrifenilmetil (24), l'àcid de PTM monocarboxílic 23 es porta a reflux en clorur de tionil, que s'utilitza com a reactiu i dissolvent (Esquema 3.3).<sup>58</sup>



*Esquema 3.3. Síntesi del derivat 24 utilitzat per la funcionalització de SiO<sub>2</sub> a través d'un enllaç covalent.*

### 3.2.1.2 Preparació de les SAMs de PTM 24 a través d'enllaç covalent

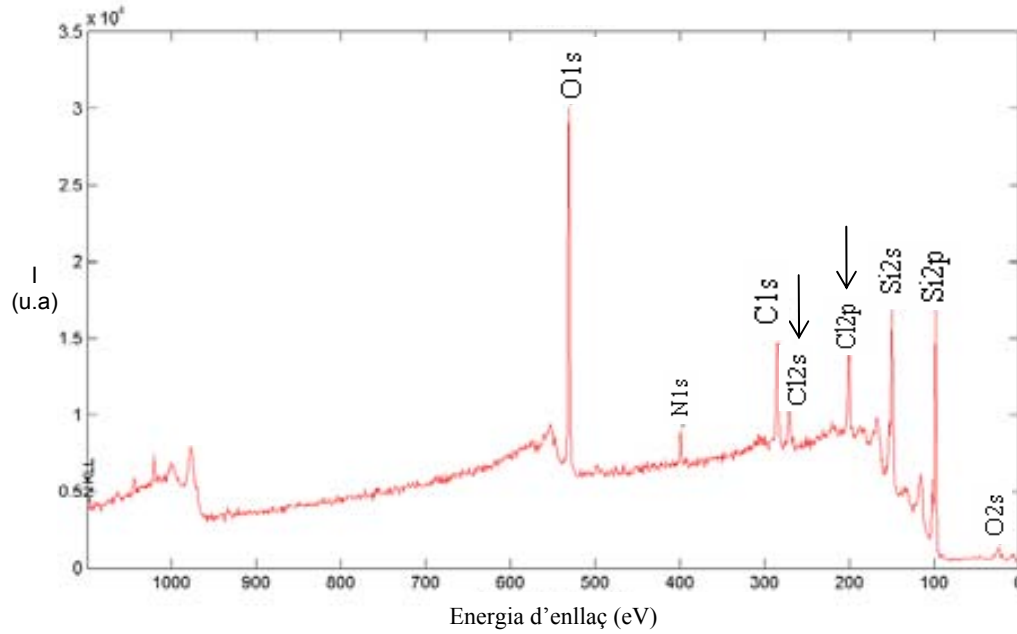
La funcionalització dels substrats es va dur a terme seguint el procediment mostrat a la Figura 3.14. Per la silanització del substrat de SiO<sub>2</sub> es va utilitzar l'N-[3-(trimetoxisilil)propil]-etilendiamina (TPEDA) seguint el procediment experimental descrit a la literatura, donant lloc a la SAM **S1** (Figura 3.14).<sup>59</sup> La formació d'aquesta capa es realitza en una atmosfera de nitrogen per evitar la polimerització del silà. Els substrats de SiO<sub>2</sub>, vidre i quars es van submergir en una solució 5 mM de TPEDA en toluè anhidre durant 4 hores. Transcorregut aquest temps s'esbandeixen amb abundant toluè per eliminar el material fisisorbit i s'assequen amb nitrogen a pressió. Seguidament, la SAM **S1** es va submergir en una solució 0.1 mM en THF sec del radical PTM-COCl **24** durant 15 hores per obtenir la SAM de PTM **S2** a través de la formació d'un enllaç covalent amida (Figura 3.14). Els substrats es van rentar amb abundant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, etanol i CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per eliminar el material que no ha reaccionat químicament amb la SAM **S1**.



*Figura 3.14. Esquema de la preparació de la SAM S2.*

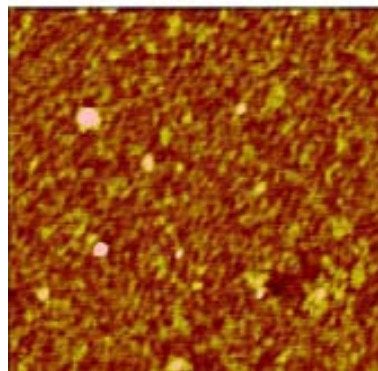
En primer lloc, les SAMs obtingudes es van caracteritzar mesurant l'angle de contacte, pel qual es va dipositar una gota d'aigua (2 $\mu$ l) sobre la superfície funcionalitzada i es va mesurar l'angle format entre la gota i el substrat. L'angle de contacte és característic per a un determinat sistema i ens aporta informació de la hidrofobicitat del substrat. En el cas de la SAM **S1** els valors obtinguts van ser molt similars als ja prèviament publicats,<sup>60</sup> amb un angle de contacte d'avançament ( $\theta_{adv}$ ) =  $52.0 \pm 0.3^\circ$  i un angle de contacte de retrocés ( $\theta_{rec}$ ) =  $45.5 \pm 0.2^\circ$ . L'increment del valor de l'angle de contacte mesurat per **S2**, ( $\theta_{adv}$  =  $88.8 \pm 0.3^\circ$  i un  $\theta_{rec}$  =  $45 \pm 4^\circ$ ) reflecteix l'augment de la hidrofobicitat de la superfície després de la funcionalització amb radicals PTM. El valor de la diferència entre  $\theta_{adv}$  i  $\theta_{rec}$  s'anomena histeresis, i dóna una idea de l'ordenament i l'empaquetament de la monocapa.<sup>61</sup> Per la SAM de PTM el valor de la histeresis és  $44^\circ$ , que és un valor bastant elevat i que per tant indica un desordre molecular de les unitats de PTM a la capa.

La tècnica d'elipsometria ens dóna una estimació del gruix de la capa. Es va obtenir un valor de  $0.8 \pm 0.1$  nm per **S1** i  $1.3 \pm 0.1$  nm un cop formada la capa **S2**. Tenint en compte que la longitud de la unitat de PTM amb el grup amida generat després de la reacció és aproximadament 1.1 nm, l'augment del gruix de la capa mesurat experimentalment no correspon amb el valor teòric. Aquesta discrepància observada pot ser deguda a dos factors: 1) les molècules de PTM estan inclinades respecte la superfície, i/o 2) el recobriment de la superfície no és del 100%, permetent una major llibertat conformacional de les molècules. Efectivament, l'estudi de la composició elemental de la monocapa **S2** feta per XPS ens va permetre obtenir la relació clor/nitrogen (Cl2p/N1s) sent aquesta de 1.59/1 (Figura 3.15). Amb aquest valor podem estimar que aproximadament, per cada 4.4 molècules amino terminal ha reaccionat una molècula de PTM. Considerant la vista superior de la molècula de PTM com una el·lipse de  $1.2 \times 0.7$  nm<sup>2</sup> amb una àrea de 0.66 nm<sup>2</sup>, i considerant que experimentalment l'àrea de cada cadena alquílica en una situació de total recobriment de la capa és entre 22 i 25 Å<sup>2</sup><sup>62</sup> podem estimar que el recobriment de la capa amb molècules de PTM és aproximadament d'un 70%.



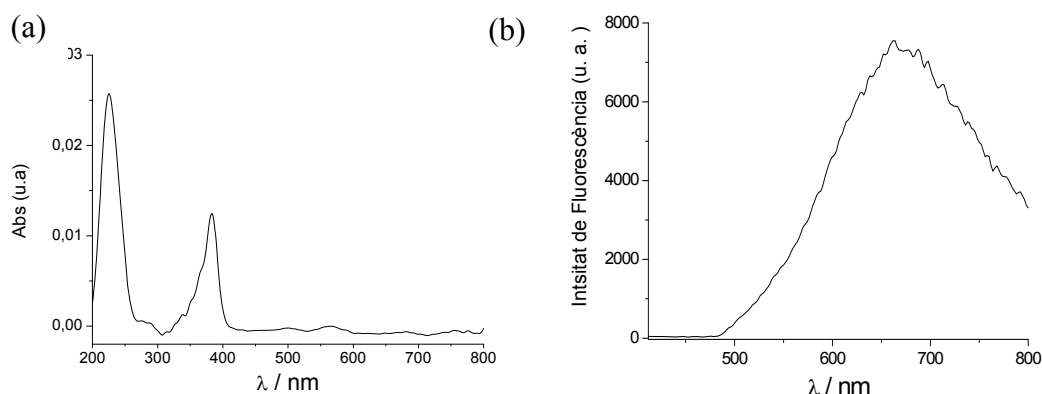
**Figura 3.15.** Espectre d'XPS corresponent a la monocapa S2. Es senyalitzen amb fletxes els pics corresponents al C12s i C12p.

Per estudiar la topografia i la rugositat de les capes es va utilitzar l'AFM. A la imatge que es mostra a la Figura 3.16 obtinguda en mode intermitent es pot observar la formació d'una capa bastant homogènia que recobreix el substrat de SiO<sub>2</sub>. La capa presenta defectes (zones més fosques) que segurament es deuen a que el volum de les molècules de PTM i l'impediment estèric que existeix entre elles dificulta un bon empaquetament de la capa.



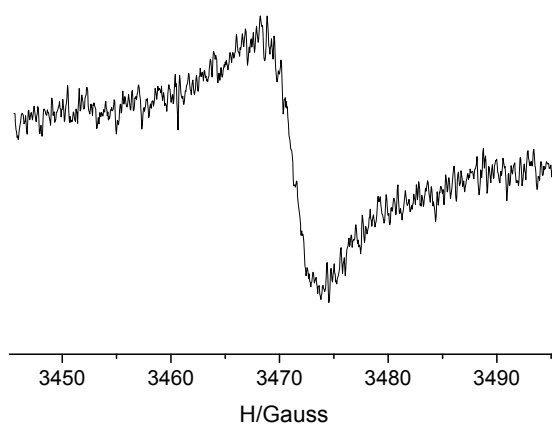
**Figura 3.16.** Imatge d'AFM en mode intermitent ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) de la monocapa S2. L'escala en z és 2 nm.

Per poder portar a terme la caracterització òptica de les SAMs, les capes es van preparar sobre quars seguint la mateixa metodologia que s'ha descrit. L'espectre d'UV-Vis, a l'aire, de la monocapa **S2** presenta una banda d'absorció a 382 nm, característica del caràcter radicalari de la unitat trifenilmetil (Figura 3.17a). L'espectre de fluorescència ( $\lambda_{\text{excitació}} = 370$  nm), també enregistrat a l'aire, presenta una banda de màxima emissió a 690 nm, típica del radical PTM<sup>63</sup> (Figura 3.17b).



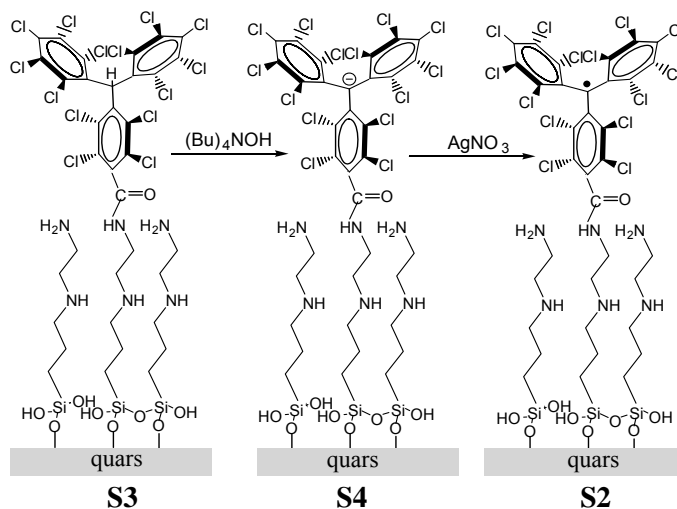
**Figura 3.17.** Espectre de: a) absorció i b) fluorescència ( $\lambda_{\text{exc}}=370$  nm) de la monocapa **S2** sobre quars.

Finalment, i per tal de corroborar la presència d'una espècie paramagnètica a la superfície es va utilitzar la tècnica de Ressonància Paramagnètica Electrònica (EPR). Per tal d'obtenir un senyal prou intens, es va registrar l'espectre de sis substrats de vidre superposats, tots funcionalitzats amb radical PTM (**S2**). L'espectre d'EPR corresponent a **S2** es mostra a la Figura 3.18, i presenta un senyal a un valor de  $g = 2.0024$ , amb una amplada de banda de 5.2 G, que són valors molt pròxims als obtinguts per altres derivats de radicals PTM en estat sòlid.<sup>63</sup>



**Figura 3.18.** Espectre d'EPR de **S2** sobre vidre, enregistrat a 300 K.

La preparació de la monocapa **S2** també es va aconseguir a través de la generació *in situ* del radical a partir de la monocapa **S3** basada en el precursor protonat ( $\alpha$ H-PTM) de **24**. La seqüència de reaccions per l'obtenció del radical a la superfície és molt similar a la que normalment s'utilitza per la preparació dels radicals en solució (Figura 3.19).



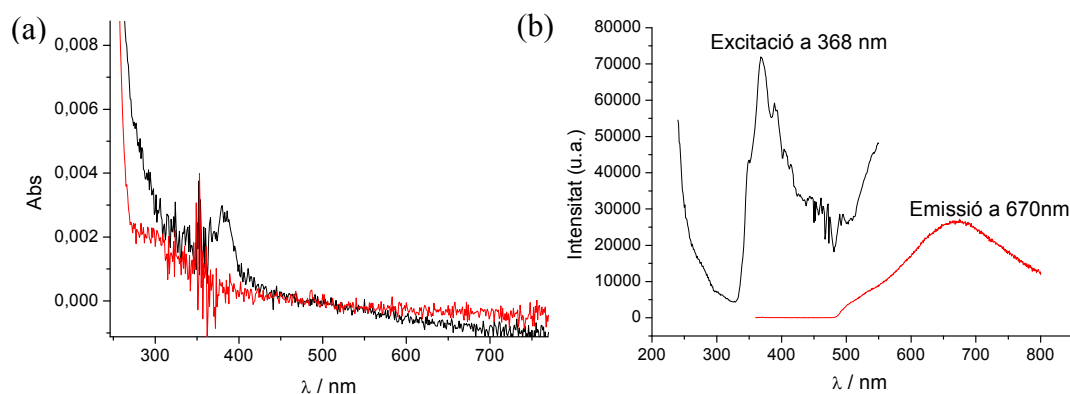
**Figura 3.19.** Seqüència de reaccions químiques utilitzades per l'obtenció de **S2** a partir de **S3**.

El procés de formació de la monocapa **S3** sobre quars es porta a terme seguint la mateixa metodologia que s'ha descrit per l'obtenció de la SAM **S2**, però en aquest cas el derivat PTM no és el radical sinó el precursor protonat, el qual no és ni electroactiu ni magnètic. Aquesta monocapa també es va caracteritzar per angle de contacte, XPS i elipsometria (Taula 3.2). Els resultats que es varen obtenir són similars als de la monocapa **S2**. El procediment experimental que es va seguir per generar el radical a partir de la monocapa **S3** és: 1) la capa **S3** es submergeix en una solució bàsica 2 mM d'hidròxid de tetrabutilamoni (1.0 M en etanol) durant 16 hores per desprotonar el derivat  $\alpha$ H-PTM i 2) la capa aniónica resultant (**S4**) es submergeix en una solució oxidant (0.1 mM d' $\text{AgNO}_3$ ) durant 3 hores per donar lloc a la SAM radicalària **S2**. Aquestes reaccions es van monitoritzar per UV-Vis i fluorescència, i van permetre corroborar la formació del radical (Figura 3.20).

**Taula 3.2.** Caracterització de la monocapa **S3**: angle de contacte, XPS i elipsometria.

SAM	$\theta$ adv.(°)	$\theta$ rec.(°)	XPS (Cl2p/N1s)	Elipsometria (nm)
<b>S3</b>	$80 \pm 2$	$46 \pm 3$	$1.0 \pm 0.2$	$1.0 \pm 0.1$ ( <b>S1</b> ) / $1.7 \pm 0.1$ ( <b>S3</b> )

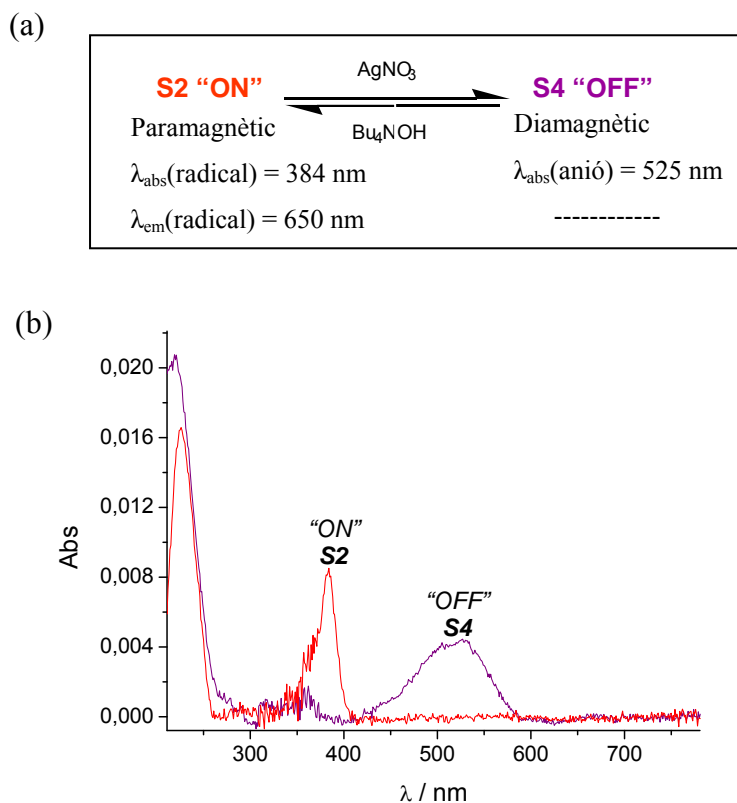




**Figura 3.20.** a) Espectre d'UV-Vis de la SAM del derivat  $\alpha$ H-PTM (**S3**) (vermell) i de la SAM **S2** radicalària (generada a partir de **S3**) (negre). b) Espectre d'emissió ( $\lambda_{exc}=370$  nm) i espectre d'excitació per la SAM **S2** preparada a partir de la **S3**.

Així, una vegada es va demostrar la possibilitat de realitzar amb èxit reaccions químiques sobre les SAMs, es va dur a terme l'estudi de la reversibilitat del procés redox **S4**  $\rightleftharpoons$  **S2**. A la Figura 3.21 es mostren els espectres d'absorció de la SAM **S2** i **S4** obtinguts en el procés químic d'oxidació-reducció. La modificació de les SAMs es va realitzar de la mateixa manera que en l'experiment anterior, és a dir, per oxidar o reduir les capes corresponents, aquestes es van submergir a la solució oxidant ( $\text{AgNO}_3$ ) o reductora ( $(\text{Bu})_4\text{NOH}$ ) segons la reacció desitjada. Per efecte de la reducció de la capa de PTM **S2**, la banda a 384 nm característica dels radicals PTM desapareix, i evoluciona cap a l'aparició d'una banda centrada a 525 nm corresponent a l'espècie aniònica.

Per tant, cal destacar la gran estabilitat de les capes formades, la qual permet realitzar les reaccions químiques a la superfície.



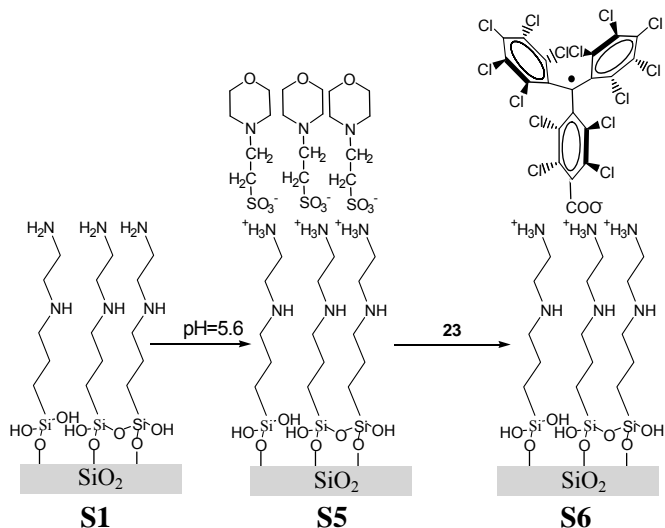
**Figura 3.21.** a) Esquema de la reacció redox anió-radical i propietats de les SAMs S4 i S2 i b) espectre d'absorbància de la SAM PTM anió (S4, estat OFF, línia lila) abans i després de l'oxidació a la SAM del PTM radical (S2, estat ON, línia vermella).

Amb aquests experiments hem pogut comprovar que aquest sistema pot treballar com a un interruptor químic, ja que és possible la interconversió de les SAMs entre dos estats estables que presenten propietats diferents: un estat d'interruptor encès (ON), corresponent al radical PTM, el qual és fluorescent, paramagnètic i amb un màxim d'absorció a 525 nm, i un estat d'interruptor apagat (OFF), que correspon a la SAM de l'anió que és diamagnètic, no fluorescent i amb un màxim d'absorció a 384 nm.

### 3.2.1.3 Preparació de les SAMs de PTM 23 per interaccions electrostàtiques

Per la preparació de la monocapa basada en interaccions electrostàtiques entre el derivat PTM i el substrat funcionalitzat és necessari protonar els grups amino de la SAM S1. Per fer-ho, S1 es va rentar amb una solució tampó de l'àcid 4-morfolineetanesulfònic monohidratat (pH 5.6),<sup>64</sup> per obtenir la SAM S5. Seguidament, aquesta última es va submergir en una solució 0.1 mM del derivat radicalari PTM-

COOH **23** durant una hora, i després es va esbandir abundantment amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> per obtenir la SAM **S6** (Figura 3.22). És important ressaltar que el fet de rentar el substrat amb el dissolvent adequat no pertorba les interaccions i és possible obtenir una capa estable.



**Figura 3.22.** Seqüència de reaccions per obtenir la SAM **S6** basada en interaccions electrostàtiques.

Igual que en els casos anteriors les capes es van preparar sobre SiO<sub>2</sub> i quars. La seva caracterització és presenta a la Taula 3.3. Els resultats obtinguts són molt similars als corresponents a la SAM formada a través de la formació de l'enllaç covalent.

**Taula 3.3.** Caracterització de la monocapa **S6**: angle de contacte, XPS, UV-Vis i fluorescència ( $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ ).

SAM	$\theta \text{ adv.} (^{\circ})$	$\theta \text{ rec.} (^{\circ})$	Cl2p/N1s (XPS)	UV-Vis (nm)	Emissió (nm)
<b>S6</b>	$83.9 \pm 0.2$	$53.6 \pm 0.3$	$1.7 \pm 0.2$	388	672

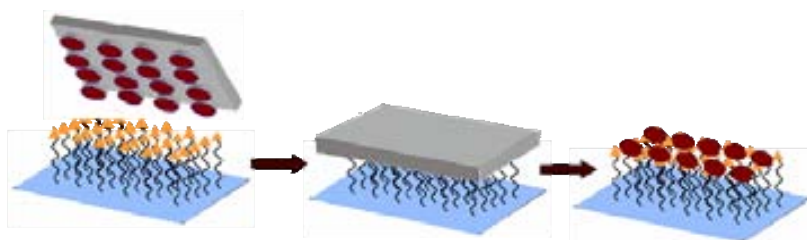
Dels resultats d'XPS en podem extreure que el recobriment de la capa és aproximadament d'un 73 %.

Fins ara, en els dos sistemes presentats, les SAMs es van preparar amb la finalitat d'obtenir un recobriment total del substrat i així, en primer lloc poder comprovar l'eficàcia de la funcionalització i, en segon lloc poder estudiar les seves propietats. Així que, una vegada assolit aquest objectiu, i de cara a possibles aplicacions, ens vàrem proposar la preparació de superfícies patronejades amb radicals PTM. Per

aconseguir-ho és necessari posicionar localment les molècules en zones concretes del substrat.

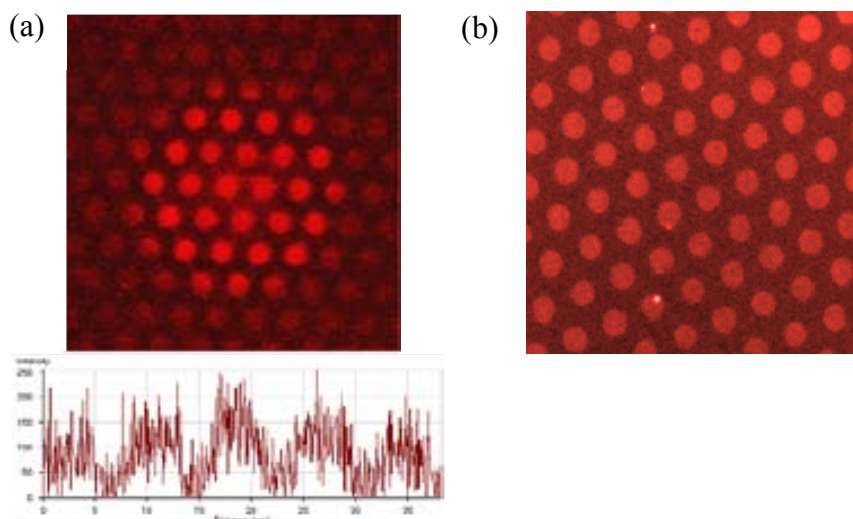
#### 3.2.1.4 Preparació d'un patró de les SAMs S2 i S6 utilitzant la tècnica d'impressió per microcontacte

Per aconseguir tenir una superfície patronejada de les SAMs del radical S2 i S6 es va utilitzar la tècnica d'impressió per microcontacte ( $\mu$ CP). El segell de PDMS, amb protuberàncies circulars de 5 i 10  $\mu$ m de diàmetre, es va impregnar d'una solució 0.1 mM de PTM-COCl (**24**) en DMSO o PTM-COOH (**23**) en acetonitril, i es va posar en contacte amb la superfície S1 (amino terminal) o S5 (amino terminal protonada), preparades sobre vidre, durant 4 i 1 minuts, respectivament. Transcorregut aquest temps, el segell es va retirar cuidadosament i el substrat es va rentar amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  en cas de la SAM S2 i amb acetonitril en el cas de la SAM S6 (Figura 3.23).



**Figura 3.23.** Dibuix esquemàtic de la tècnica de  $\mu$ CP utilitzada per obtenir els patrons de les SAMs S2 i S6.

Gràcies a la fluorescència de les molècules de radical PTM, les SAMs patronejades, es van poder visualitzar utilitzant un microscopi confocal o de fluorescència (Figura 3.24). A partir de les imatges que es mostren a la Figura 3.24 és evident que la simetria hexagonal del segell es replica fidelment sobre el substrat i que les molècules fluorescentes de PTM han quedat dipositades seguint el patró del segell.



**Figura 3.24.** a) Imatge de microscopi confocal de la SAM S2 sobre vidre ( $\lambda_{exc} = 488 \text{ nm}$ ) i el perfil d'intensitat corresponent a la línia vermella. El diàmetre dels cercles fluorescents és de  $5 \mu\text{m}$ . b) Imatge de microscopi de fluorescència de la SAM S6 sobre vidre ( $\lambda_{exc} = 340\text{-}370 \text{ nm}$ ); el diàmetre dels cercles fluorescents és de  $10 \mu\text{m}$ .

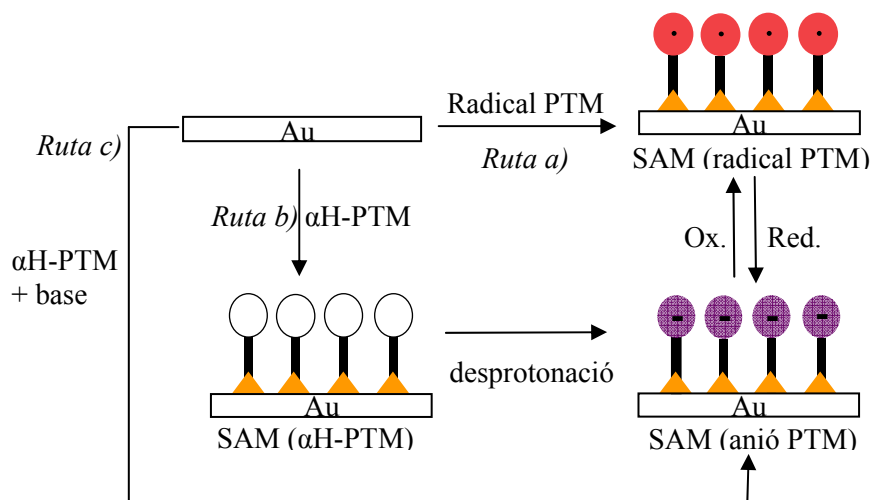
Resumidament, cal destacar que per primera vegada s'ha aconseguit la preparació de monocapes de radicals orgànics PTM sobre  $\text{SiO}_2$  basades en interaccions covalent i electrostàtiques. L'adsorció dels radicals PTM sobre superfície permet l'obtenció d'una superfície multifuncional que combina propietats òptiques, magnètiques i electroquímiques.

També s'ha demostrat el potencial d'aquests sistemes per treballar com un interruptor químic basat en la biestabilitat de les molècules de PTM que presenten dos estats redox accessibles, l'anió i el radical.

### 3.2.2 SAMs basades en radicals PTM sobre Au(111) a través de la estratègia Directa

#### 3.2.2.1 Disseny i síntesi dels derivats PTM per la preparació de les SAMs sobre Au(111)

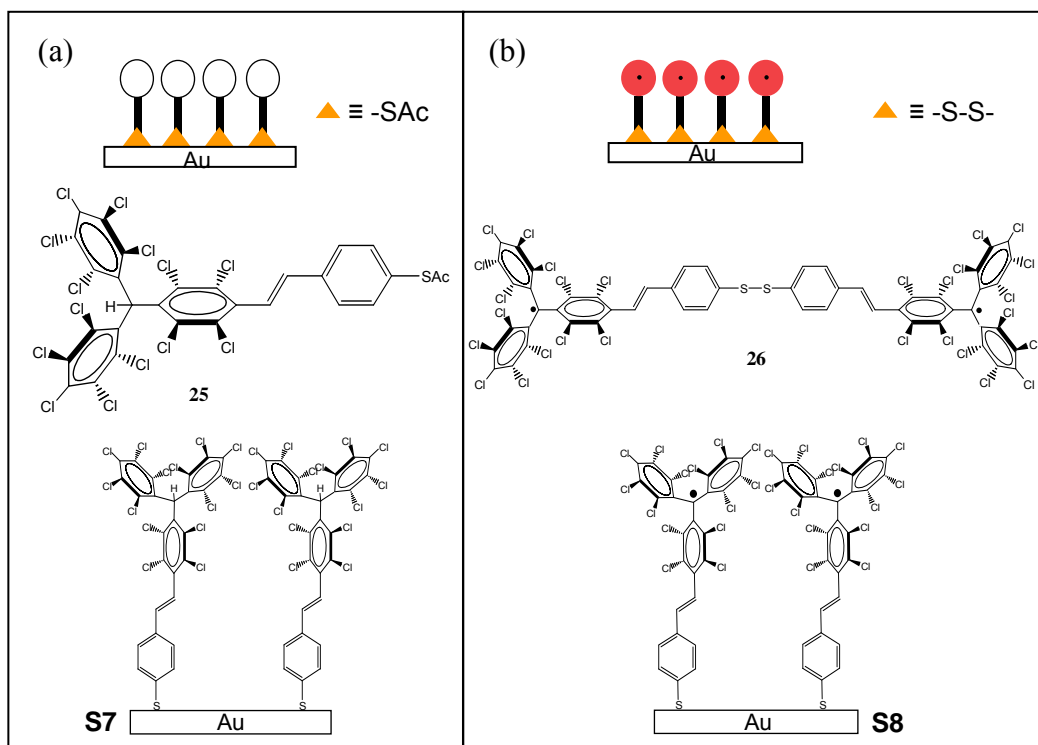
La preparació de SAMs electroactives de PTM sobre Au(111) pel *Mètode Directe* s'ha realitzat seguint tres estratègies diferents. (Figura 3.25). Per una banda, la *ruta a)* implica l'adsorció directe d'un radical PTM sobre l'or, mentre que, la *ruta b)* consta de dos passos, en les quals en primer lloc es prepara la SAM del precursor protonat no electroactiu ( $\alpha$ H-PTM), i posteriorment, per acció d'una base s'obté la SAM de l'anió corresponent. Per últim, a la *ruta c)* la SAM electroactiva es genera a partir d'una solució del derivat aniònic, el qual es genera per addició d'un excés de base a una solució del derivat  $\alpha$ H-PTM. Les SAMs del PTM anió s'oxiden a la corresponent SAM radicalària electroquímicament.



**Figura 3.25.** Esquema de les tres rutes possibles per obtenir la SAM electroactiva de PTM sobre or.

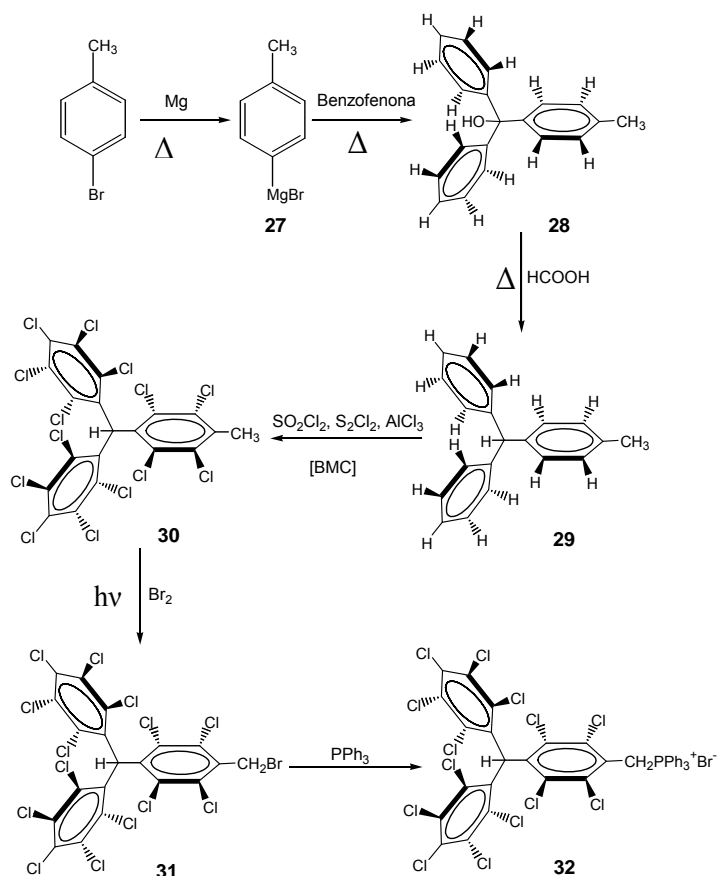
Per tal de dur a terme aquestes tres estratègies es van sintetitzar dos nous derivats de PTM, compostos **25** i **26**, que incorporen un grup funcional que permetrà la seva adsorció a l'or per obtenir les SAMs **S7** i **S8** (Figura 3.26). El derivat **25** incorpora un grup tioacetil, que pot auto-assemblar-se directament sobre or i que s'utilitza sovint en lloc dels tiols ja que aquests s'oxiden fàcilment.<sup>65</sup> El biradical **26** incorpora un grup disulfur. A la literatura trobem descrit que els dialquildisulfurs formen SAMs sobre or

idèntiques a les que s'obtenen quan es parteix dels corresponents alcantiols ja que es produeix el trencament de l'enllaç S-S.<sup>66</sup>



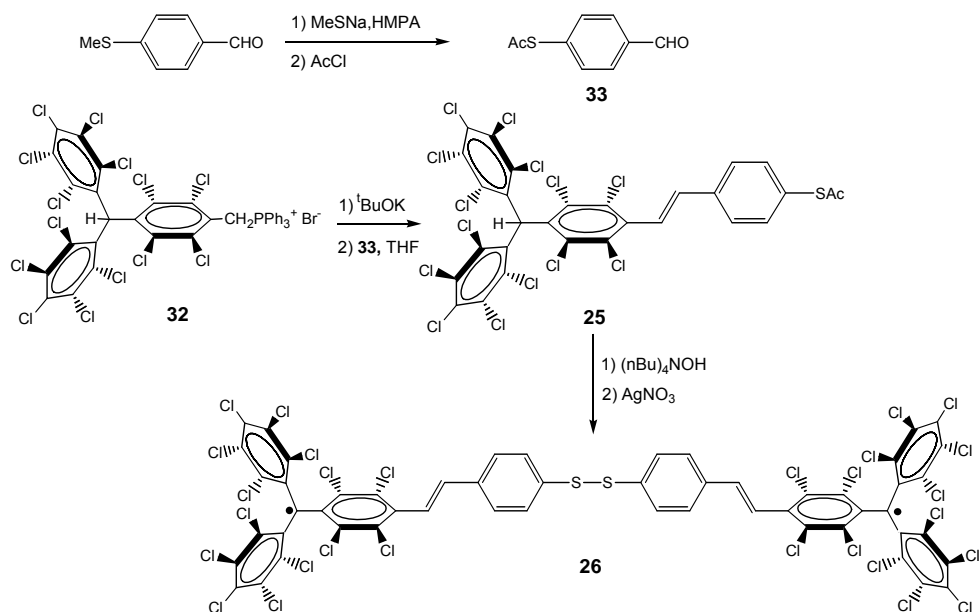
**Figura 3.26.** Dibuix esquemàtic de les SAMs S7 i S8 formades amb els compostos a) 25 i b) 26.

Per la síntesi dels compostos **25** i **26** primer cal obtenir la sal de trifenilfosfoni **32**, que posteriorment s'utilitzarà en la reacció de Wittig. La preparació de **32** es va dur a terme seguint les rutes sintètiques descrites a la literatura (Esquema 3.4).<sup>67</sup> En primer lloc s'obté l'esquelet trifenilmetà **28** en dos passos: primer, a partir del *p*-bromotoluen i magnesi es forma el reactiu de Grignard **27**, que actua com a nucleòfil atacant al carboni del grup carbonil de la benzofenona. D'aquesta reacció s'obté un oli del qual s'aïlla **28** a través d'una primera cristal·lització amb hexà i posterior purificació per cromatografia en columna. Després, l'alcohol terciari **28** es tracta amb àcid fòrmic en calent per generar el trifenilmetà **29** per reducció. De l'oli obtingut s'aïlla el compost **29** pur mitjançant cromatografia en columna. La cloració dels àtoms de carboni aromàtics es fa mitjançant el reactiu BMC.<sup>68</sup> D'aquesta reacció s'obté una mescla de productes de la qual es pot aïllar **30** amb un 57% per digestió amb pentà. El compost **31** s'obté per reacció amb brom mitjançant una reacció fotoquímica, i finalment, tractant el derivat bromometà **31** amb trifenilfosfina s'obté el bromur de fosfoni **32**.



Esquema 3.4. Preparació del precursor 32 per la síntesi dels derivats de PTM.

La ruta sintètica que es va seguir per obtenir els compostos 25 i 26 es mostra a l'esquema següent.



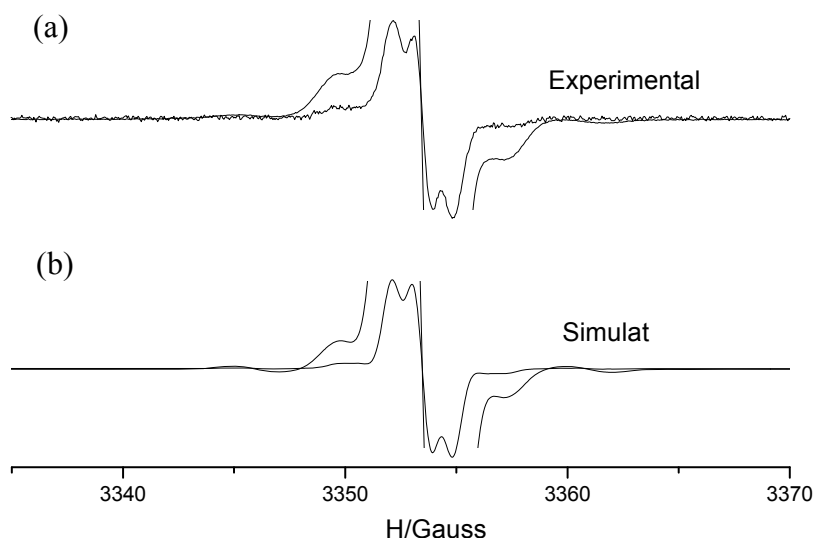
Esquema 3.5. Síntesi dels derivats 25 i 26 utilitzats per la preparació de SAMs sobre or.



El metatiolat de sodi és un fort nucleòfil que ataca el 4-(metiltio)-benzaldehyd a través d'una substitució nucleòfica alifàtica, donant lloc a la formació de l'anió tiolat que reacciona ràpidament amb el clorur d'acetil formant-se el 4-(acetiltio)-benzaldehyd (**33**).<sup>69</sup> Posteriorment el compost **25** s'obté per reacció de Wittig entre l'aldehyd **33** i la sal de fosfoni **32**. Es va obtenir el compost **25** amb un rendiment del 65% i va ser caracteritzat per les tècniques espectroscòpiques habituals.

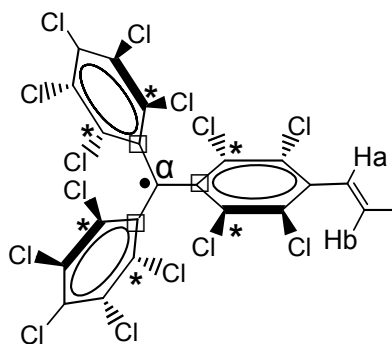
El biradical disulfur **26** es va sintetitzar a partir del derivat **25** en una reacció *one pot* (Esquema 3.5). Primer, el compost **25** es tracta amb un excés d'hidròxid de tetrabutilamoní (TBAOH) per tal de desprotegir el grup tioacetil i donar lloc al tiolat i, al mateix temps, per desprotonar el carboni  $sp^3$  del policlorotrifenilmetà. El carbanió resultant no s'aïlla, i s'oxida *in situ* per obtenir el biradical **26** utilitzant 2 eq. de  $AgNO_3$ . El grup tiolat s'oxida sota aquestes condicions de reacció formant l'enllaç disulfur i donant lloc al biradical desitjat. Malauradament, no es va ser possible aïllar el carbanió del derivat **25**, ja que en les condicions de reacció sempre té lloc en part la desprotecció del tioacetil.

L'espectre d'UV-Vis del compost **26** mostra dues bandes a 386 nm ( $\epsilon = 50073$ ) i a 575 nm ( $\epsilon = 2739$ ), que es poden assignar al caràcter radicalari de la unitat de PTM, i també presenta una banda addicional a 444 nm ( $\epsilon = 16188$ ) que s'atribueix a la conjugació electrònica del radical amb l'esquelet  $\pi$ .<sup>67, 70</sup> L'IR del biradical **26** no presenta la banda a aproximadament  $1600\text{ cm}^{-1}$  corresponent als grups carbonils i, per tant, confirma que té lloc la desprotecció completa del grup tioacetil. L'espectre de ressonància paramagnètica electrònica (EPR) del biradical es va enregistrar en una solució toluè/ $CH_2Cl_2$  (1/1) a 300 K (Figura 3.27).



**Figura 3.27.** Espectre d'EPR del biradical **26** en toluè/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) a 300 K. a) experimental i b) simulat.

L'espectre presenta tres línies corresponents a l'acoblament dels dos electrons desaparellats amb els protons  $\text{H}_a$  de la unitat etilènica, i també les línies satèl·lit que provenen de l'acoblament amb els carbonis (isòtop  $^{13}\text{C}$ ) aromàtics i  $\text{C}_\alpha$  del propi radical PTM (Figura 3.28). Aquestes línies satèl·lit tenen una intensitat de només l'1%, que és el percentatge de l'abundància isotòpica del  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 3.28.** S'indiquen les posicions  $\text{H}_a$ ,  $^{13}\text{C}_\alpha$  i  $^{13}\text{C}_{\text{aromàtics}}$  (□:  $^{13}\text{C}_{\text{pont}}$  i \*:  $^{13}\text{C}_{\text{orto}}$ ) de la unitat PTM.

La simulació de l'espectre d'EPR ens aporta el valor del factor  $g$  i de les constants d'acoblament ( $a$ ). Pel biradical **26**, el valor de  $g$  és de 2.0024, que és molt similar al observat per altres radicals PTM.<sup>71</sup> La constant d'acoblament amb els protons i amb els carbonis de la unitat trifenilmetil són,  $a_{\text{H}} = 0.95$  G,  $a_1 (^{13}\text{C}_\alpha) = 15$  G i  $a_2 (^{13}\text{C}_{\text{arom}}) = 5.5$  i 4.6 G, que són aproximadament la meitat dels valors obtinguts per altres monoradicals PTM substituïts amb grups similars. Aquest fenomen té lloc quan

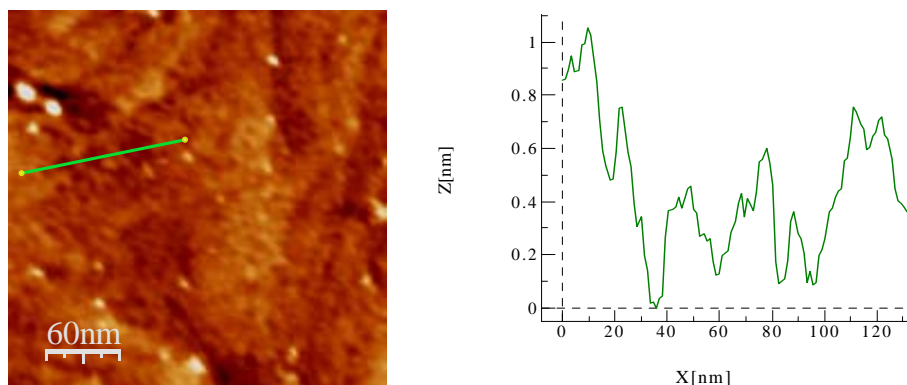
els dos electrons desaparellats interaccionen magnèticament amb una constant de bescanvi magnètic ( $J$ ) que compleix la condició  $J \gg a_i$ <sup>72</sup> i apareix un efecte similar a un procés dinàmic, és a dir, és com si cada electró desaparellat interaccionés amb els H<sub>a</sub> etilènics pròxims als dos radicalaris però amb una constant d'acoblament la meitat que la que presenta el corresponent monoradical que només interacciona amb els protons H<sub>a</sub> que té més pròxims. D'aquesta manera, els valors de les constants d'acoblament del compost **26** confirmen el seu caràcter biradicalari.

La voltamperometria cíclica del biradical **26** es va enregistrar en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> amb 0.1 M de NBu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> com a electròlit, utilitzant un elèctrode de treball de Pt i Ag/AgCl com a elèctrode de referència. El voltamperograma mostra una ona redox reversible amb un pic de reducció a -204 mV i un pic d'oxidació a -116 mV, que també són característics dels radicals PTM.<sup>72</sup>

### 3.2.2.2 Preparació i caracterització de les SAMs de PTM sobre Au(111)

La preparació de les SAMs **S7** i **S8** sobre or basades en els derivats **25** i **26**, respectivament, es va dur a terme seguint la mateixa metodologia pels dos compostos. Primer cal netejar el substrat d'or i després fer el recuit d'aquest sota una flama de butà per obtenir terrasses (111) grans. Per prosseguir amb la funcionalització el substrat es deixa temperar a temperatura ambient. Seguidament a aquest tractament, es va submergir el substrat en una solució 0.1 mM en THF (acabat de destil·lar) del corresponent derivat PTM, sota atmosfera d'argó i en absència de llum per evitar per una banda la isomerització dels compostos (veure l'apartat 3.2.5 per l'estudi de la isomerització del compost **25**) i per l'altra la descomposició del biradical **26**. Pel compost **25**, el substrat va estar submergit a la solució aproximadament 24 hores, mentre que pel compost **26** va ser necessari un mínim de 72 hores per obtenir un bon recobriment de la superfície. Transcorregut aquest temps, els substrats es van retirar de la solució, es van esbandir amb abundant THF per eliminar el possible material fisorbit, i finalment es van assecar sota un flux de N<sub>2</sub> a pressió. Les SAMs es varen caracteritzar per angle de contacte, microscòpia de força atòmica (AFM), microscòpia d'efecte túnel (STM) i espectroscòpia de masses d'ions secundaris amb detecció de temps de vol (ToF-SIMS). Les propietats electroquímiques i magnètiques de les SAMs es van estudiar per voltamperometria cíclica (CV) i per ressonància paramagnètica electrònica (EPR), respectivament.

Per les SAMs **S7** i **S8** es van obtenir uns valors de l'angle de contacte de  $80.0 \pm 2.0^\circ$  i  $83.0 \pm 0.7^\circ$ , respectivament, demostrant així la modificació del substrat en ambdós casos. A més, aquests valors són pròxims als que es van obtenir per les SAMs preparades sobre diòxid de silici. Les imatges d'AFM demostren un recobriment homogeni del substrat, tal i com s'observa a la imatge que es mostra a la Figura 3.29 corresponent a la monocapa **S7** sobre or.

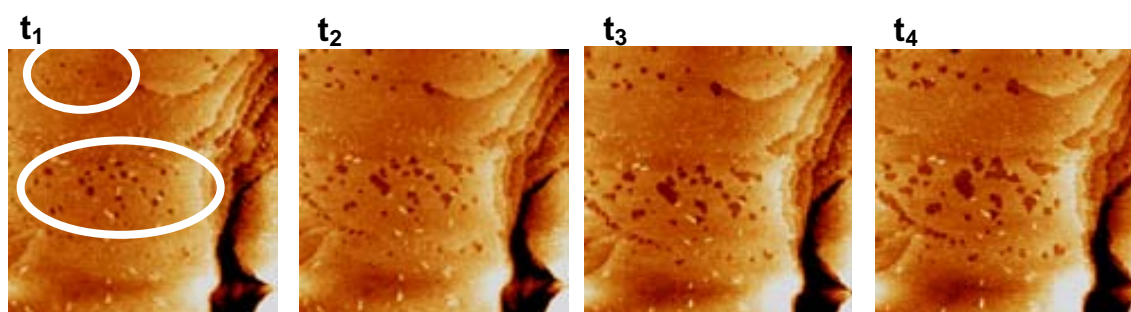


**Figura 3.29.** Imatge d'AFM en mode intermitent d'una SAM del compost **25** (**S7**) sobre Au(111) (esquerra) i perfil de la topografia corresponent a la línia verda (dreta).

També es va utilitzar l'AFM per determinar l'alçada de les SAMs. Aplicant una força suficient es poden escombrar les molècules amb la punta de l'AFM, i d'aquesta manera s'aconsegueix ratllar la capa fins a tocar l'or i així es pot mesurar l'alçada aproximada de la ratllada. En el cas de la SAM **S8** basada en el biradical **26** es va obtenir un valor de  $1.0 \pm 0.2$  nm. Tot i que no és una mesura molt precisa, aquest valor indica que es forma una única capa de molècules.

La SAM **S7** també es va estudiar per STM amb col·laboració amb el Dr. Piotr Cyganik i Katarzyna Szlagowska de la Universitat Jagiellonian de Cracòvia (Polònia). L'STM consisteix en que una punta metàl·lica es porta molt pròxima a un substrat conductor (preferentment atòmicament pla per la visualització) i com a resultat d'aplicar un voltatge entre aquests dos medis conductors es genera un corrent túnel. L'STM ens permet estudiar l'ordenament de les capes moleculars, sovint amb una resolució submolecular i, a més, l'STM és sensible a les propietats electròniques dels adsorbats sota estudi.<sup>73</sup> En les imatges que es van enregistrar de la SAM **S7**, tot i que clarament es va observar la formació d'una capa, en cap de les mostres estudiades es va aconseguir resolució atòmica, possiblement perquè l'ordre lateral de la capa no és suficient. En una

de les mostres estudiades, per unes determinades condicions de mesura (voltatge aplicat i velocitat d'escombrat) es van enregistrar imatges consecutives d'una mateixa zona. Es va observar que quan el voltatge aplicat era superior a 600 mV tenia lloc una modificació de la capa durant l'escombrat (Figura 3.30). Si ens fixem en les zones encerclades en blanc s'observa el creixement d'illes vacants, és a dir, zones on no hi ha molècules adsorbides. Així, sota aquestes condicions experimentals s'observa una mobilitat de les molècules. Una possible explicació a aquest fet és que les molècules no són suficientment conductores i, per això, ha calgut treballar a una distància punta-mostra curta per visualitzar-les. Aquesta major força aplicada sobre la capa podria ser la causa de la reorganització molecular que s'observa originada a partir de la mobilitat més alta que poden tenir les molècules en les zones on hi ha els defectes.<sup>74</sup>



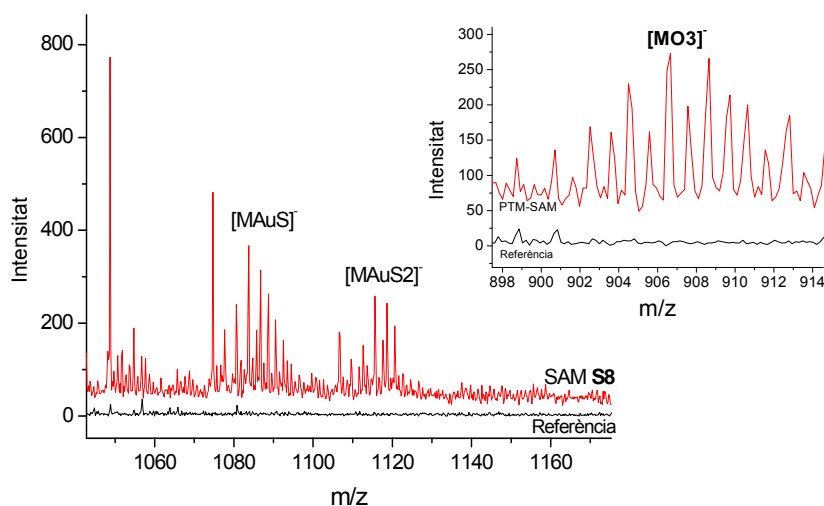
**Figura 3.30.** Imatges d'STM consecutives en el temps de la SAM S7 sobre Au. S'observa una clara modificació de la capa.  $V=700$  mV i  $I=10$  pA.

Tot i que amb menys resolució, també es va aconseguir visualitzar la monocapa utilitzant un voltatge entre -200 i 200 mV, i en aquest cas no es va observar la modificació de la capa. Cal destacar que tampoc es va apreciar quan el temps de formació de la SAM va ser més prolongat, aproximadament de sis dies. Aquesta última situació podria reflectir que quan el temps de formació de la capa és més llarg, la SAM resultant és més densa i conté menys defectes, i per això no s'observa alteració de la monocapa en les condicions de treball.

Per estudiar la composició elemental de les SAMs **S7** i **S8** es va utilitzar l'espectroscòpia de masses d'ions secundaris amb detecció de temps de vol (ToF-SIMS). Aquesta tècnica, que ens permet obtenir l'espectre de masses de les SAMs, és una tècnica molt sensible i molt potent per determinar la composició elemental del material dipositat sobre una superfície.<sup>75</sup> A la literatura trobem diversos treballs referents a l'estudi per ToF-SIMS de monoacpes d'alcanthols sobre or, en les que sovint

s'observa el pic amb massa corresponent al clúster AuM (on M és la molècula d'alcantiolat  $C_nH_{2n+1}S^-$ ) i la presència de ions moleculars secundaris com  $(AuSM)^-$ .<sup>76</sup> En les SAMs de PTM, la presència d'àtoms de clor ajuda a l'assignació i a la interpretació dels espectres de masses, ja que els ions presenten la distribució isotòpica dels àtoms de clor ( $^{35}Cl$  (75.77%) i  $^{37}Cl$  (24.23%)), depenent del número d'àtoms de clor en cada ió.

L'espectre que es mostra a la Figura 3.31 correspon a la SAM **S8**, el qual presenta dos pics a 1081 i 1113 m/z que tenen la distribució isotòpica corresponent a catorze clors i, per tant, són assignats a la presència de fragments moleculars derivats de les molècules de PTM. El pic a masses més altes s'assigna a  $(MAuS_2)^-$  i el pic a masses més baixes al clúster  $(MAuS)^-$ , sent  $M = C_{27}Cl_{14}H_6S$ . El pic a massa 900 m/z, que es mostra com a figura inserida a la Figura 3.31, correspondria a l'anió sulfonat  $(MO_3)^-$  que probablement es forma per oxidació de la SAM amb l'aire.<sup>77</sup>

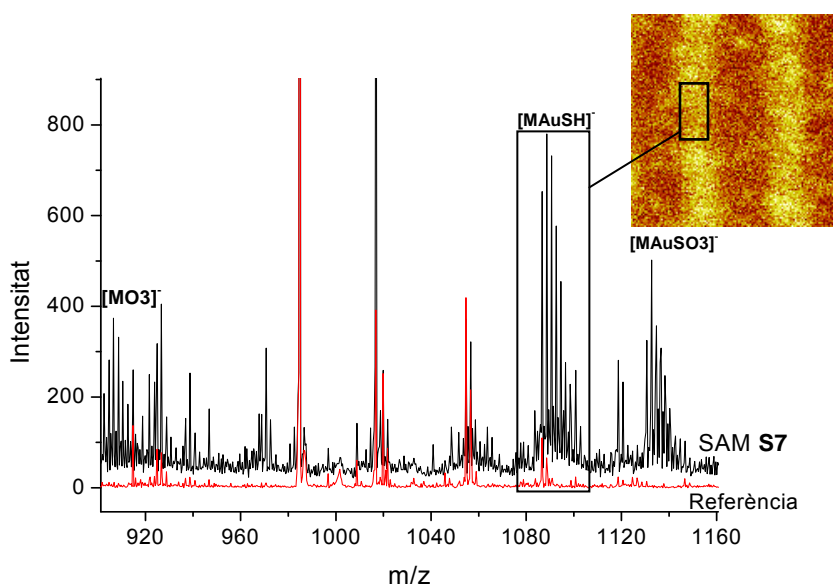


**Figura 3.31.** Espectre ToF-SIMS corresponent a la SAM **S8**. La referència correspon a un substrat d'or net.

El ToF-SIMS de la SAM **S7** es va realitzar sobre una mostra preparada sobre un substrat d'or amb un patró definit, és a dir, un substrat amb zones recobertes amb or i zones que no. Aquest substrat es va preparar utilitzant la tècnica de *micro-contact printing*.<sup>78</sup> Per preparar el substrat es van seguir els passos següents: 1) el segell de PDMS es va impregnar amb una solució d'1-dodecantiol en etanol i es va posar en contacte amb un substrat totalment recobert amb or, 2) el substrat patronejat amb el tiol es va submergir en una solució corrosiva (*etching*) (una mescla 1/1 de  $K_4[Fe(CN)_6]/K_3[Fe(CN)_6]$  (129/1) i  $KOH/Na_2S_2O_3$  (2.25/1)), la qual va eliminar l'or no recobert amb la monocapa de tiol i 3) com a últim pas, per eliminar la matèria orgànica i

deixar exposat l'or net, el substrat es va rentar amb piranya i es va exposar durant una hora a una atmosfera d'ozó. El resultat és un substrat de vidre amb un patró corresponent a línies d'or de 20  $\mu\text{m}$  d'amplada.

El resultat que es va obtenir per ToF-SIMS va ser molt similar a l'anterior. A l'espectre de la Figura 3.32 s'observen tres pics que es poden atribuir a fragments de les molècules de PTM presents a la SAM, ja que els pics presenten la distribució isotòpica dels àtoms de clor. També es mostra una imatge de ToF-SIMS del substrat funcionalitzat, on les línies més brillants corresponen a la massa 1083  $m/z$ , i que confirma que les molècules de PTM només s'han adsorbit en les regions cobertes amb or.

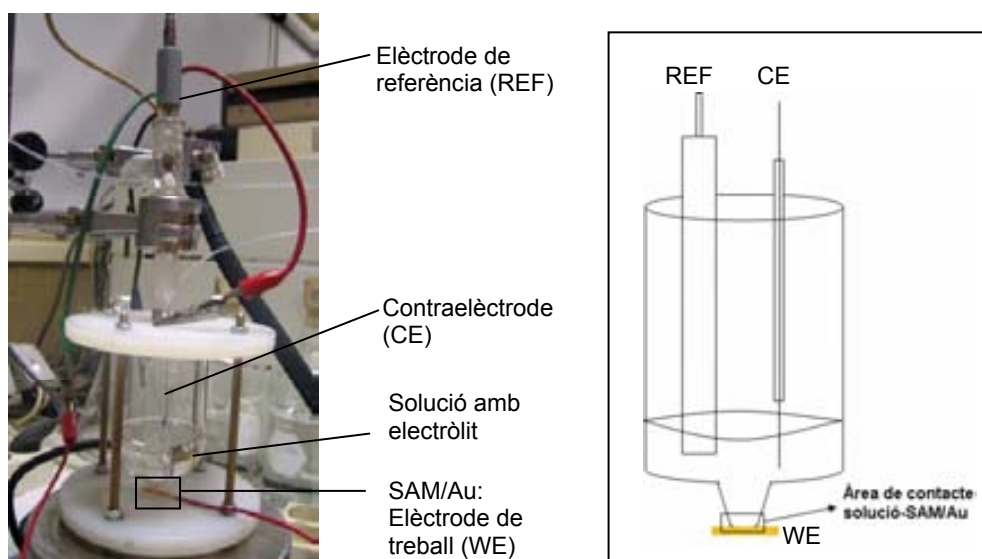


**Figura 3.32.** Espectre ToF-SIMS de la SAM S7. Imatge ToF-SIMS corresponent a la massa MAuSH. La referència és un substrat d'or net.

Actualment s'està portant a terme la caracterització de les SAMs per espectroscòpia d'infraroig d'absorció-reflexió (IRRAS) i, tot i que aquests són uns estudis molt recents i encara en procés, de l'espectre d'IR obtingut per la SAM S7 si que se'n pot extreure una primera apreciació i és que no presenta el pic del C=O del carbonil del grup acetil. Per tant, tot i que encara no són resultats conclouents, tant el ToF-SIMS com l'IR de la SAM S7 verifiquen que degut a la formació de l'enllaç S-Au es perd el grup acetil. Cal dir que tot i que els derivats organotioacetats s'utilitzen freqüentment,<sup>79</sup> el procés o mecanisme d'adsorció sobre superfícies d'or encara no està del tot clar.

L'estudi de la interconversió electroquímica entre les espècies redox anió-radical enllaçades a l'Au(111) es va realitzar utilitzant la tècnica de voltamperometria cíclica. Aquesta és una de les tècniques més utilitzades per l'estudi de SAMs electroactives ja que té una gran sensibilitat.<sup>80</sup> A la literatura trobem descrits múltiples estudis de les propietats redox de SAMs sobre or basades en molècules electroactives, com per exemple derivats dels tetratiafulvalens (TTFs)<sup>81</sup> o dels ferrocens.<sup>82</sup>

Per poder portar a terme aquest estudi es va dissenyar la cel·la electroquímica que es mostra a la Figura 3.33.

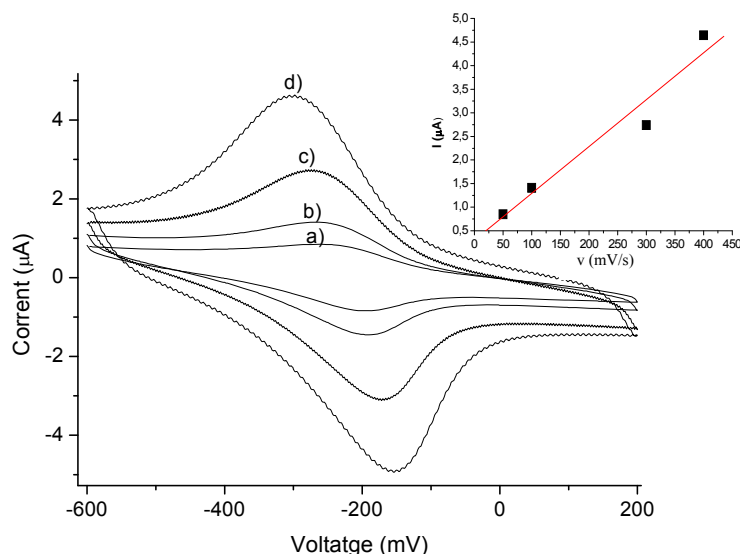


**Figura 3.33.** (Esquerra) Fotografia de la cel·la electroquímica dissenyada per la caracterització de les SAMs sobre or i (dreta) esquema representatiu de la cel·la (REF: elèctrode de referència, CE: contraelèctrode, WE: elèctrode de treball).

Per tal d'estudiar la resposta redox de les SAMs electroactives, el substrat d'or funcionalitzat s'utilitza com a elèctrode de treball. Tal i com es mostra a la Figura 3.33, el substrat d'or està en contacte amb la solució d'electròlit a través d'un orifici circular que es troba a la base de la cel·la. La resta de components de la cel·la són els que s'utilitzen habitualment en aquesta tècnica, un elèctrode referència, en el nostre cas Ag/AgCl i un contraelèctrode de platí. Els substrat d'or està connectat al circuit a través d'un cable de coure, que està en contacte directe amb el substrat. Utilitzant aquest sistema es van caracteritzar les SAMs obtingudes a través de les diferents rutes mostrades a la Figura 3.25 (pàg. 81).



*SAM formada seguint la ruta a):* La caracterització electroquímica de la SAM **S8**, basada en el derivat biradicalari **26**, es va realitzar utilitzant com a electròlit una solució 0.1 M de tetrabutilamoni hexafluorofosfat en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . El voltamperograma corresponent al procés redox obtingut per la SAM **S8** es presenta a la Figura 3.34. Observem una ona reversible amb un pic d'oxidació a -192 mV i un pic de reducció a -268 mV (*vs.* Ag/AgCl) (diferència de potencial entre pics redox ( $\Delta E$ ) = 76) a una velocitat d'escombrat de 100 mV/s,



**Figura 3.34.** Voltamperometria cíclica de la SAM **S8** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , amb 0.1 M  $n\text{-BuNPF}_6$  (*vs.* Ag/AgCl) a diferents velocitats d'escombrat: a) 50; b) 100; c) 300 i d) 400 mV/s. Figura inserida: Intensitat de corrent *vs.* velocitat d'escombrat ( $v$ ).

La reversibilitat del procés i el fet que després d'enregistrar varis cicles la resposta es manté inalterada, ens demostra l'alta estabilitat de la SAM. També s'ha observat que un augment de la velocitat d'escombrat es tradueix en un increment de la intensitat dels pics de manera quasi lineal (Figura 3.34 inserida). Aquest fenomen és característic per espècies electroactives confinades en una superfície. Si comparem el  $\Delta E$  obtingut per l'ona enregistrada en solució i el que s'extreu del voltamperograma de la SAM, observem una lleugera disminució de 12 mV, en aquesta última. Per una situació ideal, on els centres electroactius són molt pròxims a la superfície i, per tant, no hi ha influència dels fenòmens de difusió, i on els grups electroactius no estan interaccionant entre sí i estan en un procés ràpid d'equilibri amb l'elèctrode, no esperaríem observar separació entre el pic d'oxidació i reducció.<sup>83</sup> Per tant, malgrat la reducció en l' $\Delta E$  observem una separació considerable entre els pics tenint en compte

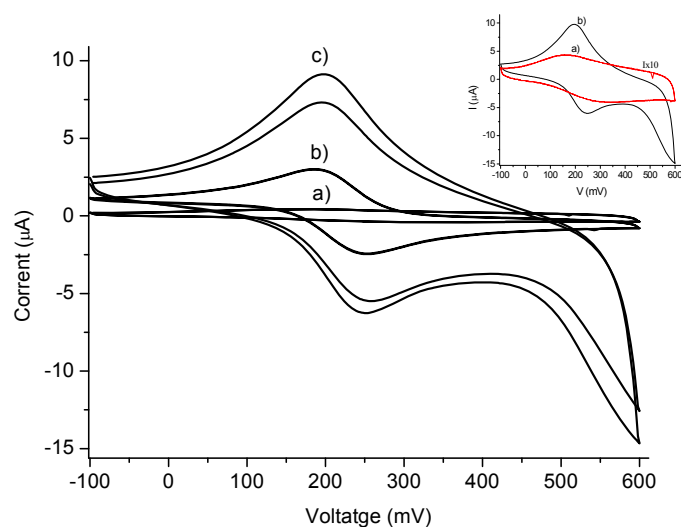
que els radicals PTM estan immobilitzats a la superfície. Aquesta separació es podria explicar per una possible interacció entre els centres redox que formen la capa. Un dels paràmetres que s'utilitzen per indicar la interacció entre els centres redox és l'amplada a mitja alçada del pic anòdic (o catòdic) de la ona,  $\Delta E_{fwhm}$ . Per una situació ideal, on no existeix interacció entre els centres redox,  $\Delta E_{fwhm} = 3.53 RT/nF$  (90.6 mV/n a 25°C), on n és el nombre d'electrons involucrats en el procés.<sup>84</sup> Les desviacions respecte aquest valor han estat atribuïdes a la interacció entre els centres redox. En el cas de la SAMs **S8**,  $\Delta E_{fwhm}$  és de 184 mV (a 100mV/s) i, per tant, podria indicar una interacció entre els radicals PTM. També s'observa clarament que a velocitats d'escombrat més altes, la separació entre els dos pics redox augmenta, fins a 147 mV a 400 mV/s. Aquest fet està relacionat amb termes d'equilibri a la superfície, de manera que a una velocitat d'escombrat més elevada no s'estableix l'equilibri degut a la baixa velocitat de transferència dels electrons.

L'electroquímica ens permet quantificar de manera directa la quantitat de centres electroactius que estan adsorbits a l'elèctrode d'or. El recobriment del substrat es pot extreure per integració de l'ona i aplicant la fórmula següent:  $\Gamma = Q/nFA$ , on  $\Gamma$  és el recobriment en molècules o mols per àrea, n és el nombre d'electrons involucrats en el procés redox, F la constant de Faraday, A és l'àrea experimental de la superfície funcionalitzada, i Q és la càrrega total que es calcula a partir de la integració de l'ona.

A partir de l'ona anòdica a 100 mV/s i sabent que l'àrea del substrat d'or actiu és de 0.07 cm<sup>2</sup>, podem estimar que el recobriment molecular de la SAM **S8** és aproximadament  $1.50 \times 10^{14}$  molècules/cm<sup>2</sup>. Considerant aquest valor, cada molècula de PTM hauria d'ocupar una àrea aproximada de 0.67 nm<sup>2</sup> que és molt pròxim al que s'ha estimat que ocupa una molècula de PTM (descriu en l'apartat anterior, 3.2). Per tant, aquests resultats demostren que el recobriment de la capa és molt elevat.

*SAM formada seguint la ruta b):* Tot i que la SAM **S7** està formada per molècules no electroactives ( $\alpha$ H-PTM-SAc **25**), la voltamperometria cíclica es pot utilitzar per estimar el recobriment de la capa. Aquest experiment es basa en la desadsorció reductiva de la monocapa. La desadsorció electroquímica de les monocapes de tiols és molt coneguda,<sup>85</sup> i segueix el procés  $AuSR + e^- \rightarrow Au^{(0)} + RS^-$ . A la Figura 3.35 es mostra el voltamperograma cíclic de la SAM **S7** en una solució aquosa de 1 mM de  $K_3[Fe(CN)_6]$  i 0.1 M KCl. El substrat d'or funcionalitzat s'utilitza com a elèctrode de treball, i es fa ús de la resposta del parell redox  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  per estudiar

l'eficiència de la transferència dels electrons entre la solució i l'elèctrode a través de la SAM. D'aquesta manera en el primer escombrat es va enregistrar una corba quasi plana, que significa que el substrat està passivat per la monocapa de molècules de PTM i, per tant, no hi ha quasi transport de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  de la solució al substrat. Per induir la desadsorció de la capa, es van aplicar successius cicles de voltatge negatiu (des de -1.2 a -1.6 mV a 100 mV/s) i, tal i com es veu a la Figura 3.35, la intensitat dels pics corresponents a  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  augmenta després de cada seqüència de cicles.

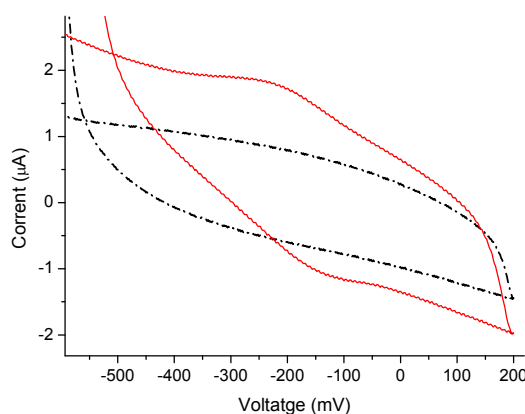


**Figura 3.35.** Voltamperograma de la SAM S7 en 1 mM  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  i 0.1 M KCl (electròlit) vs. Ag/AgCl. a) Elèctrode d'or passivat per la monocapa, b) i c) després d'aplicar cicles de voltatge negatiu per 20 i 40 escombrats respectivament (100 mv/s). Figura inserida: Voltamperograma cíclic de S7, en vermell el primer escombrat (ampliat 10 vegades) i en negre l'últim escombrat.

El primer (amplificat 10 vegades) i l'últim escombrat estan representats a la Figura 3.35 com a figura inserida. Ja que no es va observar un augment de la intensitat dels pics de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  tot i aplicar més cicles a potencials negatius, considerem que l'últim escombrat pot representar el substrat d'or net. Si comparem aquestes dues ones redox, observem en el primer escombrat que: 1) els pics d'oxidació i reducció tenen una intensitat molt més baixa, 2) hi ha menys reversibilitat (l'ona és menys simètrica) i 3) la separació dels pics ( $\Delta E$ ) és més gran. Aquests tres fets experimentals reforcen la idea de que quan el substrat d'or està modificat amb les molècules d' $\alpha\text{H-PTM-SAc } \mathbf{25}$ , la transferència d'electrons és quasi negligible i, per tant, podem dir que la monocapa del derivat  $\mathbf{25}$  s'ha format satisfactòriament. Considerant, tal com ja hem dit, que la intensitat dels pics a l'últim escombrat correspon a la resposta que s'obtingria de l'or no funcionalitzat, podem utilitzar el mètode publicat per Weisser

*et al.*<sup>86</sup> per calcular el recobriment (B) de l'elèctrode, i que està descrit segons l'equació següent:  $B = 1 - [i_p^{ox}(PTM)/i_p^{ox}(Au)]$ . Pel nostre sistema es va obtenir un valor de 0.95, el que apunta a la formació d'una monocapa quasi completa, tot i que s'ha de tenir en compte que aquest és una valor qualitatiu de la densitat de la capa.

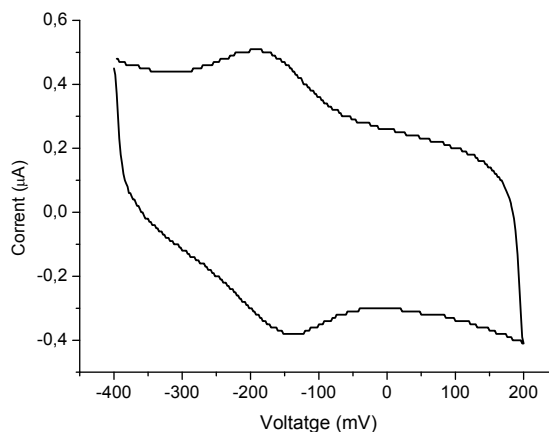
Un cop caracteritzada la SAM **S7** es va prosseguir amb la ruta b (Figura 3.25, pàg. 81), que consisteix en obtenir la SAM electroactiva, és a dir, la generació de l'espècie aniònica, a partir de la SAM **S7** (no electroactiva). Així es van portar a terme reaccions químiques sobre la superfície de manera similar a les que ja s'han explicat en el cas de l'interruptor químic sobre SiO<sub>2</sub>. Per realitzar aquest experiment, una SAM **S7** es va submergir en una solució 2 mM d'hidròxid de tetrabutilamoni en THF durant 24 hores, amb agitació molt suau i sota atmosfera d'argó. Transcorregut aquest temps, el substrat es va retirar de la solució i es va rentar amb abundant THF. La CV es va enregistrar abans i després del procés de desprotonació i, tal i com es mostra a la Figura 3.36, quan s'utilitza la SAM del derivat protonat **25** com a elèctrode de treball, no té lloc cap procés redox, però quan aquesta es substitueix per la SAM de l'anió PTM generada químicament sobre **S7**, s'observen els pics d'oxidació i reducció a -137 i -197 mV (a 400 mV/s), respectivament.



**Figura 3.36.** Voltamperometria cíclica de la SAM **S7** abans (línea discontinua) i després de la desprotonació (línea contínua). Condicions: 0.1 M *n*-BuNPF<sub>6</sub> com electròlit en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (vs. Ag/AgCl) i  $v = 400$  mV/s.

*SAM formada seguint la ruta c):* Seguint aquesta ruta (Figura 3.25) la preparació de la SAM electroactiva basada en l'espècie aniònica derivada del compost **25**, també es va realitzar formant directament la SAM a partir de l'anió generat a la solució. A una solució 1 mM de **25** se li va addicionar un excés de base (hidròxid de tetrabutilamoni) per tal de generar l'anió, i després d'una breu agitació el substrat d'or es va submergir a

la solució durant 24 hores, a més, és conegut que aquest tractament bàsic dóna lloc a la desprotecció del grup acetil.<sup>79,87</sup> La CV de la SAM obtinguda es mostra a la Figura 3.37. Els potencials redox obtinguts (-140 i -190 mV) són molt similars als de l'experiment anterior, no obstant, les imatges d'AFM que es van registrar ens mostren que es forma una monocapa no homogènia amb la presència de petits agregats (4 nm d'alçada mitja), que creiem poden ser deguts a la pertorbació de la capa per la presència del voluminos contraccatió provinent de la base que s'utilitza.

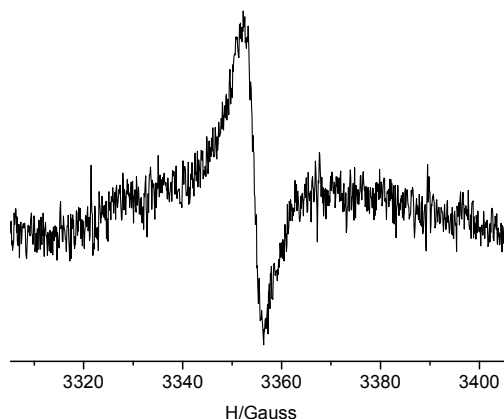


**Figura 3.37.** Voltamperometria cíclica de la SAM del PTM anió generat seguint el ruta c). Condicions: 0.1 M *n*-BuNPF<sub>6</sub> com electròlit en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (vs. Ag/AgCl) i *v* = 100 mV/s.

Les SAMs formades per l'anió PTM presenten un desplaçament dels pics redox a voltatges més alts respecte a la SAM **S8** del radical. L'origen del desplaçament encara no és clar, però podria ser degut a la influència dels contraccations adsorbits a la SAM. També cal destacar que en el cas de la SAM de l'anió la separació entre els pics redox és més baixa, de 57 mV, el que es pot atribuir a una menor interacció dels centres redox ja que la SAM que es forma és menys densa i al fet de que els cations de tetrabutylamoni compensen les repulsions electrostàtiques.

Fins ara hem vist que és possible la interconversió electroquímica de manera reversible entre l'espècie radicalària i aniònica, i tal i com ja hem vist en el l'apartat 3.1 d'aquest capítol, aquestes dues espècies tenen propietats magnètiques diferents, el radical és paramagnètic i l'anió diamagnètic. Per tant, es podria utilitzar aquesta propietat per llegir l'estat de la SAM. Per aquesta finalitat és imprescindible demostrar el caràcter paramagnètic de les SAM **S8**. Per fer-ho hem utilitzat la tècnica de

ressonància paramagnètica electrònica (EPR). Es va enregistrar l'espectre d'EPR de la SAM **S8**, a 300 K, sobre una superfície d'or de 66 mm<sup>2</sup> (Figura 3.38).



**Figura 3.38.** Espectre d'EPR de la SAM **S8** enregistrat a 300 K.

El senyal obtingut presenta un valor de  $g$  de 2.0026 i una amplada de línia de 4.1 G típics dels radicals PTM en estat sòlid i, per tant, queda demostrat que el caràcter radicalari es manté una vegada les molècules estan quimisorbides al substrat d'or. També és molt important comprovar l'estabilitat de la monocapa formada pels radicals orgànics, per això, es van enregistrar varis espectres d'EPR durant dues setmanes, durant les quals no es varen observar canvis significatius.

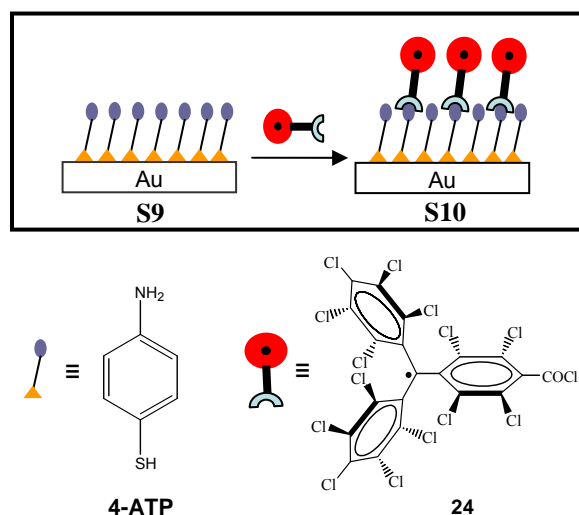
També es va enregistrar l'EPR de la SAM de l'anió obtinguda a través de la *ruta c* i, tal i com s'esperava, no es va detectar cap tipus de senyal degut al caràcter diamagnètic de les molècules adsorbides.

En resum, la síntesi dels dos nous derivats de PTM **25** i **26** ha permès la preparació de SAMs sobre Au(111) d'aquests derivats. Els estudis electroquímics portats a terme per voltamperometria cíclica ens han permès demostrar la biestabilitat d'aquests substrats funcionalitzats, ja que és possible interconvertir de manera reversible l'espècie radicalària i l'espècie aniònica. La resposta magnètica s'ha estudiat per EPR, i ens ha permès verificar que es pot utilitzar per llegir l'estat de la SAM ja que els radicals PTM confereixen propietats magnètiques a aquestes superfícies mentre que en l'estat aniònic la superfície té un comportament diamagnètic.

### 3.2.3 SAMs basades en derivats de PTM sobre Au(111) seguint l'estratègia de Dues Etapes

#### 3.2.3.1 Disseny de les SAMs

La funcionalització d'un substrat d'or amb radicals PTM també s'ha pogut dur a terme seguint l'estratègia de *Dues Etapes*, en la qual primer cal modificar l'or amb una monocapa que tingui un grup funcional terminal adient per reaccionar amb el derivat de PTM funcionalitzat (Figura 3.39). Es van escollir, com en el cas del SiO<sub>2</sub>, les funcions -NH<sub>2</sub> per modificar la capa d'or i el -COCl per funcionalitzar el radical que es farà reaccionar. Les monocapes amino terminals han atret un gran interès, i han estat utilitzades per varies aplicacions, com per exemple la unió de nanotubs de carboni a superfícies metàl·liques o per enllaçar biomolècules, com el DNA.<sup>88</sup>



**Figura 3.39.** Esquema de la preparació de les SAMs sobre or (S9 i S10) a través de l'estratègia de Dues Etapes.

Així, per obtenir la monocapa **S10**, primer l'or es va funcionalitzar amb una SAM del tiol aromàtic 4-aminotiofenol (4-ATP) donant lloc a la SAM **S9**. Aquesta capa presenta grups amino terminals que podran reaccionar amb el radical de clorur d'àcid de PTM **24**. També, al igual que en el cas de les SAMs sobre SiO<sub>2</sub> la immobilització d'aquest PTM és possible gràcies a la formació d'un enllaç covalent amida.

El derivat 4-ATP es va escollir per funcionalitzar l'or per varies raons: 1) s'ha demostrat que pot formar capes ordenades,<sup>89</sup> 2) és una monocapa funcional ja que té els grups amino terminals que poden reaccionar amb altres molècules,<sup>90</sup> i 3) els tiols aromàtics poden augmentar l'acoblament electrònic dels estats electrònics de l'elèctrode i les espècies electroactives enllaçades a la capa.<sup>91</sup>

### 3.2.3.2 Preparació i caracterització de les SAMs

La formació de la SAM de 4-ATP (**S9**) es va portar a terme seguint la metodologia descrita a la literatura.<sup>80,88</sup> El substrat d'Au(111) es va submergir en una solució 20 mM de 4-ATP en etanol sota atmosfera d'argó durant 24 hores. Transcorregut aquest temps la SAM **S9** es va retirar de la solució i es va esbandir amb abundant etanol. A continuació, i per tal de generar la SAM **S10**, la monocapa **S9** es va submergir en una solució 1 mM del derivat **24** en THF durant 48 hores sota atmosfera d'argó i en absència de llum (Figura 3.40).

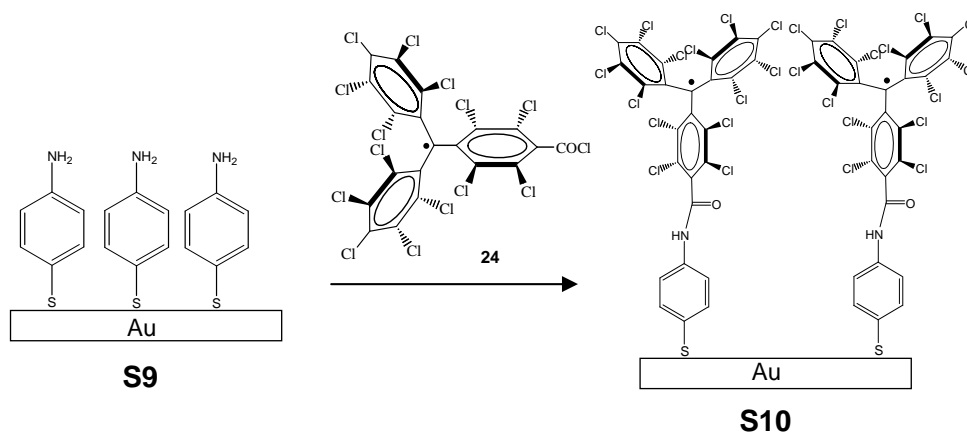
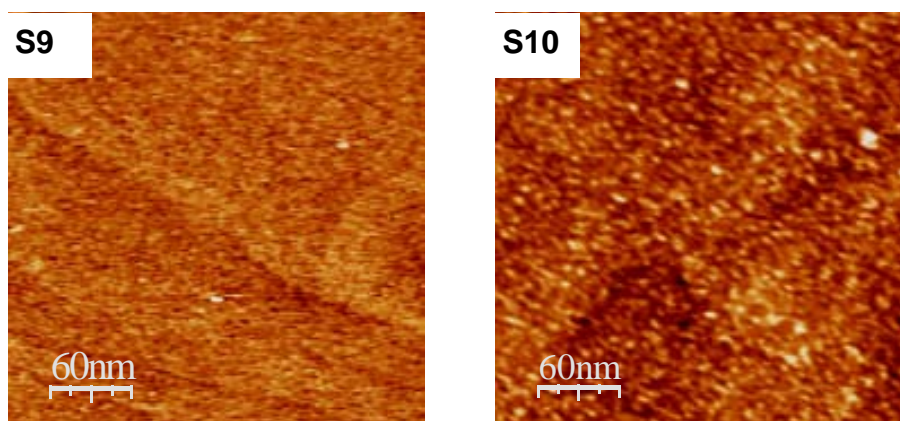


Figura 3.40. Esquema de la preparació de les capes **S9** i **S10**.

Les SAMs es van caracteritzar utilitzant les tècniques habituals. L'angle de contacte de la SAM **S9** i **S10** és de  $64.2 \pm 1.0^\circ$  i  $87.3 \pm 0.6^\circ$  respectivament i, per tant, demostren la modificació per etapes del substrat. El valor obtingut per la SAM **S10** és altre vegada molt similar als obtinguts prèviament amb les SAMs sobre  $\text{SiO}_2$  i sobre or.



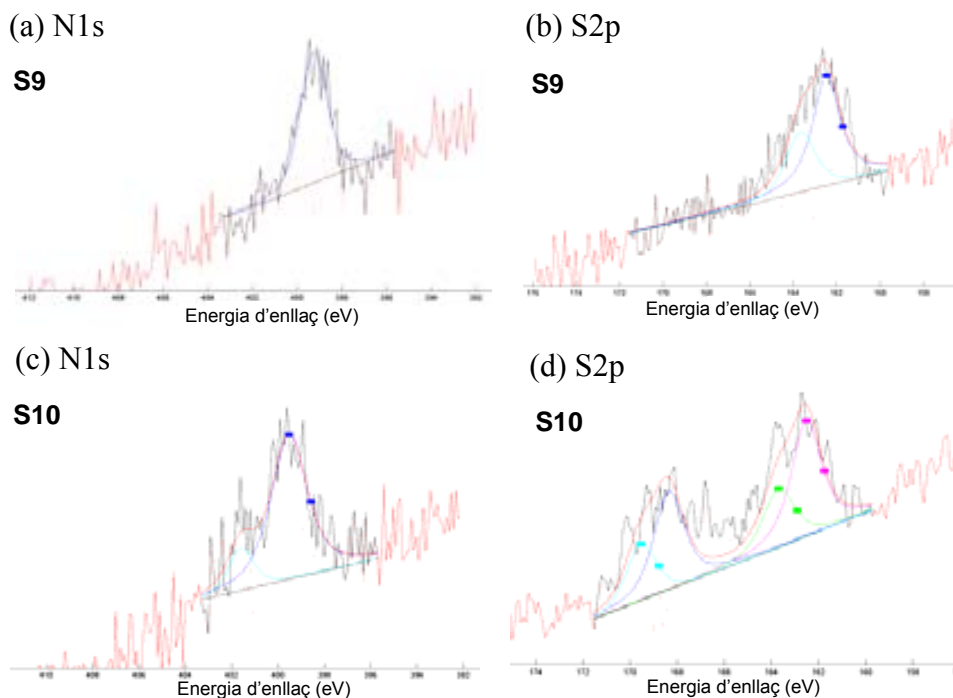
La topografia de les SAMs es va estudiar per AFM. A la Figura 3.41 es mostren dues imatges corresponents a la SAM **S9** i **S10**, en les quals s'observa un augment de la rugositat després de la quimisorció de les molècules de PTM. De les imatges en podem extreure el factor RMS (*Root Mean Square*) que ens dóna un valor numèric de la rugositat de la capa. Aquest valor s'incrementa significativament, de 0.19 nm a 0.34 nm per la modificació de **S9** a **S10**.



**Figura 3.41.** Imatges d'AFM en mode intermitent de la SAM **S9** i **S10**.

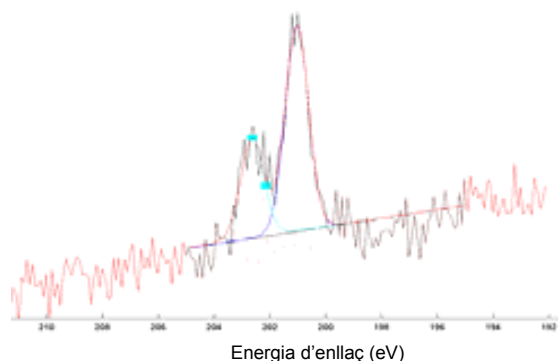
Per tal d'obtenir la composició elemental de les capes **S9** i **S10** es va utilitzar l'espectroscòpia de fotoelectrons (XPS). A la Figura 3.42 es mostra l'espectre d'XPS d'alta resolució a la zona del N1s i el S2p de les dues SAMs. A l'espectre de N1s de la SAM **S9** només s'observa un pic a una energia d'enllaç de 399.7 eV que s'assigna al N del grup amino (NH<sub>2</sub>) (Figura 3.42a). Aquest valor coincideix amb altres resultats d'XPS publicats a la literatura d'una SAM de 4-ATP sobre or.<sup>90b,92</sup> Després del procés d'ajust de l'espectre de N1s per la SAM **S10** (Figura 3.42c), aquest mostra dos pics que indiquen la possible presència de dues espècies de nitrogen a la SAM. El pic a 399.5 eV s'atribueix als grups NH<sub>2</sub> que no han reaccionat i el pic a energies d'enllaç més altes (401.6 eV) es pot atribuir al N de l'enllaç amida que es forma després de la reacció amb el derivat clorur d'àcid de PTM **24**. L'ajust de l'espectre sofre 2p de la SAM de **S9** revela la presència d'un doble pic assignat al S2p<sub>3/2</sub> i S2p<sub>1/2</sub> amb una energia d'enllaç corresponent de 162.5 i 163.7 eV, respectivament, i amb una relació d'intensitat característica (2:1) i una separació d'1.2 eV.<sup>94</sup> Aquest pic s'assigna al sofre (tiolat) enllaçat a l'or.<sup>90b,92</sup> L'ajust del pic per S2p de la SAM **S10** presenta dos pics dobles a 162.5/163.7 eV i 168.2/169.5 eV. Igual que per la SAM **S9** el primer pic (162.5 eV)

s'assigna al S-Au. A la literatura trobem descrit que el pic corresponent al sofre oxidat apareix al voltant de 168 eV,<sup>90b,93</sup> i això ens fa pensar que el segon pic que observem (168.2 eV) podria correspondre a aquesta espècie, possiblement en forma de sulfonat.



**Figura 3.42.** Espectres d'XPS d'alta resolució per les regions de N1s i S2p de la SAMs **S9** (a i b) i **S10** (c i d).

Dels espectres d'XPS d'alta resolució a la zona del sofre i del nitrogen no podem concloure de forma definitiva que la reacció de la capa 4-ATP amb el derivat PTM radical hagi tingut lloc amb èxit. Però, mentre que a l'espectre general de la mostra corresponent a la SAM **S9** no es va observar presència de clor, l'espectre de la SAM **S10** mostra dos pics corresponents al Cl2s i al Cl2p. A la Figura 3.43 es presenta l'espectre d'XPS d'alta resolució de **S10** a la zona del Cl2p, on, després de l'ajust, s'observa un doblet corresponent al Cl2p<sub>1/2</sub> i el Cl2p<sub>3/2</sub> que tenen una diferència energètica entre ells de 1.6 eV.<sup>94</sup> Aquests pics apareixen a una energia d'enllaç de 201.0 eV i 202.6 eV pel Cl2p<sub>3/2</sub> i Cl2p<sub>1/2</sub>, respectivament.



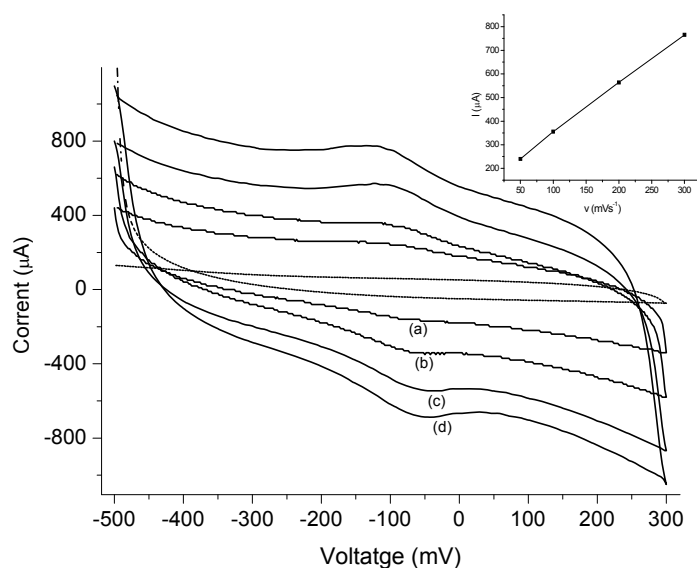
**Figura 3.43.** Espectre d'XPS d'alta resolució a la zona del Cl2p per la SAM S10.

De l'estudi d'XPS també en podem extreure la relació Cl2p/N1s per la SAM **S10**, que en aquest cas és un valor bastant baix (aproximadament 1) i es tradueix en que per cada 15 molècules d'ATP ha reaccionat una molècula de radical PTM. Aquest baix recobriment pot ser degut a que la reactivitat de la SAM de 4-ATP amb el derivat **24** és inferior a la que es va observar per la SAM del silà N-[3-(trimetoxisilil)propil]-etilendiamina (TPEDA) en el cas del SiO<sub>2</sub>. És conegut que en solució les amines aromàtiques són menys reactives que les amines alquíliques degut a la deslocalització del parell electrònic no enllaçant del nitrogen que es tradueix en una disminució de la basicitat del grup amino. Tot i que la reactivitat d'aquests derivats una vegada enllaçats a l'or no es pot extrapolar de la reactivitat observada en solució,<sup>95</sup> si que creiem que podria ser la causa de la menor eficàcia observada en la reacció d'immobilització dels derivats PTM seguint l'estratègia de *Dues Etapes*.

La SAM electroactiva **S10**, es va caracteritzar per voltamperometria cíclica, utilitzant, igual que ens els experiments de l'apartat anterior, el substrat funcionalitzat amb el derivat radical PTM com a elèctrode de treball.

El voltamperograma de la SAM **S9** correspon a la línia puntejada de la Figura 3.44 i, tal i com s'esperava, no es va detectar electroactivitat en el rang del potencial estudiat. En canvi, quan es va utilitzar la SAM **S10** com a elèctrode de treball, es van observar els pics corresponents al procés redox del derivat del radical PTM, a uns potencials redox catòdic i anòdic de -91 mV i -76 mV, respectivament, a una velocitat d'escombrat de 100 mV/s. La separació entre pics és de 15 mV, que és un valor bastant inferior del que es va obtenir per la SAM **S8**, obtinguda per l'adsorció directa del radical al substrat i, per tant podria reflectir que hi ha una menor interacció entre els radicals (centres redox) que formen la capa. Aquest resultat és coherent amb el que s'ha observat

en els espectres d'XPS, ja que si la densitat del recobriment amb radicals PTM és inferior, és a dir, la distància entre centres radicalaris és més gran, la interacció entre aquests centres redox és més baixa i, en conseqüència, s'observa una menor diferència de potencial entre els pics redox. L'augment de la velocitat d'escombrat des de 50 a 300 mV/s es tradueix, per una banda en un augment lineal de la intensitat del corrent indicant que les molècules estan confinades a la superfície, però, per l'altra, dona lloc a una major separació dels pics redox, que tal i com ja s'ha mencionat amb anterioritat s'atribueix a que és més difícil assolir l'equilibri de la velocitat de transferència electrònica a la interfície SAM-elèctrode.



**Figura 3.44.** Voltamperometria cíclica de la SAM **S9** (línea puntejada) i **S10** (línies contínues). Condicions: 0.1 M *n*-BuNPF<sub>6</sub> (electròlit) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vs. Ag/AgCl. La velocitat d'escombrat (*v*) és de a) 50, b) 100, c) 200 i d) 300 mV/s. A la gràfica inserida es mostra la dependència de la intensitat de corrent amb *v*.

Tot i el menor recobriment observat, amb el conjunt de resultats obtinguts amb les diferents tècniques de caracterització, podem dir que la funcionalització del substrat d'or amb radicals PTM també es pot assolir utilitzant l'aproximació de *Dues Etapes*.

Gràcies a la versatilitat que ofereix aquesta estratègia ens vàrem proposar generar la SAM del precursor  $\alpha$ H-PTM (**34**), seguint el mateix procediment experimental que s'havia utilitzat per preparar la monocapa **S10**, amb la finalitat d'estudiar la conductivitat a través d'aquestes dues capes moleculars: la **S10** radicalària i la **S11** no-radicalària (Figura 3.45).

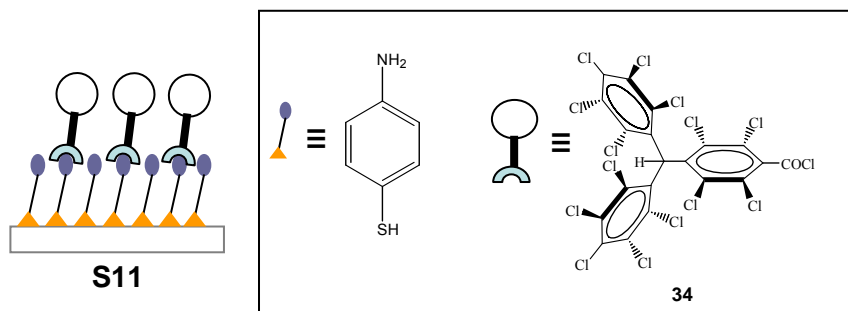


Figura 3.45. Esquema de la SAM S11 basada en el derivat aH-PTM 34.

La SAM S11 es va caracteritzar per angle de contacte, i es va obtenir un valor de  $85.4 \pm 0.7^\circ$ , que és molt pròxim al valor obtingut per la capa S10.

Per fer les mesures de conductivitat s’ha utilitzat un AFM amb punta conductora i s’ha treballat amb el que s’anomena mode tri-dimensional. A l’esquema de la Figura 3.46 es mostra el muntatge experimental, on els dos contactes, superior i inferior, són la punta de l’AFM recoberta amb una pel·lícula de diamant i el substrat d’or, respectivament.

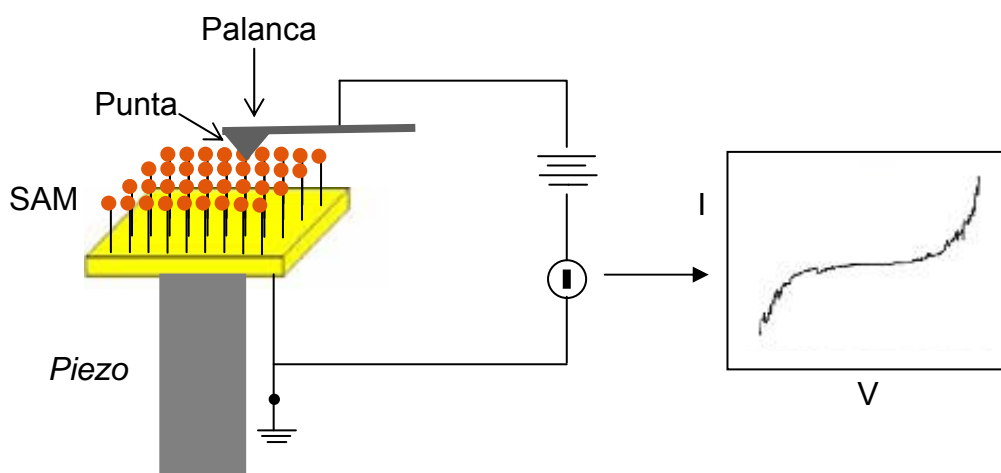
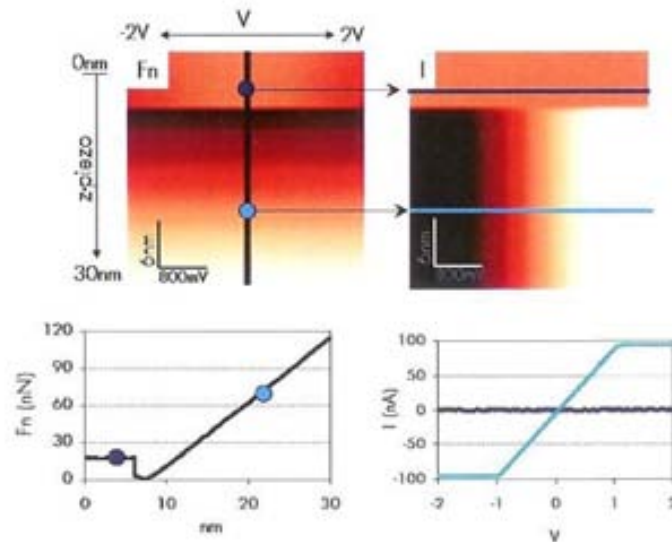


Figura 3.46. Esquema del muntatge experimental utilitzat. Els contactes superior i inferior són la punta del AFM recoberta amb una capa de diamant i el substrat d’or. Les corbes I-V es mesuren aplicant un voltatge a la punta i mesurant el corrent entre la punta i el substrat. El substrat està connectat a un terra.

El mode tri-dimensional, com en qualsevol altra microscòpia de força, permet obtenir una determinada magnitud com a funció d’altres dues,  $f_i(x_1, x_2)$ . A la imatge resultant l’escala de color representa la magnitud  $f_i$  i els eixos horitzontal i vertical, les dues magnituds escollides com a variables ( $x_1$  i  $x_2$ ). El que s’estudia és la influència

d'aquestes dues últimes variables sobre  $f_1$ . Per tant, els perfils horitzontals donen corbes  $f_1-x_1$  a un determinat valor de  $x_2$  i els perfils verticals donen corbes  $f_1-x_2$  a un determinat  $x_1$ .

En el cas concret dels modes 3D per mesures de transport, els experiments es duen a terme en un punt concret de la superfície, és a dir, no hi ha escombrat lateral. La direcció ràpida d'escombrat és el voltatge aplicat a la punta ( $x_1 = V$ ), mentre que la direcció d'escombrat lenta és el moviment del piezo ( $x_2 = z$ ). D'aquesta manera per a cada distància punta-mostra el voltatge es varia entre dos valors determinats. Les magnituds que s'estudien són el corrent que flueix entre la punta conductora i la mostra ( $I$ ) i la força normal ( $F_n$ ) que és directament proporcional a la deflexió de la palanca del AFM. Les típiques imatges que s'obtenen sobre or no funcionalitzat es mostren a la Figura 3.47.

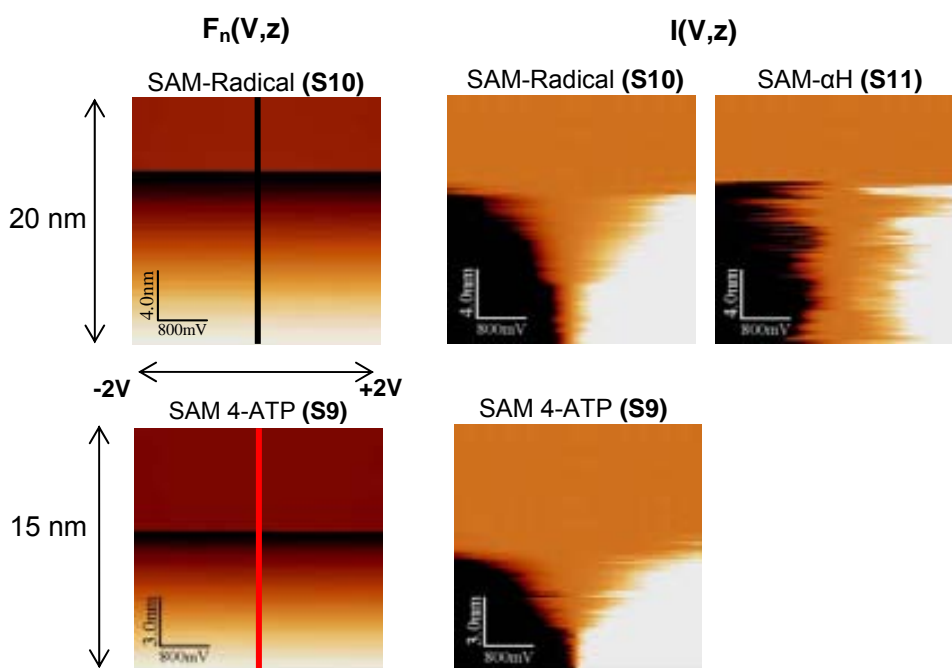


**Figura 3.47.** (A Dalt) Imatges de força normal ( $F_n$ ) i de corrent ( $I$ ) mesurades simultàniament sobre un substrat d'or utilitzant els modes 3D. El desplaçament vertical del piezo i el rang de voltatge són els mateixos per les dues imatges. (abaix-esquerra) Corba de força vs. distància obtinguda del perfil vertical a la imatge de  $F_n$  i (abaix-dreta) corba de corrent vs. voltatge extrems del perfil horitzontal de les imatges de corrent. Imatge extreta de la Tesi de la Dr. Carmen Munuera.

El perfil vertical a les imatges  $F_n(V, z)$  mostren la corba de força vs. distància a un voltatge aplicat. El perfil vertical a 0 V (Figura 3.47) mostra que, abans del punt negre, no es mesura corrent entre la punta i la mostra (perfil negre a la imatge de corrent). Quan la punta entra en contacte amb el substrat d'or s'observa una corba  $I-V$  lineal típica d'un contacte metàl·lic (perfil blau a la imatge de corrent). Combinant la informació de les dues imatges podem estudiar la variació de les corbes  $I-V$  segons els paràmetres aplicats. A més a més, l'habilitat de controlar i variar la càrrega aplicada en

el contacte (en el rang dels nN) és una característica única d'aquesta tècnica, i obre la possibilitat d'estudiar la transferència electrònica com a funció de la deformació molecular sota una pressió aplicada.

A la Figura 3.48 es mostren les imatges de  $F_n(V, z)$  i  $I(V, z)$  corresponents a les SAMs **S9**, **S10** i **S11**, i de les quals se n'ha extret les corbes de  $F_n$ - $z$  i les corbes  $I$ - $V$ . Aquestes mesures estan actualment en progrés i s'estan portant a terme junt amb la Dr. Carmen Munuera i la Prof. Carmen Ocal a l'Insitut de Ciència de Materials de Barcelona.



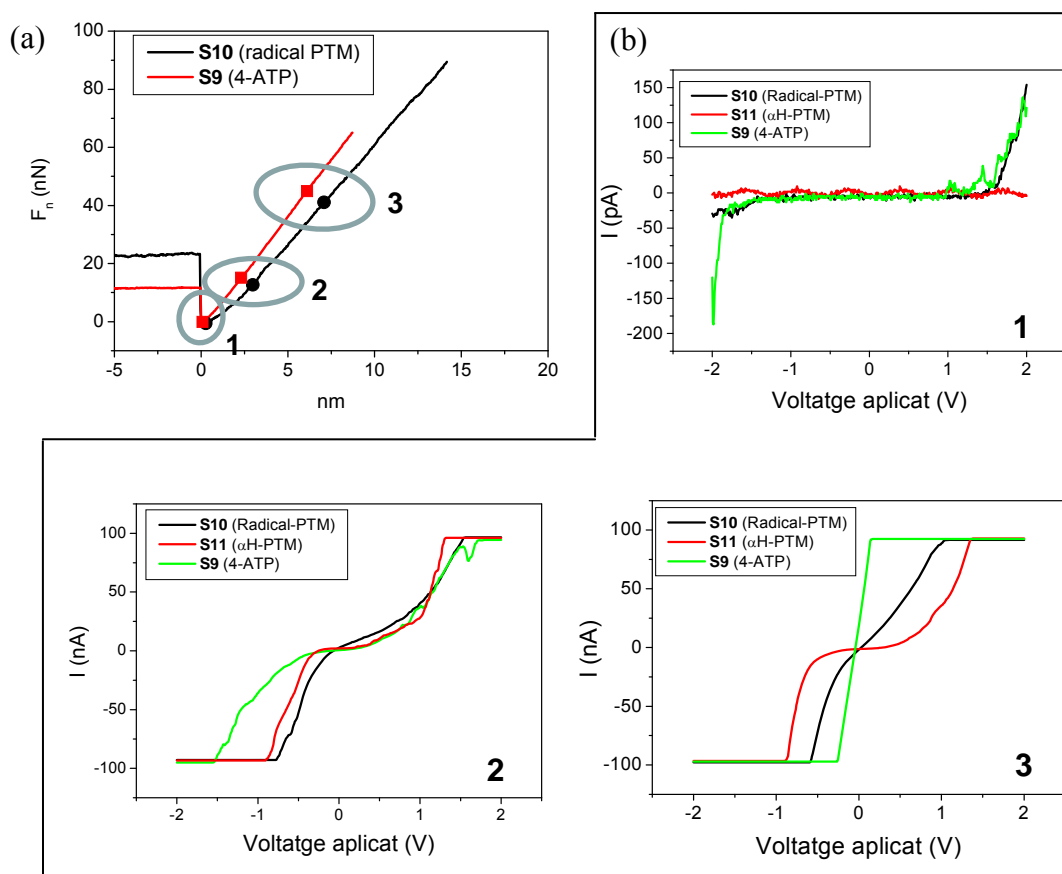
**Figura 3.48.** Imatges  $F_n(V,z)$  i  $I(V,z)$  corresponents a les SAMs **S9**, **S10** i **S11**.

Es poden realitzar mesures simultànies de la deflexió de la palanca del AFM ( $F$ ) i el corrent ( $I$ ), tots dos en funció del voltatge ( $V$ ) i el desplaçament vertical del piezo ( $z$ ). El voltatge aplicat es varia entre  $\pm 2$  V i el piezo es mou entre 15 i 20 nm (els valors positius indiquen que el piezo es mou de la mostra cap a la punta, és a dir, la distància punta-mostra es redueix).

Les corbes  $F$ - $z$  que es presenten a la Figura 3.49a s'extreuen del perfil vertical a  $V = 0$  V (línea negra i vermella a les imatges de  $F_n$  a la Figura 3.48). La corba negra correspon a la SAM basada en radical PTM (**S10**) i la corba vermella correspon a la SAM de 4-ATP (**S9**). Les diferències que s'observen entre les dues corbes  $F$ - $z$  poden ser degudes o bé a algun efecte del muntatge experimental, ja que poden produir-se algunes

lleugeres modificacions quan es canvia la mostra, o a la duresa, o resistència a la pressió que fa la punta sobre la monocapa i que es tradueix en una diferent deflexió de la palanca.

A una mateixa força aplicada, és a dir, en un determinat punt de la corba  $F-z$ , es poden extreure els perfils horitzontals a la imatge, que permeten obtenir la corresponent corba  $I-V$ , al punt  $z$  seleccionat.



**Figura 3.49.** a) Corba de força normal  $F(V, z)$  per un desplaçament total del piezo de  $z = 15$  nm per la SAM S9 i  $z = 20$  nm per S10 i S11 i b) corbes  $I-V$  a una força normal i un  $z$  determinats, punts 1, 2 i 3 de la gràfica 3.49a. El rang de voltatge és de  $\pm 2$  V.

Per estudiar la conductivitat de la capa molecular, es varen seleccionar tres punts, 1, 2 i 3, a la corba  $F-z$ . El salt que té lloc en el punt 1 és característic de quan s'entra en règim de contacte. En aquest punt les corbes  $I-V$  indiquen que no hi ha corrent entre la punta i la mostra. En el punt 2, les corbes  $I-V$  mostren que ja s'ha format la unió punta-SAM-substrat. S'observa una asimetria de les corbes bastant notable, que segurament es deu a la diferència del contacte entre les molècules i els elèctrodes, ja que en un extrem les molècules estan enllaçades al substrat d'or covalentment a través de



l'enllaç S-Au i, en l'altre, existeix un contacte físic entre les molècules i la punta, que a més, en aquest cas és de diamant dopat amb bor (Nanosensors). De les corbes obtingudes en el punt **2**, tot i que no se'n poden extreure conclusions, ja s'aprecia una lleugera diferència de conductivitat entre les SAMs. Per la SAM basada en derivat  $\alpha$ H-PTM **S11** s'ha d'aplicar un voltatge més alt (en valor absolut) perquè es comenci a mesurar corrent a través de la SAM. Aquesta tendència queda evidenciada a les corbes  $I-V$  que s'extreuen del punt **3**. En aquest punt la forma lineal de la corba  $I-V$  de la SAM 4-ATP és característica d'una resposta òhmica corresponent a un contacte metàl·lic i per tant significa que la punta ha penetrat la SAM i està en contacte amb el substrat d'or. Aquest fet és coherent considerant el poc gruix de la capa. Així, amb les mesures realitzades s'ha observat que és necessari aplicar un voltatge aproximadament de  $\pm 0.5$  V per promoure la conductivitat a través de la SAM **S11**.

El mecanisme de transport en les unions moleculars depèn principalment de la posició dels nivells de Fermi dels elèctrodes respecte als nivells HOMO i LUMO del pont molecular. Per tant, la diferència en el transport electrònic a través de la unió punta-SAM(PTM)-Au, que s'ha observat entre les SAMs **S10** i **S11**, es podria atribuir a la diferència d'energia dels orbitals HOMO i LUMO del radical PTM i el derivat  $\alpha$ H-PTM envers el nivells Fermi dels dos elèctrodes. Degut a la presència de l'electró desaparellat en el radical PTM, aquest presenta l'orbital SOMO (*single occupied molecular orbital*), que podria entrar en ressonància amb el nivell Fermi del metall més fàcilment). Per poder verificar aquesta hipòtesi actualment s'estan realitzant càlculs teòrics per determinar els nivells d'energia dels dos sistemes.

### ***3.2.4 SAMs basades en radicals PTM sobre òxid d'indi i estany (ITO) seguint l'estratègia de Dues Etapes***

#### **3.2.4.1 Disseny de les SAMs de PTM sobre ITO**

La funcionalització d'ITO amb una SAM de PTM és un estudi que s'ha iniciat recentment i per aquest motiu, en aquesta Tesi es presenten únicament els primers resultats obtinguts de la funcionalització i caracterització d'aquestes SAMs però no es fa referència als estudis espectroelectroquímics que s'estan començant a realitzar en el laboratori.

Per la funcionalització de l'ITO es segueix la mateixa metodologia de *Dues Etapes* i s'utilitzen els mateixos compostos emprats per la generació de les SAMs sobre diòxid de silici (Figura 3.50).

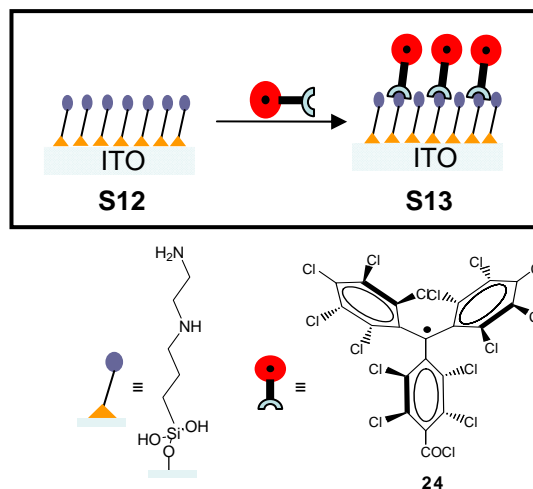


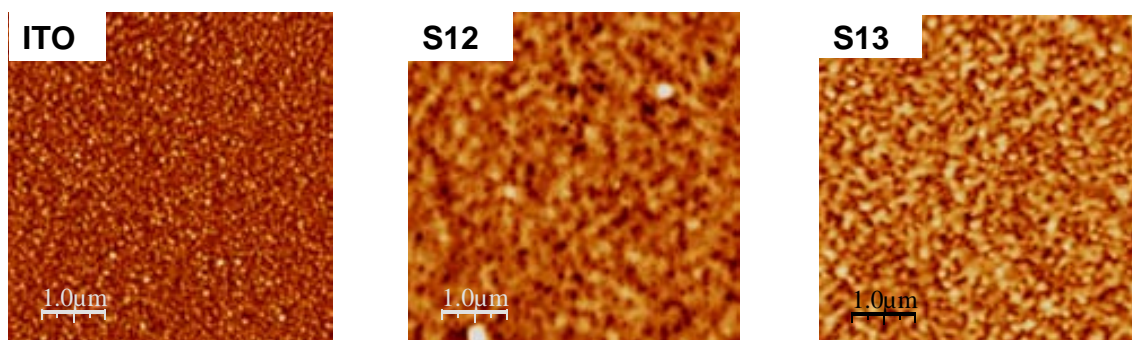
Figura 3.50. Esquema de la funcionalització de l'ITO amb radicals PTM.

### 3.2.4.2 Preparació i caracterització de les SAMs de PTM sobre ITO

En primer lloc, per tal de promoure la formació de grups hidroxil (reactius amb el derivat silà) a la superfície del substrat, aquest es submergeix en una solució oxidant  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$  (5/1/1) a  $80^\circ\text{C}$  durant 30 minuts. El tipus de pretractament del ITO pot fer variar dràsticament les propietats del substrat que poden afectar a les posteriors modificacions de la superfície.<sup>96</sup> El procediment experimental que es segueix per la silanització i posterior anclatge del derivat radical PTM és el mateix que ja s'ha descrit en l'apartat 3.2.1.2 de la SAMs sobre  $\text{SiO}_2$ . De manera general, per la silanització del substrat es va utilitzar el derivat silà l'-N-[3-(trimetoxisilil)propil]-etilendiamina (TPEDA) que va donar lloc a la SAM **S12**, que posteriorment es va submergir en una solució del derivat PTM-COCl **24** per obtenir la SAM **S13**.

El substrat d'ITO i les SAMs **S12** i **S13** es van caracteritzar per angle de contacte i es van obtenir uns valors de  $51.2 \pm 0.9^\circ$ ,  $68.0 \pm 1.1^\circ$  i  $108.3 \pm 2.4^\circ$ , respectivament. Aquest resultat reflecteix la modificació de la capa de manera seqüencial, ja que s'aprecia l'augment de la hidrofobicitat en cada etapa, des de l'ITO net a **S13**.

Utilitzant l'AFM es va poder estudiar l'evolució de la topografia del substrat després de cada modificació (Figura 3.51). Inicialment, l'ITO presenta una topografia rugosa i granular típica d'aquest substrat, mentre que el substrat d'ITO silanitzat **S12** mostra un recobriment bastant homogeni d'una capa orgànica. Finalment, després de la immobilització de les molècules de PTM (**S13**), s'observa una tercera modificació de la superfície, amb un augment considerable de la rugositat de la capa.



**Figura 3.51.** Imatges d'AFM en mode intermitent de l'ITO i les SAMs **S12** i **S13** sobre ITO.

La composició elemental de les capes es van estudiar per XPS. A la Figura 3.52 es mostren els espectres corresponents al substrat d'ITO després del tractament amb la solució oxidant, l'ITO silanitzat (**S12**) i l'ITO després de la funcionalització amb radical PTM (**S13**). Quan el substrat d'ITO es silanitza amb TPEDA els pics de l'indi i l'estany casi desapareixen mentre que el senyal del carboni i del nitrogen augmenten considerablement. A partir de l'espectre obtingut és possible calcular la relació de la concentració atòmica pels diferents elements. El valor experimental obtingut en el cas de la SAM **S12** per la relació N1s/Si2p és d'1.94, que és un valor molt pròxim al valor teòric (2). Finalment, a l'espectre corresponent a la SAM **S13** s'observen els pics del Cl2s i Cl2p i, per tant, confirma l'adsorció del PTM al substrat. La relació Cl2p/N1s que s'extreu dels espectres és 1.0, que equivaldria aproximadament a que per cada set cadenes amino terminals reacciona una molècula de PTM.

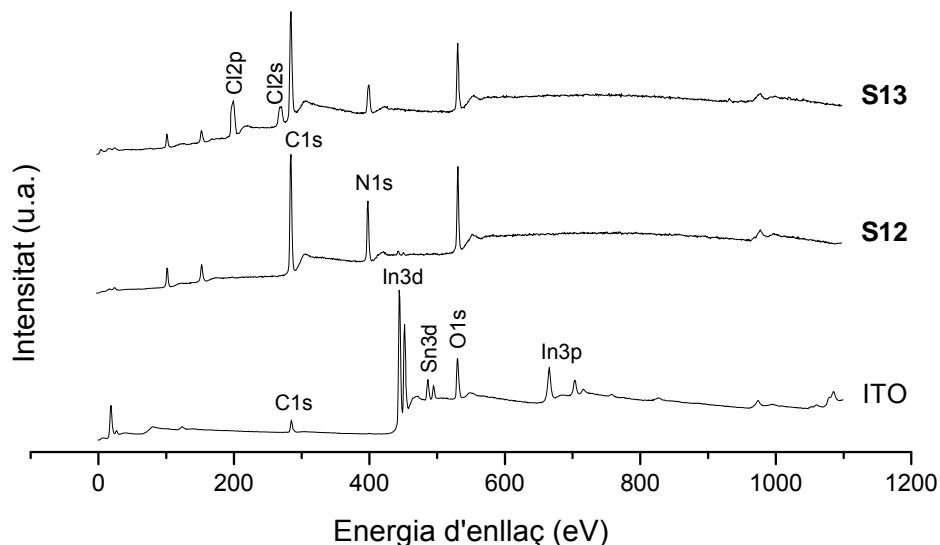


Figura 3.52. XPS dels substrats d'ITO, d'ITO silanitzat (S12) i ITO modificat amb PTM (S13).

Per tal de discernir la composició dels pics, es va enregistrar l'espectre d'XPS d'alta resolució pels elements més característics (N1s i C1s) de les SAMs S12 i S13, i també pel Cl2p en el cas d'aquesta última (Taula 3.4).

Taula 3.4. Dades dels pics diagnòstics dels espectres d'XPS d'alta resolució obtinguts després de l'ajust a la zona del C1s, N1s i Cl2p de les SAMs S12 i S13.

	C1s (eV)	N1s (eV)	Cl2p <sub>3/2</sub> (eV)
S12	285.65 (C-N)	399.62 (NH <sub>2</sub> )	-----
	285.13 (C-C)	398.48 (NH)	
	284.53 (C-H)		
S13	287.73 (C-Cl)	400.90 (NHCO)	200.56
	285.82 (C-O)	398.70 (NH <sub>2</sub> /N-H)	199.48
	284.50 (C-C/C-N)		197.31
	284.35 (C-H)		

Els resultats que s'han mostrat de la caracterització dels substrats d'ITO químicament modificats per obtenir la SAM del derivat PTM radical indiquen que la funcionalització s'ha dut a terme amb èxit. A més, tot i que no es presenta aquí, és important mencionar que ja s'ha realitzat la voltamperometria cíclica d'un substrat d'ITO funcionalitzat i s'han observat els pics redox corresponents al procés oxidació-

reducció del radical PTM. Tenint en ment l'objectiu que ens hem plantejat per aquest estudi, el següent pas seria la caracterització espectroelectroquímica d'aquestes SAMs. Aquest treball s'està realitzant actualment al nostre laboratori.

### 3.2.5 Estudi de la isomerització del derivat **25**

Per la preparació de les monocapes auto-assemblades és important tenir un coneixement del comportament de les molècules que constitueixen la capa. Prèviament en el nostre grup de treball ja s'havien sintetitzat d'altres compostos amb unes característiques estructurals similars a les del compost **25**, és a dir, sistemes conjugats, formats per un PTM, un pont vinil i un anell aromàtic substituït. En molts casos, durant la síntesi d'aquests compostos es va obtenir una mescla d'isòmers, *cis* i *trans*, que no sempre va ser possible separar. L'espectre RMN-<sup>1</sup>H del compost **25** mostra que el compost que s'obté de la reacció és l'isòmer *trans* amb un 8% d'isòmer *cis*. Ja que també existeixen precedents de l'estudi de la separació d'isòmers de diverses famílies de radicals PTM mitjançant cromatografia líquida d'alta resolució (HPLC)<sup>97</sup> es va utilitzar aquesta tècnica per portar a terme la caracterització dels dos isòmers de **25**.

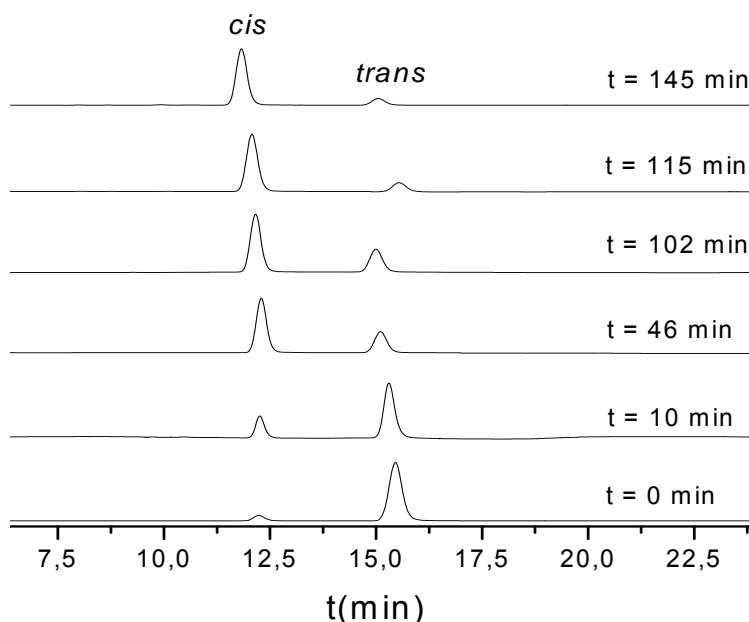
Es va utilitzar una columna de fase reversa i un volum d'injecció de 20 µl d'una solució de **25** amb una concentració de 0.02 mg/ml en una mescla d'acetonitril (ACN) i tetrahidrofurà (THF) de proporcions el més semblant possible a la fase mòbil. Tots els experiments es varen realitzar a temperatura ambient i en condicions isocràtiques. El flux utilitzat va ser d'1 ml/min i la detecció dels diferents isòmers es va dur a terme amb un detector d'UV-Vis a unes longituds d'ona fixes de 230 i 310 nm, ja que són on es troben aproximadament els màxims d'absorció del compost estudiat.

El procés de retenció diferencial dels compostos dins d'una columna de fase reversa ve determinat per l'equilibri que s'estableix entre la fase mòbil i la fase estacionària. Per això, els compostos que presentin constants d'equilibri diferents presentaran una retenció diferencial desigual; els que tinguin la constant d'equilibri de partició superior quedaran més retinguts. Per optimitzar les condicions experimentals més adients per detectar els isòmers de **25**, inicialment es va utilitzar una fase mòbil que fes eluir la mescla amb el front d'elució i, progressivament, es va anar augmentant la proporció del dissolvent més polar per retenir més la mescla a la columna i obtenir així una bona separació dels dos isòmers. Es van obtenir els cromatogrames per diferents

composicions de la fase mòbil tetrahidrofurà/acetoni-tril (THF/ACN): 55/45; 45/55; 30/70; 15/85; 10/90. Amb la mescla THF/ACN (10/90) es van detectar dos pics ben separats, a un temps de retenció aproximat de 12 i 15 minuts, i amb UV-Vis similars i característics dels  $\alpha$ H-PTM i, per tant, es va confirmar que es tractava dels dos isòmers de **25**. La proporció que es calcula dels dos isòmers a partir de la integració dels pics és la mateixa que s'havia extret de l'espectre de RMN- $^1$ H (8%).

Havent comprovat que és possible distingir els dos isòmers per HPLC, es va procedir a l'estudi de la interconversió *trans/cis*, a través d'un procés de fotoisomerització.

Per fer l'estudi de la fotoisomerització es va preparar una solució 0.07 mM del compost **25** en una mescla (THF/ACN, 1/1). Dos mil·lilitres d'aquesta solució es van col·locar en una cubeta de quars i es va irradiar amb una làmpada de Xe/Hg(Xe), amb una potència de 150 W. La mostra es va irradiar durant un temps total de 145 minuts, durant el qual es van agafar alíquotes espaiades en el temps que es van analitzar per HPLC. A la Figura 3.53 es mostra l'evolució dels cromatogrames obtinguts amb el temps.



**Figura 3.53.** Evolució dels cromatogrames d'HPLC obtinguts per irradiació d'una solució de **25** en una mescla de dissolvents THF/ACN (1/1) amb el temps. Condicions experimentals: 25°C, fase mòbil THF/ACN (10/90), detector UV a una longitud d'ona fixa a 230 nm i un flux d'1 ml/min.

A la Taula 3.5 es presenten els temps de retenció i l'àrea del pic per a cada mostra analitzada. Podem comprovar numèricament que la proporció de l'isòmer *cis*-**25** augmenta amb el temps.

**Taula 3.5.** Evolució en el temps de les àrees dels pics dels cromatogrames d'HPLC durant el procés de fotoisomerització.

t /min	% Àrea ( <i>cis</i> )	% Àrea ( <i>trans</i> )	% A ( <i>cis</i> ) / % A ( <i>trans</i> )
0	7.51	92.49	0.08
10	23.02	76.98	0.30
46	67.70	31.30	2.16
102	75.49	24.51	3.07
115	87.90	12.10	7.26
145	88.82	11.18	7.94

Per tal de comprovar que el nou pic que evoluciona en el cromatograma quan s'irradia la mostra correspon a l'isòmer *cis*-**25**, la mostra irradiada es va caracteritzar per RMN-<sup>1</sup>H. L'espectre d'RMN-<sup>1</sup>H va confirmar que efectivament el pic a  $t_{ret} \sim 12$  min correspon a l'isòmer *cis* (veure part experimental pel detall dels desplaçament químics). Un cop caracteritzat l'isòmer *cis* es va procedir a estudiar el procés invers, és a dir, la isomerització *cis*→*trans*. Per tal d'aconseguir aquesta interconversió es varen seguir dos procediments diferents, la interconversió fotoinduïda i la tèrmicament induïda.

#### a) Interconversió fotoinduïda

A la literatura trobem exemples d'isomerització fotoinduïda, on segons si s'irradia amb llum UV o visible s'observa la isomerització *trans*→*cis* o *cis*→*trans*.<sup>98</sup> El compost *cis*-**25** es va irradiar a diferents longituds d'ona 402 nm, 600 nm, 500 nm i 800 nm, amb una potència de 150 W i en cap cas es va observar una modificació de la configuració de la molècula.

#### b) Interconversió induïda tèrmicament

Si considerem que l'isòmer *trans*-**25** que s'obté majoritàriament en la síntesi és el termodinàmicament més estable, podem pensar *a priori* que per efecte de la temperatura tindrà lloc la conversió de l'isòmer *cis* al *trans*.

El procés d'isomerització induït tèrmicament de l'isòmer *cis* al *trans* es va estudiar en tres dissolvents diferents, que tenen polaritats i una capacitat d'establir interaccions  $\pi$ - $\pi$  amb la molècula diferents.

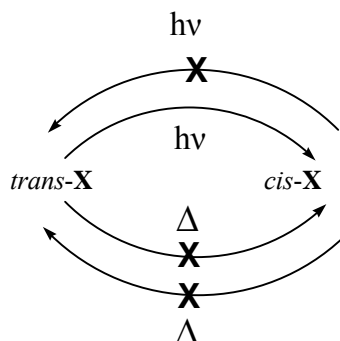
Inicialment una solució de l'isòmer *cis* en una mescla THF/ACN (1/1), es va refluxir durant 800 minuts. Es va agafar una alíquota cada 30 minuts i es va analitzar per HPLC. Durant aquest temps no es va observar cap indicati de conversió de l'isòmer *cis* al *trans*.

Per tal d'afavorir les interaccions  $\pi$ - $\pi$  de les molècules amb el dissolvent, i d'aquesta manera induir que les possibles interaccions inter i/o intramoleculares que podrien estar estabilitzant l'isòmer *cis* esdevinguin més febles, es va preparar una solució de l'isòmer *cis* en toluè. Igualment que en el cas anterior, la solució es va portar a reflux durant tres hores, però finalment tampoc es va observar cap evolució del sistema.

Per últim, es va repetir l'experiment utilitzant el ciclohexà com a dissolvent, i igual que ens els casos anteriors no es va apreciar cap variació.

Per tal d'assegurar que l'isòmer *trans* és l'isòmer termodinàmic, una solució d'aquest en THF es va escalfar a reflux durant 2 hores, durant les quals es va seguir l'evolució del sistema per HPLC, i no es va observar la isomerització de *trans* a *cis* per efecte de la temperatura.

A la Figura 3.54 es presenta un esquema que resumeix els processos observats i que s'han pogut elucidar fins al moment a partir dels estudis realitzats de la isomerització del compost **25**. S'ha demostrat que té lloc la fotoisomerització de l'isòmer *trans* a *cis*, però no s'ha observat el procés invers per acció ni de la llum ni de la temperatura.

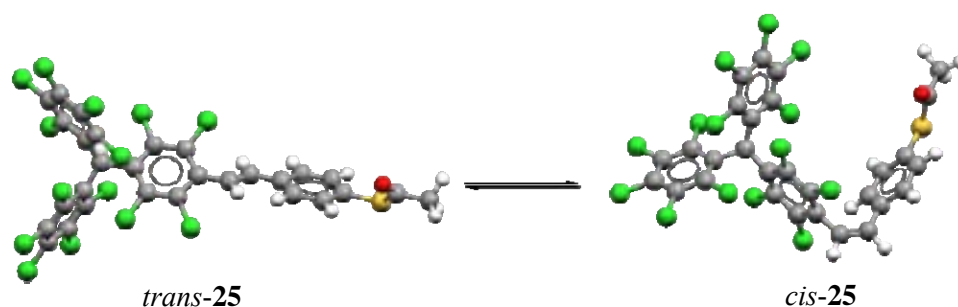


**Figura 3.54.** Esquema resum dels processos d'isomerització que tenen lloc pel compost **25**.



Per tal de poder elucidar si aquesta falta d'interconversió reversible es deu a factors energètics, es van dur a terme una sèrie de càlculs teòrics per optimitzar les geometries *trans* i *cis*. Es va utilitzar el programa Hyperchem amb el mètode semiempíric PM3 i l'algoritme Fletcher-Reeves.

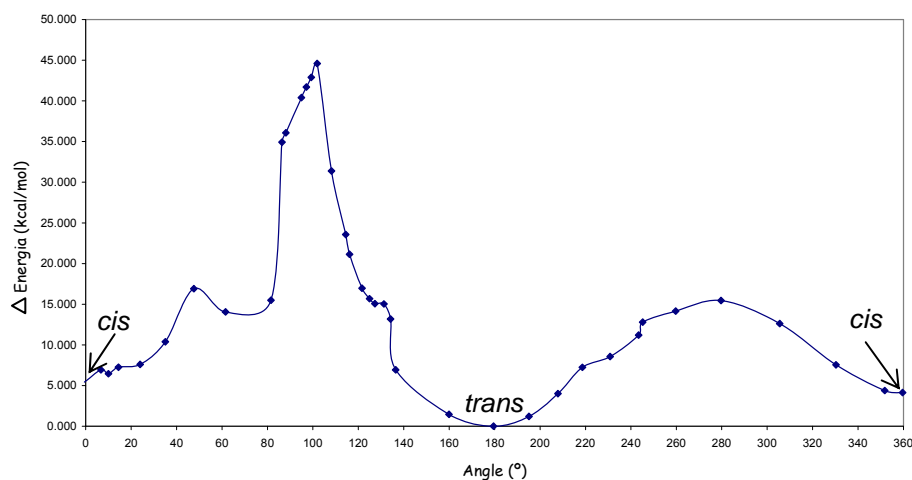
En primer lloc es van optimitzar les geometries de l'isòmer *cis* i *trans*, que es mostren a la Figura 3.55.



**Figura 3.55.** Geometries optimitzades de l'isòmer *trans-25* i l'isòmer *cis-25* per mètodes semiempírics PM3.

La forma *trans* és més estable que l'isòmer *cis* i existeix una diferència d'energia entre els dos de 5 kcal/mol. Per tant, tal i com era d'esperar, això ens confirma que l'isòmer *trans* és l'isòmer termodinàmic.

Per tal d'obtenir la corba d'energia de la interconversió *trans/cis*, es van optimitzar 38 geometries que difereixen entre elles per l'angle de torsió format per la unitat de PTM, el pont i la unitat de l'anell aromàtic substituït. La corba d'energia obtinguda es presenta a la Figura 3.56. Cal tenir present que en aquests càlculs no es té en consideració l'entorn de la molècula, és a dir, no es veuen reflectits els efectes del dissolvent.



**Figura 3.56.** Corba de l'energia calculada per la interconversió *trans/cis* del compost **25**.

S'observen dues barreres d'energia diferents depenent del sentit de la rotació, però aquestes energies d'activació no justifiquen l'alta irreversibilitat de la isomerització.

Ja amb anterioritat al treball que es descriu en aquesta Tesi, ja s'havien fet estudis similars per alguns derivats de la família dels PTMs. Un exemple més concret n'és el que es mostra a la Figura 3.57, en el qual la isomerització de *trans* a *cis* d'aquest compost té lloc tant tèrmicament com de forma fotoinduïda.<sup>99</sup> Aquest procés és irreversible i té una energia d'activació molt semblant a la que s'ha obtingut pel derivat **25**. Per tant, a partir de la barrera energètica calculada tampoc es va poder explicar la irreversibilitat *cis-trans* d'aquest sistema, però en aquest cas, sí que es va poder fonamentar per l'estabilització del radical *cis* en solució a través de la formació d'un dímer estabilitzat per enllaços d'hidrogen entre els grups imino del pont. Aquest fet es va corroborar per càlculs teòrics.

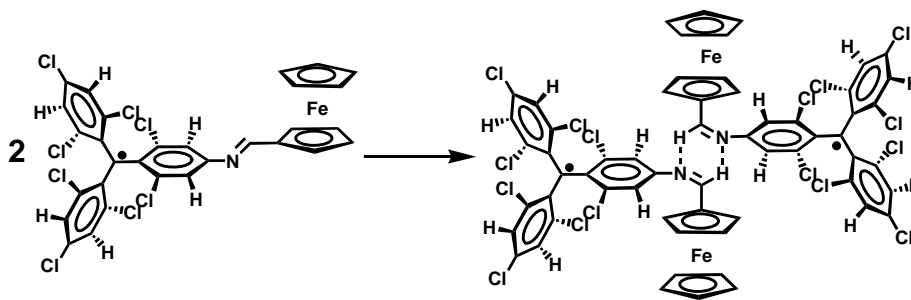


Figura 3.57. Estructura dels dos isòmers estudiats amb anterioritat.

En el cas del compost **25** no hi ha cap evidència estructural que faci pensar que l'isòmer *cis* es pot estabilitzar per algun tipus d'interacció que desfavoreixi així la interconversió de *cis* a *trans*. Per tant, fins al moment es desconeix el mecanisme que causa la irreversibilitat de la isomerització.

### 3.3 Resum

- Per primera vegada s'han preparat SAMs basades en radicals policlorotrifenilmetílics (PTM) sobre diferents substrats, SiO<sub>2</sub>, Au(111) i ITO, seguint dues estratègies diferents, la *Directe* i en *Dues Etapes*. Les propietats d'aquests radicals donen lloc a l'obtenció de superfícies multifuncionals que combinen propietats òptiques, magnètiques i electroquímiques.
- La immobilització de les molècules de PTM sobre els substrats de SiO<sub>2</sub> funcionalitzats amb una monocapa amino terminal es pot portar a terme a través d'interaccions covalents o electrostàtiques. Fent ús de tècniques òptiques ha estat possible observar la interconversió reversible entre els dos estats d'oxidació (anió i radical). Aquest procés s'ha realitzat químicament, i per tant, podem dir que s'ha aconseguit preparar un interruptor químic basat en la resposta òptica dels radicals PTM en superfície.
- Utilitzant la tècnica d'impressió per microcontacte és possible obtenir superfícies patronejades amb radicals PTM, tant fent servir com a tinta un radical PTM funcionalitzat que es pot enllaçar covalentment al substrat funcionalitzat, com un que es pot anclar a través d'interaccions electrostàtiques.
- S'han sintetitzat dos nous derivats de PTM que incorporen a la seva estructura dos grups funcionals que permeten la seva adsorció directa sobre l'or, permetent l'obtenció de SAMs de PTM sobre aquest substrat. La tècnica de voltamperometria cíclica s'ha utilitzat per la caracterització electroquímica de les SAMs i per demostrar que és possible modificar l'estat redox de la monocapa. Així doncs, podem dir que també es pot generar un interruptor electroquímic basat en radicals PTM. També s'ha estudiat per EPR el comportament de les SAMs i, com era d'esperar, mentre que la SAM radicalària presenta un senyal característic, en reduir-la a la SAM aniònica no es va observar cap senyal. Per tant, la resposta magnètica pot ser utilitzada també per llegir l'estat de la SAM.
- També seguint l'estratègia de *Dues Etapes* ha estat possible preparar SAMs de PTM sobre or. S'ha realitzat un estudi per AFM amb punta conductora de la conductivitat de la SAM basada en el derivat de PTM radical **24**, i de la SAM basada en el seu precursor protonat **34**. S'ha observat que la conductivitat de la unió punta-SAM-substrat és més alta en el cas de la SAM radicalària.

- S'ha començat l'estudi de la funcionalització d'ITO amb radicals PTM, i els resultats preliminars que s'han obtingut indiquen que la funcionalització s'ha realitzat satisfactòriament seguint la mateixa estratègia que en el cas del SiO<sub>2</sub>.
- S'ha realitzat un estudi de la interconversió dels isòmers *trans-cis* del compost **25** i s'ha assolit la fotoisomerització de l'isòmer *trans* al *cis*, però és un procés irreversible, que no es pot explicar ni per les energies d'activació del procés calculades ni per una possible estabilització de l'isòmer *cis* per interaccions intermoleculars.

### 3.4 Referències

- 1 G. Maruccio, R. Cingolani, R. Rinaldi. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 542.
- 2 A. Aviram, M. A. Ratner. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277.
- 3 a) R. M. Metzger. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803. b) N. Armstrong, R. C. Hoft, A. McDonagh, M. B. Cortie, M. J. Ford. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3018. c) S. Shankara Gayathri, A. Patnaik. *Chem. Commun.* **2006**, 1977. d) A-S. Hallbäck, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet. *Solid State Communications* **2007**, *141*, 645. e) S. Lefant, C. Krzeminski, C. Delerue, G. Allan, D. Vuillaume. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 741.
- 4 J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1360.
- 5 L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss. *Science* **1996**, *271*, 1705.
- 6 a) H. Park, J. Park, A. K. L. Lim, E. H. Anderson, A. P. Alivisatos, P. L. McEuen. *Nature* **2000**, *407*, 57. b) L. Grüter, F. Cheng, T. T. Heikkilä, M. T. González, F. Diederich, C. Schönenberger, M. Calame. *Nanotechnology* **2005**, *16*, 2143. c) A. Salomon, D. Cahen, S. Lindsay, J. Tomfohr, V. B. Engelkes, C. D. Frisbie. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881. d) S. Yasuda, S. Yoshida, J. Sasaki, Y. Okutsu, T. Nakamura, A. Taninada. O. Takeuchi, H. Shigekawa. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7746. e) W. Haiss, Ch. Wang, I. Grace, A. S. Batsanov, D. J. Schiffrin, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert, R. J. Nichols. *Nature Materials* **2006**, *5*, 995.
- 7 J. S. Miller. *Adv. Mater.* **1990**, *8*, 378.
- 8 L. Fu, L. Cao, Y. Liu, D. Zhu. *Advanced in Colloid and Interface Science* **2004**, *111*, 133.

- 9 a) Special Issue on Photochromism: memories and switches. *Chem. Rev.* **2000**, (Guest Ed.: M. Irie), *100*, 1683. b) S. Nespurek, J. Sworakowski, C. Combellas, G. Wang, M. Weiter. *Applied Surface Science* **2004**, *234*, 395. c) D. Goldhabe-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, J. C. Ellenbogen. *Proceedings of the IEE* **1997**, *85*, 521. d) W. R. Browne, J. J. D. de Jong, T. Kudernac, M. Walko, L. N. Lucas, K. Uchida, J. H. van Esch, B. L. Feringa. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6414.
- 10 A. C. Whalley, M. L. Steigerwald, X. Guo. C. Nuckolls. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12590.
- 11 a) B. L. Feringa. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 504. b) B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Komura, E. M. Geertsema. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.
- 12 a) D. Amabilino, J. F. Stoddart. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725. b) F. M. Raymo, J. F. Stoddart. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1643.
- 13 P. M. Mendes, A. H. Flood, J. F. Stoddart. *Appl. Phys. A. Materials Science & Processing.* **2005**, *80*, 1197.
- 14 S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 2530.
- 15 T. W. Kelley, E. L. Granstrom, C. D. Frisbie. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 261.
- 16 R. E. Holmlin, R. Haag, M. L. Chabinye, R. F. Ismagilov, A. E. Cohen, A. Terfort, M. A. Rampi, G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5075.
- 17 J. Chen. M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour. *Science* **1999**, *286*, 1550.
- 18 M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour. *Science* **1997**, *278*, 252.
- 19 B. A. Mantooth, P. S. Weiss. *Proceedings of the IEE.* **2003**, *91*, 1785.
- 20 I. R. Peterson. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1990**, *23*, 379.
- 21 *Springer Handbook of Nanotechnology*, Ed: Bhushan, Germany, **2004**
- 22 A. Ulman. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533.
- 23 R. G. Nuzzo, D. L. Allara. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4481.
- 24 a) A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steureman, J. R. Heath. *Science* **2004**, *306*, 2055. b) R. Cl. Carroll, C. B. Gorman. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4379. c) J. Chen, M. A. Reed, M. A. Rawlett, J. M. Tour. *Science* **1999**, *286*, 1550. d) M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour. *Science* **1997**, *278*, 252. e)

- H. B. Akweman, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, B. de Boer. *Nature* **2006**, *441*, 69.
- 25 a) M. C. Pirrung. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1276. b) B. S. Wilson, S. Node. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 494.
- 26 a) M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1171. b) S. Zhang, C. M. Cardona, L. Echegoyen. *Chem. Commun.* **2006**, *43*, 4461.
- 27 a) T. Belser, M. Stöhr, A. Pfaltz. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8720. b) C. E. Song, S. Lee. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3495. c) P. McMorn, G. J. Hutchings. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108.
- 28 a) P. F. Driscoll, N. Purohit, N. Wanichacheva, C. R. Lambert, W. G. McGimpsey. *Langmuir* **2007**, *23*, 1318. b) T. Shimura, K. Aramaki. *Corrosion Science* **2007**, *49*, 1378. c) K. Aramaki. *Corrosion Science* **2007**, *49*, 1963. d) X. Xiao, J. Hu, D. H. Charych, M. Salmeron. *Langmuir* **1996**, *12*, 235. e) S. Kim, G. Y. Choi, A. Ulman, C. Fleischer. *Langmuir* **1997**, *13*, 6850. f) F. Shi, J. Niu, Z. Liu, Z. Wang, M. Smet, W. Dehaer, Y. Qiu, X. Zhang. *Langmuir* **2007**, *23*, 1253.
- 29 J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103.
- 30 a) J. Sagiv. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 92. b) S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282.
- 31 A. R. Bishop, R. G. Nuzzo. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 127.
- 32 R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733.
- 33 L. T. Zhuravlev. *Langmuir* **1987**, *3*, 316.
- 34 Y. Xia, G. M. Whitesides. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 550.
- 35 a) G. Guerrero, P. H. Mutin, A. Vioux. *Chem. Mater.* **2001**, *16*, 5670. b) P. H. Hubert, V. Laford, A. F. Popa, M. Granier, L. Markey, A. Dereux. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 5670.
- 36 D. Raoufi, A. Kiasatpour, H. R. Fallah, A. S. H. Rozatian. *Applied Surface Science* **2007**, *253*, 9085.
- 37 a) F. S. Marrikar, M. Brumbach, D. H. Evans, A. Lebrón-Paler, J. E. Pemberton, R. J. Wysocki, N. R. Armstrong. *Langmuir* **2007**, *23*, 1530. b) J. Lee, B.-J. Jung, J.-I. Lee, H. Y. Chu, L.-M. Do, H. K. Shim. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3494. c) C. Carter, M. Brumbach, C. Donley, R. D. Hreha, S. R. Marder, B. Domercq, S. Yoo,

- B. Kippelen, N. R. Armstrong. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 25191. d) G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin. *Langmuir* **1997**, *13*, 2694.
- 38 R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss. *Progress in Surface Science* **2004**, *75*, 1.
- 39 A. Kumar, H. Biebuyck, G. M. Whitesides. *Langmuir* **1994**, *10*, 1498.
- 40 a) J. Lahiri, E. Ostuni, G. M. Whitesides. *Langmuir* **1999**, *15*, 2055. b) L. Yan, X. M. Zhao, G. M. Whitesides. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6479. c) L. Basabe-Desmonts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. G. Garcia-Parajó, N. F. Van Hulst, A. Van Den Berg, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7293. d) T. P. Sullivan, M. L. Van Poll, P. Y. W. Dankers, W. T. S. Huck. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4190. e) D. J. Rozkiwicz, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt. *Langmuir* **2005**, *21*, 6337.
- 41 J. Ng Lee, C. Park, G. M. Whitesides. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 6544.
- 42 a) M. Morra, E. Occhiello, R. Morola, F. Garbassi, P. Humphrey, D. Johnson. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *137*, 11. b) B. D. Martin, S. L. Brandow, W. J. Dressick, T. L. Schull. *Langmuir* **2000**, *16*, 9944. c) L. Yan, W. T. S. Wuck, X. – M. Zhao, G. M. Whitesides. *Langmuir* **1999**, *15*, 1208.
- 43 E. Delmarche, C. Donzel, F. S. Kamounah, H. Wolf, M. Geissler, R. Stutz, P. Schmidt-Winkel, B. Michael, H. J. Mathieu, K. Schaumburg. *Langmuir* **2003**, *19*, 8749.
- 44 H. P. Zheng, M. F. Rubner, P. T. Hammond. *Langmuir* **2002**, *18*, 4505.
- 45 T. Auletta, B. Dordi, A. Mulder, A. Sartori, S. Onclin, C. M. Bruinink, M. Peter, C. A. Nijhuis, H. Beijleveld, H. Schonherr, G. J. Vancso, A. Casnati, R. Ungaro, B. J. Ravoo, J. Huskens, D. N. Reinhoudt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 369.
- 46 J. Shi, X. F. Ni, Y. Chen. *Langmuir* **2007**, *23*, 1137.
- 47 Y. L. Loo, R. L. Willet, K. W. Baldwin, J. A. Rogers. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7654.
- 48 a) K. Namiki, A. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Nishihara. *Chem. Commun.* **2007**, 4650. b) J. Areephong, W. R. Browne, N. Katsonis, B. L. Feringa. *Chem. Commun.* **2006**, 3930. c) I. Willner. *Acc. of Chem. Res.* **1997**, *30*, 347.
- 49 a) A. D. Shukla, A. Das, M. E. van der Boom. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3237. b) K. Namiki, A. Sakamoto, M. Murata, S. Kume, H. Nishihara. *Chem. Commun.* **2007**, 4650.

- 50 a) M. Ballester, J. Riera, J. Castañar, C. Badía, J. M. Monsó. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2215. b) M. Ballester. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380.
- 51 M. A. Fox, E. Gaillard, C. Chen. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7092.
- 52 J. Rius, C. Miravittles, E. Molins, M. I. Crespo, J. Veciana. *J. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1990**, *187*, 155.
- 53 a) I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, N. Daro, J. F. Létard, C. Rovira, J. Veciana. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 919. b) C. Sporer, I. Ratera, D. Ruiz-Molina, Y. Zhao, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, P. Jaitner, K. Clays, A. Persoons, C. Rovira, J. Veciana. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5266.
- 54 I. Ratera, S. Marcen, S. Montant, D. Ruiz-Molina, C. Rovira, J. Veciana, J. F. Létard, E. Freysz. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 245.
- 55 a) D. MasPOCH, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, N. Domingo, M. Cavallini, F. Biscarini, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana. *Nature Materials* **2003**, *2*, 190. b) D. MasPOCH, N. Domingo, D. Ruiz-Molina, K. Wurst, J. Tejada, C. Rovira, J. Veciana. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 730.
- 56 a) J. Bonvoisin, J. P. Launay, C. Rovira, J. Veciana. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2106. b) J. Sedó, D. Ruiz, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Bonvoisin, J. P. Launay, J. Veciana. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 748.
- 57 a) M. Mannini, L. Sorace, L. Gorini, F. M. Piras, A. Caneschi, A. Magnani, S. Menichetti, D. Gatteschi. *Langmuir* **2007**, *23*, 2389. b) M. M. Matsushita, N. Ozaki, T. Sugawara, F. Nakamura, M. Hara. *Chem. Lett.* **2002**, *6*, 596. c) Y. Kashiwagi, K. Uchyama, F. Kurashima, J. Anazi, T. Osa. *Anal. Scien.* **1999**, *15*, 907.
- 58 M. Ballester, J. Riera, J. Castañar, C. Rovira, J. Veciana, C. Onrubia. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3716.
- 59 R. Zimmerman, L. Basabe-Desmonts, F. Van der Baan, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2772.
- 60 N. Balachnader, C. N. Sukenik. *Langmuir* **1990**, *6*, 1621.
- 61 A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*, Willey: Chicester **1993**.
- 62 M. J. Stevens, *Langmuir* **1999**, *15*, 2773.
- 63 O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivella, J. Blichfeus. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608.



- 64 a) R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, *Langmuir* **1998**, *14*, 5988. b) M. Wells, D. L. Dermody, H. C. Yang, T. Kim, R. M. Crooks, *Langmuir* **1996**, *12*, 1989. c) F. Corbellini, A. Mulder, A. Sartori, M. J. W. Ludden, A. Casnati, R. Ungaro, J. Huskens, M. Crego-Calama, D. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17050. d) P. Maury, M. Péter, V. Mahalingam, D. Reinhoudt, J. Huskens. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 451.
- 65 a) J. M. Tour, L. Jones, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Allara, A. N. Parikh, S. V. Atre. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529. b) Y. Kang, D-J. Won, S. R. Kim, K. Seo, H-S. Choi, G. Lee, Z. Noh, T. S. Lee, C. Lee. *Materials Science and Engineering* **2004**, *24*, 43.
- 66 a) H. A. Biebuyck, C. D. Bain, G. M. Whitesides. *Langmuir* **1994**, *10*, 182. b) R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733. c) C. D. Bain, H. A. Biebuyck, G. M. Whitesides. *Langmuir* **1989**, *5*, 723. d) J. Noh, T. Murase, K. Nakajima, H. Lee, M. Hara. *J. Phys. Chem. B.* **2000**, *104*, 7411. e) H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839.
- 67 a) C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J. -P. Launay, J. Veciana. *Chem. Eur. J.* **2001**, *1*, 240. b) M. Ballester, J. Castañar, A. Ibáñez, J. Pujadas. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259. c) M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañar, C. Rovira, O. Armet. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2473.
- 68 M. Ballester, C. Molinet, J. Castañar. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4254.
- 69 D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8635.
- 70 O. Elsner, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, C. Rovira, J. Veciana. *Nanoletters* **2001**, *1*, 117.
- 71 a) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, A. Rodríguez. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2079. b) M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujades. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259. c) M. Ballester. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380. d) M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, A. Rodríguez, C. Rovira, J. Veciana. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4498.
- 72 V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, D. Ruiz-Molina, T. M. Figueira-Duarte, J-F. Nierengarten, J. Veciana, C. Rovira. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 291.
- 73 A. Miura, Z. Chen, H. Uji-I, S. De Feyter, M. Zdanowska, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, F. Würther, F. C. De Schryver. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14968.
- 74 C. Munuera, C. Ocal. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 206102.

- 75 *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*; J. C. Vickerman, D. Briggs. Eds.; Surface IMPPublications: Chichester, U.K., **2001**
- 76 a) M. J. Tarlov, J. G. Newman. *Langmuir* **1992**, *8*, 1398. b) S. Sohn, M. Schröder, D. Lipinsky, H. F. Arlinghaus. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1222.
- 77 Y. Li, J. Huang, R. T. McIver Jr., J. C. Hemminger. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2428.
- 78 a) Xia, Y. N.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823. b) Kumar, A.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002.
- 79 a) M. G. Badin, A. Bashir, S. Krakert, T. Strunskus, A. Terfort, C. Wöll. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3762. b) B. de Boer, H. Meng, D. F. Perepichka, J. Zheng, M. M. Frank, Y. J. Chabal, Z. Bao. *Langmuir* **2003**, *19*, 4272. c) L. Vyklicky, A. Afzali-Ardakani, C. R. Kagan. *Langmuir* **2005**, *21*, 11575. d) F. Maya, A. K. Flatt, M. P. Stewart, D. E. Shen, J. M. Tour. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2987. e) D. A. Krapchetov, H. Ma, A. K. Y. Jen, D. A. Fischer, Y.-L. Loo. *Langmuir* **2005**, *21*, 5887. f) K. H. A. Lau, C. Huang, N. Yakovlev, Z. K. Chen, S. J. O'Shea. *Langmuir* **2006**, *22*, 2968. g) W. Jiang, N. Zhitenev, Z. Bao, H. Meng, D. Abusch-Magder, D. Tennant, E. Garfunkel. *Langmuir* **2005**, *21*, 8751.
- 80 B. I. Rosario-Castro, E. R. Fachini, J. Hernandez, M. E. Pérez-Davis, C. R. Cabrera. *Langmuir* **2006**, *22*, 6102.
- 81 a) H. Liu, S. Liu, L. Echegoyen. *Chem. Commun.* **1999**, 1493. b) H. Fujihara, H. Nakai, M. Yoshihara, T. Maeshina. *Chem. Commun.* **1999**, 737. c) R. Yuge, A. Miyazaki, T. Enoki, K. Tamada, F. Nakamura, M. Hara. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 6894. d) S. G. Liu, H. Liu, K. Bandyopadhyay, Z. Gao, L. Echegoyen. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3292. e) M. A. Herranz, L. Yu, N. Martín, L. Echegoyen. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379.
- 82 a) E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putwinski, A. M. Mujsce. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301. b) J. F. Smalley, S. W. Feldberg, C. E. D. Chidsey, M. R. Linford, M. D. Newton, Y. -P. Liu. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13141. c) R. C. Sabapathy, S. Bhattacharya, M. C. Leavy, W. E. Cleland, C. L. Hussey. *Langmuir* **1998**, *14*, 124. d) S. Sek, A. Misicka, R. Bielwicz. *Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5399. e) T. Auletta, F. C. J. M. Van Veggel, D. N. Reinhoudt. *Langmuir* **2002**, *18*, 1288.

- 83 R. W. Murray. *In Electroanalytical Chemical* Vol. 13; A. J. Bard Ed.; Marcel Dekker: New York, **1984**; pp 191-368 i referències citades.
- 84 A. J. Bard, L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, **1980**; p.522.
- 85 a) C. A. Widrig, C. Cheng, M. D. Porter. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 310, 335. b) M. M. Walczak, D. D. Popenoe, R. S. Deinhammer, B. D. Lamp, C. Chung, M. D. Porter. *Langmuir* **1991**, 7, 2687. c) D. E. Weisshaar, B. D. Lamp, M. D. Porter. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5860.
- 86 M. Weisser, G. Nelles, P. Wohlfart, G. Wenz, S. Mittler-Neher. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 17893.
- 87 A. Shaporenko, M. Elbing, A. Blaszyk, C. von Hänisch, M. Mayor, M. Zharnikov. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 4307.
- 88 a) J. M. Brockman, A. G. Frutos, R. M. Corn. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8044. b) A. G. Frutos, J. M. Brockman, R. M. Corn. *Langmuir* **2000**, 16, 2192. c) E. A. Smith, M. J. Wanat, Y. Cheng, S. V. P. Barreira, A. G. Frutos, R. M. Corn. *Langmuir* **2001**, 17, 2502.
- 89 Y. T. Kim, R. L. McCarley, A. J. Bard. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 7416.
- 90 a) J. Lukkari, K. Kleemola, M. Meretoja, J. Kankare. *Chem. Commun.* **1997**, 1099. b) S-J. Xiao, M. Wieland, S. Brunner. *Journal of Colloidal and Interface Science* **2005**, 290, 172.
- 91 a) J. Lukkari, K. Kleemola, M. Meretoja, T. Ollonqvist, J. Kankare. *Langmuir* **1998**, 14, 1705. b) J. J. W. M Rosink, M. A. Blauw, L. J. Geerligs, E. van der Drift, B. A. C. Rousseeuw, S. Radelaar, W. G. Sloof, E. J. M. Fakkeldij. *Langmuir* **2000**, 16, 4547.
- 92 V. Arima, F. Matino, J. Thompson, R. Cingolani, R. Rinaldi, R. I. R. Blyth. *Surface Science* **2005**, 580, 63.
- 93 C. M. Whelan, M. R. Smyth, C. J. Barnes. *Langmuir* **1999**, 15, 116.
- 94 J. F. Moulder, W. F. Sticke, P. E. Sobol, K. D. Bomben. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp., USA, **1992**.
- 95 S-J. Xiao, M. Wieland, S. Brunner. *Journal of Colloid and Interface Science* **2005**, 290, 172.
- 96 S. Bebes, H. Ben Ouada, J. Davenas, L. Ponsoynet, N. Jaffrezic, P. Alcouffe. *Materials Science and Engineering* **2006**, 26, 505.

- 97 a) J. Veciana, C. Rovira, N. Ventosa, M. I. Crespo, F. Palacio. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 57. b) N. Ventosa, D. Ruiz-Molina, C. Rovira, X. Tomas, J. J. André, A. Bieber, J. Veciana. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3533.
- 98 H. Sugimoto, K. Kuramoto, S. Inoue. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.* **2002**, 1826.
- 99 I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Ganzedo, J. J. Novoa, K. Wurst, J. Letard, C. Rovira, J. Veciana. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 603.



# Capítol 4

## Organitzacions supramoleculares de derivats de PTM i TTF en superfície\*

L'auto-assemblatge de molècules funcionals és una eina molt útil per la formació d'estructures supramoleculares nanoestructurades. Per això, pel disseny d'un dispositiu és molt important tenir un bon coneixement de les interaccions intermoleculares que governen un assemblatge determinat, i també cal conèixer la influència del dissolvent, del substrat i de la concentració en aquestes interaccions, ja que la morfologia i l'estructura dels assemblatges resultants determinarà les propietats del sistema. En aquest capítol, es presenten els resultats obtinguts de l'estudi de l'assemblatge molecular de dos derivats, un pertanyent a la família dels radicals PTM i l'altre a la família dels TTFs. En el primer cas l'auto-assemblatge ha permès l'obtenció d'estructures ordenades amb propietats magnètiques i en el segon cas, s'ha demostrat la importància de tenir un control de les interaccions intermoleculares en el disseny de sistemes amb les propietats estructurals adequades per poder ser la base d'un dispositiu electrònic molecular.

---

\* Part d'aquest treball ha estat publicat a: a) N. Crivillers, S. Furukawa, A. Minoia, A. von Heyer, C. Sporer, M. Mas-Torrent, M. Linares, R. Lazzaroni, S. De Feyter, J. Veciana, C. Rovira, *Double magnetic rows formed by hierarchical self-assembly of polychlorotriphenylmethyl organic radicals*, en viat. b) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, S. T. Bromley, K. Wurst, J. Veciana, C. Rovira. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, 8, 1565.

## 4.1 Introducció

Per la creació de sistemes i dispositius a escala nanomètrica és necessari l'ús de tècniques que ens permetin l'obtenció d'estructures funcionals, atòmiques o moleculars, i la seva integració en dispositius macroscòpics.<sup>1</sup> Amb la finalitat d'obtenir materials nanoestructurats existeixen dues aproximacions bàsiques, que són l'aproximació ascendent (*bottom-up*) i la descendent (*top-down*). L'aproximació ascendent es basa en l'auto-assemblatge, que consisteix en l'ordenament espontani d'àtoms o molècules per formar estructures més complexes amb un alt grau d'organització. Això fa que l'auto-assemblatge sigui una eina molt prometedora per l'obtenció de sistemes funcionals amb dimensions nanomètriques.<sup>2</sup>

La química supramolecular és un concepte clau en l'auto-assemblatge ja que és el procés que governa la formació d'estructures supramoleculares. La química supramolecular és un terme que va introduir Jean-Marie Lehn, qui va rebre el Premi Nobel de Química l'any 1987 junt amb Pedersen y Cram, pel desenvolupament i utilització de molècules que interaccionen de forma altament selectiva. La química supramolecular es defineix com “la química més enllà de la molècula”, o amb unes altres paraules, és la química en que es basen els assemblatges moleculars formats a través d'interaccions no-covalents.<sup>3</sup> Aquestes interaccions són del tipus van der Waals, electrostàtiques, hidrofòbiques,  $\pi$ - $\pi$ , i enllaços d'hidrogen i de coordinació, que tot i ser interaccions dèbils poden ser altament direccionals. Mentre que un enllaç covalent té una energia de dissociació homolítica de l'enllaç entre 100 i 600 kJ mol<sup>-1</sup>, les interaccions no-covalents són molt més dèbils, i varien entre menys de 5 kJ mol<sup>-1</sup> per forces de van der Waals, 100 kJ mol<sup>-1</sup> per enllaços d'hidrogen fins a 250 kJ mol<sup>-1</sup> per interaccions coulòmbiques (Taula 4.1).<sup>4</sup>

**Taula 4.1.** Força de diverses interaccions no-covalents.

Tipus d'interacció o enllaç	Força (kJ mol <sup>-1</sup> )
Enllaç covalent	100-600
Coulòmbica	250
Enllaç d'hidrogen	10-100
Ió-dipol	50-200
Dipol-dipol	5-50
$\pi$ - $\pi$	5-50
Forces de van der Waals	<5

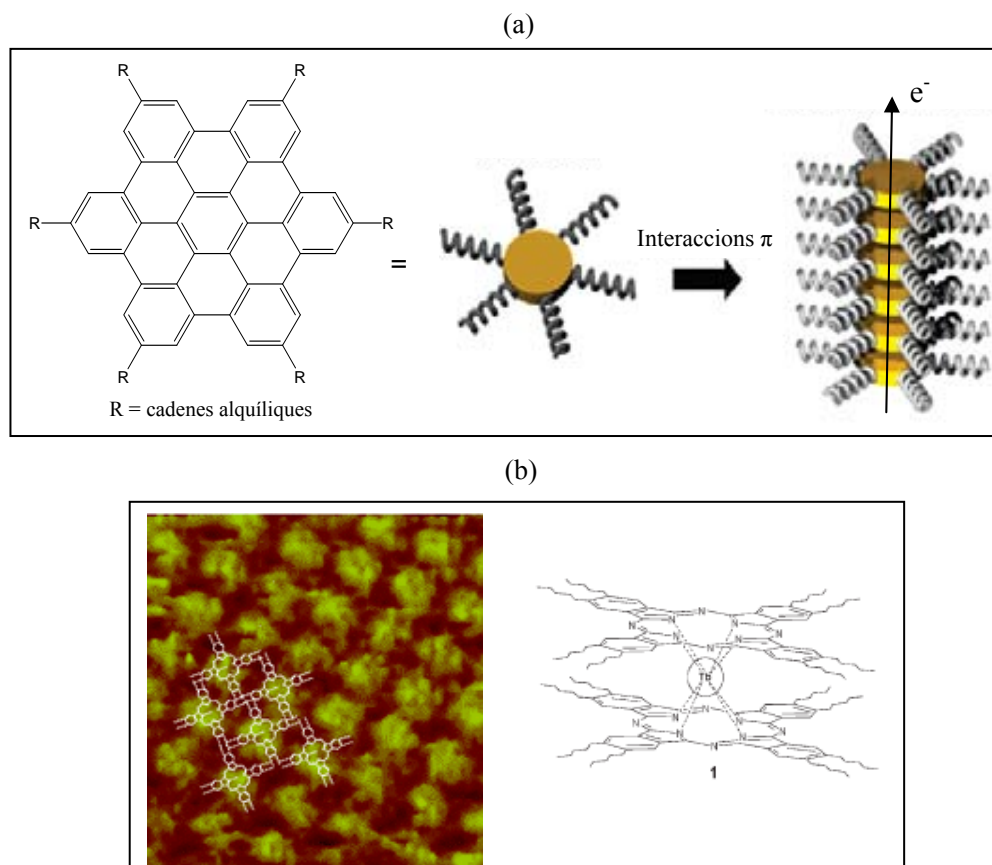
L'enllaç no-covalent més conegut i més utilitzat, tant en el món biològic com sintètic, és l'enllaç d'hidrogen.<sup>5</sup> Aquest enllaç és fort, direccional, i pot adquirir caràcter entre electrostàtic i covalent, segons la distància entre el donador i l'acceptor del protó. Les interaccions  $\pi$ - $\pi$  també tenen un paper molt important en la formació dels assemblatges moleculars.<sup>6</sup>

El desenvolupament dels mètodes d'aproximació ascendent per crear nanoestructures han utilitzat la natura com a font d'inspiració, ja que la interacció no-covalent dels constituents moleculars per formar estructures supramoleculares és el principi fonamental dels materials biològics. La precisió i l'especificitat són indicatius del control i la direccionalitat de les interaccions secundàries que existeixen entre els components en sistemes biològics. A la natura trobem molts exemples, tals com l'auto-assemblatge dels lípids per formar les membranes, l'ADN, que està format per dues cadenes unides per múltiples enllaços d'hidrogen, o altres estructures més complexes com el virus del Mosaïc del Tabac.<sup>7</sup>

El repte és crear nanoestructures sintètiques amb la precisió i especificitat que s'ha vist en els sistemes biològics, i això es pot aconseguir, incorporant punts de reconeixement en els components moleculars per controlar les interaccions no-covalents. La generació d'arquitectures supramoleculares que mostren un alt grau d'ordenament té actualment una gran importància en varis camps, incloent la (opto)electrònica, magnetisme, catàlisi i (bio)medicina.<sup>8</sup>

Mentre que les molècules aïllades distribuïdes arbitràriament són útils per l'estudi de les seves propietats fisicoquímiques, la fabricació de sistemes amb un ordenament de llarg abast que formen objectes nonomètrics, tals com els nanofil·ls moleculars<sup>9</sup> tenen una important rellevància per la seva aplicació tecnològica. Així, un exemple dintre de la química supramolecular sintètica són els hidrocarburs aromàtics policíclics, que formen agregats a través d'interaccions  $\pi$ - $\pi$  que poden donar lloc a un solapament electrònic adequat pel transport de càrregues, de tal manera que poden ser utilitzats en dispositius electrònics i optoelectrònics (Figura 4.1a).<sup>10</sup> Un altre exemple, en aquest cas dintre del camp dels dispositius de memòria, es mostra a la Figura 4.1b, on l'auto-assemblatge bidimensional sobre grafit d'un iman molecular d'un derivat de ftalocianina permet obtenir molècules amb propietats magnètiques ordenades sobre la superfície. Les molècules es disposen amb el pla molecular paral·lel al grafit permetent controlar i/o predir l'orientació preferencial de l'eix de magnetització sobre la superfície.<sup>11</sup>



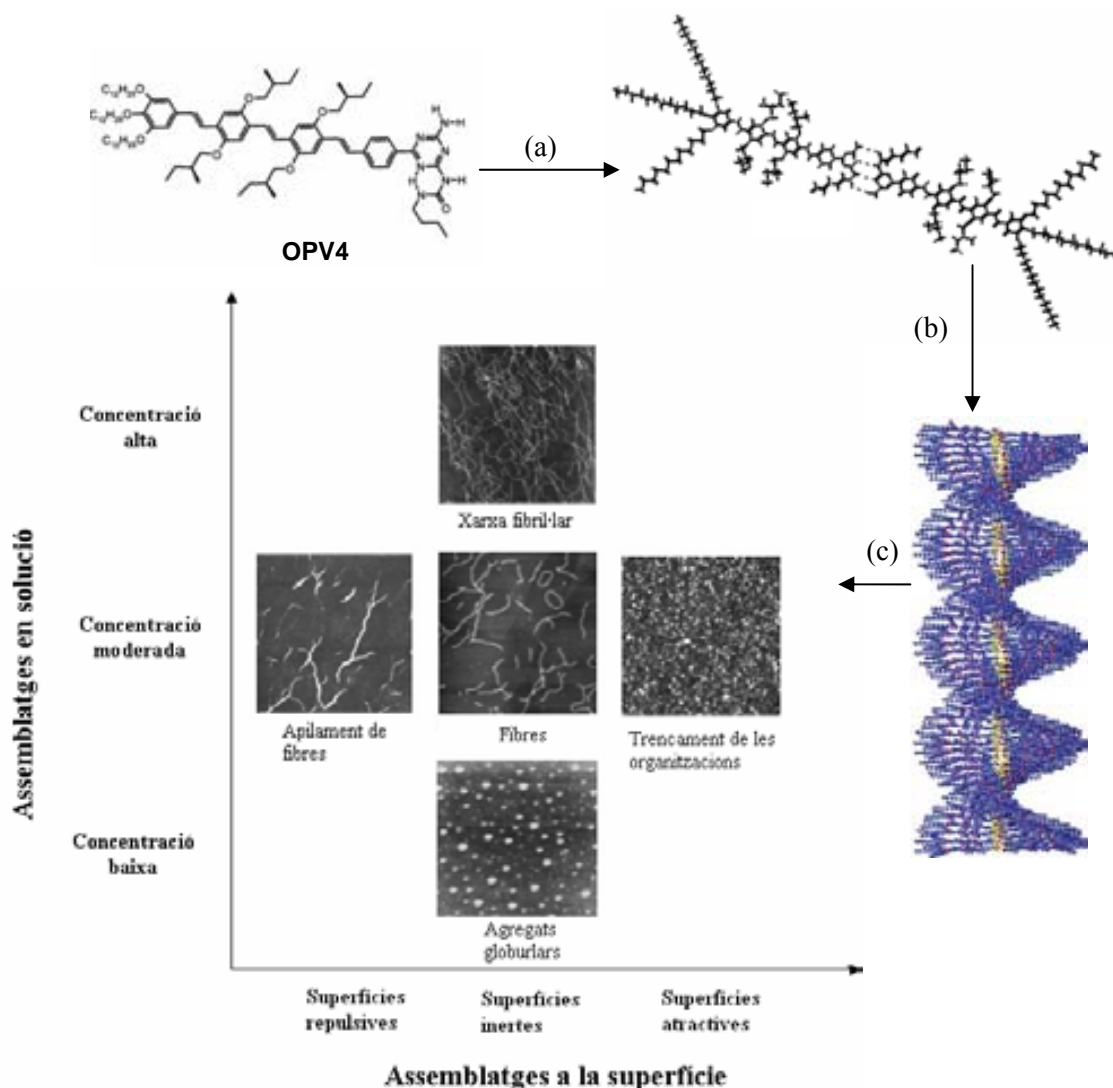


**Figura 4.1.** a) Esquema de l'auto-assemblatge d'un derivat d'un hidrocarbur aromàtic policíclic. b) Imatge d'STM d'alta resolució ( $8 \times 8 \text{ nm}^2$  d'àrea d'escombrat) d'una monocapa sobre grafit formada pel complex de la ftlocianina que es mostra.

L'auto-assemblatge de molècules orgàniques a partir de solució és un dels mètodes més simples per la preparació de materials complexos i nanoestructurats amb propietats innovadores.<sup>12</sup> A més, en moltes ocasions, per la preparació d'un dispositiu és necessari dipositar les molècules o sistema d'interès sobre un substrat. Un dels mètodes més senzills i més utilitzats per obtenir molècules auto-assemblades en superfície és el *drop casting*, que consisteix en dipositar un volum molt petit d'una solució diluïda del compost que es vol estudiar sobre un substrat sòlid. Tot i que des del punt de vista experimental, aquesta metodologia és molt simple, és bastant difícil predir els assemblatges resultants ja que hi ha involucrats diferents materials i fases, com són el substrat sòlid, el dissolvent, les molècules dissoltes en el dissolvent, i en el cas que l'organització es vulgui estudiar en sec, és a dir, quan es deixa evaporar el dissolvent, l'atmosfera en què s'evapora el dissolvent també influirà en les estructures resultants. Les principals interaccions que governen la formació dels sistemes auto-assemblats en superfície són les interaccions molècula-molècula, les interaccions molècula-substrat, i

les interaccions molècula-dissolvent. Per tenir un control de la morfologia s'ha d'assolir un balanç adequat de totes les interaccions involucrades. Podríem considerar tres casos extrems, on una de les interaccions predominen envers les altres:<sup>13</sup> 1) Si les interaccions molècula-molècula són massa fortes, les molècules seran menys solubles en el dissolvent escollit, i segurament observarem agregats a la superfície, 2) si les interaccions molècula-substrat són dominants, les molècules estaran cinèticament atrapades a la superfície enlloc d'interaccionar entre elles, i 3) si les interaccions molècula-dissolvent són massa fortes, les interaccions molècula-molècula estaran restringides, i d'aquesta manera les molècules tendiran a seguir el dissolvent durant el procés d'evaporació (*dewetting*) donant lloc a estructures amorfes, tot i que cal dir que en algunes ocasions el *dewetting* és utilitzat per obtenir mostres patronejades a la superfície.<sup>14</sup> Així, pel disseny d'assemblatges o de materials moleculars és fonamental tenir un bon coneixement de les interaccions intermoleculars que governen l'ordenament i l'organització dels seus components.<sup>15</sup>

Un exemple de la importància que té la naturalesa del substrat i la concentració es mostra a la Figura 4.2.<sup>16</sup> En primer lloc, es va determinar per estudis fotofísics (UV i *small-angle neutron scattering*, SANS) que el derivat oligo(p-fenilvinilè) OPV4 s'auto-assembla en solució formant apilaments helicoïdals, que es generen de manera jeràrquica, primer formant-se dímers a través d'enllaços d'hidrogen (Figura 4.2a), que posteriorment s'organitzen formant apilaments gràcies a interaccions  $\pi$ - $\pi$  entre els fenilèvinilens que alhora indueixen la helicitat a través de les cadenes laterals quirals (Figura 4.2b). Quan aquestes organitzacions supramoleculares es traslladen sobre un substrat sòlid, el tipus de substrat i la concentració de la solució influeixen molt en el tipus d'organització que s'observa (Figura 4.2c).

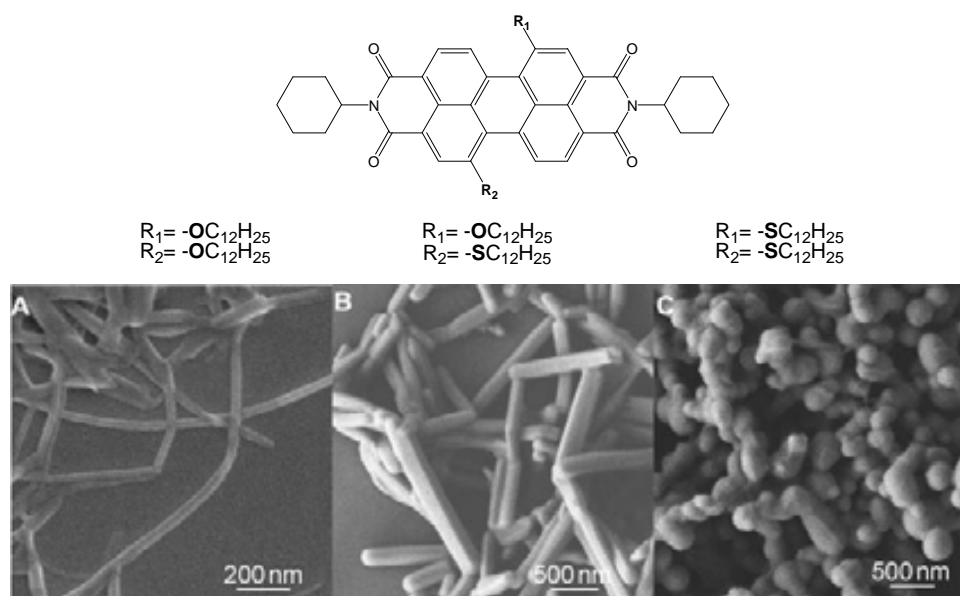


**Figura 4.2.** a) Formació de dímers d'OPV4 estabilitzats per punts d'hidrogen. b) Simulació de l'auto-assemblatge dels dímers en forma columnar i helicoidal a baixes temperatures. c) Imatges d'AFM (7 x 7 µm) obtingudes després de dipositar una solució d'OPV4 en heptà de diferents concentracions sobre substrats de diferent naturalesa: vidre (superfície repulsiva), grafit (superfície inerta, tres concentracions) i or (superfície atractiva).

Quan es diposita una gota d'una solució en heptà del compost OPV4 sobre òxid de silici pretractat o grafit com a substrat (superfícies inertes, més hidrofòbiques) i es deixa evaporar el dissolvent, s'obtenen fibres. En canvi, quan s'utilitza vidre o mica (superfícies repulsives, més hidrofíliques) dóna lloc a l'agregació de fibres degut a la minimització de l'àrea de contacte entre les fibres i el substrat. Quan s'utilitzen superfícies atractives, com és l'or, les interaccions molècula-molècula es veuen pertorbades ja que competeixen amb les interaccions fortes molècula-substrat, de manera que les estructures fibril·lars no es poden transferir de la solució al substrat.

Sobre grafit també es va observar una gran dependència de la concentració, tal i com es veu a la figura. A concentracions molt diluïdes només s'observen estructures globulars.

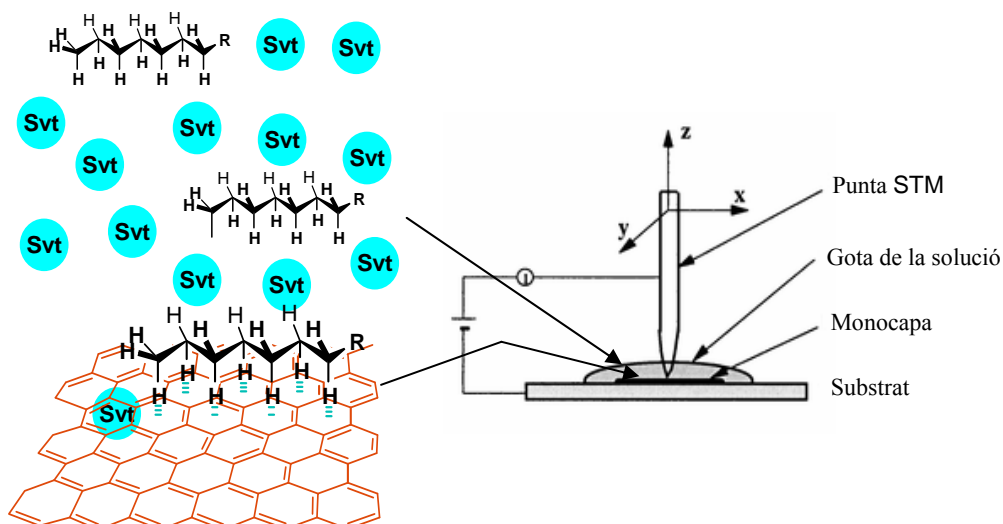
Per altra banda, l'estructura molecular de les molècules constituents també pot influir de manera molt important en la morfologia dels assemblatges, ja que per exemple, únicament modificant un àtom dels substituents del derivat de perilè que es mostra a la Figura 4.3 s'obtenen estructures totalment diferents, des d'apilaments moleculars 1-D formant nanofils llargs i flexibles fins a nanoagregats, tal i com es veu a les imatges de SEM que es mostren a la Figura.<sup>17</sup> A més a més, per UV-Vis i fluorescència, es van realitzar estudis de l'agregació de les molècules en solució i van apreciar un clar desplaçament dels màxims d'absorció, que es deu a la influència del dissolvent en les interaccions intermoleculares.



**Figura 4.3.** Imatges de SEM obtingudes a partir d'una solució en metanol del compost indicat a sobre de cada imatge.

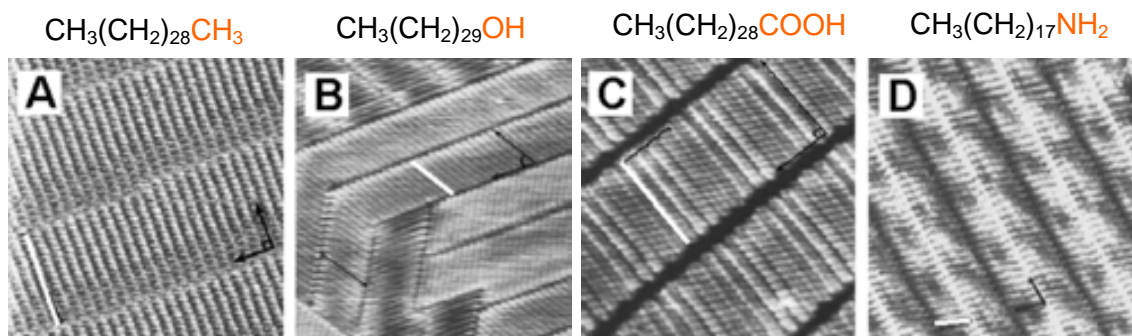
Per portar a terme l'estudi dels fenòmens que tenen lloc a la superfície, el desenvolupament de les microscòpies de sonda local van suposar un gran avanç. La invenció del Microscopi de Força Túnel (STM) a inicis dels vuitanta,<sup>18</sup> va permetre que aquest estudi es pogués realitzar a escala atòmica.<sup>19</sup> El disseny i el desenvolupament d'aquesta tècnica va donar lloc al Premi Nobel de Física l'any 1986.

Una de les possibilitats que ofereix l'STM és l'estudi de monocapes auto-assemblades i fisisorbides en una interfície sòlid-líquid, utilitzant el grafit com a suport sòlid en la majoria dels casos (Figura 4.4).<sup>19a</sup> Aquesta interfície és un entorn molt interessant per l'estudi de l'auto-assemblatge de molècules funcionals.<sup>20</sup>



**Figura 4.4.** Esquema d'un STM que opera a la interfície grafit-líquid (dreta) i dibuix de la interfície grafit-líquid (solució compost amb cadenes alquiliques llargues), il·lustrant el procés dinàmic de fisisorció (esquerra).

Tot i que per STM d'alta resolució és necessari que les molècules estiguin immobilitzades sobre la superfície, les interaccions adsorbat-substrat molt fortes no són favorables per la formació d'estructures supramoleculares molt ordenades, però per contra, si és massa dèbil, les molècules queden dissoltes en el líquid. Per l'auto-assemblatge és necessari que després de que les molècules es dipositin en el substrat aquestes puguin rotar i moure's per tal de que es puguin "trobar" unes amb les altres per formar l'ordenament supramolecular termodinàmicament més estable a una temperatura determinada. Per tant, és molt important que s'assoleixi un balanç adequat entre totes les possibles interaccions. Els grups funcionals presents a les molècules tenen una gran influència en l'organització bidimensional de les monocapes. Per exemple, tal i com es mostra a la Figura 4.5, variant el grup funcional d'un mateix alcà, s'observen diferents organitzacions sobre grafit.<sup>19b</sup>



**Figura 4.5.** Imatges d'STM a la interfície sòlid-liquid de cadenes alquiliques amb diferents grups funcionals: alcohol, àcid carboxílic i amina. Les molècules s'indiquen amb una línia blanca.

Una de les possibles estratègies per tal d'evitar la mobilitat de les molècules a la superfície és la funcionalització d'aquestes amb grups funcionals que poden ajudar a l'estabilització de la monocapa a través d'interaccions intermoleculares (per exemple enllaços d'hidrogen) o interaccions adsorbat-substrat (per exemple cadenes alquiliques sobre grafit). Les cadenes alquiliques promouen que augmenti l'afinitat de les molècules pel grafit gràcies a la formació d'interaccions  $\text{CH}\cdots\pi$  amb els anells aromàtics del grafit, que tenen una energia aproximada de 0.8 kcal/mol per hidrogen adsorbit. L'ordenament i l'empaquetament 2D sovint es veu afectat pel nombre i longitud de les cadenes alquiliques que incorporen les molècules sota estudi.<sup>21</sup>

A més d'estudiar i conèixer l'organització i l'assemblatge de determinades estructures moleculars sobre superfície, també és molt important poder estudiar les propietats d'aquests sistemes en aquestes dimensions tan reduïdes. Per exemple, degut al gran interès que existeix actualment en trobar nous materials que permetin la miniaturització dels dispositius de memòria, l'evolució de tècniques de microscòpia de sonda atòmica que permeten caracteritzar estructures amb propietats magnètiques a escala nanomètrica ha estat necessari. Amb aquesta finalitat, es va desenvolupar la **Microscòpia de Força Magnètica (MFM)** que permet visualitzar la distribució magnètica en una superfície mesurant les interaccions magnètiques entre la punta i la mostra. Per fer les mesures, és necessari utilitzar una punta magnètica, que s'obté evaporant una pel·lícula prima ferromagnètica sobre una punta d'AFM convencional. La resposta es basa en la detecció dels canvis de la freqüència de ressonància de la palanca induït per la dependència de la separació punta-mostra amb el camp magnètic. El

sistema ha d'operar en mode intermitent, és a dir, la punta no entra en contacte amb la mostra. Les forces magnètiques interatòmiques persisteixen a una distància superior (punta-mostra) a les forces de van der Waals, és a dir, gràcies a que les interaccions magnètiques són de llarg-abast es poden separar de la topografia al fer un escombrat de la superfície a una determinada distància.

Existeixen d'altres tècniques molt útils per la caracterització de les estructures nanomètriques formades sobre superfície, com ara el microscopi òptic de camp proper (SNOM), en el qual una font de llum nanoscòpica, generalment una punta d'una fibra òptica amb una obertura més petita de 100 nm escombra la superfície i permet per una banda enregistrar la topografia de la mostra i per altra banda, la imatge òptica, capturant les ones evanescents en mode transmissió o reflexió. Una altra tècnica emprada és la microscòpia de força kelvin probe (KPFM), que és una variant de l'AFM, on amb un cantilever conductor s'escombra la superfície a una alçada constant i permet obtenir un mapa de la diferència de la funció de treball entre la punta i la superfície. El mapa de la funció de treball dóna informació sobre la composició i l'estat electrònic de les estructures. Una de les tècniques més àmpliament utilitzades és l'AFM en mode corrent, que permet determinar les propietats elèctriques de la mostra.

En aquest capítol es fa ús de l'auto-assemblatge per obtenir estructures ordenades de dues famílies de compostos electroactius funcionals, els radicals policlorotriphenilmetílics (PTM) i els tetratriafulvalens (TTFs), sobre superfície. El coneixement de les interaccions intermoleculares entre aquestes molècules funcionals és imprescindible per entendre les organitzacions observades i és molt important també pel disseny de nous sistemes que puguin ser utilitzats per a unes determinades aplicacions.

## 4.2 Resultats i discussió

### 4.2.1 Estudi de l'auto-assemblatge de dos nous derivats radicals PTM sobre grafit

La utilització d'unitats moleculars funcionals per la preparació de dispositius de memòria, ha despertat un gran interès ja que permetria per una banda la miniaturització dels dispositius i per l'altra augmentar la densitat i capacitat d'emmagatzemar informació. Per aconseguir-ho, és molt important tenir un control del posicionament de les molècules sobre el substrat.<sup>22</sup> La deposició de molècules amb propietats magnètiques sobre una superfície és una via molt interessant per assolir aquest objectiu. Un exemple d'aquest tipus de materials són els imans unimoleculars que presenten histèresis magnètica a baixes temperatures.<sup>23</sup> Un dels primers treballs en l'estudi de nous dispositius magnètics va ser el portat a terme per Pomerantz *et al.* l'any 1975, quan va investigar el magnetisme d'una monocapa de molècules dipositades utilitzant la tècnica de Langmuir-Blodget.<sup>24</sup> Dintre d'aquest camp, tot i que la utilització de radicals orgànics és també una aproximació prometedora, a la literatura no en trobem gaires exemples.<sup>25</sup> Els radicals orgànics que han estat més estudiats són els derivats de nitronil nitròxids i el  $\alpha,\gamma$ -bisdifenilè- $\beta$ -fenilal·il:benzè (BDPA). Aquests radicals s'han dipositat sobre superfície mitjançant tècniques d'evaporació, per *drop casting*<sup>25a-d</sup> i per preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs).<sup>25e-g</sup> Recentment, Gateschi *et al.* han publicat la preparació de SAMs basades en radicals nitronil nitròxids, que els hi ha permès obtenir monocapes amb centres paramagnètics ordenats.<sup>25f</sup>

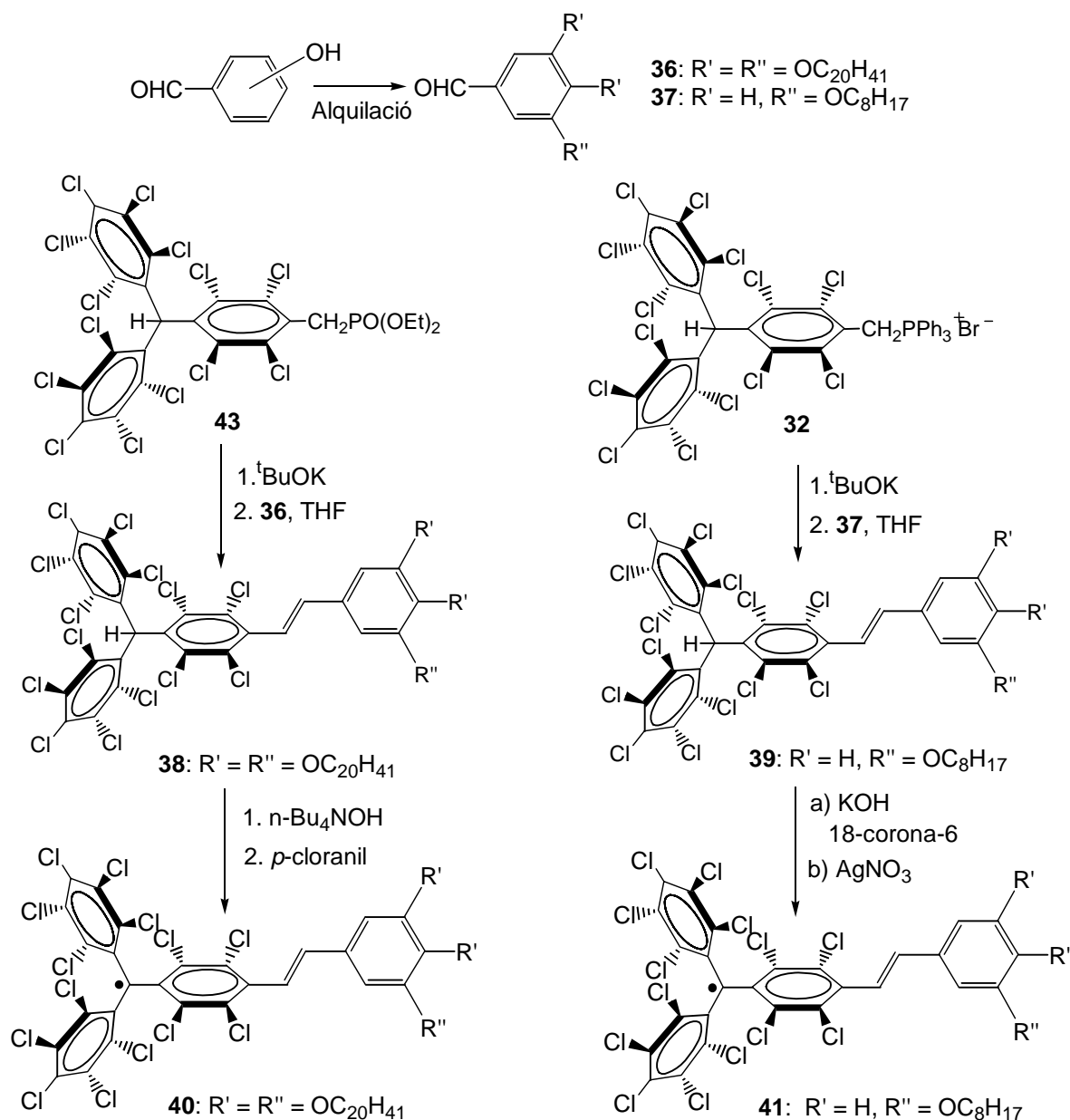
Tenint en compte les interessants propietats que presenten els derivats PTM radicalaris i la versatilitat en la seva funcionalització, es van dissenyar dos nous derivats de PTM per poder estudiar la seva organització a través de l'auto-assemblatge sobre grafit.



#### 4.2.1.1 Síntesi i caracterització dels nous derivats radical PTM per la seva adsorció sobre grafit

Tenint el coneixement previ de que moltes molècules que incorporen cadenes alquílques llargues al seu esquelet s'auto-assemblen sobre grafit pirolític altament ordenat (HOPG),<sup>26</sup> es van sintetitzar els derivats de PTM **40** substituït amb tres cadenes alquílques ( $-OC_{20}H_{41}$ ) i el derivat **41** que incorpora una cadena alquílca ( $-OC_8H_{17}$ ) a l'estructura. Amb la longitud i nombre de cadenes alquílques, es pretén promoure l'adsorció de les molècules a la superfície, ja que tenint en compte el volum de la unitat de PTM i el fet de que no és una molècula plana, la interacció molècula-substrat no està massa afavorida i, per tant, pot no donar lloc a estructures ordenades. Estudis de l'assemblatge sobre grafit d'altres molècules voluminoses, com el  $C_{60}$ , han demostrat que és necessari que les molècules incorporin un número suficient de cadenes alquílques llargues per poder formar estructures ordenades sobre grafit.<sup>27</sup>

A l'esquema 4.1 es mostra la ruta sintètica seguida per l'obtenció dels derivats **40** i **41**. Primer, els derivats alcoxibenzaldehyds **36** i **37** s'obtenen per alquilació del respectiu hidroxibenzaldehyd. Per l'obtenció dels precursors dels radicals **40** i **41**, els compostos  $\alpha$ H-PTM  $\pi$ -conjugats **38** i **39**, es porta a terme, en el cas de **38**, una reacció Wittig-Horner-Hemmons entre el derivat fosfonat de PTM **43**<sup>28</sup> i l'aldehyd **36** i en el cas del derivat **39**, una reacció de Wittig entre l'aldehyd **37** i la sal de trifenilfosfoni **32**.<sup>28</sup> Per obtenir el derivat radicalari **40** primer es desprotona l' $\alpha$ H-PTM **38** amb una base forta, l'hidròxid de tetra-butilamoni, per formar el corresponent carbaníó que seguidament s'oxida utilitzant *p*-cloranil per obtenir finalment el radical desitjat **40**. Per obtenir el radical **41** es segueix un procediment molt similar, però en aquest cas es fa servir com a base l'hidròxid de potassi amb èter corona i s'aïlla el carbaníó corresponent.



**Esquema 4.1.** Síntesi del nous derivats **40** i **41**.

Els radicals **40** i **41** s'han caracteritzat per MALDI-TOF, voltamperometria cíclica, UV-Vis i per ressonància paramagnètica electrònica (EPR). A la Taula 4.2 es presenten els valors dels potencials redox mitjos d'aquests dos compostos.

**Taula 4.2.** Valors dels potencials mitjos dels radicals **40** i **41**.

Compost	$E^{\circ}_{\text{red}}(\text{PTM}) / E^{\circ}_{\text{ox}}(\text{anell})$
<b>40</b>	-0.17 V    1.15 V
<b>41</b>	-0.17 V    1.43 V

El valor del potencial mig de reducció del radical PTM no varia significativament entre els dos derivats, però si que hi ha una clara diferència entre els valors dels potencials atribuïts a l'oxidació de l'anell. Aquesta diferència es podria explicar per l'estabilització del catió-radical generat, gràcies al major nombre de substituents electrodonadors en el cas de l'anell trisubstituit del compost **40**.

#### **4.2.1.2 Estudi per Microscòpia d'Efecte Túnel (STM) de l'auto-assemblatge dels radicals PTM **40** (PTM-C20) i **41** (PTM-C8) a la interfície sòlid-líquid**

L'auto-assemblatge a la interfície sòlid-líquid dels derivats **40** i **41** es va estudiar per STM en col·laboració amb el Dr. Shuhei Furukawa i el Dr. Steven De Feyter de la Katholieke Universiteit de Leuven (Bèlgica).

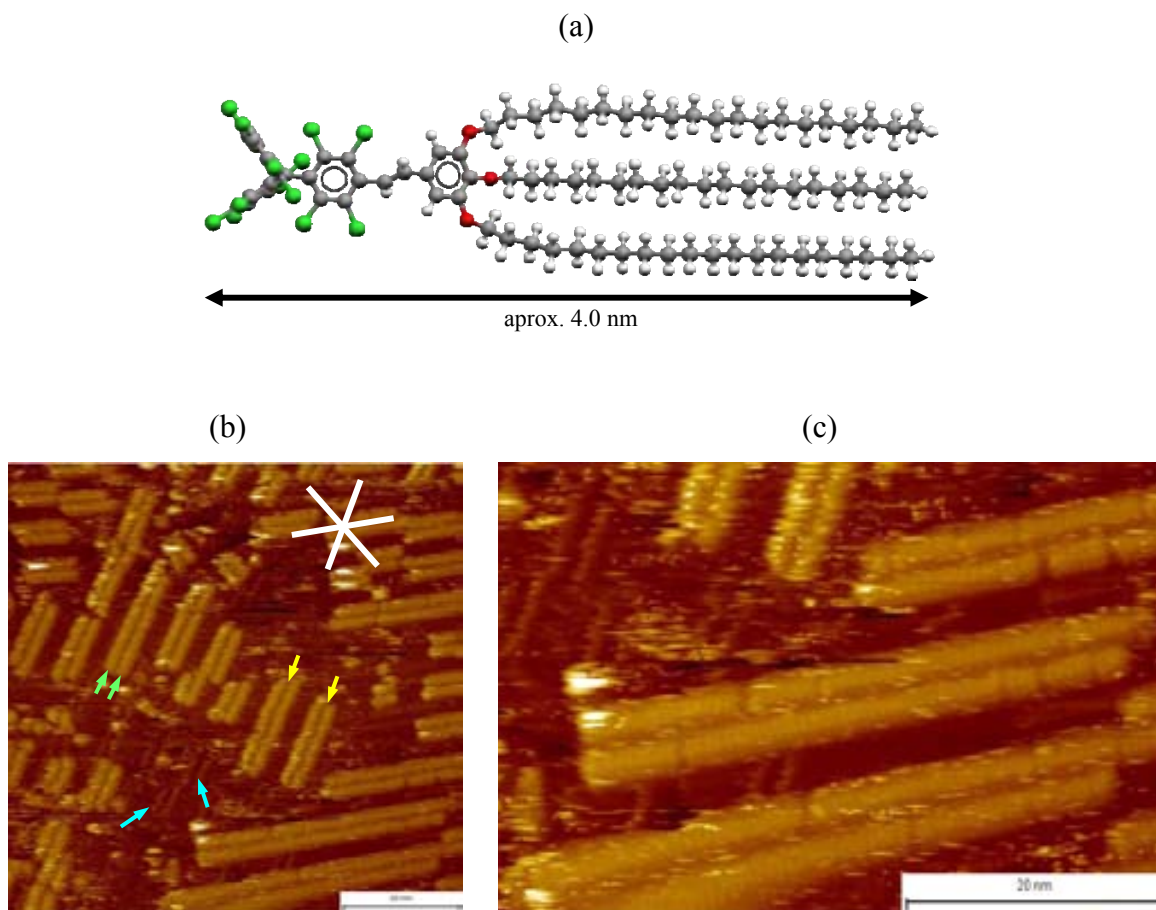
Totes les imatges que es presenten en aquest apartat han estat obtingudes en un STM operant en mode de corrent constant, és a dir, l'STM manté el corrent constant a través de l'ajust de l'alçada de l'escanner a cada punt de la mostra. Per exemple, quan el sistema detecta un augment del corrent túnel, ajusta el voltatge aplicat al piezoelèctric per augmentar la distància entre la punta i la mostra. El voltatge es va aplicar de manera que a un determinat voltatge negatiu, els electrons túnel flueixen de la mostra cap a la punta. Els experiments es van realitzar en absència de llum per evitar la descomposició dels radicals, i en condicions de temperatura i pressió ambient.

L'elecció del dissolvent que s'utilitza en estudis d'STM a la interfície sòlid-líquid és molt important, i ha de complir una sèrie de requisits. El dissolvent ha de ser apolar, ja que en els dissolvents polars el corrent iònic pot ser suficientment alt com per evitar la detecció del corrent túnel. A més, el dissolvent ha de tenir una pressió de vapor suficientment baixa perquè no s'evapori durant l'adquisició de les imatges. També el dissolvent que escollim ha d'estar adsorbit a la superfície de manera més dèbil que l'adsorbat d'interès, de manera que aquest no sigui desplaçat de la superfície pel dissolvent.<sup>19a</sup> En la major part de l'estudi que es presenta aquí s'ha utilitzat com a dissolvent el 1-feniloctà, que té un punt d'ebullició de 261-263 °C.

Per estudiar l'assemblatge del compost **41** (PTM-C8), el qual incorpora una cadena alquímica de vuit carbonis a l'estructura, una gota d'una solució diluïda del radical PTM **41** ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) en dissolvents de diferent naturalesa com el feniloctà, el

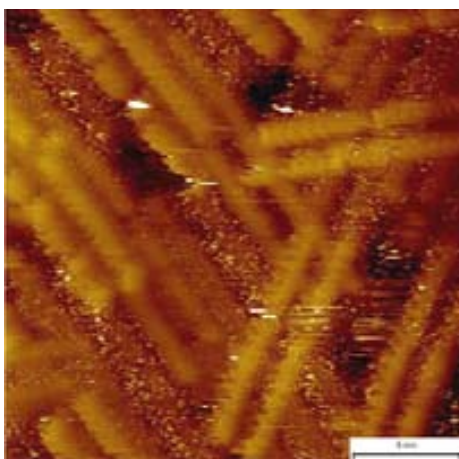
tetradecà i el triclorobenzè es va dipositar sobre grafit (HOPG). Malauradament, en cap d'aquestes condicions experimentals es va observar un domini amb ordenament molecular. Aquesta falta d'organització s'atribueix a que les interaccions CH<sub>2</sub>-grafit no són suficients, ja que la cadena és massa curta.

En base als resultats anteriors, es va procedir a l'estudi de l'organització del radical **40**, que *a priori* l'augment del número de cadenes alquíliques i el seu número de carbonis hauria d'afavorir una millor interacció amb el substrat. Per això, una gota d'una solució diluïda del radical PTM **40** ( $2.5 \times 10^{-4}$  M) en 1-feniloctà es va dipositar sobre grafit (HOPG). Tal i com es mostra a la Figura 4.6b, les molècules s'organitzen espontàniament formant estructures ordenades a la interfície. A les imatges les zones més brillants corresponen a zones que tenen una topografia més alta, que en el nostre sistema s'atribueix a les unitats de radical PTM, i les parts més fosques a les cadenes alquíliques. Les molècules del radical **40** s'organitzen formant files dobles amb una separació entre files individuals adjacents de  $2.2 \pm 0.2$  nm (indicat amb fletxes verdes a la Figura 4.6b). La distància entre les files dobles és de  $8.0 \pm 0.2$  nm (indicat amb fletxes grogues). Aquest valor correspon a la mida de dues molècules totalment esteses (segons les dades extretes de la modelització per Hyperchem, Figura 4.6a). Els apilaments de les molècules estan orientats al llarg de tres direccions preferencials i amb un angle entre elles pròxim a 120°. Aquest fet evidencia que la simetria del HOPG té un gran efecte sobre la direcció de creixement de les files. A més a més, cada fila està formada per estructures més petites en forma de discs, que correspondrien a les unitats de PTM (Figura 4.6c). La distància entre els discs d'una mateixa fila és de  $0.8 \pm 0.1$  nm. Aquest tipus d'organització cap-amb-cap també s'ha observat en estructures cristal·lines d'altres derivats de PTM, i la seva estabilitat es va atribuir a la presència de múltiples interaccions Cl...Cl.<sup>29</sup>



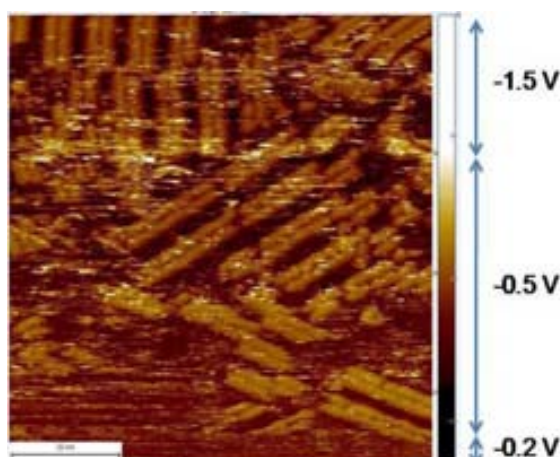
**Figura 4.6.** a) Modelització per Hyperchem del derivat radical PTM **40**. b) Imatge d'STM a la interfície sòlid-líquid del compost **40** en 1-feniloctà sobre HOPG.  $I = 0.023 \text{ nA}$ ,  $V = -1.0 \text{ V}$ . Les fletxes verdes i grogues indiquen la distància entre files individuals i entre files dobles, respectivament, i les fletxes blaves indiquen algunes files dobles que es troben en una capa inferior. c) Imatge ampliada on s'observa que les files estan formades per objectes en forma de discs apilats. Les files estan orientades seguint tres direccions, tal i com s'indica a la imatge b, seguint la simetria del grafit.

De manera sorprenent, a la Figura 4.6b també s'observen files dobles menys brillants (fletxes blaves), que indiquen la formació d'una estructura multicapa. Aquest fenomen es veu més clarament a la imatge que es mostra a la Figura 4.7, on s'observa que les files dobles es disposen unes sobre les altres. És important remarcar que algunes de les files de la capa superior estan orientades amb un angle de  $120^\circ$  respecte les files de la capa inferior. Aquest fet ens suggereix que la simetria del HOPG també influeix en l'organització tridimensional. Per tant, tot i que el compost **40** incorpora tres cadenes alquíliques llargues, les quals promouen l'adsorció de les molècules sobre grafit a través d'interaccions van der Waals, hi ha una clara tendència a la formació de multicapes que vindria determinada per les fortes interaccions molècula-molècula.



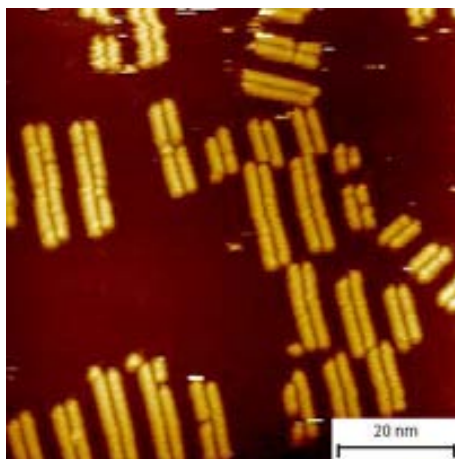
**Figura 4.7.** Imatge d'STM a la interfície sòlid-líquid del compost **40** en 1-feniloctà sobre HOPG on s'observa la formació d'una estructura multicapa.  $I = 0.023$  nA,  $V = -1.0$  V.

La formació de l'estructura multicapa es va confirmar a partir d'experiments en els que es variava el voltatge aplicat durant l'adquisició de les imatges. El rang del voltatge aplicat va ser entre -1.5 V i -0.2 V (Figura 4.8). Quan el voltatge aplicat és de -1.5 V, les files dobles de la capa superior són visibles. Si s'augmenta el voltatge a -0.5 V, només s'observen les files dobles que es troben a la primera capa inferior. Quan el voltatge és de -0.2 V, no s'observen molècules fisisorbides al grafit, ja que la punta està massa pròxima al substrat, de manera que no permet seguir la topografia de les molècules que a més són arrastrades per la mateixa punta.



**Figura 4.8.** Imatge d'STM a la interfície sòlid-líquid del compost **40** en 1-feniloctà sobre HOPG enregistrada a diferents voltatges aplicats.  $I = 0.023$  nA.

També es va estudiar la influència de la concentració en la formació de la multicapa. Els experiments es van repetir a una concentració més diluïda de  $2.5 \times 10^{-5}$  M. Tot i que en algunes zones encara es va observar la formació d'una multicapa, en moltes d'altres àrees predomina la formació de dominis amb una sola monocapa de files dobles (Figura 4.9). En aquest cas no es va detectar la influència del voltatge aplicat durant l'adquisició de la imatge i, per tant, confirma la presència d'una única monocapa.



**Figura 4.9.** Imatge d'STM a la interfície sòlid-líquid del compost **40** en 1-feniloctà sobre HOPG. S'observa la formació d'una única monocapa de files dobles de **40**.  $I = 0.023$  nA,  $V = -1.2$  V.

Amb els resultats obtinguts fins ara de l'estudi de l'organització supramolecular del compost **40** mitjançant l'STM, podem dir que aquest compost s'auto-assembla de manera jeràrquica de la següent manera: (1) les molècules de PTM interaccionen cap-amb-cap formant dímers; (2) aquests dímers s'apilen maximitzant les interaccions de van der Waals entre cadenes alquíliques adjacents formant les files dobles; (3) les cadenes alquíliques dirigeixen l'orientació dels assemblatges sobre la superfície a través de interaccions  $\text{CH}\cdots\pi$  maximitzant la commensurabilitat entre elles i el grafit, i (4) degut a les fortes interaccions molècula-molècula, una capa de files dobles es diposita sobre una primera capa donant lloc a una organització tridimensional, que segueix estant influenciada per la simetria del substrat HOPG. L'origen d'aquestes interaccions encara no és clar, però podria estar relacionat amb les interaccions commensurades entre les files dobles superposades gràcies a una complementarietat espacial entre les regions que interaccionen entre les capes superposades.

D'aquesta manera, l'auto-assemblatge del compost **40** sobre grafit dona lloc a la formació de files dobles magnètiques que estan separades per cadenes alquíliques que determinen l'espai entre els radicals i actuen com a barreres aïllants i diamagnètiques.

#### 4.2.1.3 Modelització de les organitzacions del PTM 40 observades per STM

Per comprendre millor l'organització supramolecular del PTM **40** a la interfície grafit/líquid, es va decidir modelitzar els assemblatges observats. Els càlculs teòrics s'han dut a terme per Andrea Minoia del grup del Prof. Roberto Lazzaroni a la Universitat de Mons-Hainaut (Bèlgica).

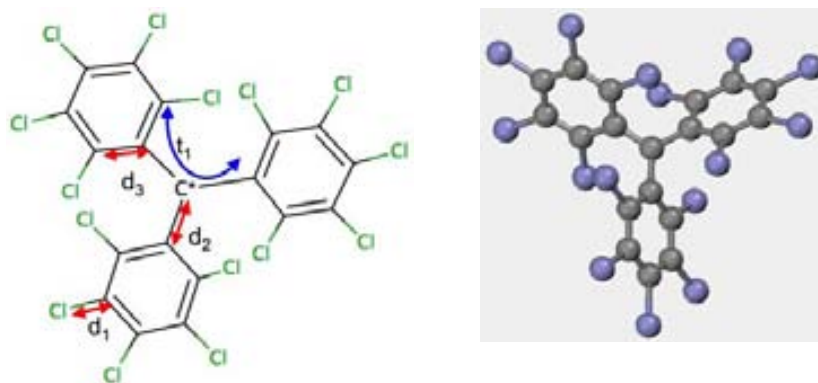
Els assemblatges han estat modelitzats utilitzant una aproximació atomística basada en el *force field molecular mechanics* (MM) i simulacions *molecular dynamics* (MD).

Per reduir la complexitat i la velocitat dels càlculs, les cadenes alquíliques no es van tenir en compte en la primera etapa dels càlculs, i es van substituir per grups metil. En primer lloc, els càlculs es centren en les interaccions entre les unitats “caps” dels PTMs. Les cadenes alquíliques es re-introdueixen en la segona etapa dels càlculs en els assemblatges més estables. En tots els càlculs, la superfície es modelitza amb dues capes de grafit “congelades”. Aquesta és una aproximació raonable ja que les molècules fisisorbides no afecten a l'estructura del substrat. A més a més, ja que l'estudi es centra en l'estructura dels assemblatges supramoleculares i no en el procés pel qual es formen, no es van considerar les molècules del dissolvent en la modelització.

Per tal de conèixer i entendre millor la naturalesa de les interaccions entre unitats de PTM, es van realitzar càlculs DFT per investigar la geometria i la localització de l'espín de la molècula de PTM. S'han fet càlculs ab initio *post-Hartree-Fock* per estudiar les possibles interaccions entre les molècules assemblades.

En primer lloc es van analitzar la geometria dels “caps” de PTM i les interaccions intermoleculares. Es van realitzar càlculs DFT per obtenir una geometria molecular fiable per la unitat de PTM, que posteriorment es va comparar amb les obtingudes a partir dels dos *force fields*. Aquesta comparació es va utilitzar per saber quin dels dos *force fields* permet obtenir una estructura més acurada. La geometria optimitzada per DFT es mostra a la Figura 4.10, on també s'indiquen alguns dels paràmetres geomètrics més importants.





**Figura 4.10.** Geometria de les unitats de PTM. Esquerra: L'esquema mostra els principals paràmetres per determinar l'estructura. Dreta: estructura optimitzada per DFT que mostra una estructura tipus helicoidal.

A la Taula 4.3 es mostren els valors de la longitud dels enllaços i l'angle de torsió calculats per DFT i per dos *force fields*: MM3 i Dreiding.

**Taula 4.3.** Comparació dels principals paràmetres geomètrics obtinguts per: DFT, MM3 i Dreiding.

Paràmetre	Dmol DFT	Tinker MM3	Mstudio Dreiding
<b>d1</b> (Å)	1.72	1.75	1.71
<b>d2</b> (Å)	1.47	1.52	1.51
<b>d3</b> (Å)	1.42	1.35	1.42
<b>t1</b> (°)	-49.7	-52.4	-56.5

Els tres mètodes donen valors similars, i a més tots tres prediuen una estructura tipus helicoidal que és la que mostren tots els radicals d'aquesta família en les seves estructures cristal·lines.<sup>29</sup> Així que en els càlculs dels assemblatges que es presenten a continuació, es va decidir utilitzar el *force field* MM3.

Un altre aspecte important a tenir en compte és el fet que la molècula que s'estudia és un radical i això pot suposar un problema per la modelització. Per càlculs DFT es va determinar que la **densitat d'espín** està localitzada principalment en el carboni central. Per una banda aquest resultat corrobora que el radical és estable ja que l'electró desaparellat està protegit pels anells i els clors, i per l'altra, ens fa pensar que les possibles interaccions magnètiques entre els diferents radicals PTM seràn molt dèbils, i probablement no influiran en l'assemblatge i, per tant, es possible utilitzar el *force field* per la modelització.

L'últim punt crucial abans de començar la modelització dels assemblatges va ser determinar les **interaccions intermoleculares** que actuen entre les unitats de PTM. L'assemblatge ha de tenir una geometria que permeti maximitzar totes les interaccions més favorables entre molècules, entre molècules i substrat i entre molècules i dissolvent. Els resultats experimentals obtinguts per STM suggereixen que les files interaccionen entre elles pels "caps" dels PTMs, i per tant, *a priori* es poden identificar tres tipus de possibles interaccions intermoleculares: 1) interaccions Cl...Cl, 2) entre un àtom de clor i un anell fenil (Cl...Ph) i 3) entre dos anells fenil que poden promoure interaccions  $\pi$ - $\pi$ . En el cas dels PTMs, existeixen precedents d'estructures cristal·lines amb abundants distàncies Cl...Cl curtes (per sota del radi de van der Waals, 3.56Å), i per aquest motiu considerem que aquestes tenen un paper important en l'estabilització i en el tipus d'organització que observem experimentalment per STM. Per tal d'estudiar la força de les interaccions Cl...Ph es van modelitzar dues molècules de PhCl<sub>6</sub> interaccionant entre si, per varies posicions i orientacions dels anells. D'aquest estudi es va concloure que les interaccions Cl-Ph no depenen dramàticament de la orientació relativa dels anells, probablement perquè en aquest sistema, igual que en el cas dels PTMs, hi ha molts clors que interaccionen al mateix temps. Si que es va observar que a determinats angles entre els plans dels anells, les interaccions  $\pi$ - $\pi$  comencen a actuar estabilitzant així el sistema. Les interaccions intermoleculares  $\pi$ - $\pi$  entre els anells fenil depenen fortament de l'orientació relativa dels plans dels anells i poden ser molt importants.

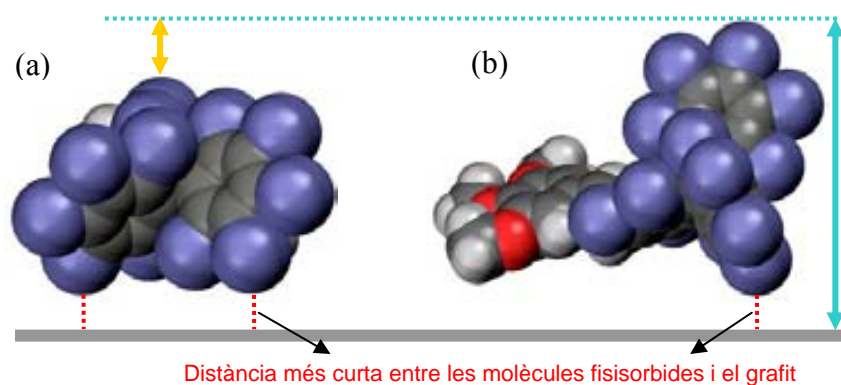
Amb aquest estudi podem dir que les tres principals interaccions que actuen en l'assemblatge són les interaccions Cl...Ph, les  $\pi$ - $\pi$  i les Cl...Cl.

Referent a les **interaccions PTM-grafit**, les molècules poden interaccionar a través de Cl...Ph, i a través de les interaccions CH... $\pi$ , entre les unitats CH<sub>2</sub> de les cadenes alquíliques i el sistema  $\pi$  del grafit, i també per interaccions  $\pi$ - $\pi$  entre el grafit i els anells fenil de les molècules de PTM.

Una vegada coneixem les interaccions que predominen en l'assemblatge de les molècules de PTM, ja es pot procedir a la modelització de l'assemblatge. Per portar-ho a terme es van seguir dos passos: 1) trobar la geometria optimitzada per una sola molècula a la superfície i 2) simulació d'un grup de molècules.

1) **Una molècula a la superfície:** L'aproximació més simple per modelitzar l'auto-assemblatge és trobar les orientacions i conformacions més estables per a una

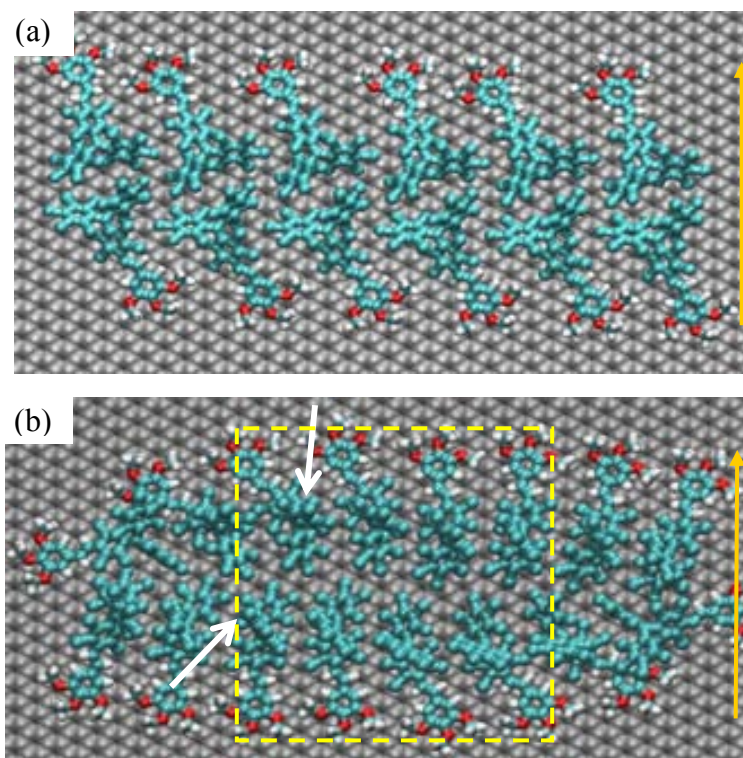
sola molècula sobre la superfície. Tenint en compte la geometria helicoidal del PTM, es va veure que una molècula pot trobar-se sobre la superfície principalment de dues maneres (Figura 4.11). A la Figura 4.11a, la molècula (anomenada orientació A) té dos dels anells fenils terminals en contacte amb el grafit i podem dir que està “plana” a la superfície. A la Figura 4.11b, la molècula (anomenada orientació B) està “aixecada” respecte la superfície, i aquí, només un dels dos anells terminals està en contacte directe amb la superfície.



**Figura 4.11.** Vista lateral de dues molècules amb diferent orientació a la superfície (línia gris). a) orientació A, on la molècula es troba “plana” i b) orientació B, que es troba “aixecada” respecte la superfície. A l'esquema es mostra amb una fletxa taronja la diferència d'alçada entre les dues orientacions.

Les principals diferències entre aquestes dues orientacions són, en primer lloc l'alçada de la molècula i segon, l'àrea ocupada sobre la superfície, que pot donar lloc a diferents densitats moleculars a l'assemblatge. La diferència d'alçada entre les dues orientacions és al voltant de 3-4 Å (l'alçada d'A és 8-9 Å i l'alçada de B és 11-13 Å). Si tenim en compte que el perfil topogràfic extret de les imatges d'STM ens mostra que l'alçada de les files és constant, és molt poc probable que aquestes files continguin dímers A-B. Probablement estan formades per molècules que tenen la mateixa conformació.

2) **Auto-assemblatge molecular a la superfície:** En base als resultats obtinguts, es van considerar dos models d'assemblatge diferents: Assemblatge AA, format per molècules amb una orientació tipus A, i l'assemblatge BB format per molècules amb orientació B (Figura 4.12). A la Figura 4.12b, les fletxes blanques indiquen alguns dels anells fenils que es troben orientats cap a la fase del dissolvent.



**Figura 4.12.** Modelització de a) l'assemblatge AA i b) l'assemblatge BB. Les fletxes blanques indiquen algun dels anells fenil que no estan adsorbits a la superfície i que estan orientats cap a la fase del dissolvent.

L'assemblatge BB presenta una major deformació als extrems, possiblement degut a una major mobilitat de les molècules en comparació amb AA, ja que en el cas de BB hi ha un anell fenil menys que interacciona amb la superfície.

Per tal de poder discriminar un dels dos models, es va calcular l'energia interna i l'energia d'adsorció dels assemblatges sobre el grafit (Taula 4.4). Els dos valors s'extreuen de la part central (8 molècules) de les estructures optimitzades mostrades a la Figura 4.12.

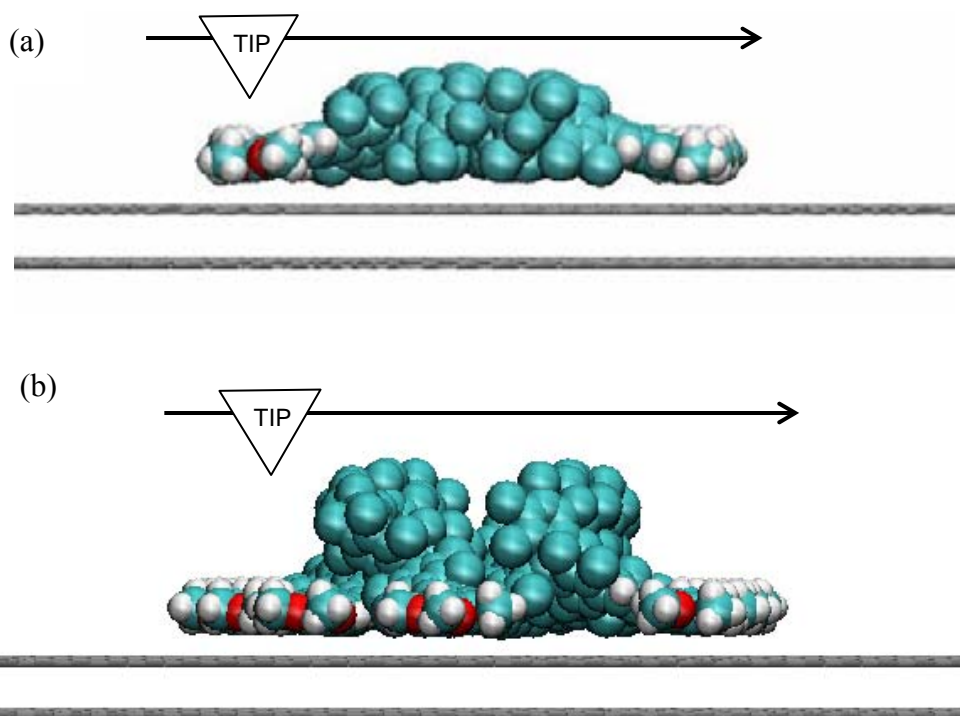
**Taula 4.4.** Energies interna i d'adsorció pels assemblatges AA i BB extretes de la Figura 4.12 a i b.

Assemblatge	Energia interna (Kcal/mol)	Energia d'adsorció (Kcal/mol)
AA	-339.8	-78.1
BB	-324.4	-79.6

Els resultats mostren que els dos assemblatges tenen valors de l'energia d'adsorció molt similars, tot i que a l'assemblatge BB un dels dos anells fenils terminals no toca la superfície. Probablement en aquest cas, la interacció de la resta de la unitat de

PTM és més favorable i compensa l'orientació poc favorable de l'anell fenil. La petita diferència que s'observa en l'energia interna tampoc és discriminatòria.

La comparació de les imatges d'STM amb els perfils i forma de les estructures que s'han modelitzat, ens aporta la clau per discriminar entre els dos assemblatges proposats. En les imatges d'STM, s'ha vist clarament que entre dues files brillants adjacents hi ha una àrea molt petita més fosca, que s'interpreta com una separació entre les files. Si examinem la vista lateral del dos assemblatges (Figura 4.13), es pot veure que l'assemblatge AA (Figura 4.13a) presenta un perfil pla al llarg de la direcció d'escombrat, indicat amb la fletxa negra, i per tant esperariem veure una única fila doble brillant, sense separació a les imatges d'STM. En canvi, si ens fixem amb la vista lateral de l'assemblatge BB (Figura 4.13b), apareixen dos pics ben resolts. Aquests pics estan separats per una distància de 1.9-2.2 nm al llarg de la direcció de l'escombrat, que coincideix amb el perfil topogràfic de les imatges d'STM, que és  $2.2 \pm 0.2$  nm.

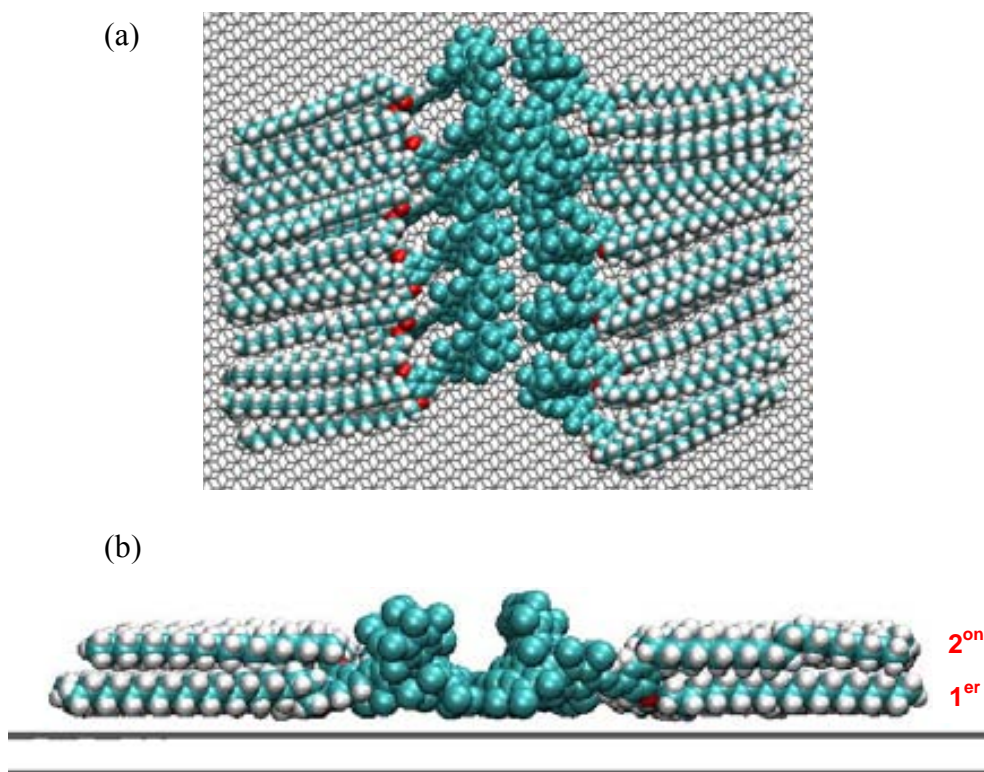


**Figura 4.13.** Vista lateral de a) l'assemblatge AA i b) l'assemblatge BB.

Podem fer dues consideracions rellevants respecte l'assemblatge BB, i és que les molècules amb conformació B estan lleugerament més pròximes entre elles, i això podria augmentar el nombre d'interaccions Cl...Ph i Cl...Cl que són favorables per estabilitzar el sistema, i l'altra és que durant algunes simulacions MD de l'assemblatge

AA, algunes de les molècules van canviar a l'orientació B (aquest fenomen s'ha d'investigar amb més detall). Un altre aspecte a favor de l'assemblatge BB és que considerant que el dissolvent és 1-feniloctà, les molècules de dissolvent poden interaccionar amb l'anell fenil de les molècules B que es troben en direcció a la fase líquida per interaccions  $\pi$ - $\pi$  i estabilitzar-les. Actualment s'estan portant a terme simulacions tenint en compte el dissolvent.

A la última etapa de la simulació, es van introduir les cadenes alquílques  $C_{20}$  (Figura 4.14). Degut a que l'empaquetament de les molècules és molt dens en una fila, no hi ha espai suficient per encavir les tres cadenes alquílques sobre la superfície, de manera que per cada molècula només dues estan adsorbides, mentre que la tercera es col·loca per sobre (veure vista lateral a la Figura 4.14b). En presència de dissolvent, aquesta cadena alquíllica podria estar parcialment desabsorbida i estar present a la fase líquida. Aquest fet és una indicació de que no hi ha espai suficient per la interdigitació de les cadenes de molècules adjacents, que altra vegada coincideix amb la separació experimental (8.0 nm) observada entre les estructures (files dobles) a les imatges d'STM.



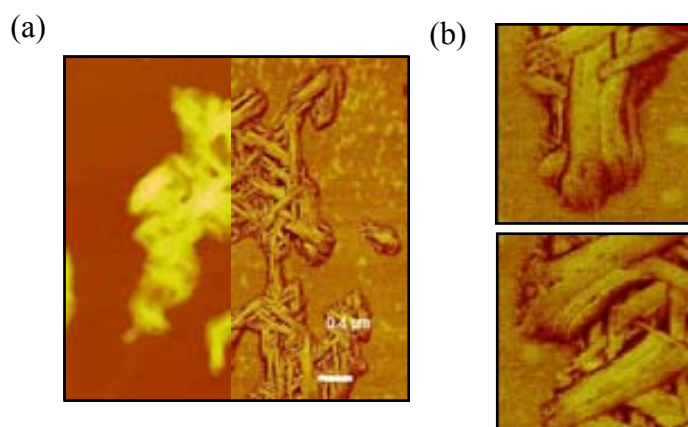
**Figura 4.14.** a) Vista superior i b) vista lateral de l'assemblatge BB. La vista lateral mostra els dos nivells per les cadenes alquílques.

Com a conclusió d'aquest apartat, s'han proposat dos models basats en les orientacions moleculars A i B, que són ambdues estables sobre grafit, i les dues reproduïen la geometria de les estructures observades experimentalment per STM. Els dos assemblatges (AA i BB) són casi isoenergètics (sense haver introduït ni les cadenes alquílques ni el dissolvent en el model), però existeix una clara diferència entre l'assemblatge AA i BB que prové de la forma de l'empaquetament lateral, que determina el perfil que es veu per STM. Així doncs, l'assemblatge BB sembla reproduir millor els resultats experimentals.

#### 4.2.1.4 Estudi per Microscòpia de Força Atòmica (AFM) i Microscòpia de Transmissió Electrònica (TEM) de les organitzacions dels derivats de PTM **38**, **40** i **41**

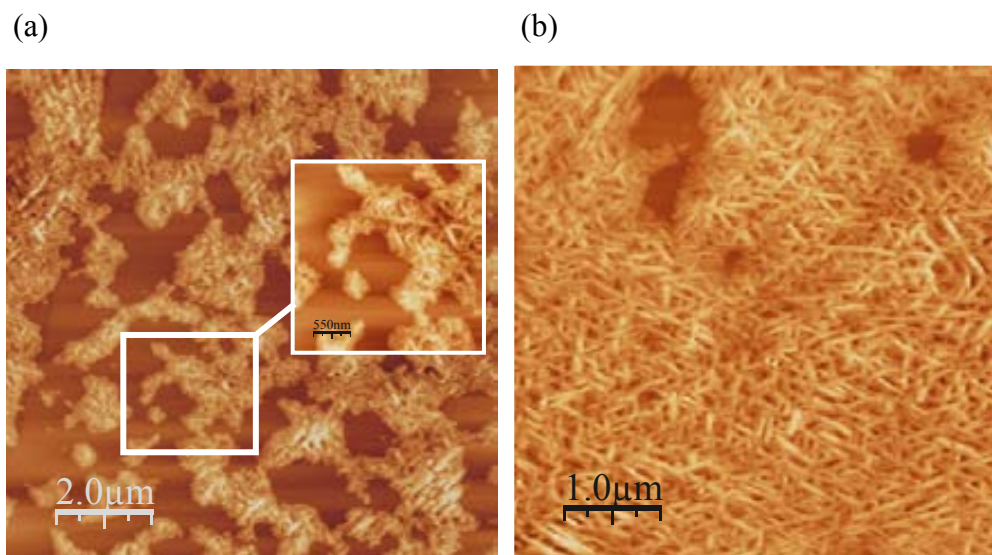
Les mostres que es varen estudiar per AFM es varen preparar dipositant 30  $\mu\text{l}$  d'una solució  $2.0 \times 10^{-4}$  M en toluè, tant dels derivats radicalaris **40** i **41** com del precursor protonat **38**, sobre grafit. El dissolvent es va deixar evaporar a temperatura ambient.

Tal i com es mostra a la Figura 4.15a, el compost **40** té tendència a formar agregats tipus fibril·lar amb una alçada que va des dels pocs nanòmetres fins a 100 nm. La meitat esquerra de la imatge de la figura correspon a la topografia, però el tipus d'estructura es veu més clarament a la imatge de fase (meitat dreta). Aquests agregats estan formats per fibres individuals, amb una amplada a mitja alçada de pocs nanòmetres (al voltant de 8 nm), tal i com es pot comprovar a les imatges de fase que es mostren a la Figura 4.15b.



**Figura 4.15.** a) Imatge d'AFM, topogràfica (meitat esquerra) i de fase (meitat dreta) d'una mostra preparada a partir del drop casting de **40** sobre grafit. B) Imatges de fase d'AFM (500 x 500 nm) d'una mostra preparada a partir d'una solució de **40** sobre grafit on s'observen fibres individuals.

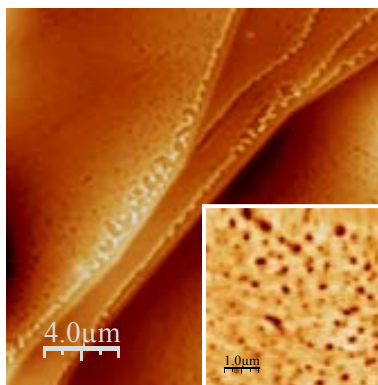
Per AFM es va observar que pel derivat del precursor protonat  $\alpha$ H-PTM-C20 **38**, les estructures que es formen són molt similars a les ja observades pel derivat radical. A la Figura 4.16 es mostren dues imatges obtingudes a partir de solucions de diferent concentració. La imatge de l'esquerra correspon a una solució  $5 \times 10^{-4}$  M i la imatge de la dreta a una solució  $2 \times 10^{-4}$  M. En el segon cas es veu un recobriment més homogeni a tota la superfície. Les fibres que s'observen tenen unes dimensions aproximades entre 80 i 125 nm d'amplada, entre 25 i 50 nm d'alçada i entre 250 i 500 nm de llargada. Aquestes dimensions són aproximades ja que la densitat de fibres és molta alta i moltes d'elles es troben entrecreuades, i això dificulta mesurar amb precisió els perfils d'aquestes estructures.



**Figura 4.16.** Imatges d'AFM (topografia) d'una mostra preparada a partir d'una solució a)  $5 \times 10^{-4}$  M i b)  $2 \times 10^{-4}$  M del compost **38** sobre grafit.

L'AFM del compost **41** (PTM-C8 radical) ens mostra la formació d'una capa que recobreix la superfície de grafit de manera bastant homogènia, amb una alçada aproximada de 20 nm (Figura 4.17). D'aquesta manera es confirma que degut al volum de la unitat de PTM és necessari tenir més d'un substituent de cadena alquílica llarga per facilitar la formació d'organitzacions supramoleculares estables.



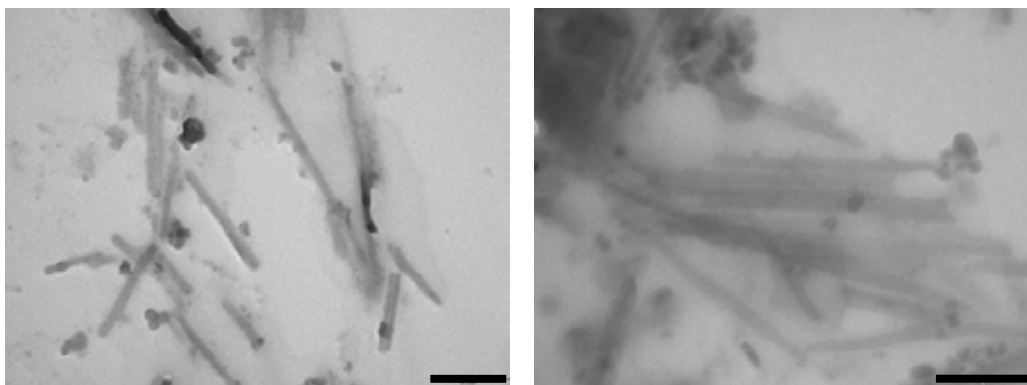


**Figura 4.17.** Imatge d'AFM topogràfica en mode intermitent de l'estructura obtinguda a partir d'una solució  $2 \times 10^{-4} M$  en toluè del derivat **41** sobre grafit. Es mostra una imatge ampliada on es veu més clar la formació de la capa.

Per tant, per AFM s'ha observat que el tipus d'organització que formen el radical **40** i l' $\alpha$ H-PTM **38** del derivat de PTM-C20 són semblants, ambdós amb una clara tendència a formar estructures tipus fibril·lars. Amb aquest fet experimental s'ha pogut comprovar que el caràcter radicalari no influeix en l'assemblatge tal i com es preveia en els càlculs realitzats de la densitat d'espín.

El tipus d'agregats formats pel derivat radical **41** també es van estudiar per Microscòpia de Transmissió Electrònica (TEM). Aquesta tècnica ens permet avaluar la influència del substrat en l'assemblatge de les molècules, ja que en aquests estudis, es van utilitzar unes reixetes de coure cobertes de carbó amorf, sobre les quals es va dipositar el derivat **40** dissolt en 1-feniloctà (el mateix dissolvent utilitzat en els estudis d'STM) a temperatura ambient. Per aconseguir l'evaporació dels dissolvent, la mostra es va assecar sota buit durant tota la nit. En l'obtenció de les imatges no es va fer ús de cap agent de contrast.

Les imatges que es mostren a la figura 4.18 es varen obtenir de diferents zones de la reixeta.



**Figura 4.18.** Imatges de TEM obtingudes després de l'evaporació d'una solució  $2 \times 10^{-4}$  M en 1-feniloctà del radical PTM **40**. El suport que s'utilitza és una reixeta de coure recoberta amb carbó. La barra negra correspon a 200 nm.

Aquest estudi ens permet confirmar la gran tendència d'aquest compost en organitzar-se formant estructures fibril·lars i sembla indicar que ja en solució les molècules interaccionen formant estructures supramoleculares que posteriorment es poden orientar en una determinada direcció per influència del substrat .

#### **4.2.1.5 Estudi de les propietats magnètiques del radical **40** en superfície utilitzant la Microscòpia de Força Magnètica (MFM)**

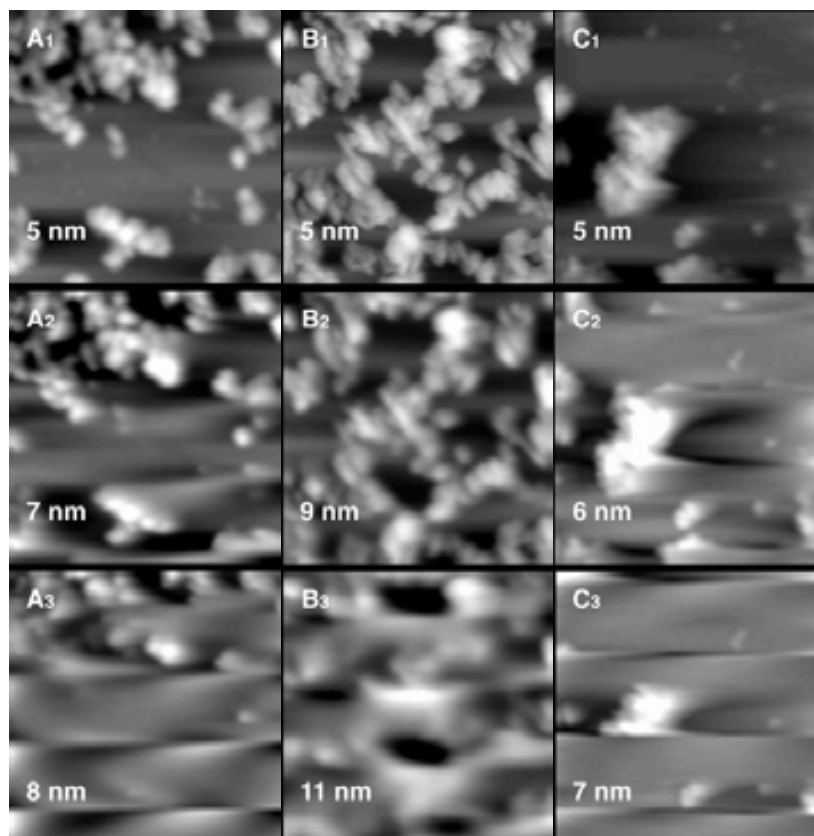
Prèviament per AFM ja s'ha vist que tan el derivat radicalari **40** com el seu precursor protonat **38** tenen una gran tendència a la formació d'estructures ordenades sobre grafit. No obstant, aquestes dues espècies tenen propietats totalment diferents, i una d'aquestes propietats és el magnetisme. L'electró desaparellat present en el compost radicalari és el responsable del seu caràcter paramagnètic, en canvi, **38** és diamagnètic. Una tècnica que ens pot ser útil per caracteritzar les propietats magnètiques d'estructures nanomètriques a la superfície és la Microscòpia de Força Magnètica (MFM). En aquest cas particular, degut a que la senyal magnètica provinent del radical PTM serà molt dèbil, hem utilitzat aquesta tècnica de manera comparativa entre les mesures realitzades sobre les estructures fibril·lars diamagnètiques i les paramagnètiques de **38** i **40**, respectivament. Aquests experiments es van fer amb col·laboració amb An Ver Heyen junt a Alexander Volodin al Departament de Física de la Universitat KULeuven (Bèlgica).

Es varen utilitzar puntes recobertes amb un film ferromagnètic de cobalt i alumini. El microscopi utilitzat treballa en “mode flotant”, on la coordenada  $z$  es manté fixa durant l’escombrat de la mostra. Per cada mostra, les mesures que es van dur a terme es van realitzar a diferents distàncies entre la mostra i la punta. A distàncies curtes la interacció estarà influenciada per la topografia, però a mesura que s’incrementa la distància, les forces de van der Waals desapareixen i predominen les forces de llarg abast, com les magnètiques o electrostàtiques.

A la Figura 4.19 es mostren les imatges de MFM per les mostres de PTM. En el cas de l’ $\alpha$ H-PTM **38**, quan la distància punta-mostra augmenta gradualment el senyal decau considerablement a una distància de 8 nm (Primera columna: Figura 4.19 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>). Això revela que existeixen un tipus d’interaccions de curt abast, probablement tipus van der Waals. En canvi pel radical **40** (Figura 4.19, segona columna: B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>), es varen observar forces de llarg abast. Es va detectar senyal a una distància punta-mostra de fins a 11 nm, fet que ens fa pensar que aquest senyal pot ser degut a interaccions magnètiques i/o electrostàtiques.

Per tal d’identificar la naturalesa d’aquestes interaccions de llarg abast i per tal d’eliminar la contribució d’interaccions electrostàtiques, es van realitzar experiments amb mostres connectades a una connexió de terra. Malauradament, es va detectar una significant disminució de l’abast de les interaccions observades (Figura 4.19, tercera columna, C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>). De manera similar a l’ $\alpha$ H, la distància a la qual el senyal decau considerablement és al voltant de 7 nm. D’aquesta manera, podem dir que les interaccions de llarg abast observades abans pel radical són probablement degudes a interaccions electrostàtiques, que es poden atribuir a les càrregues superficials dels agregats, que poden aparèixer, per exemple, degut a la diferència en les funcions de treball dels agregats i el substrat.

Tot i que sembla que s’observa alguna diferència entre les dues mostres estudiades, l’MFM no té prou sensibilitat per detectar les forces entre la punta ferromagnètica i la mostra paramagnètica.



**Figura 4.19.** Imatges de MFM ( $5 \times 5 \mu\text{m}$ ) d'una mostra preparada per drop casting d'una solució  $2 \times 10^{-4} \text{ M}$  en toluè de  $\alpha\text{H-PTM 38}$  (A) i el radical PTM **40** (B i C). Els experiments es van portar a terme en substrats d'HOPG no connectats (A i B) i connectats (C) a una connexió de terra.

Com a conclusió d'aquest apartat, hem vist que fent ús de molècules que contenen els grups funcionals adequats, en aquest cas un derivat d'un radical PTM substituït amb tres cadenes alquílques llargues, és possible, a través de l'auto-assemblatge, obtenir estructures magnètiques ordenades.

### ***4.2.2 Influència de les interaccions intermoleculares en el tipus d'organització del tetra(carbometoxi)tetratiafulavalè (TCM-TTF)***

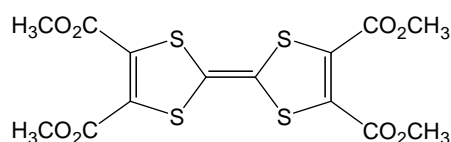
Les interaccions no-covalents són determinants per l'electrònica molecular ja que normalment són les responsables de les propietats elèctriques.<sup>30</sup> El tipus d'interaccions intermoleculares depenen fortament de l'estructura molecular del constituent que forma l'assemblatge.

Per aquest motiu és important estudiar l'assemblatge de molècules amb propietats interessants com els TTFs.<sup>31</sup> L'àmplia química sintètica que permeten aquests compostos fa possible la introducció de grups funcionals al seu esquelet que aporten interaccions addicionals que influeixen en el tipus d'organització. En la preparació de monocapes fisisorbides s'ha demostrat que la substitució de l'esquelet de TTF afecta a la seva organització en dos dimensions.<sup>32</sup> Per una altra banda, la utilització de TTFs substituïts amb uns grups funcionals adequats poden promoure fins i tot a la formació de fils moleculars.<sup>33</sup>

Per les possibles aplicacions dels TTFs en dispositius electrònics és molt important tenir un ampli coneixement dels paràmetres que poden influir en el tipus d'organitzacions.

#### **4.2.2.1 Estudi per Microscòpia de Força Atòmica (AFM) de l'organització del TCM-TTF sobre superfície**

En aquesta Tesi hem portat a terme l'estudi de l'organització del derivat tetra(carbometoxi)tetratiafulavalè (TCM-TTF, Figura 4.20) sobre grafit i mica.<sup>34</sup> Els quatre grups ester presents en aquesta molècula poden participar en la formació de ponts d'hidrogen que influenciaran en l'auto-assemblatge.<sup>35</sup> Tot i que els esters estan considerats com a acceptors d'enllaços d'hidrogen i no com a donadors de l'enllaç, el grup metil també pot actuar com a donador, tot i que l'enllaç d'hidrogen resultant serà dèbil degut a la baixa electronegativitat del carboni. La síntesi del TCM-TTF ja s'ha descrit en el Capítol 2 (Esquema 2.9, pàg. 30).



**Figura 4.20.** Estructura molecular del tetra(carbometoxi)tetratiafulvalè (TCM-TTF).

Per aquest estudi es varen escollir dos substrats amb una polaritat molt diferent, per una banda la mica que és un mineral aluminosilicat iònic, molt polar i molt hidrofílic, i per l'altra, el grafit que és un substrat hidrofòbic apolar. S'ha utilitzat la tècnica de Microscopia de Força Atòmica (AFM) per estudiar les organitzacions del TCM-TTF sobre els dos substrats escollits. En tots els casos, la mostra es va preparar de la mateixa manera, dipositant una gota de la solució del compost en els diferents dissolvents sobre el substrat i deixant evaporar el dissolvent fins a sequedat a temperatura ambient. Els dissolvents que es van utilitzar van ser escollits per la seva capacitat de solubilitzar el TCM-TTF i pels seus paràmetres solvatocròmics  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\pi^*$ , on  $\alpha$  indica la tendència del dissolvent a donar enllaços d'hidrogen,<sup>36</sup>  $\beta$  indica la tendència del dissolvent a acceptar enllaços d'hidrogen<sup>37</sup> i  $\pi^*$  indica la polaritat/polarisabilitat del dissolvent.<sup>38</sup> Es van prepara solucions  $10^{-3}$  M i  $10^{-4}$  M de TCM-TTF en tetrahidrofurà (THF), toluè, clorur de metilè ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) i etanol. Els paràmetres solvatocròmics d'aquests dissolvents es presenten a la Taula 4.5.<sup>39</sup>

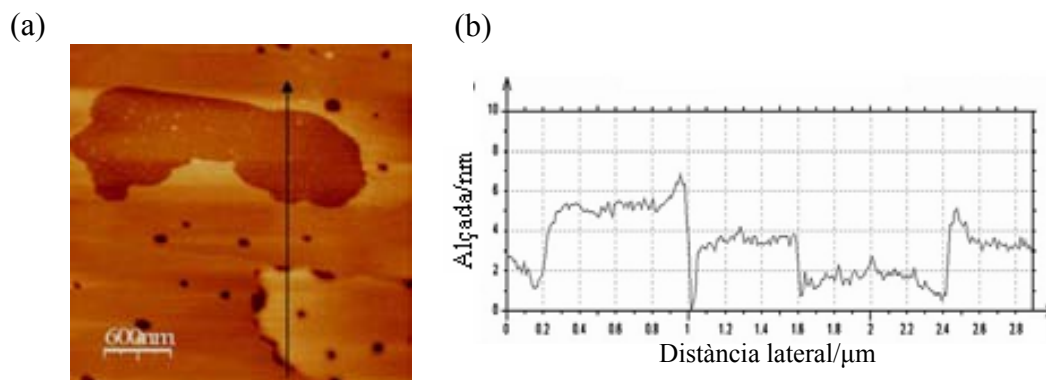
**Taula 4.5.** Paràmetres solvatocròmics dels dissolvents utilitzats per l'estudi del tipus d'organització del derivat TCM-TTF sobre superfície.

	$\alpha$	$\beta$	$\pi^*$
THF	0.00	0.55	0.55
Toluè	0.00	0.11	0.54
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.13	0.10	0.73
Etanol	0.86	0.75	0.54

Tots els experiments es van portar a terme amb solucions  $10^{-3}$  M i  $10^{-4}$  M i en la majoria de casos, la concentració no va tenir una influència apreciable. Totes les imatges que es presenten aquí van ser obtingudes a partir d'una solució  $10^{-4}$  M.

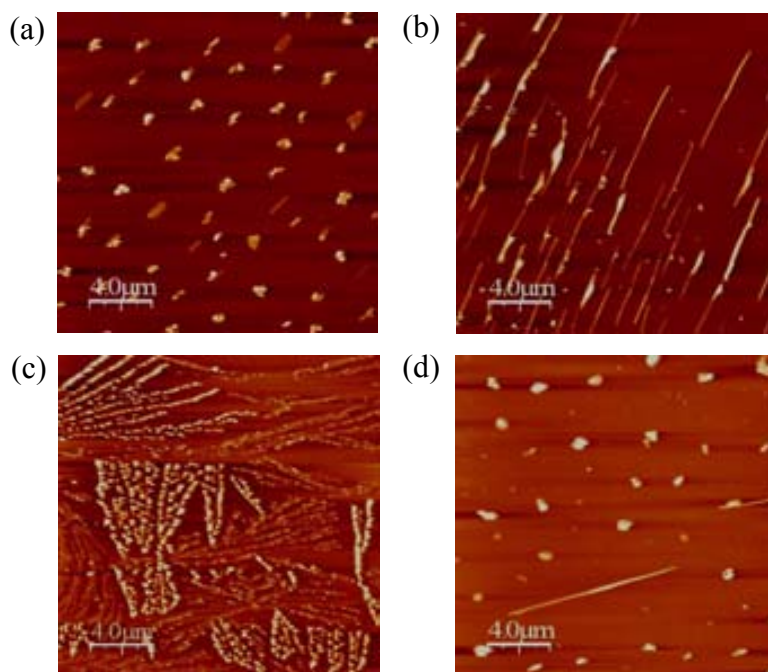
Tot seguit es descriuen les organitzacions moleculars que es van observar segons les condicions de preparació de la mostra (dissolvent i substrat).

Quan es va dipositar una gota d'una solució de TCM-TTF en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i THF sobre grafit, el que es va observar principalment va ser la formació de capes. A la Figura 4.21, s'observa la formació de multicapes amb un gruix aproximat de 2 nm. Aquesta tendència ens fa pensar que l'organització està dominada per interaccions tipus  $\pi$ - $\pi$  entre les molècules de TCM-TTF i el grafit.



**Figura 4.21.** a) Imatge topogràfica d'AFM obtinguda després de dipositar una gota d'una solució  $10^{-4}$  M de TCM-TTF en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sobre grafit. b) Perfil d'alçada al llarg de la fletxa.

Amb aquesta primera observació i tenint en compte les característiques del dissolvent i del substrat, es va decidir utilitzar la mica com a suport sòlid per tal de desafavorir les interaccions amb la superfície i promoure una organització amb interaccions molècula-molècula més fortes. Utilitzant la mateixa metodologia per preparar la mostra, a partir d'una solució de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  es va obtenir la formació d'agregats amb altures entre 20 i 150 nm (Figura 4.22a). Per tant, hi ha interacció entre les molècules, però aquesta interacció no dona lloc a la formació d'estructures ordenades de llarg abast. Podríem dir doncs, que els assemblatges observats estan dominats per interaccions de curt abast, probablement degut a interaccions entre molècules de dissolvent i molècules del compost que interrompen el creixement de les estructures. Per altra banda, quan es van utilitzar solucions del TCM-TTF en THF i toluè, aquestes van donar lloc a la formació d'estructures ordenades tipus fibril·lar. Les fibres obtingudes a partir de toluè, tenen una alçada entre 10 i 30 nm i una llargada entre 5 i 10 nm (Figura 4.22b). En aquesta imatge també podem observar, que les fibres estan alineades, però possiblement aquest fenomen està relacionat amb el procés d'evaporació. En THF, el tipus d'organització més predominant és un ordenament lineal de grans i fibres de tipus dendrític, amb unes alçades entre 8 a 60 nm, i una llargada que va des d'1 a 6  $\mu\text{m}$  (Figura 4.22c).



**Figura 4.22.** Imatges d'AFM de les organitzacions observades sobre mica a partir d'una solució  $10^{-4}$  M de TCM-TTF en: a)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b) toluè, c) THF, i d) etanol.

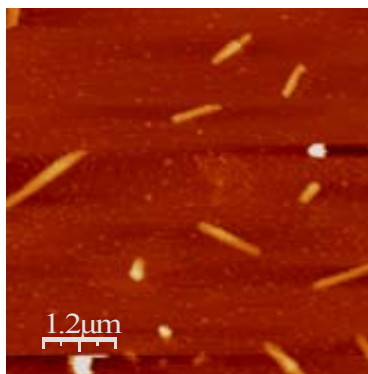
És important remarcar que els dos dissolvents (THF i toluè) tenen valors de  $\pi^*$  molt similars, i la capacitat de formar enllaços d'hidrogen és molt baixa ( $\alpha = 0$ ). Aquestes característiques promouen interaccions dèbils entre el dissolvent i les molècules de TCM-TTF i, per tant, permeten que es formin estructures ordenades, ja que prevalen les interaccions molècula-molècula. També s'ha de tenir en consideració, que el punt d'ebullició del toluè és més elevat i per tant, una evaporació més lenta pot afavorir la formació d'estructures més ordenades, en aquest cas donant lloc a la formació de fibres més llargues.

Contràriament, quan s'utilitza una solució d'un dissolvent polar, en aquest cas l'etanol, s'observa la formació d'agregats petits sobre mica i grafit. Molt ocasionalment es va observar la formació d'alguna fibra (Figura 4.22d). La formació d'aquests agregats està influenciada per la polaritat d'aquest dissolvent i la seva alta capacitat per formar enllaços d'hidrogen, que indueixen la formació d'interaccions molècula-dissolvent.

Actualment existeix un gran interès en la utilització d'estructures supramoleculares com a espècies electroactives, o fils moleculars, per actuar com a pont entre dos elèctrodes metàl·lics.<sup>40</sup> Si pensem en una futura aplicació del TCM-TTF per la preparació de dispositius OFETs basat en fibres d'aquest compost, és important i



necessari saber si aquestes estructures ordenades també es formen sobre els substrats que normalment s'utilitzen per la fabricació d'aquest tipus de dispositius. Per aquest motiu es van analitzar els assemblatges del TCM-TTF utilitzant  $\text{SiO}_2$  com a substrat, ja que és la base de la majoria de dispositius OFETs. A la Figura 4.23 es mostra una imatge representativa de les estructures formades a partir d'una solució  $10^{-4}\text{M}$  en toluè. Tot i que les fibres que s'observen són més curtes i menys abundants que en el cas del toluè sobre mica, és molt important destacar que aquestes predominen sobre la formació d'agregats. Segurament, l'optimització de la preparació de la mostra, és a dir, treballant a diferents concentracions, dissolvent i controlant l'atmosfera durant l'evaporació del dissolvent, resultaria en un augment i longitud de les fibres que ja observem.



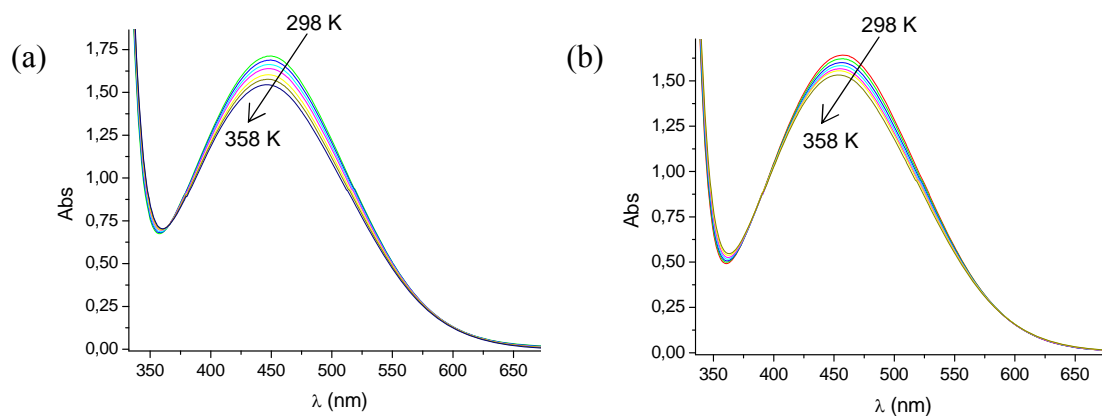
**Figura 4.23.** Imatge d'AFM després de dipositar una gota d'una solució  $10^{-4}\text{M}$  de TCM-TTF en toluè sobre  $\text{SiO}_2$ .

Per concloure aquest apartat, podem dir que les fibres observades poden ser molt interessants i creiem que podrien ser utilitzades per la fabricació de dispositius electrònics, ja que el tipus d'organització pot afavorir al pas dels electrons a través de la formació d'una estructura de banda  $\pi$ .

#### 4.2.2.2 Estudi per UV-Vis del tipus d'agregacions de les molècules de TCM-TTF en solució

Per estudiar l'efecte del dissolvent en les interaccions intermoleculares del TCM-TTF en solució, es va utilitzar la tècnica d'espectroscopia d'ultravioleta-visible (UV-Vis). Per fer l'estudi es varen escollir dos dissolvents amb polaritats molt oposades, com són l'etanol i el toluè, i amb els quals hem vist per AFM que les estructures formades són molt diferents. A la Figura 4.24 es presenten els espectres d'absorció d'UV-Vis

d'una solució  $10^{-3}$  M en etanol (Figura 4.24a) i en toluè (Figura 4.24b) en un rang de temperatura entre 298 i 358 K.



**Figura 4.24.** UV-Vis enregistrat en un rang de temperatura entre 298 i 358 K d'una solució  $10^{-3}$  M en a) etanol i b) toluè.

Per veure més clarament l'evolució en ambdós casos, els valors de la longitud d'ona màxima ( $\lambda_{\max}$ ) i el coeficient d'extinció molar ( $\epsilon_{\max}$ ) de la banda de màxima absorció centrada a 450 nm, estan llistats a la Taula 4.6.

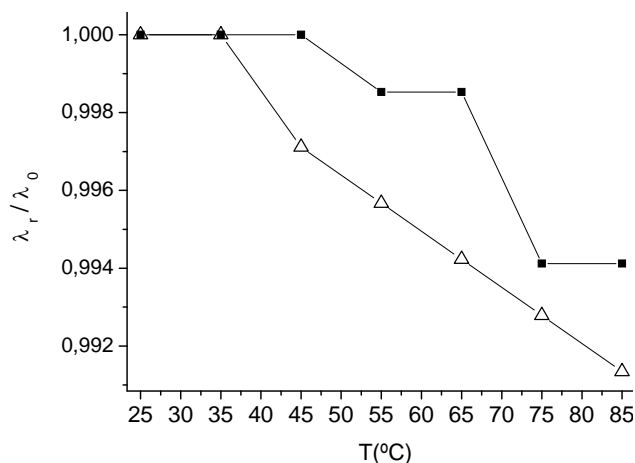
**Taula 4.6.** Coeficient d'extinció molar i longitud d'ona per la banda de màxima absorció d'una solució  $10^{-3}$  M de TCM-TTF en toluè i en etanol en un rang de temperatures entre 298-358 K.

T/K	$\epsilon_{\max} / \text{cm}^2\text{mol}^{-1}$		$\lambda_{\max} / \text{nm}$	
	Toluè	Etanol	Toluè	Etanol
298	1657.9	1667.6	457.5	448.9
308	1637.9	1643.9	457.5	448.9
318	1615.9	1619.3	456.2	448.9
328	1599.7	1595.9	455.5	448.2
338	1581.7	1561.7	454.8	448.2
348	1571.6	1535.3	454.2	446.3
358	1547.2	1503.8	453.5	446.3

En el dos dissolvents, l'augment de la temperatura es tradueix en un desplaçament de la  $\lambda$  cap a la zona blava de l'espectre i una disminució del valor d' $\epsilon$ . Aquest comportament indica la dissociació dels agregats formats per les molècules del

TCM-TTF amb la temperatura. Si comparem els espectres obtinguts en cada un dels dissolvents, observem que els valors de  $\lambda_{\max}$  estan més desplaçats cap a longituds d'ona més baixes en el cas de l'etanol, mentre que els valors de  $\epsilon_{\max}$  són més alts que els que s'obtenen en toluè. Aquest fet pot ser explicat per la major capacitat de l'etanol per formar enllaços d'hidrogen, i que induïx la dissociació dels agregats del TCM-TTF.

En la gràfica següent es comparen els valors de la  $\lambda_{\max}$  relativa obtinguda per ambdós dissolvents.



**Figura 4.25.** Variació de  $\lambda_{\max}$  (valors normalitzats) d'una solució  $10^{-3}M$  en etanol (■) i toluè (Δ).

L'efecte batocròmic, és a dir, el desplaçament de les bandes a longituds d'ona més grans, que s'observa en disminuir la temperatura és més gran en el cas del toluè, fet que reforça la idea de que en aquest dissolvent el TCM-TTF té una tendència més elevada a formar agregacions degudes a interaccions molècula-molècula més fortes.

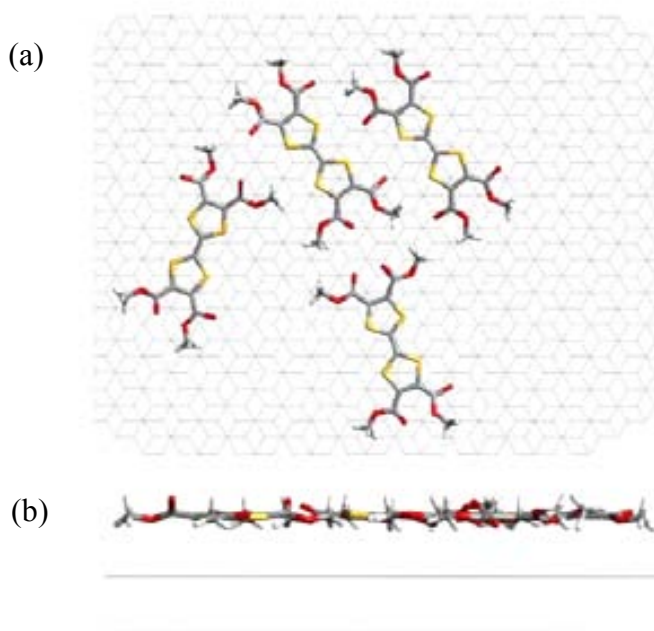
#### 4.2.2.3 Càlculs teòrics del tipus d'agregació del TCM-TTF sobre mica i grafit

Per tal de complementar l'estudi que s'ha presentat i amb la intenció de racionalitzar els resultats, es van realitzar un seguit de càlculs del tipus d'agregació del TCM-TTF sobre mica i grafit.

Aquest estudi s'ha portat a terme amb el Dr. Stefan T. Bromley de la Universitat de Barcelona. En tots els càlculs es va utilitzar el *force field* MM+ (de Hyperchem 7.01).<sup>41</sup> Per modelitzar el substrat de grafit, es va utilitzar un clústers de dues capes de grafit, cada una contenint 20 x 20 cel·les unitat. Per la mica muscovita, es va utilitzar una cel·la unitat de 8 x 4 amb unes mides de (34 x 40) Å<sup>2</sup> i es van assignar les càrregues iòniques a tots els àtoms (Al +3, Si +1, O<sub>superfície</sub> -0.75, O<sub>interior</sub> -1, K +1). En tots els càlculs, els possibles efectes del dissolvent es van incorporar d'una manera indirecte

assumint que: 1) les molècules de TCM-TTF estan ben dispersades abans d'interaccionar amb la superfície, o 2) que les molècules es comencen a organitzar ja en solució. D'aquesta manera, es va poder estudiar la interacció i l'estabilitat tant de molècules aïllades com de petits agregats de molècules sobre grafit i mica. L'estructura de les molècules està extreta de l'estructura cristal·lina del nou polimorf de TCM-TTF (polimorf 2) obtingut, el qual es descriu a l'apartat següent.

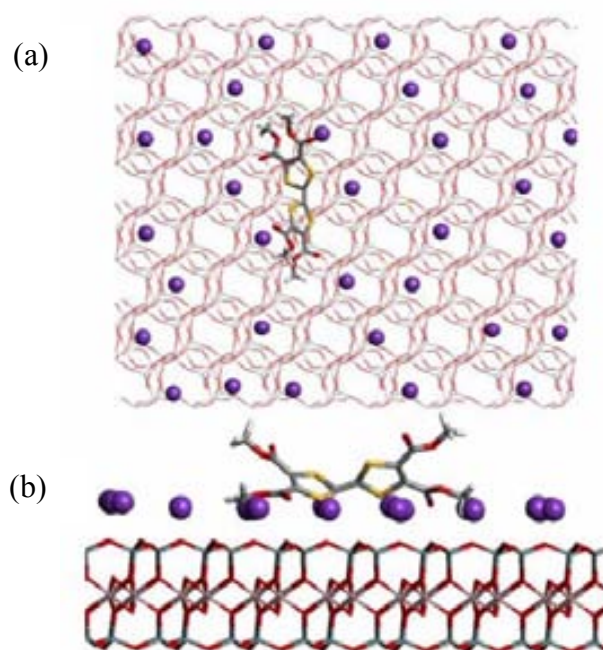
En el cas del grafit, totes les configuracions que es van obtenir dels càlculs realitzats, van ser de molècules separades, planes i paral·leles a la superfície. Aquest resultat es va obtenir tant si el càlcul s'iniciava a partir de molècules agregades com de molècules individuals sobre la superfície (Figura 4.26).



**Figura 4.26.** Configuració final d'un grup de molècules de TCM-TTF (polimorf 2) interaccionant sobre grafit. a) vista superior i b) vista lateral.

Tot i que l'ordenament és sempre de tipus coplanar, les molècules no sempre s'alineen de la mateixa manera, la qual cosa indica que les interaccions intermoleculares amb el grafit són dèbils. És important destacar que l'estabilitat d'aquesta organització observada en els càlculs concorda amb els resultats experimentals, ja que com hem vist en les imatges d'AFM, la tendència a formar capes del TCM-TTF sobre el grafit és la més predominant. Aquests resultats són similars a altres resultats teòrics trobats per oligotiofens substituïts dipositats sobre grafit.<sup>42</sup>

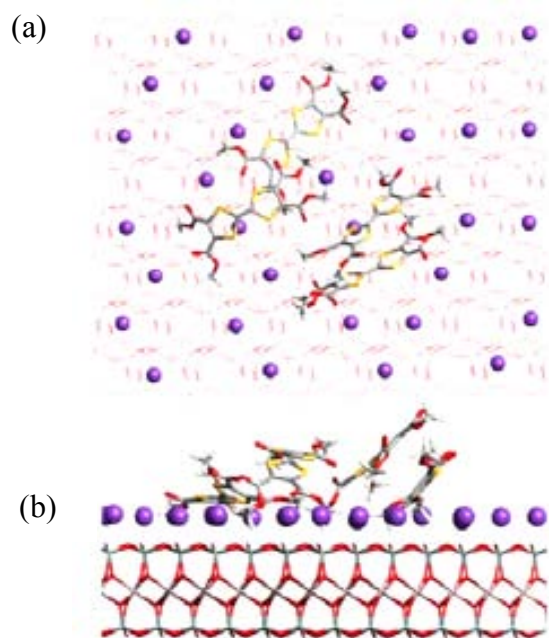
En el cas de la mica, la situació és més complicada degut a la presència de cations semimòbils a la superfície. Fins i tot en el cas d'una sola molècula es van obtenir varies configuracions estables, ja que la molècula tendeix a allotjar-se entre els cations per tal d'interaccionar amb més proximitat amb la capa d'òxid. Aquesta interacció normalment té lloc a través de només dos o tres dels carboximetils, ja que poden penetrar a través dels cations que es troben distribuïts arbitràriament, donant lloc a que les molècules quedin lleugerament aixecades de la superfície (Figura 4.27).



**Figura 4.27.** Configuració final d'una sola molècula de TCM-TTF interaccionant sobre mica.  
a) vista superior i b) vista lateral.

Tot i que energèticament és més favorable que els quatre grups carboximetils interaccionin amb la superfície per donar lloc a una configuració més plana de la molècula del TCM-TTF respecte la mica, l'obstacle que suposen els cations fan que aquesta configuració sigui la més improbable. Quan el càlcul es porta a terme amb més d'una molècula, sobretot quan s'aproximen a la superfície com un assemblatge de molècules ja format, les possibilitats de trobar la manera de que els quatre carboximetils quedin col·locats sobre la superfície són molt baixes, i de fet no es va observar en cap dels càlculs que es van realitzar. En quasi tots els càlculs en els quals es va partir d'un assemblatge de molècules que interacciona amb la superfície, al menys dues molècules mantenen una configuració on es troben interaccionant entre elles (Figura 4.28). Per

altra banda, quan a dues molècules inicialment separades se'ls “permet” interaccionar amb el substrat, les configuracions que involucren interaccions intermoleculares estan molt poc afavorides.



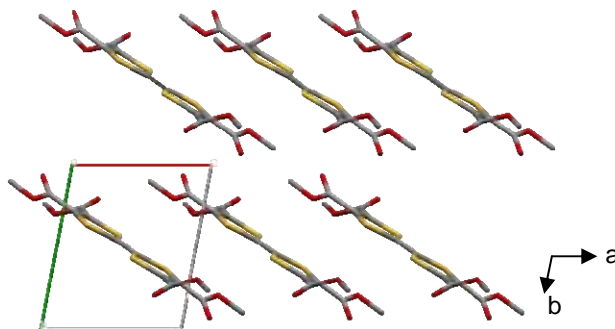
**Figura 4.28.** Configuració final d'un grup de molècules de TCM-TTF (partint del polimorf 2) interaccionant amb la mica. a) Vista superior i b) vista lateral.

Els resultats que s'han obtingut per càlculs teòrics concorden amb el que s'ha observat tant en solució a través del espectres d'absorció com quan s'ha dipositat una solució de TCM-TTF sobre mica i grafit. En el cas de l'etanol i el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , sembla ser que no formen estructures ordenades en la solució i tendeixen a formar petits agregats sobre mica. Aquest fet es deu segurament a que les primeres molècules que interaccionen amb el substrat en posicions diverses, poden actuar com a punts de nucleació per altres molècules, però degut a que les primeres molècules s'orienten arbitràriament, no són font de formació d'estructures ordenades regularment. Per altra banda, quan s'utilitzen dissolvents com el THF o el toluè, amb els quals sembla que les molècules tenen una certa organització ja en solució, aquestes interaccionen amb la superfície ja amb un previ ordenament que es manté i, per tant, tenen més tendència a formar les estructures moleculars ordenades que s'han observat per AFM.

#### 4.2.2.4 Influència del dissolvent en l'organització tridimensional del TCM-TTF

Amb els resultats obtinguts fins ara varem considerar interessant estudiar la influència del dissolvent en l'organització tridimensional.

A la literatura ja trobem descrita una estructura cristal·lina d'aquest compost (que anomenem polimorf 1).<sup>43</sup> Els cristalls resolts estan descrits com a prismes de color vermell fosc, i es varen obtenir a partir d'una solució calenta de metanol. A la Figura 4.29 es mostra una vista d'aquesta estructura cristal·lina. Les molècules estan desplaçades unes respecte les altres, de manera que no hi ha un bon solapament dels orbitals  $\pi$  entre els anells de TTF, i la distància S...S és molt gran, 4.809 Å. Amb aquestes característiques estructurals diríem que aquest compost no és un bon candidat per l'electrònica molecular ja que el transport de càrregues no està molt afavorit.



**Figura 4.29.** Estructura cristal·lina del polimorf 1 del TCM-TTF descrita a la literatura.<sup>43</sup>

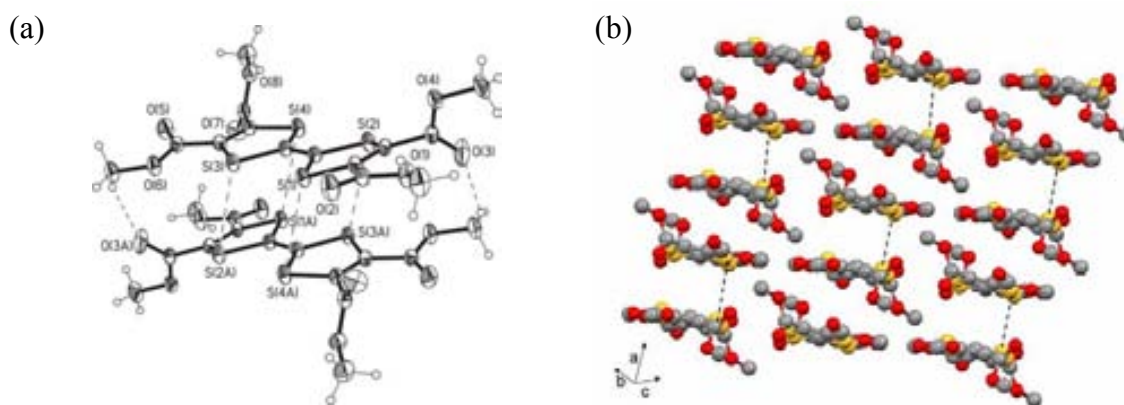
Amb la intenció de promoure interaccions intermoleculares més fortes, es va cristal·litzar el TCM-TTF per difusió en una mescla de dissolvents no-polars (benzè, que té uns paràmetres solvatocròmics molt similars als del toluè,<sup>39</sup> i hexà). Es van obtenir cristalls vermells plans rectangulars, que van poder ser resolts per raig X. L'estructura cristal·lina confirma la formació d'un nou polimorf (polimorf 2). A la Taula 4.7 es mostren les dades cristal·logràfiques del polimorf 2.

Aquests dos polimorfs presenten bandes diferents del grup carbonil a l'espectre de FT-IR. En el cas del TCM-TTF obtingut a partir de la solució en metanol, apareixen dues bandes a 1742 i 1715  $\text{cm}^{-1}$ , en canvi pel TCM-TTF obtingut de la mescla de dissolvents no polars, a l'espectre apareixen tres bandes a 1749, 1729 i 1708  $\text{cm}^{-1}$ . Aquesta diferència també reflecteix les diferents interaccions intermoleculares presents depenent del dissolvent emprat.

**Taula 4.7.** Paràmetres de l'estructura cristal·lina del polimorf 2.

Polimorf	2
Fórmula química	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>4</sub>
a (Å)	7.7303(3)
b (Å)	8.6700(3)
c (Å)	14.4648(6)
α (°)	101.122(2)
β (°)	104.772(2)
γ (°)	96.226(2)
V/Å <sup>3</sup>	907.02(6)
Z	2
Pes molecular	436.48
Sistema clínic	Triclínic
Grup espacial	P -1
T / K	233(2)
ρ <sub>calcd</sub> / g cm <sup>-3</sup>	1.598
R (F <sub>o</sub> )	0.0323
Rw (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> )	0.0831

A la Figura 4.30 es mostra l'empaquetament cristal·lí del polimorf 2. Les molècules de TCM-TTF s'empaqueten formant dímers al llarg de l'eix *a*. Les distàncies S...S intradímers més curtes són de 3.737 Å marcades amb una línia discontinua a la Figura 4.30, i la distància més curta S...S interdímers és 4.111 Å.



**Figura 4.30.** (a) Estructura cristal·lina del TCM-TTF amb distàncies S...S de 3.737 i 3.798 Å i interaccions O...H de 2.567 Å. El desplaçament dels el·lipsoides estan dibuixats amb un nivell de probabilitat del 40%. (b) Empaquetament cristal·lí del TCM-TTF (polimorf 2). La línia discontinua indica les distàncies S...S intradímer més curtes.



Tal i com ja hem mencionat abans, els esters estan considerats com a acceptors d'enllaços d'hidrogen, però els protons dels metils dels carbometoximetils poden actuar com a donadors. Això és el que s'observa en l'estructura obtinguda, ja que hi ha abundants enllaços d'hidrogen entre els metils i els grups carbonil en les tres direccions cristal·logràfiques. Els valors de les distàncies i l'angle d'alguns dels enllaços més forts trobats en l'estructura resolta estan resumits a la Taula 4.8.

**Taula 4.8.** Distàncies i angles d'alguns dels enllaços d'hidrogen trobats en l'estructura cristal·lina del nou polimorf 2.

	d [H(CH <sub>3</sub> )...O(CO)]/(Å)	d [C(CH <sub>3</sub> )...O(CO)]/(Å)	α(C-H...O)/(°)
<b>eix a</b> ( <i>intradímer</i> )	2.568	3.446	151
( <i>interdímer</i> )	2.690	3.619	160
<b>eix b</b>	2.971	3.379	107
<b>eix c</b>	2.569	3.027	109

L'obtenció d'una estructura amb interaccions més fortes entre les molècules confirma que les interaccions d'aquestes amb el dissolvent no polar són menors. Per tant, podem confirmar que el dissolvent també influencia en l'ordenament de les molècules del TCM-TTF en tres dimensions.

### 4.3 Resum

Els principals resultats obtinguts de l'estudi de l'assemblatge dels derivats de PTM **38**, **40** i **41** són:

- El nou derivat radical PTM **40** s'organitza a la interfície grafit-líquid d'una manera jeràrquica donant lloc a nanoestructures tridimensionals formades per files dobles de radical que s'han pogut modelitzar. En l'estabilització i organització del sistema hi participen interaccions de diferent naturalesa, Cl...Cl, Cl...Ph, π-π, van der Waals i CH...π entre les cadenes alquíliques i el substrat de grafit.
- Les cadenes alquíliques tenen dos principals efectes en el sistema estudiat, primer ajuden a l'obtenció de files dobles magnètiques ben ordenades i determinen la

separació entre elles, i segon, actuen com a barreres aïllants diamagnètiques entre files veïnes.

- Per AFM i TEM s'ha demostrat la gran tendència tant del derivat radical **40** com del derivat  $\alpha$ H-PTM **38** a formar estructures fibril·lars.
- Utilitzant la tècnica de MFM s'ha estudiat les interaccions de llarg abast presents en les organitzacions paramagnètiques i diamagnètiques formades pels derivats radical i  $\alpha$ H respectivament. Tot i que hi ha alguna indicació de la presència d'interaccions de llarg abast en el cas del radical, aquesta tècnica no és suficientment sensible per la seva detecció clara.

En referència a l'estudi de les organitzacions formades pel derivat TCM-TTF:

- S'ha demostrat, que controlant les interaccions intermoleculares del TCM-TTF en diferents dissolvents, és possible induir diferents tipus d'organitzacions tant en la preparació d'estructures en tres dimensions com en l'obtenció d'assemblatges sobre superfície. El dissolvent i el substrat són dos paràmetres determinants per l'auto-assemblatge del TCM-TTF. S'ha observat que utilitzant toluè com a dissolvent i mica com a substrat és possible afavorir interaccions molècula-molècula més fortes donant lloc a la formació de fibres nanoestructurades.
- Els models moleculars que hem obtingut ens han permès explicar la influència que té la naturalesa del substrat en el tipus d'organització, i coincideixen amb els resultats experimentals.
- S'ha resolt l'estructura cristal·lina d'un nou polimorf del TCM-TTF, que s'ha obtingut per difusió en dissolvents poc polars, els quals promouen interaccions intermoleculares addicionals en l'estructura.

## 4.4 Referències

- 1 a) J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern. *Nature* **2005**, *437*, 671. b) B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, C. G. Willson, G. M. Whitesides. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171.
- 2 a) G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto. *Science* **1991**, *254*, 1312. b) J. S. Lindsey. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 153. c) D. S. Lawrence, T. Jiang, M. Levett. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2229.
- 3 J. –M. Lehn. *Science* **2002**, *295*, 2400.
- 4 J. W. Steed, J. L. Atwood. *Supramolecular Chemistry*; Wiley & Sons: Chichester, **2000**.
- 5 a) M. C. Etter. Special Issue on Structure and chemistry of the Organic Solid State. *Chem. Mater.* **1994**, *6*. b) G. A. Jeffrey. *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, **1997**; c) I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 163.
- 6 a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525. b) M. O. Sinnokrot, C. D. Sherill. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7690.
- 7 D. Philip, J. F. Stoddart. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1996**, *35*, 1154.
- 8 a) Special Issue on Supramolecular Chemistry and Self-Assembly, *Science* **2002**, *295*, 2395. b) Special Issue on Supramolecular Approaches to Organic Electronics and Nanotechnology, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1227.
- 9 a) A. Schenning, E. W. Meijer. *Chem. Commun.* **2005**, 3245. b) J. Puigmarti-Luis, V. Laukhin, A. Perez del Pino, J. Vidal-Gancedo, E. Laukhina, D. B. Amabilino. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2007**, *46*, 238.
- 10 a) J. Wu, W. Pisula, K. Müllen. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 718. b) D. Wu, L. Zhi, G. J. Bodwell, G. Cui, N. Tsao, K. Müllen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 5417. c) A. C. Grimsdale, K. Müllen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592.
- 11 J. Gómez-Segura, I. Díez-Pérez, N. Ishikawa, M. Nakano, J. Veciana, D. Ruiz-Molina. *Chem. Commun.* **2006**, 2866.
- 12 M. van der Auweraer, F. C. De Schryver. *Nature Materials* **2004**, *3*, 507.
- 13 V. Palermo, P. Samori. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *4*, 4428.
- 14 a) M. Cavallini, F. Biscarini. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1269. b) J. Gomez-Segura, O. Kazakova, J. Davies, P. Josephs-Franks, J. Veciana, D. Ruiz-Molina. *Chem. Comm.* **2005**, 5615.

- 15 M. Lackinger, S. Griessl, T. Market, F. Jamitzky, W. M. Heckl. *J. Phys. Chem. B.* **2004**, *108*, 13652.
- 16 P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, R. Kleppinger, J. Van Herrikhuyzen, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15941.
- 17 W. Su, Y. Zhang, C. Zhao, X. Li, J. Jiang. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 1857.
- 18 G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- 19 a) D. M. Cry, B. Venkataraman, G. W. Flynn. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1600. b) S. De Feyter, F. C. De Schryver. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139.
- 20 a) G. C. McGonigal, R. H. Berhardt, D. J. Thomson. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28.
- 21 a) M. E. Stawasz, D. L. Sampson, B. A. Parkinson. *Langmuir* **2000**, *16*, 2326. b) Y. Kaneda, M. E. Stawasz, D. L. Sampson, B. A. Parkinson. *Langmuir* **2001**, *17*, 6185.
- 22 D. R. Talham. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5479.
- 23 L. Krusin-Elbaum, T. Shibauchi, B. Argyle, L. Gignac, D. Weller. *Nature* **2001**, *410*, 444. b) A. Cornia, A. C. Fabretti, M. Pacchioni, L. Zobbi, D. Bonacchi, A. Caneschi, D. Gatteschi, R. Biagi, U. del Pennino, V. de Renzi, L. Gurevich, H. S. J. Van der Zan. *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.* **2003**, *42*, 164. c) D. Ruiz-Molina, M. Mas-Torrent, J. Gomez, A. J. Balana, N. Domingo, J. Tejada, M. T. Martinez, C. Rovira, J. Veciana. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 42. d) J. Gómez-Segura, J. Veciana, D. Ruiz-Molina. *Chem. Commun.* **2007**, 3699.
- 24 M. Pomerantz, R. A. Pollak. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *31*, 602.
- 25 a) C. Durkam, M. E. Welland. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 458. b) W-T. Pong, C. Durkam, H. Li, W. Harneit. *J. Scann. Probe Microsc.* **2006**, *1*, 55. c) N. P. Guisinger, S. P. Elder, N. L. Yolder, M. C. Hersam. *Nanotechnology* **2007**, *18*, 1. d) M. E. Greene, N. P. Guisigner, R. Basu, A. S. Baluch, M. C. Hersam. *Surface Science* **2004**, *559*, 16. e) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, S. Perruchas, N. Roques, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, L. Basabe-Desmonts, B. J. Ravoo, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2215. f) M. Mannini, L. Sorace, L. Gorini, F. M. Piras, A. Caneschi, A. Magnani, S. Menichetti, D. Gatteschi. *Langmuir* **2007**, *23*, 2389. g) M. M. Matsushita, N. Ozaki, T. Sugawara, F. Nakamura, M. Hara. *Chem. Lett.* **2002**, *6*, 596.
- 26 J. Rabe, S. Buchholz. *Science* **1991**, *253*, 424.

- 27 T. Nakanishi, N. Miyashita, T. Michinobu, Y. Wakayama, T. Tsuruoka, K. Ariga, D. G. Kurth. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6328.
- 28 C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J-P. Launay, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240.
- 29 X. Ribas, D. Maspocho, K. Wurst, J. Veciana, C. Rovira. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5383.
- 30 J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 233.
- 31 Veure els reviews al issue *Chem. Rev.* **2004**, *104* (11).
- 32 E. Gomar-Nadal, J. Puigmartí-Luis, D. B. Amabilino. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 490.
- 33 a) M. Jorgensen, K. Bechgaard, T. Bjornholm, P. Sommerlarsen, L.G. Hansen, K. Shaumburg. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5877. b) T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769. c) C. Wang, D. Zhang, D. Zhu. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16372. d) T. Akutagawa, K Kakiuchi, T. Hasegawa, S. Noro, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko, J. Becher. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7283. e) J. Puigmartí-Luis, A. Minoia, A. P. del Pino, G. Ujaque, C. Rovira, A. Lledós, R. Lazzaroni, D. B. Amabilino. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9161.
- 34 N. Crivillers, M. Mas-Torrent, S. T. Bromley, K. Wurst, J. Veciana, C. Rovira. *Chem. Phys. Chem.* **2007**, *8*, 1565.
- 35 a) G. R. Desiraju. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290. b) G. R. Desiraju. *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441. c) T. Steiner, G. R. Desiraju. *Chem. Commun.* **1998**, 891.
- 36 R. W. Taft, M. J. Kamlet. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886.
- 37 M. J. Kamlet, R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377.
- 38 C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J. L. M. Abboud, R. Notario. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807.
- 39 a) Y. Marcus. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 409. b) C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- 40 a) A. P. H. J. Schenning, P. Jonkheijm, F. J. M. Hoeben, J. Van Herrikhuyzen, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, L. M. Herz, C. Daniel, C. Silva, R. T. Philips, R. H. Friend, D. Beljonne, A. Miura, S. De Feyter, M. Zdanowska, H. Uji-i, F. C.

- De Schryver, Z. Chen, F. Wurthner, M. Mas-Torrent, D. Den Boer, M. Durkut, P. Hadley. *Synth. Met.* **2004**, *147*, 43. b) L. Sardone, V. Palermo, E. Devaux, D. Credgington, M. de Loos, G. Marletta, F. Cacialli, J. Van Esch, P. Samori. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1276.
- 41 Hyperchem Manual: Computational Chemistry, Hypercube Inc., Waterloo, Gainesville, Florida, USA.
- 42 M. Surin, P. Leclère, S. de Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, F. C. de Schryver, O. Henze, W. J. Feast, R. Lazzaroni. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 7898.
- 43 V. K. Belskii, D. Voet. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 272.



# Capítol 5

## Part Experimental

### 5.1 Tècniques i instrumentació

#### 5.1.1 Espectroscòpia i espectrometria

- **Espectroscòpia d'infraroig (FT-IR):** Els espectres dels compostos s'han enregistrat com una solució sòlida en KBr en un espectrofotòmetre de transformada de Fourier Perkin Elmer, Spectrum One FT-IR *Spectroscopy*. Les abreviatures emprades en els espectres d'IR són les següents: banda d'intensitat dèbil (d), banda d'intensitat mitjana (m) i banda d'intensitat forta (f).
- **Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):** Els espectres s'han enregistrat al Servei d'RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona amb un aparell Bruker Avance 250 i Avance 500. S'ha fet servir tetrametilsilà o bé el dissolvent com a referència interna en els espectres. Les abreviatures emprades en els espectres de RMN són les següents: singlet, s; doblet, d; triplet, t; quadruplet, q; cincuplet, c; septoplet, sept; multiplet, m.
- **Espectrometria de masses de desorció/ionització per làser amb detecció de temps de vol (*Laser Desorption Ionization- Time Of Flight*, LDI-TOF):** Els espectres van ser enregistrats en un espectròmetre de masses Ultraflex (Bruker) operant amb extracció pulsada dels ions en mode positiu o negatiu a alta potència.
- **Espectroscòpia d'ultravioleta-visible (UV-Vis):** Els espectres s'han enregistrat en un espectrofotòmetre Cary 5E de *Varian*.
- **Espectroscòpia de Ressonància Paramagnètica Electrònica (*Electron Paramagnetic Resonance*, EPR):** Els espectres han estat enregistrats pel Dr. José Vidal Gancedo (ICMAB-CSIC) en un espectròmetre Bruker ESP 300 E equipat



amb una cavitat rectangular T102 que treballa amb banda X (9.5 GHz). En els espectres d'EPR de les monocapes, la relació senyal soroll es va incrementar per acumulació d'escans utilitzant un accessori *F/F lock* per garantir la reproductibilitat del camp.

- **Espectroscòpia de masses de ions secundaris amb detecció de temps de vol (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy, ToF-SIMS*):** Els espectres han estat enregistrats pel Dr. Raúl Pérez del Parc Científic de Barcelona (UB). S'ha utilitzat un ToF-SIMS IV (ION-TOF) que opera a una pressió de  $5 \times 10^{-9}$  mbar i utilitza ions  $\text{Bi}^{3++}$  com a ions primaris, de 25 keV. Es treballa aplicant polsos de clústers de ions primaris de 15 ns. Amb aquestes condicions es rastreja una àrea de la mostra de  $(125 \times 125) \mu\text{m}^2$  durant 30 segons. L'equip porta incorporat un neutralitzador de càrrega iònica, que permet evitar la sobrecàrrega dels materials. Els ions secundaris desabsorbts són accelerats a 2 keV, la massa s'analitza al tub de vol i són post-accelerats a 10 keV després de la detecció. L'àrea escombrada permet una resolució de massa  $> 10000$  m/z. L'abundància dels ions es va normalitzar en relació amb l'abundància d'ions totals per compensar les diferències en el nombre de dispars de Bi que cada mostra rep junt amb altres factors instrumentals.
- **Espectroscòpia de fotoelectrons (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS*):** Els espectres d'XPS del Capítol 3.1 van ser enregistrats pel Dr. Emiel A Speets al MESA+ Institute for Nanotechnology a la Universitat de Twente (Holanda) amb un equip Phi Quantera Scanning X-ray Multiprobe, amb un monocromador  $\text{Al}_{K\alpha}$  amb una font de raig-X amb una energia de 1486.6 eV. Es va utilitzar un feix de raig-X amb un diàmetre de 100  $\mu\text{m}$  per escombrar una àrea de  $(700 \times 300) \mu\text{m}^2$  amb una energia de pas de 224 eV i 0.8 eV d'interval. Les mostres es van neutralitzar utilitzant ions i electrons d'Ar de baixa energia. L'analitzador mesurava a un angle de  $45^\circ$  respecte la mostra. Els espectres del Capítol 3.2.3 i 3.2.4 han estat enregistrats pel Dr. Lorenzo Calvo Barrio i per la Dra. Aranzazu Villuendas Latorre dels Serveis Científicotècnics de Barcelona utilitzant un PHI 5500 Multitechnique System (de Physical Electronics) equipat amb una font monocromada de raig-X  $\text{Al}_{K\alpha}$  amb una energia de 1486.6 eV, col·locat perpendicularment al analitzador i cal·librat utilitzant la línia de Ag 3d5/2 amb

una amplada màxima a mitja alçada (*full width at half maximum*, FWHM) de 0.8 eV. L'àrea estudiada és de 0.8 mm<sup>2</sup> de diàmetre i s'utilitza una energia de pas de 187.5 eV i de 0.8 eV d'interval per l'espectre general i de 23.5 eV d'energia de pas i 0.1 eV d'interval pels espectres de diferents elements. Totes les mesures es varen fer a ultra alt buit en una cambra a una pressió entre  $5 \times 10^{-9}$  i  $2 \times 10^{-8}$  torr.

### 5.1.2 Voltamperometria cíclica

Les voltamperometries cícliques s'han realitzat utilitzant un potenciostat-galvanostat 263a de EG&G Princeton Applied Research en una cel·la estàndard de tres elèctrodes. Com a elèctrode de treball i elèctrode auxiliar s'han utilitzat fils de platí pur. L'elèctrode de referència utilitzat ha estat un elèctrode Ag/AgCl en dissolució 3 M de KCl amb doble pont salí.

### 5.1.3 Cromatografia

- **Cromatografia HPLC:** S'ha fet servir un cromatògraf LC10-A Series de Shimadzu equipat amb un detector d'UV-Vis ( $\lambda = 250-800$  nm). S'ha utilitzat una columna analítica de fase reversa d'octadecilsilà (Spherisorb ODS-2 25 cm x 0.46 cm d.i., mida de partícula 5  $\mu\text{m}$ ) de *Teknokroma*.
- **Cromatografia de capa fina (CCF):** El control de les reaccions i de les columnes s'ha fet sobre plaques d'alumini recobertes amb gel de sílice 60 F<sub>254</sub> subministrades per Merck. Les plaques es revelen sota una làmpada d'ultravioleta ( $\lambda = 254$  nm).
- **Cromatografia en columna:** S'ha utilitzat sílice 60 A. C. C. 35-70  $\mu\text{m}$  (sílice *flash*) subministrada per la casa comercial SDS. Pels compostos inestables a la sílice s'ha fet servir Florisil (silicat de magnesi, 60-100 mesh ASTM) de SDS.

#### 5.1.4 Altres tècniques i instruments

- **Punts de fusió (P.f.):** Els punts de fusió expressats com un interval de temperatura han estat mesurats emprant un aparell Melting Point SMP10, BIBBY Stuart Scientific.
- **Microscòpia de Transmissió Electrònica (*Transmission Electron Microscopy*, TEM):** Les imatges de TEM es van obtenir en un microscopi de 200 KV Joel JEM-2011 amb una càmera CCD Gatan 794 MSC 600HP. En tots els casos les reixetes que es van utilitzar van ser reixetes de coure recobertes amb carbó. Les mostres es van preparar per deposició d'una gota de la solució sota estudi, i en cap cas van ser tractades amb cap agent de tinció.
- **Microscòpia de Força Atòmica (*Atomic Force Microscopy*, AFM):** Les imatges s'han enregistrat al Servei de Microscòpia de l'ICMAB juntament amb el Dr. Àngel Pérez utilitzant un aparell del model PicoSPM, Agilent 4500 SPM de Molecular Imaging, i pel Dr. Jordi Díaz dels Serveis Científicotècnics de Barcelona, utilitzant un microscopi Multimode de Digital Instruments (Veeco). S'ha treballat sempre en mode de contacte intermitent. Les puntes utilitzades són de silici tipus FM de Nanosensors, de constant de força de 1.2-3.5 N/m, i de diàmetre de 5 nm. Totes les imatges van ser obtingudes a temperatura ambient i a l'aire. Les mesures de conductivitat 3D que es presenten en el Capítol 3.2.3 s'han enregistrat junt a la Dr. Carmen Munuera a l'ICMAB. Per les mesures s'ha utilitzat un equip Nanotec<sup>1</sup> i el software de NanotecTM.3. S'ha utilitzat una punta conductora comercial recoberta amb diamant dopat amb bor (Nanosensors) amb una  $K = 2.8 \text{ Nm}^{-1}$ .
- **Microscòpia d'Escombrat per Efecte Túnel (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM):** Les imatges d'STM a la interfície líquid-sòlid presentades en el Capítol 4.1 es van registrar al grup "Division of Molecular and Nano Materials" del Prof. Steven De Feyter a la Universitat Catòlica de Lovaina (Bèlgica) amb el Dr. Shuhei Furukawa. L'aparell utilitzat és un Agilent 5500 (Molecular Imaging) i es treballa amb una punta de Pt/Ir (80%/20%) que s'afila mecànicament. Les imatges

es van enregistrar en mode de corrent constant a temperatura ambient. La resta d'imatges que es presenten han estat obtingudes en Els Serveis Científicotècnics de Barcelona pel Dr. Jordi Díaz, utilitzant un aparell Pico SPM de Molecular Imaging. L'estudi d'STM que s'està portant de les SAMs de PTM sobre Au(111) s'està portant a terme junt al Dr. Piotr Cyganik i M.Sc. Katarzyna Szlagowska, i s'utilitza un STM Nanoscope.

- **Microscòpia confocal:** S'ha utilitzat un microscopi de fluorescència confocal invertit (CFM, Zeiss Axiovert) amb un objectiu amb lents per immersió en oli (63x/1.4 Oil DC). Es va utilitzar un làser Ar:Kr (Spectra Physics, BeamLok 2060).
- **Microscòpia de fluorescència:** S'ha utilitzat un microscopi invertit Olympus IX71 equipat amb un cremador de mercuri U-RFL-T com a font de llum i una càmera digital DP70 per l'adquisició de les imatges. La llum d'excitació UV ( $340 \text{ nm} \leq \lambda \leq 370 \text{ nm}$ ) es filtra utilitzant un filtre Olympus U-MWV.
- **Angle de contacte:** Totes les mesures s'han realitzat utilitzant aigua ultrapura. Les mesures presentades en el capítol 3.2.1 es varen realitzar emprant un aparell Krüss G10 Contact Angle Measuring Instrument, equipat amb una càmera CCD, utilitzant el software 1.51 per l'anàlisi de la forma de la gota. L'ajust de la gota es va fer utilitzant els mètodes DPA32 Tangent 1 i Tangent 2. Les mesures d'angle de contacte del capítol 3.2.2 i 3.2.3 es varen realitzar al Parc Científic de Barcelona, Plataforma de Nanotecnologia, en un aparell OCA 15+ amb el suport del software SCA20 (Dataphysics, Alemanya).
- **Elipsometria:** Les mesures es varen realitzar al MESA+ Institute for Nanotechnology a la Universitat de Twente (Holanda) utilitzant un elipsòmetre Plasmon ellipsometer ( $\lambda = 633$ ) assumint un índex de refracció d'1.5 per la SAM i 1.46 per la subcapa d'òxid natiu. El gruix de la capa d'òxid de silici es va mesurar per separat en una zona no modificada de la mateixa oblea de silici i el valor es va restar al gruix total de la monocapa que recobreix l'òxid de silici.

- **Fluorescència:** Les mesures de fluorescència de les capes es van realitzar a l'aire utilitzant un espectrofotòmetre Edinburgh FS900. Com a font d'excitació es va utilitzar una làmpada de Xenó de 450 W. L'espectre d'emissió es va enregistrar després d'una excitació a 370 nm. La llum emesa es va detectar a un angle de 90° respecte el feix d'excitació. El substrat de quars funcionalitzat (mides: 40 mm x 17 mm x 1 mm) es va col·locar en un angle de 45° dintre de la cubeta, col·locada sobre un suport externament giratori. Es va utilitzar un filtre de 495 nm.

## 5.2 Determinació de les estructures cristal·lines per raigs X

La resolució de les estructures cristal·lines s'ha portat a terme pel Dr. Klaus Wurst de la Universitat d'Innsbruck (Àustria). Les mesures cristal·logràfiques s'han realitzat a 233(2) K. S'ha utilitzat un difractòmetre Nonius Kappa charge-coupled device (CCD) amb una radiació monocromàtica  $\text{Mo}_{K\alpha}$  ( $\lambda=0.71073$  Å). A la taula 5.1 es mostra les dades cristal·logràfiques del compost **22**.

**Taula 5.1.** Dades cristal·logràfiques del TTF  $\pi$ -extès **22**

Compost	<b>22</b>
Fórmula empírica	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{S}_8$
Pes molecular	570.86
Sistema cristal·lí	Triclínic
Grup espacial	P-1
Color del cristall	Groc
a (Å)	5.1844(2)
b (Å)	15.7517(6)
c (Å)	17.2326(7)
$\alpha$ (°)	113.768(2)
$\beta$ (°)	98.300(2)
$\gamma$ (°)	96.630(2)
V (Å <sup>3</sup> )	1250.77(8)
$\rho_{\text{calcd}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.516
F (000)	588
Z	2
R ( $F_0$ )	R1 = 0.0540
Rw ( $F_0^2$ )	R2 = 0.0678
Bondat de l'ajust $F^2$	1.066

## 5.3 Càlculs teòrics

**5.3.1 Càlculs presentats en el Capítol 2** Tots els càlculs DFT es van realitzar utilitzant el codi Gaussian 98.<sup>2</sup> L'acoblament electrònic entre molècules de TTF adjacents en el cristall es va estimar segons el mètode descrit a la ref.3. Dues molècules de TTF optimitzades per DFT (en una conformació aproximada a la de l'estructura cristal·lina) es van col·locar en les posicions veïnes respectives en el cristall. Les separacions dels nivells HOMO degut a aquestes conformacions es van calcular utilitzant el Hamiltonià INDO/S. La meitat de la separació calculada dona un valor estimat de la integral de transferència.

**5.3.2 Càlculs semiempírics presentats en el Capítol 3 (3.2.5 Isomerització del PTM 25)** Els càlculs teòrics, es varen realitzar utilitzant el programa Hyperchem, amb el mètode semiempíric PM3 i utilitzant l'algoritme Fletcher-Reeves per fer l'optimització de les geometries.

**5.3.3 Càlculs presentats en el Capítol 4 (4.2.1.3 Modelització de les organitzacions del PTM 40)** Les organitzacions supramoleculares han estat modelitzades utilitzant una aproximació atomística basada en un *force-field molecular mechanics* (MM) i simulacions *molecular dynamics* (MD). S'han realitzat càlculs DFT per obtenir una geometria fiable de la unitat de PTM i per determinar la deslocalització de la densitat d'espín. Per modelitzar l'estabilitat en superfície, primer d'una sola molècula i després per un grup de molècules, s'ha utilitzat el *molecular modeling package TINKER 4.2* amb el *force field* MM3(2000). Totes les simulacions MD s'han dut a terme en un *canonical ensemble (constant NVT)* a temperatura ambient, per una duració de 200 ps després d'equilibrar el sistema. Totes les simulacions s'han realitzat sense incloure explícitament les molècules de dissolvent. El dissolvent s'ha considerat com un medi dielèctric continu.<sup>4</sup>

**5.3.4 Càlculs presentats en el Capítol 4 (4.2.2.3 Organitzacions del TCM-TTF en superfície)** Per tots els càlculs es va utilitzar el *force field* MM+ implementat a Hyperchem 7.01.<sup>5</sup> Per modelitzar la superfície de grafit, es va utilitzar un clúster molt gran format per dues capes de grafit, cada una formada per 20 x 20 cel·les unitat. Per la superfície de mica muscovita, es va utilitzar un cluster de 8 x 4 cel·les unitats amb una mida d'aproximadament (34 x 40) Å<sup>2</sup>, i es van assignar les càrregues iòniques a tots els

àtoms (Al+3, Si+1, O<sub>superfície</sub>-0.75, O<sub>interior</sub>-1, K+1, per l'oxigen s'indica la seva posició a la capa de mica) per ser consistent amb altres estudis teòrics semblants.<sup>6</sup> Una vegada les molècules o organitzacions de molècules estaven suficientment optimitzats per ser relaxades internament i estaven interaccionant significativament amb el substrat, es van utilitzar cicles de *molecular dynamics* (MD) de 20 ps a 300 K per relaxar tèrmicament les configuracions. Després de cada cicle de MD, cada sistema es va optimitzar per obtenir la configuració relaxada de mínima energia.

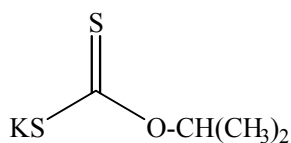
## 5.4 Reactius i dissolvents

Els dissolvents emprats en síntesi i cromatografia pertanyen a la gama “pur per síntesi” de les cases comercials SDS, Panreac, Fluka, Aldrich Chemical i Merck. Els dissolvents utilitzats per HPLC (acetonitril i tetrahidrofurà) i tots els dissolvents utilitzats en la química de superfícies, són de la categoria ROMIL-SpS (*Super Purity Solvent*). Quan va ser necessari treballar amb dissolvents anhidres es van seguir els procediments habituals.<sup>7</sup> El clorur de metilè, cloroform i acetonitril es van destil·lar sobre pentòxid de fòsfor sota atmosfera de nitrogen; el toluè, tetrahidrofurà (THF) i èter etílic sobre sodi metàl·lic sota atmosfera inerta. El CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i THF utilitzats per les voltamperometries cícliques, es van anhidritzar i es van passar sobre alumina bàsica per eliminar les restes d'àcid en el cas del clorur de metilè i per eliminar els peròxids en el cas del THF, i es van desgassificar amb argó. Els tamisos moleculars utilitzats són de la casa comercial Aldrich Vedas de 4 Å de diàmetre i activats a la mufla a 450°C.

## 5.5 Síntesis i caracterització

### 5.5.1 Síntesi dels derivats de *tetratriafulvalens*

#### 5.5.1.1 Preparació de l'isopropil xantat de potassi (2)<sup>8</sup>

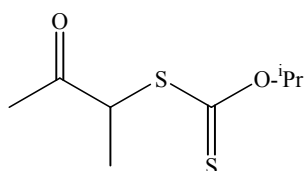


En un baló de 100 ml es prepara una solució de 1.19 g (18 mmol) de KOH en 30 ml d'isopropanol, aquesta es deixa en agitació durant 1 hora, transcorregut aquest temps s'hi

addiciona gota a gota 1.36 g (18 mmol) de CS<sub>2</sub>. La formació d'un precipitat groc molt clar és instantània. Es separa el precipitat per filtració. Es recristal·litza amb etanol absolut, es filtra i es renta amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. S'obtenen 2.43 g (78%) d'un sòlid cristal·lí de color groc pàl·lid.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, D<sub>2</sub>O)** δ(ppm): 5.41 (sept, *J* = 6 Hz, 1H, CH-*i*-Pr), 1.22 (d, *J* = 6 Hz, 6H, (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)); **RMN-<sup>13</sup>C (250 MHz, D<sub>2</sub>O)** δ(ppm): 231.81 (C=S), 77.76 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 20.56 (CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 1459 (m), 1384 (m), 1371 (f), 1184 (f), 1148 (f), 1130 (f), 1054 (f).

### 5.5.1.2 Preparació de 3-(2-isopropiloxitiocarboniltio)-butan-2-ona (3)



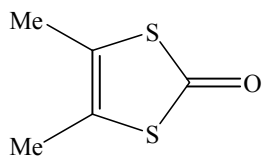
Aquesta síntesi es va adaptar segons la metodologia que es troba descrita a la literatura.<sup>9</sup> A una solució de 4.90 g (31 mmol) de 3-bromobutan-2-ona en 35 ml d'etanol sec, s'hi addiciona gota a gota una solució de 5.60 g (31 mmol) d'isopropil xantat de potassi (2) en 400 ml d'etanol sec. També es pot utilitzar acetona com a dissolvent i igualment s'obtenen rendiments molt alts. Després de pocs minuts es forma un precipitat de color blanc. Es manté la mescla de reacció a temperatura baixa amb un bany de gel i amb agitació constant durant 4 hores.

La solució adquireix un color groc pàl·lid. La mescla de reacció s'aboca sobre 600 ml d'aigua salada i s'extreu amb 250 ml d'èter etílic. Es repeteix l'extracció amb èter (3x150 ml). La fase orgànica s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre i es concentra sota pressió reduïda. Es forma una emulsió que es solubilitza amb 50 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, el qual és evaporat sota pressió reduïda per obtenir 5.91 g (91%) d'un oli groc, que s'utilitza sense prèvia purificació en la següent reacció.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 5.75 (sept, *J* = 6.2 Hz, 1H, CH-*i*-Pr), 4.40 (q, *J* = 7.4 Hz, 1H, CH), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>CO), 1.49 (d, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.42 (d, *J* = 6.2 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>-*i*-Pr).



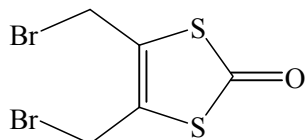
## 5.5.1.3 Síntesi de 4,5-dimetil-2-oxo-1,3-ditiol (4)



Sobre 160 ml d'àcid sulfúric concentrat, prèviament refredat amb un bany de gel i sal, s'hi addiciona gota a gota 5.76 g (28 mmol) de 3-(2-isopropiloxitiocarboniltio)-butan-2-ona (3). Acabada l'addició, es deixa la mescla de reacció al bany de gel durant 15 minuts i després es manté en agitació a temperatura ambient durant 1 hora i 30 minuts més. La solució resultant s'aboca sobre 400 ml de gel. Ràpidament es forma un precipitat blanc. El producte s'extreu amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4x100 ml). S'agrupen les fases orgàniques i es renten amb aigua (3x50 ml). S'asseca amb  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i s'elimina el dissolvent.

El producte es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice, utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a eluent. S'obtenen 3.9 g (93%) d'un sòlid blanc cristal·lí amb una olor molt característica.

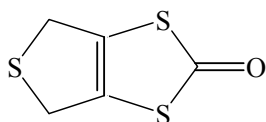
**P.f.:** 46-47°C; **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ (ppm): 2.17 (s, 6H); **RMN-<sup>13</sup>C (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ (ppm): 191.9, 122.6, 13.5. **FT-IR (KBr)**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2942 (d), 2914 (d), 1754 (m), 1655 (f), 1598 (f), 1434 (f), 1188 (m), 1092 (m), 940 (d), 886 (m), 756 (m), 576 (d), 425 (m). **LDI-TOF** ( $\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_2\text{O}$ ;  $M=146.22$ ) (mode positiu);  $m/z$ : 146.5.

5.5.1.4 Preparació de 4,5-bis(bromometil)-2-oxo-1,3-ditiol (5)<sup>10</sup>

Una solució de 3.6 g (25 mmol) de 4,5-dimetil-2-oxo-1,3-ditiol (4) i 8.5 g (48 mmol) de N-bromosuccinimida (NBS) en 200 ml de  $\text{CCl}_4$  es porta a reflux durant 4 hores sota irradiació d'una làmpada de llum blanca (500 W). La reacció se segueix per cromatografia de capa fina (eluent: ciclohexà/AcOEt (4/1)). Passades les 4 hores, s'atura el reflux, la mescla es deixa refredar i es deixa a la nevera durant tota la nit, per tal de que precipiti el compost desitjat i la succinimida. Es filtra, el filtrat conté una mescla del compost monobromat i el tribromat. El precipitat es redissol amb 250 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i es renta amb aigua (10x50 ml). La fase orgànica s'asseca amb  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidre i es concentra sota pressió reduïda. El producte es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice, utilitzant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  com a eluent, per obtenir 4.08 g (58%) de cristalls marronosos.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 4.41 (s, 2H); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2979 (d), 1717 (d), 1631 (f), 1220 (d), 1204 (m), 1158 (d), 956 (d), 872 (d), 740 (d), 599 (m), 432 (m).

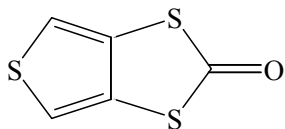
#### 5.5.1.5 Preparació de 4,5-sulfanildimetilen-2-oxo-1,3-ditiol (6)<sup>11</sup>



Una solució de 3.40 g (11 mmol) de 4,5-bis(bromometil)-2-oxo-1,3-ditiol (5) en 700 ml de THF/EtOH (4/1) i una solució de 2.75g (11 mmol) de Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O en 700 ml de H<sub>2</sub>O/EtOH (4/1) s'addicionen lenta i simultàniament sobre 560 ml d'etanol. Es manté agitació constant fins que acaba l'addició (7 hores). La reacció es segueix per CCF (eluent: ciclohexà/AcOEt (4/1)). Es divideix el volum de la mescla de reacció en dos i es fa el tractament per separat. La mescla de reacció es transfereix a un erlenmeyer que conté 350 ml d'H<sub>2</sub>O i 350 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. S'agita vigorosament per fer l'extracció, la fase orgànica es renta amb H<sub>2</sub>O (3x175 ml), es separa la fase orgànica, s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre i es concentra sota pressió reduïda. El producte es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice, utilitzant com a eluent inicial una mescla hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) i augmentant la polaritat poc a poc incrementant la proporció de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, per obtenir 1.62 g (82%) d'un sòlid color crema, no estable a l'aire.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 4.11 (s, 2H ).

#### 5.5.1.6 Preparació de 5,6-tieno[2,3-d]-1,3-ditiol-2-ona (7)



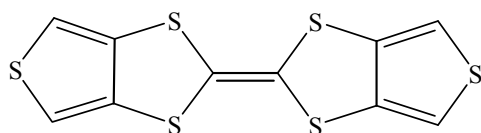
**Mètode A:** Per la preparació de 7 s'ha adaptat la metodologia descrita a la literatura.<sup>11</sup> Una solució de 2.35 g (10.4 mmol) de 2,3-dicloro-5,6-diciano-1,4-benzoquinona (DDQ) i 0.90 g (5 mmol) de 4,5-sulfanildimetilen-2-oxo-1,3-ditiol (6) en 50 ml de toluè sec, es porta a reflux durant 2 hores i 30 minuts. Es forma un precipitat de color rosa que es filtra i s'asseca sota buit. El producte es purifica per cromatografia en columna gel de sílice, utilitzant com a eluent una mescla hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1), i finalment s'obté el producte pur com una pols microcristal·lina blanca, 0.727 g (82%).

**Mètode B:** La preparació de 7 a través d'aquest segon mètode s'ha adaptat de la síntesi descrita a la literatura.<sup>12</sup> La reacció es du a terme en condicions totalment

anhidres. A una solució de 3,4-dibromotiofè (1.00 g, 4.1 mmol) en THF anhidre, a  $-78^{\circ}\text{C}$ , se l'hi addiciona 3.2 ml d'una solució 1.4 M (4.5 mmol) de *n*-BuLi i es deixa en agitació durant 30 minuts. Transcorregut aquest temps, s'hi addiciona 0.14 g (4.3 mmol) de  $\text{S}_8$ , i es manté en agitació durant 90 minuts més. Durant aquest temps, la solució adquireix un color ataronjat. Després, la mescla es tracta altra vegada amb *n*-BuLi (1 equiv) i  $\text{S}_8$  (1 equiv). Després d'una hora més, s'addiciona a la mescla, una suspensió de carbonilbis(imidazol) (0.678 g, 4.2 mmol) en THF sec (20 ml). La solució canvia ràpidament a un color més marronós. La mescla es manté en agitació durant 1 hora més, i passat aquest temps, es retira el bany d'acetona-neu carbònica ( $-78^{\circ}\text{C}$ ), i es deixa temperar a temperatura ambient, mantenint l'agitació durant 15 hores més. El producte es purifica per cromatografia en columna (toluè/hexà, 1/1) obtenint 50 mg del compost pur (8 %).

**P.f.:**  $109\text{-}111^{\circ}\text{C}$  (lit.  $107\text{-}108^{\circ}\text{C}$ ); **RMN- $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta(\text{ppm})$ : 7.34 (s, 2H); **FT-IR (KBr)**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3098 (m), 1635 (f), 1317 (m), 975 (m), 875 (m), 845 (m), 825 (m), 781 (f), 542 (d), 462 (d).

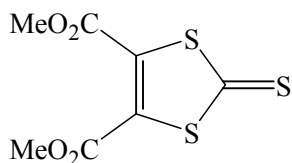
#### 5.5.1.7 Preparació del ditiofetetratiafulvalè (DT-TTF)<sup>12</sup>



Sota atmosfera d'argó, es porta a reflux una barreja formada per 0.66 g (3.8 mmols) de 5,6-tieno[2,3-d]-1,3-ditiol-2-ona (**7**) prèviament recristal·litzada amb hexà i 4.7 ml de trimetilfosfit ( $\text{P}(\text{OMe})_3$ ) recent destil·lat. Transcorreguda una hora, comença a precipitar un sòlid de color groc. La reacció s'atura després de 8 hores, el precipitat format es filtra, es renta amb èter i s'asseca al buit. S'obté el producte desitjat en forma de pols groga microcristal·lina, 421 mg (70%).

**P.f.:**  $258\text{-}259^{\circ}\text{C}$  (lit.  $259\text{-}260^{\circ}$ ); **RMN- $^1\text{H}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta(\text{ppm})$ : 6.92 (s, 4H); **FT-IR (KBr)**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3095 (d), 1465 (m), 1320 (m), 837 (d), 832 (m), 764 (m), 750 (f), 701 (d).

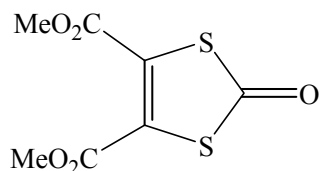
### 5.5.1.8 Preparació de 4,5-bis(carbometoxi)-1,3-ditiol-2-tiona (12)<sup>13</sup>



Es porta a reflux una dissolució d'etilenditicarbonat (10.04 g, 74 mmol) i dimetil acetilendicarboxilat (10.44 g, 73 mmol) en 50 ml de toluè anhidre, durant 22 hores, sota atmosfera inerta i protegida de la llum. S'observa un enfosquiment progressiu del color de la dissolució. Les aigües de reacció es concentren en calent fins a un terç del seu volum i el sòlid precipitat s'aïlla per filtració, es renta amb èter etílic i es recristal·litza amb hexà/toluè 7/3, per obtenir fins a 13.44 g (73%) d'uns cristalls de color groc allargats caracteritzats com a **12**.

**P.f.:** 88-89 °C (lit. 87-89); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 3.96 (s, 6H); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>) 2956 (d), 1745 (f), 1720 (f), 1552 (m), 1436 (m), 1424 (m), 1242 (f) 1086 (f), 1059 (m), 1008 (m), 921 (m), 835 (m), 776 (m), 761 (m), 744 (m), 697 (m), 509 (d), 469 (d).

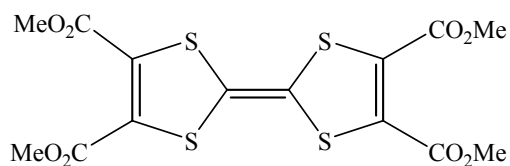
### 5.5.1.9 Preparació de la 4,5-bis(carbometoxi)-1,3-ditiol-2-ona (13)<sup>14</sup>



Es dissol **12** (7.16 g, 29 mmol) i Hg(OAc)<sub>2</sub> (21.18 g, 67 mmol) en 180 ml de CHCl<sub>3</sub>/HOAc, 3/1) i es deixa agitant aquesta solució sota atmosfera inerta a temperatura ambient durant una nit. Es filtra amb Celita per separar el Hg(OAc)<sub>2</sub> sobrant. S'elimina l'excés de HOAc amb NaHCO<sub>3</sub> (solució aquosa saturada, 3x60 ml), es renta amb H<sub>2</sub>O (3x60 ml) i la dissolució resultant es tracta amb carbó actiu, s'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color groc pàl·lid com a residu (6.38 g). Es cristal·litza amb etanol obtenint fins a 6.03 g (90%) del producte com unes agulles blanques.

**P.f.:** 66-67 °C (lit. 66-67 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**: 3.91 (s, 6H); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>) 2967 (d), 2956 (m), 1755 (f), 1730 (f), 1668 (f), 1624 (f), 1560 (m) 1426 (f), 1236 (f), 1100 (f), 1011 (m), 1000 (f), 922 (m), 889 (m), 818 (m), 775 (d), 763 (m), 742 (m), 595 (m), 549 (m), 479 (d), 456 (d).

### 5.5.1.10 Preparació del tetra(carbometoxi)tetratiafulvalè (TCM-TTF)<sup>15</sup>

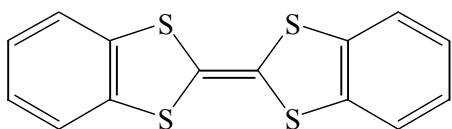


**Mètode A)** Una mescla de 14.99 g (60 mmol) de la 4,5-bis(carbometoxi)-1,3-ditiol-2-tiona (12) i 15 ml de trimetilfosfit recent destil·lat en 120 ml de toluè sec, es deixa a reflux sota atmosfera d'argó durant tota la nit. Després de deixar refredar a temperatura ambient, s'evapora el dissolvent sota buit. El residu obtingut es recristal·litza amb metanol. Finalment s'obté 5.72 g (44%) d'un sòlid de color vermell-violeta.

**Mètode B)** Seguint el mateix procediment experimental que en l'apartat anterior, però partint d'una mescla de 1.0 g (4.2 mmol) de la 4,5-bis(carbometoxi)-1,3-ditiol-2-ona (13) i 1 ml de trimetilfosfit en 8 ml de toluè, es varen obtenir 0.578 g (62%) del producte desitjat.

**P.f.:** 169-171 °C (lit.<sup>16</sup> 169-170 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 3.85 (s, 12H); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2951 (d), 1741 (f), 1715 (f), 1571 (m), 1430 (m), 1287 (f), 1252 (f), 1024 (m), 768 (d).

### 5.5.1.11 Preparació del dibenzotetratiafulvalè (DB-TTF)<sup>17</sup>

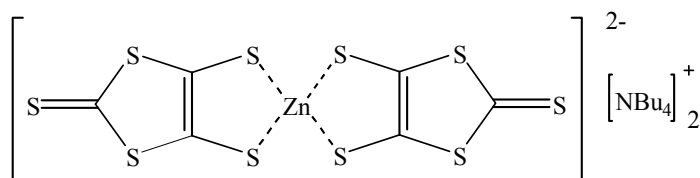


Una barreja de 0.651 g (1.49 mmol) de TCM-TTF, 0.9 ml (7.8 mmol) de 1,2-benzeditiol i 2.1 ml (15 mmol) de trietilamina acabada de destil·lar en 30 ml d'acetonitril sec, es porta a reflux sota atmosfera d'argó durant 19 hores. Es forma un precipitat de color ataronjat. La mescla de reacció s'aboca sobre 150 ml d'aigua i s'extreu amb benzè (2x100 ml). La fase orgànica (color taronja) es renta varies vegades amb aigua (6x100 ml), s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre i s'elimina el dissolvent, obtenint-se un sòlid groc-taronja, que es recristal·litza amb clorobenzè per evaporació lenta del dissolvent. S'obtenen cristalls de color groc en forma d'agulles, es filtren i s'assequen sota buit, 389 mg (86%).

**P.f.:** 233-235°C (lit. 232-234 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 7.27 (m, 4H), 7.12 (m, 4H); **FT-IR (KBr)** ν(cm<sup>-1</sup>): 3052 (d), 2923 (d), 1443(m), 1431(m), 1117(m),

773(m), 742 (f), 674(m); **UV-Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ(nm) (ε) = 311 (22161), 286 (19224), 256 (22644).

### 5.5.1.12 Preparació de [Zn(dmit)]<sub>2</sub>(NBu<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (14)



Aquesta reacció s'ha dut a terme seguint el mètode descrit per Hartke i Steimecke<sup>18</sup> amb algunes modificacions. La

dimetilformamida (DMF) es filtra fent-la passar per alúmina per eliminar l'aigua que pugui contenir. Sota atmosfera inerta, s'addiciona lentament una mescla de 80 ml (1.32 mol) de CS<sub>2</sub> i 157 ml (1.50 mol) de DMF, sobre 10.15 g (0.44 mol) de sodi metàl·lic tallat a trossets fins i petits mantenint la temperatura a -5 °C. Aquest procés d'addició dura 5 hores. Un cop finalitzada l'addició es deixa temperar la solució, mantenint l'agitació durant una nit, després de la qual s'observa l'aparició d'un sòlid.

La solució es tracta primer amb metanol (25 ml), que s'addiciona lentament, i després amb uns altres 200 ml de metanol i 200 ml d'aigua, a -5 °C, com a precaució per destruir el sodi que no hagi reaccionat. A aquesta solució se li afegeixen ràpidament 9.48 g (0.07 mol) de ZnCl<sub>2</sub> dissolts en 200 ml d'amoniac aquós i 200 ml de metanol, i a continuació s'hi addiciona poc a poc 29.2 g (0.09 mol) de bromur de tetrabutilamoni dissolts en 100 ml d'aigua.

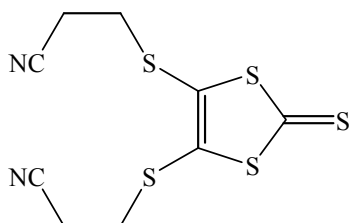
Després de varies hores d'agitació apareix un precipitat de color púrpura que es filtra i es renta successivament amb 270 ml d'aigua, 200 ml d'isopropanol (fins que queda incolor) i 100 ml d'èter etílic.

El sòlid púrpura obtingut es dissol en acetona i es tracta amb carbó actiu. S'evapora el dissolvent del filtrat, obtingut al separar el carbó actiu, fins tenir la meitat del volum inicial de la solució, llavors s'afegeixen 250 ml d'isopropanol i es deixa tota la nit per tal que el producte cristal·litzi.

Es separa el precipitat obtingut i es renta amb èter etílic, obtenint 33.6 g (54%) del producte desitjat.

**P.f.:** 176-177 °C (lit. 175-177 °C); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2958 (f), 2871 (m), 1483 (m), 1461 (m), 1413 (f), 1380 (m), 1151 (d), 1057 (f), 1032 (f), 996 (m), 890 (m), 799 (d), 741 (m), 527 (d), 462 (m).

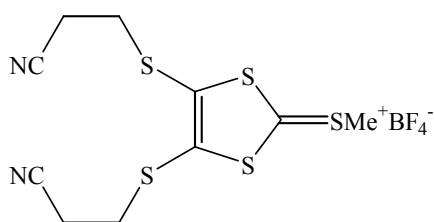
### 5.5.1.13 Preparació de la 4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-tiona (15)<sup>19</sup>



A una solució de 10.0 g (10.7 mmol) del complex de zinc (14) en 130 ml d'acetonitril anhidre, s'afegeixen 4.5 ml (54.2 mmol) de 3-bromopropionitril i la solució resultant es porta a reflux durant 2 hores. Es deixa refredar la solució fins a temperatura ambient i la sal que precipita es filtra. La solució de color groc-marró es concentra i se li afegeix 150 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, es renta amb aigua (4x75 ml) i s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre. S'evapora de nou el dissolvent apareixent un oli de color marró que en refredar-se solidifica. Es dissol el sòlid en 70 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i es tracta amb carbó actiu. Se separa el carbó actiu amb una columna petita de celita, s'evapora el dissolvent i es recristal·litza amb una mescla hexà/toluè 1/1 (més l'addició de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> fins a obtenir una única fase). S'obtenen 5.22 g (81%) d'un sòlid groc, caracteritzat com la tiona desitjada **15**.

**P. f.:** 82-83 °C (lit. 83-83 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 3.20 (t, *J*= 6.7 Hz, 4H, -SCH<sub>2</sub>), 2.84 (t, *J*= 7.0 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>CN); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2963(d), 2247(d), 1457(m), 1410(f), 1324(d), 1290(m), 1070(f), 954(d), 894(m), 791(d), 519(d), 465(d).

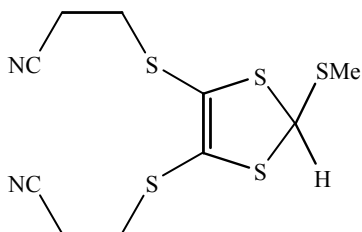
### 5.5.1.14 Preparació del tetrafluoroborat del 4,5-bis(cianoetiltio)-2-metiltio-1,3-ditiol (16)<sup>20</sup>



Sota atmosfera d'argó, una suspensió de 3.02 g (9.94 mmol) de 4,5-bis(2-cianoetiltio)-1,3-ditiol-2-tiona (15) i 5.6 ml (59.2 mmol) de sulfat de dimetil es manté a 80°C i amb agitació durant 1 hora (fins que tota la tiona està dissolta). Es deixa refredar la solució a temperatura ambient i s'hi addicionen 2 ml d'èter etílic i 2.2 ml (30 mmol) d'àcid fluorobòric (54% solució etèria). Es deixa en agitació durant aproximadament 10 minuts, s'hi addicionen 50 ml d'èter etílic més i s'observa la formació d'un oli marró fosc. El líquid sobrenedant es decanta i s'elimina la resta de dissolvent sota pressió. El sòlid obtingut es purifica per recristal·lització amb acetonitril/èter. S'obtenen 3.07 g (82%) del producte desitjat.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN)** δ(ppm): 3.40 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, -SCH<sub>2</sub>), 3.15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>S), 2.89 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>CN); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2915(d), 2249(d), 1646(m), 1447(m), 1418(m), 1294(d), 1124(f), 1084(f), 1031(f), 957(d), 869(m), 534(d).

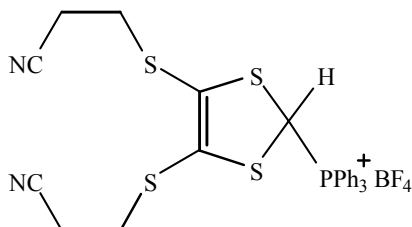
#### 5.5.1.15 Preparació 4,5-bis(cianoetiltiltio)-2-metiltio-2*H*-1,3-ditiol (17)<sup>20</sup>



Sobre una suspensió de 0.424 g (11.21 mmol) de NaBH<sub>4</sub> en 3 ml d'isopropanol (prèviament assecat sobre K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) s'hi addiciona lentament, sota atmosfera d'argó, una solució de 2.92 g (7.19 mmol) del tetrafluoroborat del 4,5-bis(cianoetiltiltio)-2-metiltio-1,3-ditiol (16) en 30 ml d'acetonitril sec. El color de la mescla de reacció canvia de marró a taronja intens. Un cop acabada l'addició, la mescla es deixa en agitació durant 45 minuts més. La solució resultant s'aboca sobre 100 ml d'aigua. Es forma un precipitat taronja, que es filtra, es renta amb aigua (2x50 ml) i s'asseca. El sòlid taronja obtingut es recristal·litza amb toluè/heptà (99%) i s'obtenen 1.56 g (68%) d'un sòlid taronja caracteritzat satisfactòriament com el compost desitjat.

**P.f.:** 83-85 °C (lit. 83-84 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>3</sub>CN)** δ(ppm): 5.96 (s, 1H, CHSCH<sub>3</sub>), 3.24 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>), 3.0 (m, 2H, SCH<sub>2</sub>), 2.79 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3H, SCH<sub>3</sub>).

#### 5.5.1.16 Preparació del tetrafluoroborat 4,5-bis(cianoetiltiltio)-1,3-ditiol trifenilfosfoni (18)<sup>20</sup>



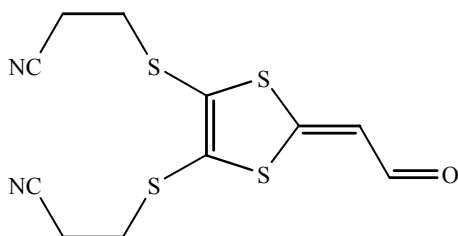
Una solució de 1.18 g (3.69 mmol) de 4,5-bis(cianoetiltiltio)-2-metiltio-2*H*-1,3-ditiol (17) en 50 ml d'acetonitril sec, es degassifica bombollejant argó durant 10 minuts. Després s'hi addiciona 1.061 g (4.05 mmol) de trifenilfosfina i la mescla es manté en agitació fins que la fosfina s'ha dissolt. Sobre la mescla resultant s'hi addiciona 0.6 ml (8.1 mmol) d'àcid tetrafluorobòric (54% solució etèria), la solució canvia ràpidament de color i esdevé de color vermell clar. Després de 4 hores en agitació, la mescla s'aboca sobre



150 ml d'èter etílic. Es forma un oli taronja, es decanta el dissolvent, i s'asseca sota pressió reduïda. L'oli obtingut es renta amb tetrahidrofurà i finalment s'obté 1.412 g (64%) d'un sòlid rosa pàl·lid, que es caracteritza satisfactòriament com el producte desitjat.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 8.0-7.8 (m, 15H, ArH), 7.3 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H, CH), 2.86 (m, 4H, -SCH<sub>2</sub>), 2.64 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CN); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 3059(d), 2943(m), 2855(d), 2251(d), 1586(d), 1438(m), 1322(d), 1109(f), 1084(f), 1037(f), 756(m), 723(m), 690(m), 523(f).

### 5.5.1.17 Síntesi del 2-(4,5- bis(cianoetiltilio)-2*H*-1,3-ditiol-2-ilidè)etanal (**19**)

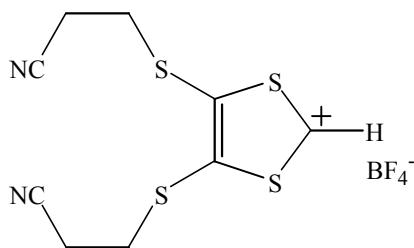


Per la síntesi d'aquest compost s'ha adaptat la metodologia descrita a la literatura.<sup>21</sup> Sota atmosfera d'argó, es prepara una solució de 0.917 g (1.54 mmol) del reactiu de Wittig tetrafluoroborat 4,5-bis(cianoetiltilio)-1,3-ditiol

trifenilfosfoni (**18**) i 2.9 ml (62.2 mmol) del dialdehid glioxal (Aldrich) en 40 ml d'acetonitril anhidre. A continuació s'hi addiciona gota a gota 1.15 ml (8.26 mmol) de trietilamina acabada de destil·lar. Es deixa en agitació sota atmosfera d'argó durant 21 hores. Transcorregut aquest temps, s'addiciona a la mescla de reacció 70 ml d'aigua i s'extreu amb CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x70 ml). S'agrupen les fases orgàniques i s'elimina el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli taronja, que es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice, utilitzant CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> com a eluent. S'obté un oli taronja, que es recristal·litza amb acetat d'etil/2-propanol. Finalment s'obté una pols taronja, 0.258 g (57%), caracteritzat com a **19**.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 9.43 (s, 1H, CHO), 6.70 (s, 1H, CH), 3.17 (m, 4H, -SCH<sub>2</sub>), 2.78 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>CN); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2925(d), 2250(d), 1633(m), 1501(m), 1453(f), 1413(m), 1389(m), 1280(d), 1040(m), 964(d), 810(d), 752(m), 556(m), 472(d); **Anàlisi elemental calculat:** C: 42.01%, H: 3.21%, N: 8.91%, S: 40.79%, O: 5.08%; **Anàlisi elemental experimental:** C: 42.14%, H: 2.99%, N: 8.74%, S: 40.68%, O: 5.45%.

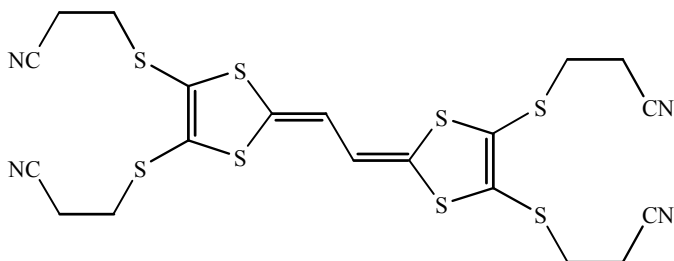
### 5.5.1.18 Preparació del tetrafluoroborat 4,5-bis(cianoetil)-1,3-ditiol (**20**)



Sobre una solució de 1.49 g (4.65 mmol) de 4,5-bis(cianoetil)-2-metil-2*H*-1,3-ditiol (**17**) en una barreja de 100 ml d'èter etílic anhidre i 30 ml d'anhidrid acètic refredada en un bany de gel, s'hi addicionen gota a gota 5 ml (103.01 mmol) d'àcid tetrafluorobòric (54% solució etèria). Acabada l'addició es deixa la mescla de reacció en agitació durant una hora. Es forma un precipitat de color beix, que es filtra i es renta amb èter. El compost no és molt estable, es guarda sota argó. S'obté 1.09 g (65%) del compost desitjat. S'utilitza ràpidament en la següent reacció. Síntesi adaptada de la literatura.<sup>22</sup>

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 11.0 (s, 1H, CH<sup>+</sup>), 3.49 (t, 4H, *J* = 6.75 Hz), 2.89 (t, 4H, *J* = 6.75 Hz); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2961 (m), 2918 (m), 2250 (m, CN), 1421 (m), 1389 (f), 1235 (m), 1083-1038 (ample, f, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 941 (m), 808 (d), 739 (d), 522 (m, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>).

### 5.5.1.19 Síntesi del 2,2'-etandiilidèbis(4,5-bis(cianoetil)-2*H*-1,3-ditiol) (**22**)



La reacció es porta a terme en condicions totalment anhidres. La formació del reactiu de Wittig **21** es genera *in situ*. S'addicionen 0.9 ml (3.59 mmol) de tributilfosfina sobre una solució de 1.022 g (2.83 mmol) de **20** en 45 ml d'acetonitril sec. Acabada l'addició la mescla es manté en agitació durant 1 hora i 15 minuts. La solució resultant és de color taronja, i sobre aquesta s'hi addiciona una solució de 0.237 g (0.75 mmol) de l'aldehid **19** en 2 ml d'acetonitril sec. Seguidament s'hi addicionen 2.2 ml (15.8 mmol) de trietilamina recent destil·lada, passats 5 minuts es comença a formar un sòlid i la solució esdevé vermell fosc, aquesta es manté en agitació tota la nit.

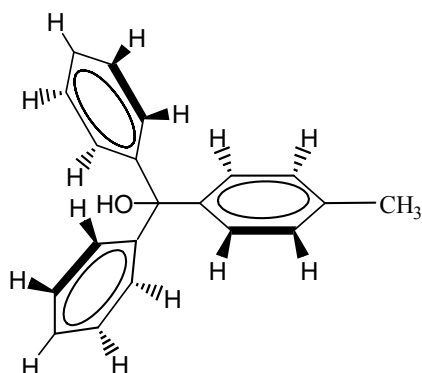
El sòlid es filtra, es renta amb acetonitril i s'asseca sota buit, obtenint-se 319 mg (74%) del donador π-extés **22** com un sòlid groc. Síntesi adaptada de la literatura.<sup>22</sup>

Una alíquota es recristal·litza per evaporació lenta d'una solució en dimetilformamida, obtenint-ne uns cristalls grocs en forma d'agulles aptes per la resolució de l'estructura cristal·lina per raigs X.

**P.f.:** 198-200°C; **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)** δ(ppm): 5.86 (s, 2H, -CH=CH-), 3.09 (t, *J* = 6 Hz, 8H, -SCH<sub>2</sub>), 2.77 (t, *J* = 7Hz, 8H, -CH<sub>2</sub>CN); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2922(d), 2854(d), 2253(m), 1526(f), 1486(m), 1413(f), 1319(d), 1276(m), 1235(d), 955(d), 894(m), 809(m), 782(m), 728(m), 590(m); **Anàlisi elemental calculat:** C: 42.08%, H: 3.18%, N: 9.81%, S: 44.93%; **Anàlisi elemental experimental:** C: 42.29%, H: 2.85%, N: 9.80%, S: 45.40%.

### 5.5.2 Síntesi i caracterització dels derivats de PTM

#### 5.5.2.1 Preparació del (bisfenil)(4-metilfenil)metanol (28)<sup>23</sup>



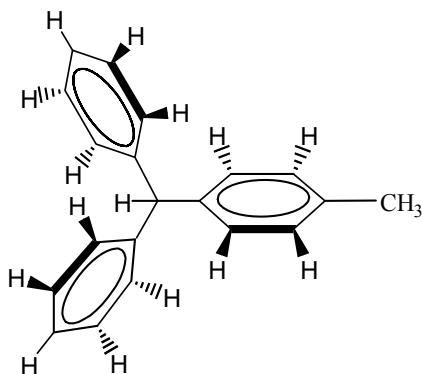
A una barreja de 6.3 g (259 mmol) de magnesi i èter etílic anhidre (quantitat necessària per cobrir el magnesi) a reflux, s'hi addiciona gota a gota una solució de 18.28 g (107 mmol) de p-bromotoluè en 90 ml d'èter etílic anhidre sota atmosfera d'argó i amb agitació forta. Un cop acabada l'addició, la mescla es deixa en agitació i a reflux durant 1 hora més. Sobre aquesta mescla s'hi addiciona gota a gota una solució de 20 g (110 mmol) de benzofenona en 50 ml d'èter etílic anhidre. La solució es reflueix una hora i es manté a temperatura ambient en agitació durant 24 hores.

Es forma una suspensió de color blanquinosa, que s'aboca sobre aigua/gel (aproximadament 150 ml), i se separa la fase orgànica i la fase aquosa, la qual es renta amb èter. S'agrupen totes les fases orgàniques i la fase resultant es renta amb una barreja d'aigua i àcid clorhídric 35% (relació 39/1) (2x400 ml). S'agrupen les fases orgàniques, s'assequen amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent al rotavapor. S'obté un oli groc, que es recristal·litza amb hexà i posteriorment es purifica per cromatografia en columna sobre gel de sílice, utilitzant hexà com a eluent inicial i

augmentant la polaritat amb una mescla hexà amb 5% d'acetona. S'obté 10.19 g (35%) d'un sòlid blanc cristal·lí que es caracteritza satisfactòriament com **28**.

**P.f.:** 68-70 °C (lit. 70-72 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 7.29 (m, 14H, ArH), 2.79 (s, 1H, OH), 2.36 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 3056 (d), 3025 (d), 2922 (d), 1510 (d), 1490 (d), 1446 (m), 1328 (d), 1158 (d), 1009 (m), 896 (d), 815 (m), 757 (f), 700 (f), 635 (d), 595 (d).

### 5.5.2.2 Preparació del 1-[(bisfenil)metil]-4-metilbenzè (**29**)<sup>23-24</sup>



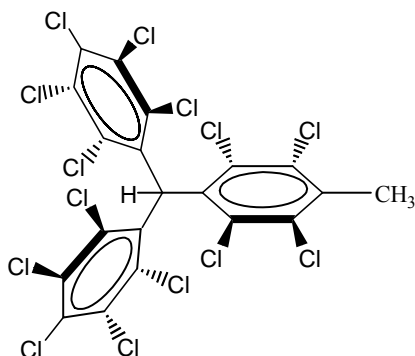
Una barreja de 19.794 g (72.15 mmol) de (bisfenil)(4-metilfenil)metanol (**28**) i 210 ml d'àcid fòrmic es porta a reflux durant 20 hores. Al principi la mescla adquireix un color verdós, que canvia a blanc al final de la reacció. La mescla es deixa temperar a temperatura ambient i s'hi addicionen 160 ml d'aigua observant-se la formació d'un

precipitat blanc. S'agita durant una hora i s'extreu amb èter etílic (200 ml). La fase aquosa es renta amb èter (2x75 ml). Les fases orgàniques s'agrupen i es renten amb una solució saturada de bicarbonat sòdic, fins que el pH és neutre. S'asseca amb sulfat de magnesi anhidre, es filtra, s'elimina el dissolvent sota pressió reduïda, i s'obté un oli groc.

El compost es purifica mitjançant cromatografia en columna de gel de sílice utilitzant hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20/1) com a eluent. S'obté **29** com un sòlid blanc, 16.73 g (90%).

**P.f.:** 69-71 °C (lit. 70-71 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 7.22 (m, 14H, ArH), 5.53 (s, 1H, CH), 2.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); **IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 3059 (d), 3023 (d), 2918 (d), 1595 (d), 1492 (m), 1450 (m), 1076 (d), 1028 (d), 832 (d), 795 (m), 778 (m), 749 (f), 739 (f), 698 (f), 636 (d), 602 (m), 563 (m), 497 (m).

### 5.5.2.3 Preparació de 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metil)benzè (30)<sup>24</sup>



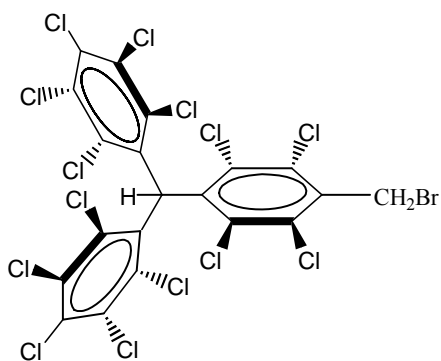
S'addiciona a flux constant durant 2 hores, una solució de 18.87 g (73.3 mmol) de 1-[(bisfenil)metil]-4-metilbenzè (29) i 380 ml (10.6 mmol) de clorur de sulfuril a una solució a ebullició de 3.66 g (27.4 mmol) de triclorur d'alumini, 850 ml (10.6 mol) de clorur de sulfuril i 4.35 ml (54.1 mmol) de monoclorur de sofre, sota atmosfera d'argó i amb tot el sistema completament anhidre. Quan s'ha acabat l'addició es deixa la mescla de reacció a reflux durant 10 hores, mantenint el volum constant per addició eventual de petites quantitats de clorur de sulfuril. Passades les 10 hores, es concentra la mescla per destil·lació fins a la meitat del seu volum.

La mescla de reacció es deixa refredar a temperatura ambient i s'aboca sobre 400 ml de gel, observant-se la formació d'un sòlid groguenc. La mescla es basifica per l'addició lenta de  $\text{NaHCO}_3$  sòlid i es fa una digestió en un bany d'aigua durant 1 hora i, un cop freda, es torna a acidificar amb àcid clorhídric.

El sòlid es separa per filtració i es dissol amb cloroform. La solució es renta amb aigua, s'asseca amb  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent al rotavapor. S'obté un sòlid verd clar que es purifica mitjançant una digestió amb pentà donant lloc a l'obtenció de 31 g (57%) d'un sòlid blanc que es caracteritza satisfactòriament com el compost **30**.

**P.f.:** 337-338 °C (lit. 336-339 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )**  $\delta$ (ppm): 6.99 (s, 1H, CH), 2.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ); **FT-IR (KBr)**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2925 (d), 1371 (f), 1344 (f), 1298 (f), 1135 (m), 810 (m), 664 (d), 524 (d).

### 5.5.2.4 Preparació de 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(bromometil)benzè (31)<sup>25</sup>

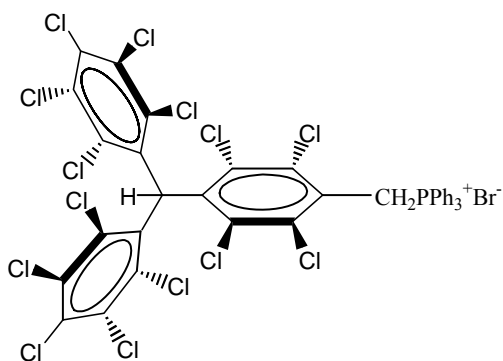


Una solució de 15 g (20.3 mmol) de 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(metil)benzè (30) en 1 litre de tetraclorur de carboni acabat de destil·lar, es porta a reflux per la irradiació d'una làmpada de llum blanca amb una potència de 500 W, sota atmosfera d'argó. Quan comença el reflux, se li addiciona 10 ml (196.2

mmol) de brom. La mescla es manté a reflux durant 6 hores. Passat el temps de reacció l'excés de brom s'elimina fent bombollear nitrogen sobre el baló de reacció connectat a una trampa amb bisulfit sòdic 40% per reduir el brom seguit d'una altra trampa amb bicarbonat sòdic per neutralitzar l'àcid bromhídric format. Per acabar d'eliminar el brom, s'addiciona amb molta cura sobre la mescla de reacció una solució aquosa molt diluïda de bisulfit sòdic 40%. Quan la fase orgànica no canvia de color, es separa, s'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidre, es filtra, i s'elimina el dissolvent. S'obté un sòlid marronós, que es purifica per digestió amb pentà. S'obté 12.86 g (78%) d'un sòlid blanc caracteritzat com **31**.

**P.f.:** 313-315 °C (313-315 °C); **RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 7.00 (s, 1H, CH), 2.46 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2918(d), 1372(f), 1338(f), 1300(f), 1241(d), 1217(m), 1139(m), 809(m), 788(m), 763(m), 675(m), 522(m).

### 5.5.2.5 Preparació del bromur de 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(trifenilfosfonimetil)benzè (32)<sup>26</sup>

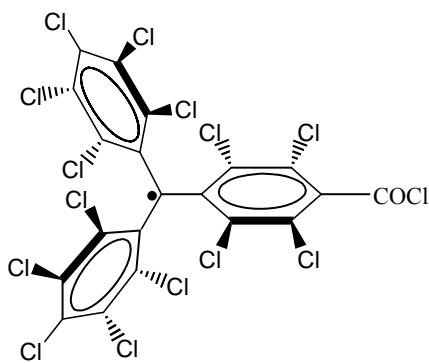


Una solució de 3 g (3.66 mmol) de 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-2,3,5,6-tetracloro-4-(bromometil)benzè (**31**) i 1.5 g (5.72 mmol) de trifenilfosfina en 210 ml de benzè, es reflueix durant 20 hores. De la mescla de reacció es forma un precipitat, que

es filtra i es renta amb benzè varies vegades. El producte s'asseca sota pressió reduïda per donar lloc a 1.8 g (92%) de producte pur que s'identifica com el clatrat **32**: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 7.75 (m, 15H, P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>), 7.37 (s, 6H, benzè), 6.90 (d, CH, 1H, *J*<sub>HP</sub> = 1.85), 5.93 (d, CH<sub>2</sub>, 2H, *J*<sub>HP</sub> = 14.9); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 3056 (d), 2921 (d), 2852 (d), 1479 (m), 1437 (f), 1369 (f), 1336 (f), 1297 (f), 1134 (m), 1109 (f), 838 (m), 810 (f), 754 (f), 690 (f), 520 (m).

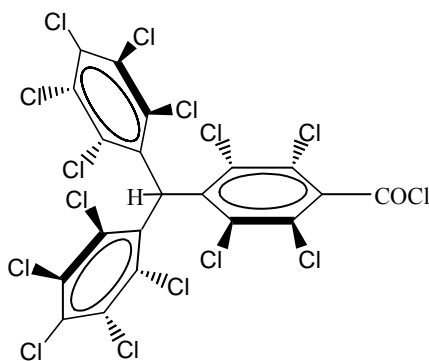
### 5.5.2.6 Preparació del radical tetradecacloro-4-(clorocarbonil)trifenilmetil (**24**)<sup>27</sup>



Una solució del radical 4-carboxi-tetradecaclorotriphenilmetil<sup>24</sup> (**23**) (48.5 mg, 0.063 mmol) en SOCl<sub>2</sub> (5 ml) es porta a reflux durant 24 hores, en absència de llum i sota atmosfera d'argó. S'elimina el dissolvent sota buit i el cru de reacció es purifica sobre gel de sílice utilitzant CHCl<sub>3</sub> com a dissolvent. S'obtenen 35 mg (70%) d'un sòlid vermell que es caracteritza satisfactòriament segons la literatura.

**UV-Vis** (CHCl<sub>3</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 385 nm (39100), 480 nm (1280), 510 nm (1260), 555 nm (1190); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2924 (d), 1784 (m), 1337 (f), 1323 (f), 1261 (m), 1155 (m), 1049 (d), 942 (d), 772 (m), 705 (d), 643 (d), 517 (d); **LDI-TOF** (C<sub>20</sub>Cl<sub>15</sub>O; M=788) (mode negatiu); (m/z): [M-1]<sup>-</sup> = 787; [M-71]<sup>-</sup> = 717.

### 5.5.2.7 Preparació del tetradecacloro-4-(clorocarbonil)trifenilmetil (**34**)



Per la síntesi d'aquest derivat es segueix la mateixa ruta sintètica descrita pel derivat radical **24**. En aquest cas no es necessari treballar en absència de llum. S'utilitzen 51.2 mg (66 mmol) del derivat 4-carboxi-tetradecaclorotriphenilmetilè i 5 ml (68 mmol) de SOCl<sub>2</sub>. S'obté un sòlid blanc (40.6 mg, 78 %) caracteritzat satisfactòriament com a **34**.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 7.05 (s, 1H); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2925 (d), 1780 (f), 1361 (m), 1339 (f), 1298 (f), 1265 (m), 1148 (f), 1025 (m), 934 (m), 861 (m), 809 (f), 764 (f), 738 (m), 710 (m), 675 (d).

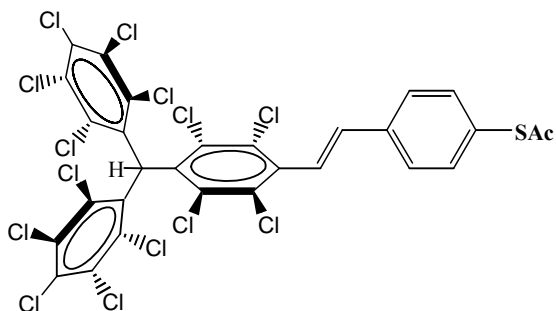
### 5.5.2.8 Preparació del 4-(acetiltio)benzaldehyd (33)<sup>28</sup>



Una suspensió de 2 ml (15 mmols) de 4-(metiltio)benzaldehyd (Aldrich) i 3.29 g (47 mmols) de tiometòxid de sodi en 45 ml d'hexametilfosforamida (HMPA) es deixa en agitació i a 100°C durant 18 hores. La suspensió resultant que és de color marró es deixa temperar a temperatura ambient i s'hi addicionen lentament 4.6 ml (65 mmol) de clorur d'acetil. La mescla de reacció canvia de color i esdevé groga. Després de tres hores, la suspensió resultant s'aboca sobre 100 ml d'aigua i s'extreu amb 100 ml d'èter. La fase etèria es renta amb aigua (3x50 ml), s'asseca amb sulfat sòdic anhidre i s'evapora el dissolvent. S'obté un sòlid pastós, que es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice, utilitzant com a eluent, una mescla CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexà, 1/1. S'obté un oli groc, que no es possible recristal·litzar. Es fa una segona columna, sota les mateixes condicions. Finalment s'obté un oli taronja, 0.633 g (23%), que es caracteritza satisfactòriament.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 10 (s, 1H, CHO), 7.88 (d, *J* = 8.25 Hz, 2H, ArH), 7.57 (d, *J* = 8.25 Hz, 2H, ArH), 2.44 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>). **LDI-TOF** (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>S; M=180.22) (mode positiu); (m/z): [M-1]<sup>+</sup> = 179.0; [M-44]<sup>+</sup> = 136.0.

### 5.5.2.9 Síntesi del 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-4-[2-(4-acetiltiofenil)etenil]-2,3,5,6-tetraclorobenzè (25)



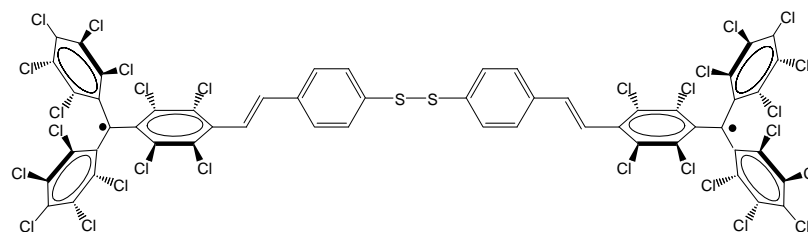
La reacció es porta a terme en un laboratori il·luminat amb llum vermella i amb el muntatge experimental completament sec. Sobre una suspensió de 1.92 g (1.76 mmol) de la sal de Wittig **32** en 35 ml de tetrahidrofurà sec, s'hi addicionen 0.217 g (1.93 mmol) de *tert*-butòxid de potassi a -78°C. Passats 5 minuts, la mescla de reacció es deixa temperar a temperatura ambient.



La solució que adquireix poc a poc el color taronja, característic de l'il·lur, es manté en agitació durant 30 minuts, i s'hi addiciona a flux constant una solució de 0.633 g (3.51 mmol) de l'aldehid **33** dissolt en la mínima quantitat de dissolvent (THF). Es manté l'agitació sota atmosfera d'argó durant 72 hores i a la mescla resultant s'addiciona 30 ml d'HCl 1 N per protonar l'anió del PTM que s'hagi pogut formar, donant una solució de color groc molt pàl·lid. Es deixa en agitació 15 minuts. S'extreu amb CHCl<sub>3</sub> (2x50 ml) i la fase orgànica es renta amb aigua (4x50 ml), s'asseca amb sulfat de sodi anhidre i s'evapora el dissolvent, obtenint-se un oli de color marró. Es purifica per cromatografia en columna de gel de sílice. Inicialment s'utilitza com a eluent hexà i després hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75/25). S'obté una pols blanca, 1.03 g (65%) que es caracteritza com el compost **25** (92 % d'isòmer *trans*). L'isòmer *cis* s'obté per fotoisomerització del derivat *trans*.

**P.f.:** ~245°C dec; **RMN-<sup>1</sup>H** (*trans*-**25**) (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.6 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.48 (d, *J*= 8.5 Hz, 2H, ArH), 7.13 (d, *J*= 17 Hz, 1H, ((C6Cl<sub>4</sub>)-CH=CH-)), 7.09 (d, *J*= 17 Hz, 1H, -CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SAc), 7.06 (s, 1H, αH), 2.48 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); **RMN-<sup>1</sup>H** (*cis*-**25**) (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm) (no es donen els valors de tots els senyals perquè hi ha solapament amb senyals de l'isòmer *trans* que resta no isomeritzat): 7.28 (d, *J*= 8.2 Hz, 2H, ArH), 6.83 (d, *J*= 12.03 Hz, 2H, -(C6Cl<sub>4</sub>)-CH=CH-)), 6.53 (d, *J*= 12.03 Hz, 1H, -CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-SAc), 2.41 (s, 3H, -COCH<sub>3</sub>); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 3032 (d), 2951 (m), 2924 (m), 2851 (d), 1712 (f), 1636 (d), 15328 (d), 1493 (m), 1406 (m), 1368 (f), 1351 (f), 1338 (f), 1297 (f), 1240 (m), 1139 (f), 1118 (f), 1088 (m), 1115 (d), 969 (m), 943 (m), 871 (d), 807 (f), 718 (d), 688 (m), 668 (m), 648 (m), 613 (m), 536 (m), 528 (m), 507 (m), 484 (m); **UV-Vis** (THF) λ<sub>max</sub> (ε) = 297 nm (15709), 222 nm (168894); **Anàlisi elemental calculat:** C: 38.58%; H: 1.12%, S: 3.55%; **Anàlisi elemental experimental:** C: 39.98%, H: 1.39%, S: 3.38%. **LDI-TOF** (C<sub>29</sub>Cl<sub>14</sub>H<sub>10</sub>SO; M=902.8) (mode negatiu): (m/z): [M]<sup>-</sup> = 902.08; [M-43]<sup>-</sup> = 859.08; [M-70]<sup>-</sup> = 832.08.

### 5.5.2.10 Síntesi del biradical disulfur 1-1'bis(feniletènil)-bis[(2,3,5,6-tetraclorofenil)bis(pentaclorofenil)]metil (**26**)

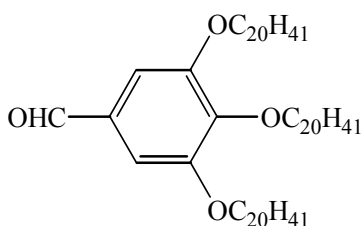


A una solució del compost **25** (69 mg, 0.076 mmol) en 35 ml

de THF s'hi adiciona un excés d'hidròxid de tetrabutilamoni (40% en aigua) (7 ml, 1.6 M) sota atmosfera d'argó i en absència de llum. Després de l'addició, la solució canvia ràpidament a color violeta que és indicatiu de la formació de l'anió. La mescla s'agita durant 6 hores. Per eliminar l'excés de base, s'hi addicionen 30 ml d'hexà i 30 ml d'aigua. Es decanta la fase orgànica i s'evapora sota buit. El producte resultant es redissol amb la mínima quantitat de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i es re-precipita per addició d'hexà formant-se un sòlid microcristal·lí de color violeta. Immediatament, el compost obtingut es dissol en 13 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec i s'hi addicionen 17 mg (0.08 mmol) de  $\text{AgNO}_3$  que es deixa reaccionar durant 2h 30min a temperatura ambient, sota atmosfera d'argó i en absència de llum. Transcorregut aquest temps, la mescla es filtra per eliminar la plata  $\text{Ag}(0)$  que es forma, i la solució s'evapora sota pressió reduïda. El compost obtingut es filtra sobre gel de sílice utilitzant la mescla de dissolvents hexà/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1/1) com a eluent. S'obté una pols verda pols verda microcristal·lina (15 mg, 22%) que es caracteritza com el biradical **26**.

**FT-IR (KBr)**  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2918 (d), 2851 (d), 1457 (m), 1384 (m), 1336 (f), 1260 (d), 1155 (d), 1050 (m), 963 (d), 872 (d), 817 (d), 713 (d), 652 (d); **LDI-TOF** ( $\text{C}_{54}\text{Cl}_{28}\text{H}_{12}\text{S}_2$ ;  $M=1717.5$ ) (mode negatiu); (m/z):  $[\text{M}/2]^- = 859$ ,  $[\text{M}/2-70]^- = 789$ ; **UV-Vis** (THF)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 386 nm (50073), 444 nm (16188), 575 nm (2739); **CV**: [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ]:  $E^{1/2} = -160$  mV. **EPR** (en solució, toluè/diclorometà):  $g = 2.0024$ ;  $a_{\text{H}} = 0.95$  G,  $a_1$  ( $^{13}\text{C}_\alpha$ ) = 15 G i  $a_2$  ( $^{13}\text{C}_{\text{arom}}$ ) = 5.5 i 4.6 G a 300 K.

#### 5.5.2.11 Preparació del 3,4,5-eicosiloxibenzaldehyd (36)<sup>29</sup>

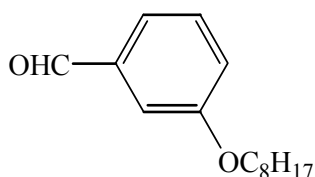


Una mescla de 3,4,5-trihidroxibenzaldehyd (400 mg, 2.3 mmol), 1-bromoeicosà (5 g, 13.8 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (969 mg, 7 mmol), i KI (25 mg) en 15 ml de DMF s'agita a 70°C durant 20 hores. La mescla de reacció es deixa temperar a

temperatura ambient i s'hi addicionen 400 ml d'aigua. La fase aquosa s'extreu amb  $\text{CHCl}_3$  (3x250 ml), i la fase orgànica es recull i es renta amb salmorra (400 ml). S'asseca amb  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , es filtra i s'elimina el dissolvent sota buit. El cru de reacció es purifica per cromatografia en columna amb de gel de sílice ( $\text{CHCl}_3$ /hexà (2/3)). Finalment es recristalitza a partir  $\text{CHCl}_3$  i metanol. S'obté un sòlid blanc (952 mg, 41%), que es va caracteritzar satisfactòriament segons la literatura.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 9.84 (s, 1H), 7.09 (s, 2H), 4.06 (t, 2H, *J* = 6Hz), 4.03 (t, 4H, *J* = 6 Hz), 1.89-1.70 (m, 6H), 1.51-1.27 (m, 102H), 0.99 (t, 9H, *J* = 6 Hz); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2915 (f), 2848 (f), 1692 (m), 1584 (d), 1501 (d), 1470 (m), 1440 (d), 1380 (d), 1336 (m), 1226 (d), 1145 (d), 1120 (f), 992 (d), 976 (d), 964 (d), 823 (d), 750 (d), 719 (m).

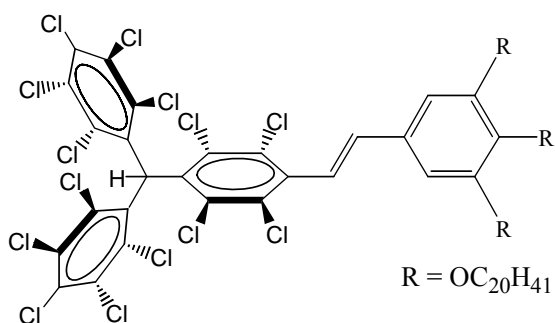
### 5.5.2.12 Preparació del 3-octiloxibenzaldehyd (37)



Una mescla de 3-hidroxibenzaldehyd (420 mg, 3.42 mmol), 1-bromooctà (600 mg, 13.11 mmol), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (560 mg, 4 mmol) en 12 ml de DMF es porta a reflux durant 24 hores. Transcorregut aquest temps, s'atura la reacció i a la mescla s'hi addicionen 500 ml de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O (1/1) i s'extreu amb 250 ml d'èter. La fase orgànica es recull i s'evapora el dissolvent. El cru es purifica per cromatografia de gel de sílice en una columna curta, utilitzant inicialment com a eluent hexà i incrementant la polaritat fins a èter/hexà (1/1). S'obté un oli de color groc pàl·lid (670 mg, 92 %) que es caracteritza satisfactòriament com el derivat **37**.

**RMN-<sup>1</sup>H (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ(ppm): 9.99 (s, 1H), 7.48-7.45 (m, 2H), 7.41-7.40 (m, 1H), 7.23-7.16 (m, 1H), 4.04 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 1.89-1.77 (m, 2H), 1.52-1.32 (m, 10H), 0.92 (t, 3H, *J* = 6.6 Hz); **IR-ATR** ν (cm<sup>-1</sup>): 2924 (m), 2856 (m), 1698 (f), 1598 (m), 1584 (m), 1486 (m), 1451 (m), 1385 (m), 1321 (d), 1287 (d), 1261 (m), 1168 (m), 1029 (d), 885 (d), 868 (d), 784 (f), 756 (m), 682 (f). **LDI-TOF** (C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>; M=234.34) (mode positiu); (m/z): [M-1]<sup>-</sup> = 233.12, [M-15]<sup>-</sup> = 219.08.

### 5.5.2.14 Síntesi del 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-4-[2-(3,4,5-ecosiloxi)etenil]-2,3,5,6-tetraclorobenzè (αH-PTMC20, 38)

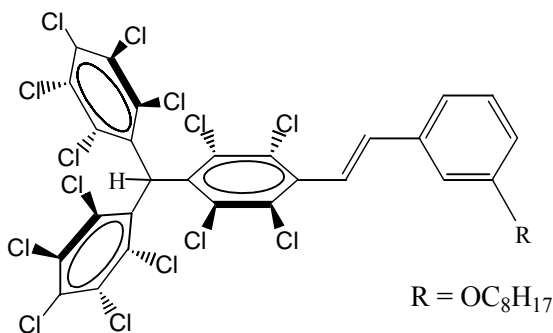


Sota condicions totalment anhidres, 23.7 mg (0.21 mmol) de *tert*-butòxid potàssic s'addicionen, a -78°C, sobre una solució del derivat fosfonat de PTM **43**<sup>26</sup> (120 mg, 0.14 mmol) en 4 ml de THF sec (acabat de

destil·lar). La solució esdevé de color groc-taronja, indicatiu de la formació de l'il·lur. Es manté en agitació durant 15 minuts i s'augmenta la temperatura a 0 °C amb un bany de gel. Després, s'hi addiciona lentament una suspensió de l'aldehid **36** (152 mg, 0.15 mmol) en THF sec. La mescla resultant es manté en agitació sota atmosfera d'argó durant 48 hores. Transcorregut aquest temps, s'addicionen 5 ml d'HCl 1 N a la mescla de reacció. El cru s'extreu amb CHCl<sub>3</sub> (4 x 25 ml) i la fase orgànica es renta amb aigua (25 ml). S'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i es filtra. S'evapora el dissolvent i el cru de reacció es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice (hexà/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2/1)). S'obté el compost **38** (85 mg, 33%) com una pols blanca.

<sup>1</sup>H RMN (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.02 (s, 1H), 6.97 (d, 1H, *J* = 16 H.1z), 6.91 (d, 1H, *J* = 16.1 Hz), 6.72 (s, 2H), 4.02 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz), 3.98 (t, 2H, *J* = 6.6 Hz), 1.79 (m, 6H), 1.54-1.26 (m, 102H), 0.88 (t, 9H, *J* = 6.7Hz); FT-IR (KBr) ν (cm<sup>-1</sup>): 2918 (f), 2851 (f), 1467 (d), 1374 (d), 1337 (d), 1239 (d), 1119 (d), 809 (d), 776 (d), 721 (d); LDI-TOF (mode negatiu): (C<sub>87</sub>Cl<sub>14</sub>H<sub>128</sub>O<sub>3</sub>; M=1718.3); (m/z): [M-2]<sup>-</sup> =1716.1; [M-72]<sup>-</sup> =1646; [M-107]<sup>-</sup> =1612.

#### 5.5.2.14 Síntesi del 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-4-[2-(3-octiloxi)etenil]-2,3,5,6-tetraclorobenzè (αH-PTMC8, **39**)

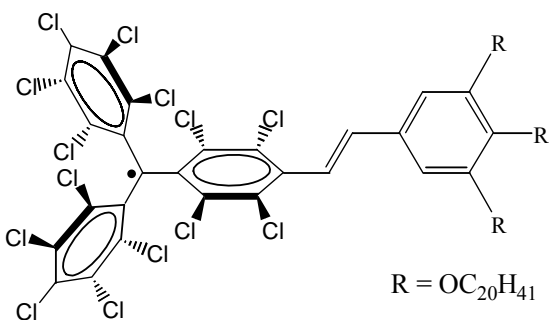


Sota condicions totalment anhidres, 135 mg (1.2 mmol) de *tert*-butòxid potàssic s'addicionen sobre una suspensió de la sal de bromur de fosfoni **32** (127 mg, 1.1 mmol) en 20 ml de THF sec (acabat de destil·lar) a -78°C. La mescla es manté en agitació durant 10 minuts i després es retira el bany fred. La solució adquireix un color taronja que indica la formació del il·lur. A continuació s'hi addicionen gota a gota 234 mg (1 mmol) de l'aldehid **37** dissolt en la mínima quantitat de THF sec. La mescla resultant es manté en agitació sota atmosfera d'argó durant 48 hores. La solució esdevé color violeta intens. Transcorregut aquest temps, s'addicionen a la mescla de reacció una mescla H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>Cl i 1 ml d'HCl 0.1 N. El cru s'extreu amb CHCl<sub>3</sub> (2x50 ml) i la fase orgànica es renta amb aigua (50 ml). S'asseca amb Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i es filtra. S'evapora el dissolvent i el cru de reacció es purifica per cromatografia en columna amb gel de sílice

utilitzant inicialment hexà com a eluent i progressivament augmentant la proporció d'èter. S'obté el compost **39** (300 mg, 31%) com una pols de color beige.

**RMN-<sup>1</sup>H** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ(ppm): 7.31 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.11 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.07 (s, 1H), 7.03 (s, 2H), 7.02 (s, 1H), 6.89 (d, 1H, *J* = 7.7 Hz), 4.00 (t, 2H, *J* = 6.7 Hz), 1.87-1.73 (m, 2H), 1.55-1.25 (m, 10H), 0.89 (t, 3H, *J* = 6.7 Hz); **FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2953 (d), 2924 (m), 2852 (d), 1358 (f), 1371 (f), 1341 (f), 1298 (f), 1239 (d), 1135 (m), 1118 (d), 1024 (d), 847 (d), 810 (f), 696 (d), 688 (m), 663 (f), 638 (f), 648 (f), 536 (d), 524 (f), 541 (d), 459 (d). **LDI-TOF** (C<sub>35</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>14</sub>O; M=956.9) (mode negatiu) (m/z): [M-1]<sup>-</sup> = 955.7, [M-71]<sup>-</sup> = 885.53, [M-106]<sup>-</sup> = 849.45.

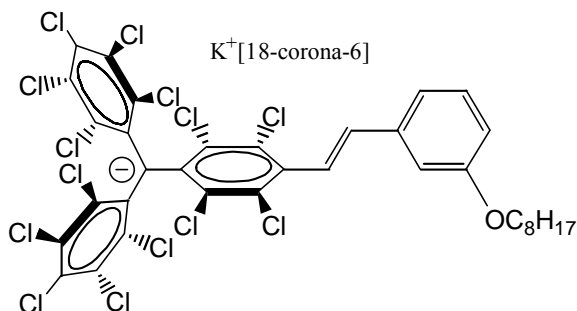
#### 5.4.2.15 Síntesi del radical 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-4-[2-(3,4,5-eicosiloxi)etenil]-2,3,5,6-tetraclorobenzè (radical PTMC20, 40)



En absència de llum, una solució aquosa d'hidròxid de tetrabutilamoni (17 μl, 0.026 mmol) s'addiciona a una solució del compost **38** (25.3 mg, 14.5 mmol) en 1 ml de THF sec, a temperatura ambient. La solució vermella-violeta resultant s'agita durant 1 hora. Després, s'hi addiciona 20.6 mg (0.084 mmol) de *p*-cloranil. La mescla es manté en agitació durant 6 hores i passat aquest temps, s'elimina el dissolvent. El cru de reacció obtingut es purifica per cromatografia en columna (gel de sílice, CHCl<sub>3</sub>/hexà, (1/1)). S'obté un sòlid cristal·lí de color verd (23 mg, 92%).

**FT-IR (KBr)** ν (cm<sup>-1</sup>): 2918 (f), 2850 (f), 1578 (d), 1501 (d), 1467 (m), 1432 (d), 1336 (m), 1262 (d), 1118 (d), 815 (d), 719 (d); **LDI-TOF** (C<sub>87</sub>Cl<sub>14</sub>H<sub>127</sub>O<sub>3</sub>, M=1717.3) (mode negatiu); (m/z): [M-1]<sup>-</sup> = 1716.2, [M-71]<sup>-</sup> = 1646.3, [M-296]<sup>-</sup> = 1421.3; **UV/Vis** (THF): λ<sub>max</sub> (ε) = 385 nm (28405), 455 nm (6826), 649 nm (1536); **CV**: [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, vs. Ag/AgCl]: E<sub>red,PTM</sub> = -0,172 V and E<sub>ox,anell</sub> = 1.148 V; **EPR** (solució en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): g = 2.0026; a (<sup>1</sup>H) = 2.1 G; a (<sup>13</sup>C<sub>α</sub>) = 30.3 G; a (<sup>13</sup>C<sub>arom</sub>) = 9.2 i 14.2 G; ΔH<sub>pp</sub> = 1.3 G a 300 K.

#### 5.4.2.16 Síntesi de l'anió [K<sup>+</sup>(18-corona-6)] 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-4-[2-(3,4,5-octiloxi)etenil]-2,3,5,6-tetraclorobenzè (42)

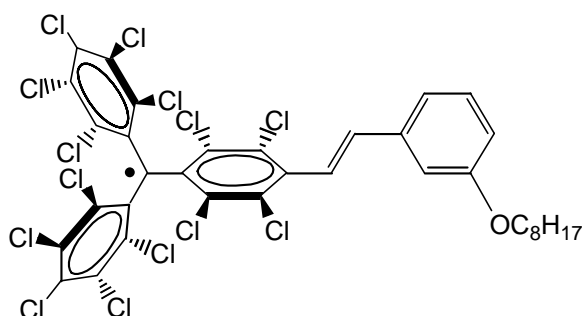


Sobre una solució del derivat  $\alpha$ H-PTMC8 **39** (112 mg, 0.117 mmol), prèviament sintetitzat al laboratori, en 5 ml de THF, s'hi addicionen 197 mg (3.51 mmol) d'hidròxid de potassi finament triturat i 18-cronona-6 (32.3 mg, 0.122

mmol). La reacció es du a terme en absència de llum i sota atmosfera d'argó. La solució ràpidament canvia de incolora a violeta intens. Aquesta solució es deixa en agitació durant 23 hores. Transcorregut aquest temps, la mescla es filtra i el dissolvent s'evapora sota pressió reduïda. El cru de reacció obtingut es redissol en 3 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec i es precipita per addició d'hexà sec. Finalment s'obté el compost **42** pur com una pols violeta microcristal·lina (70 mg, 48 %).

**FT-IR (KBr)**  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 2915 (m), 2857 (d), 1625 (d), 1596 (d), 1577 (d), 1502 (m), 1471 (d), 1350 (f), 1248 (d), 1108 (f), 960 (m), 835 (d), 807 (d), 685 (d); **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 530 nm (20030).

#### 5.4.2.17 Síntesi del radical 1-[bis(2,3,4,5,6-pentaclorofenil)metil]-4-[2-(3,4,5-octiloxi)etenil]-2,3,5,6-tetraclorobenzè (radical PTMC8, 41)



A una solució de l'anió **42** (60 mg, 0.048 mmol) en una mescla de 5 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec i acetonitril sec se l'hi addicionen 8.10 mg (0.048 mmol) de AgNO<sub>3</sub>, i es manté en agitació durant 1.5 hores a temperatura ambient, en absència de

llum i sota atmosfera d'argó. Durant aquest temps es forma un precipitat verd (Ag(0)) que una vegada s'atura la reacció es filtra per eliminar-lo. La solució resultant té color marró. Després d'eliminar el dissolvent sota pressió reduïda, el cru es redissol en un 1 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sec i s'hi addiciona hexà. Precipita un sòlid que es torna a purificar

seguint aquest mateix procediment. Finalment s'obté un sòlid verd caracteritzat com el radical **41** (44 mg, 98%).

**FT-IR (KBr)**  $\nu_{\max}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2924 (m), 2854 (m), 1596 (d), 1578 (d), 1489 (d), 1445 (d), 1336 (f), 1319 (f), 1259 (f), 1156 (d), 1045 (d), 966 (d), 949 (d), 866 (d), 817 (d), 771 (d), 736 (d), 687 (d); **MALDI-TOF** ( $\text{C}_{35}\text{Cl}_{14}\text{H}_{23}\text{O}$ ,  $M=956$ ) (mode negatiu); ( $m/z$ ):  $[\text{M}]^- = 956$ ,  $[\text{M}-70]^- = 886$ ,  $[\text{M}-106]^- = 850$ ,  $[\text{M}-113]^- = 843$ ; **UV/Vis** (THF):  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ) = 386 nm (27919), 426 nm (11426), 575 nm (1616); **CV** [ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Ag/ACI]:  $E_{\text{red,PTM}} = -0,168$  V i  $E_{\text{ox,anell}} = 1.427$  V, **EPR** (en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $g = 2.0029$ ;  $a(^1\text{H}) = 2.1$  G;  $a(^{13}\text{C}_\alpha) = 30.3$  G;  $a(^{13}\text{C}_{\text{arom}}) = 9.2$  i  $14.6$  G;  $\Delta H_{\text{pp}} = 1.2$  G a 300 K.

## 5.6 Preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs)

### 5.6.1 Procediments generals

Tot el material de vidre utilitzat per la preparació de les monocapes, primer es neteja utilitzant una solució Hellmanex II, 2 % v/v en aigua destil·lada, i després s'esbandeix varies vegades amb aigua destil·lada i finalment s'asseca al forn a 150°C. Els substrats de quars, vidre i diòxid de silici (p-dopats) s'han netejat per immersió en piranya ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrat /  $\text{H}_2\text{O}_2$  (33%), 3/1) durant 15 minuts. **Advertència:** la solució de Piranya s'ha de manipular amb precaució, ja que s'han notificat alguns casos d'explosió espontània. Després s'esbandeixen amb abundant aigua de qualitat MilliQ i s'assequen amb nitrogen just abans de ser utilitzats.

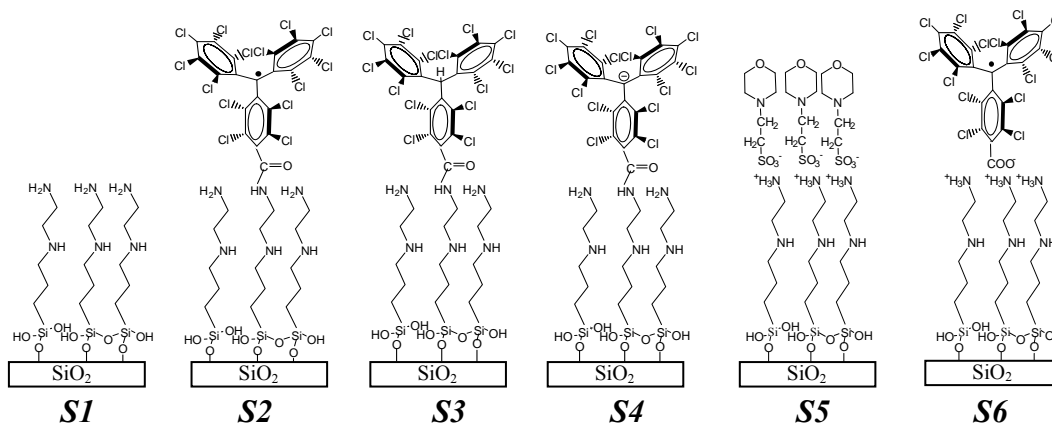
Els substrats d'or utilitzats per la major part dels experiments han estat proveïts per Arrandee<sup>TM</sup>. Aquests substrats estan compostos per una base de vidre borosilicat (aproximadament 0.7 mm de gruix) i sobre aquest s'hi diposita una capa adhesiva de crom ( d'1 a 4 nm). Aquesta capa garanteix una adhesió adequada de l'or que es diposita posteriorment. La capa d'or té un gruix aproximat entre 200 i 300 nm. El procediment de neteja d'aquests substrats és el següent: primer cada substrat es renta amb la seqüència de dissolvents, 1)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2) acetona, 3) heptà i 4) etanol. Per cada dissolvent, el substrat s'hi manté immers durant 5 minuts i al bany d'ultrasons. El substrat s'esbandeix amb etanol i s'asseca amb  $\text{N}_2$  a pressió. Després es renta amb piranya durant 4 minuts. Posteriorment s'esbandeix amb abundant aigua MilliQ i

s'asseca amb  $N_2$ . Per obtenir les terrasses d'or (111), el recuit dels substrats es fa amb una flama de butà. Abans d'utilitzar els substrats, aquests es deixen temperar a temperatura ambient.

Els espectres d'EPR de les SAMs sobre or s'han realitzat utilitzant substrats d'au(111) sobre mica (1.4 x 1.1 cm) de SCIENTEC. Per adequar-los a les dimensions del tub utilitzat per enregistrar els espectres d'EPR, els substrats es tallen a una mida aproximada de 0.47 x 1.1 cm. Després de tallar-los, els substrats es renten seguint la seqüència de dissolvents, 1)  $CH_2Cl_2$ , 2) acetona, 3) heptà i 4) etanol, i posteriorment assecades amb un flux de nitrogen a pressió.

Els substrats d'ITO han estat proveïts per DELTA TECHNOLOGIES, LTD (USA). Els substrats que s'han utilitzat consten d'un substrat de vidre no polit recobert per ambdues cares per una capa d'ITO. La mida dels substrats és de 7x50x0.7 mm i tenen una resistivitat de 15-25  $\Omega$ .

### 5.6.2 Preparació de les monocapes de derivats de PTM sobre quars, vidre i $SiO_2$



**Preparació de la monocapa amino terminal (S1):**<sup>30</sup> La formació de la monocapa de N-[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina (TPEDA) es du a terme en una caixa seca sota atmosfera de nitrogen. Els substrats acabats de rentar es submergeixen en una solució 5 mM de TPEDA en toluè sec (acabat de destil·lar sobre Na) durant 3.5 hores. Un cop els substrats es treuen de la solució, aquests s'esbandeixen dues vegades amb toluè sec dintre de la caixa sota atmosfera de nitrogen per eliminar l'excés de silà i així evitar la polimerització d'aquest. Després d'aquest procés, els substrats, es treuen de la caixa seca i s'esbandeixen amb etanol i  $CH_2Cl_2$  per eliminar el material fisisorbit i finalment els substrats s'assequen amb un flux de nitrogen.



**Preparació de les monocapes de PTM S2-S6:** La preparació de les monocapes **S2** i **S3** es porta a terme submergint els substrats funcionalitzats **S1** en una solució 0.1 mM del corresponent derivat clorur d'àcid ( $\alpha$ H-PTM **34** en el cas de **S3** i el radical-PTM **24** en el cas de **S2**) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (acabat de destil·lar i passat per alúmina bàsica) amb 100  $\mu\text{l}$  de trietilamina durant 15 hores. La reacció es realitza sota atmosfera d'argó, en absència de llum i mantenint una lleugera agitació. Transcorregut el temps de reacció, els substrats es retiren de la solució i s'esbandeixen amb abundant  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , etanol i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , per eliminar el material fisisorbit. Finalment s'assequen amb  $\text{N}_2$ .

La monocapa de l'espècie PTM aniònica **S4** es s'obté després de submergir el substrat **S3** en una solució bàsica, 2 mM d'hidròxid de tetrabutilamoni (1.0 M en metanol) en THF sec durant aproximadament 15 hores i sota atmosfera de nitrogen. Després el substrat funcionalitzat es treu de la solució i es renta de manera seqüencial amb THF, EtOH i  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i s'asseca amb  $\text{N}_2$ . Per tal de formar la capa **S2** a partir de **S4**, el substrat funcionalitzat amb l'anió (**S4**) es submergeix en una solució oxidant, 0.1 mM de  $\text{AgNO}_3$  en una mescla de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  secs (5/1) durant 3 hores. La reacció es porta a terme sota atmosfera de nitrogen, en absència de llum i amb una lleugera agitació. El substrat es renta amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i s'asseca amb  $\text{N}_2$  per obtenir **S2**.

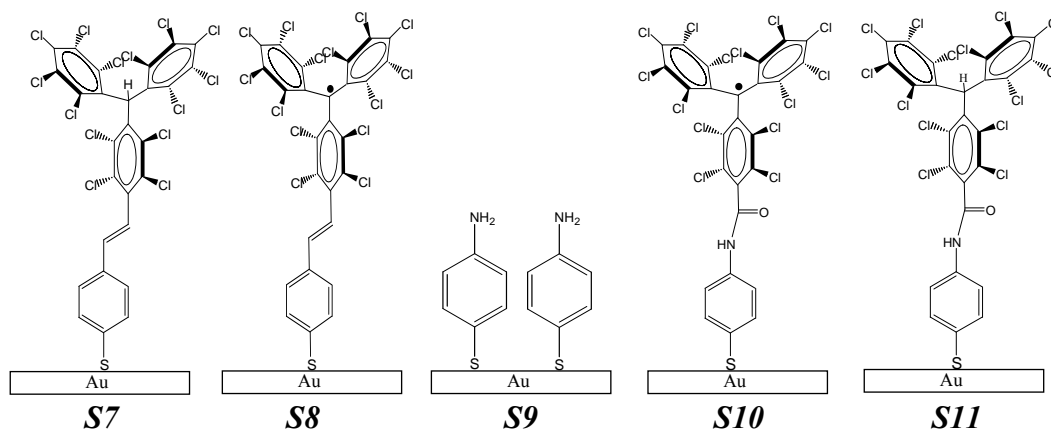
Per la preparació de la capa **S6**, primer es protona la monocapa amino terminal **S1**, que s'aconsegueix rentant aquesta última amb un solució del tampó àcid 4-morfolineetanesulfònic monohidratat (pH 5.6). Aquesta nova monocapa (**S5**) es renta amb aigua abans de submergir-la en una solució 0.1 mM del radical PTM-COOH **23** en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sec durant 1 hora. El substrat es renta amb  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  i s'asseca amb un flux de nitrogen.

### ***5.6.3 Preparació de les monocapes patronejades mitjançant impressió per microcontacte (microcontact printing, $\mu\text{CP}$ )***

**Preparació dels segells de PDMS:** El segell de polidimetilsiloxà (PDMS) es prepara posant una mescla 10/1 (v/v) de l'elastòmer i l'agent curant Sylgard 184 sobre un màster de silici patronejat. La mescla es cou en un forn a 60°C durant 24 hores, i després es separa cuidadosament del màster.

**Preparació de les monocapes patronejades S2 i S6:** Es van preparar sobre substrats de vidre (*cupre-objectes* per microscopi). Per l'obtenció del substrat patronejat **S2**, el segell de PDMS s'impregna (dues vegades, 1 minut en cada ocasió) amb una solució 0.1 mM del radical PTM-COCl **24** en DMSO. El segell s'asseca amb nitrogen i es posa en contacte amb la monocapa amino terminal **S1**. Després de 4 minuts, el segell es retira cuidadosament. El substrat de vidre patronejat **S6** es prepara impregnant el segell en una solució 0.1 mM del radical PTM-COOH **23** en acetonitril durant dos minuts, i es posa en contacte amb el substrat funcionalitzat **S5** durant 1 minut i es retira cuidadosament. En ambdós casos, després de l'estampat els substrats **S2** i **S6** es renten amb THF i acetonitril, respectivament.

#### 5.6.4 Preparació de les monocapes de derivats de PTM sobre Au(111)

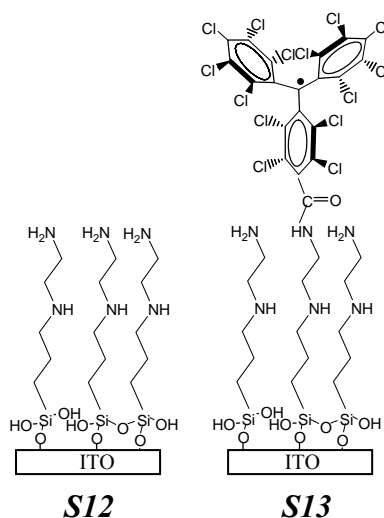


Els substrats d'or que s'han utilitzat per la preparació de les SAMs es van preparar seguint la metodologia que s'ha descrit en l'apartat de procediments generals.

La SAM **S7** es prepara per immersió del substrat d'or en una solució 0.1 mM del derivat **25** en THF sec durant 24 hores i en atmosfera d'argó. Es manté en absència de llum per evitar la fotoisomertizació del compost **25** ( $\alpha$ H-PTM-Ac). Transcorregut aquest temps, el substrat es retira de la solució, es renta amb abundant THF per eliminar el possible material fisisorbit i s'asseca amb nitrogen a pressió. En el cas de la SAM **S8**, el procediment és molt similar, però el temps d'incubació de la SAM és de 72 hores. El substrat es submergeix en una solució 0.1 mM del biradical **26**. És molt important mantenir la solució en absència de llum per evitar la descomposició del radical. Transcorregudes les 72 hores, el substrat es retira de la solució, es renta amb abundant THF i s'asseca amb nitrogen a pressió.

Per la preparació de la SAM **S9**, es segueix la metodologia descrita a la literatura.<sup>31</sup> El substrat d'or es submergeix en una solució 20 mM del derivat 4-aminotiofenol (4-ATP, d'Aldrich) en etanol (qualitat HPLC) i sota atmosfera d'argó. El substrat es retira de la solució després de 24 hores, es renta amb abundant etanol i s'asseca amb nitrogen a pressió. Per la preparació de la SAM **S10**, el substrat funcionalitzat **S9** es submergeix en una solució 1 mM del radical PTM-COCl (**24**) en THF sec i 100 µl de trietilamina, sota atmosfera d'argó durant 48 hores. Durant aquest període es manté una lleugera agitació. Transcorregut aquest temps, la SAM s'esbandeix amb abundant THF i s'asseca amb nitrogen a pressió. Per generar la SAM **S11**, es segueix el mateix procediment però el derivat PTM funcionalitzat que s'utilitza és l' $\alpha$ H-PTM-COCl **34**.

### 5.6.5 Preparació de les monocapes de derivats de PTM sobre ITO



El procediment que es segueix per preparar les SAMs sobre ITO és el mateix que s'ha descrit prèviament per la formació de les SAMs sobre diòxid de silici. L'única modificació és el pretractament que es fa del substrat abans de la funcionalització. El substrat d'ITO, primer es renta submergint-lo en un vial en acetona i al bany d'ultrasons durant 15 minuts. Aquest procés es repeteix amb etanol i finalment el substrat s'esbandeix amb etanol (qualitat HPLC) i s'asseca amb nitrogen a pressió. Per promoure la silanització sobre ITO aquest es submergeix en una solució oxidant H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>4</sub>OH (5/1/1) a 80 °C durant 30 minuts i s'esbandeix amb abundant aigua desionitzada. El procés de silanització amb el silà TPEDA i la posterior modificació del substrat amb el derivat PTM és el que ja s'ha descrit per la formació de les SAMs de SiO<sub>2</sub>.

## 5.7 Referències

- 1 Nanotec<sup>TM</sup> Electrònica; www.nanotec.es.
- 2 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A., Jr, Montgomery, R. E. Stratman, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Peterson, P. Y. Ayala, Q. Cui, M. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Ragvachari, J. B. Foresman, J. Cioxlowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenki, P. Piskorz, I. Kamaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople. *Gaussian 98*, revision A.9; Gaussian, Inc. ; Pittsburgh, PA, **1998**.
- 3 J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silvo Filho, J. Cornil. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*, 5804.
- 4 Dielectric constant  $\epsilon$  (temp. [K]): 2.26 (293.2) for 1-phenyloctane from "Wohlfarth, C. *Static Dielectric Constants of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. In Landolt-Börnstein; *Macroscopic and Technical Properties of Matter* ed.; Madelung, O., Ed.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, NewYork, 1991; Vol. 6 Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology."
- 5 *Hyperchem Manual: Computational Chemistry*, Hypercube Inc., Waterloo, Gainesville, Florida, USA.
- 6 M. Surin, P. Leclère, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, F. C. De Schryver, O. Henze, W. J. Feast, R. Lazzaroni. *J. Phys. Chem. B.* **2006**, *110*, 7898.
- 7 A. J. Gordon, R. A. Ford. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, John Wiley & Sons: New York, **1972**.
- 8 a) D. Stueber, D. Patterson, C. L. Mayne, A. M. Orendt, D. M. Grant, R. W. Parry. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1902. b) F. Drawert, K-H. Reuther, F. Born. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 3056.
- 9 J. P. Ferraris, T. O. Poehler, A. N. Bloch, D. O. Cowan. *Tetrahedron Letters* **1973**, *27*, 2553.
- 10 a) Tesi Doctoral de Gautier Nicolas. Université de Nantes i L'Université d'Angers, **2002**. b) R. M. Renner, G. R. Burns. *Tetrahedron Letters* **1994**, *35*, 269.

- 11 P. J. Skabara, K. Müllen, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, A. S. Batsanov. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1719.
- 12 L. Y. Chang, P. Shu, D. Holt, D. Cowan. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4713.
- 13 M. Narita, C. U. Pittman. *Synthesis* **1976**, 489.
- 14 P. R. Prag, J. D. Kilburn, M. C. Petty, C. Pearson, T. G. Ryan. *Synthesis* **1994**, 613.
- 15 C. U. Pittman, Jr., M. Narita, Y. F. Liang. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2855.
- 16 H. D. Hartzler. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 4379.
- 17 M. Mizuno, M. P. Cava. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 416.
- 18 a) G. Steimeche, H. –J. Sieler, R. Kirmese, E. Hoyer. *Phosphorus Sulfur* **1979**, *7*, 49. b) R.-M. Olk, B. Olk, W. Dietzsch, R. Kirmse, E. Hoyer. *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *117*, 99. c) T. K. Hansen, J. Becher, T. Jorgensen, K. S. Varma, R. Khedekar, M. P. Cava. *Organic Synthesis* **1995**, *73*, 270.
- 19 K.B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mork, G. J. Kristensen, J. Becher. *Synthesis* **1996**, 407.
- 20 L. Bidet, J. M. Fabre, C. Montginoul, K.B. Simonsen, J. Becher. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1996**, *1*, 783.
- 21 A. J. Moore, M. R. Bryce, A. S. Bastanov, A. Green, J. A. K. Howard, M. A. McKerverey, P. McGuigan, I. Ledoux, E. Ortí, R. Viruela, P. M. Viruela, B. Tarbit. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1173.
- 22 M. R. Bryce, A. Chesney, S. Yoshida, A. J. Moore, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 381.
- 23 A. Guyot, A. Kovache. *Hebd. Seances Acad. Scie.* **1912**, *155*, 838.
- 24 M. Ballester, J. Castañar, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujades. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259.
- 25 M. Ballester, J. Veciana, J. Riera, J. Castañar, C. Rovira, O. Armet. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2472.
- 26 C. Rovira, D. Ruiz-Molina, O. Elsner, J. Vidal-Gancedo, J. Bonvoisin, J-P. Launay, J. Veciana. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 240.
- 27 M. Ballester, J. Riera, J. Castañer, C. Rovira, J. Veciana, C. Onrubia. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3716.
- 28 D. T. Gryko, C. Clausen, J. S. Lindsey. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8635.

- 29 T. Nakanishi, N. Miyashita, T. Michinobu, Y. Wakayama, T. Tsuruoka, K. Ariga, D. G. Kurth. *J. Am. Chem Soc.* **2006**, *128*, 6328.
- 30 R. Zimmerman, L. Basabe-Desmonts, F. van der Baan, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2772.
- 31 a) B. I. Rosario-Castro, E. R. Fachini, J. Hernandez, M. E. Pérez-Davis, C. R. Cabrera. *Langmuir* **2006**, *22*, 6102. b) Y. T. Kim, R. L. McCarley, A. J. Bard. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7416.



## *Conclusions*

\* Del treball que s'ha dut a terme emmarcat en el camp de l'electrònica dels plàstics, es pot concloure que els derivats de tetratriafulvalens (TTFs) que posseeixen unes propietats estructurals i electròniques adequades, com el DT-TTF i el DB-TTF, són materials molt prometedors per la preparació de transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs). Aquesta afirmació es basa tant en l'alta mobilitat dels portadors de càrrega com en la processabilitat dels materials que permeten que es puguin dipositar a partir de solució en forma de cristalls o pel·lícules primes.

\* Per primera vegada ha estat possible la preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs) basades en derivats policlorotrifenilmetílics (PTMs) sobre SiO<sub>2</sub>, Au(111) i ITO, que s'ha assolit gràcies a un disseny adient de les estratègies de formació de les SAMs i a la síntesi de nous derivats de PTMs amb els grups funcionals adequats per poder enllaçar-se al substrat corresponent. Gràcies a les característiques dels PTMs és possible obtenir superfícies multifuncionals que combinen propietats òptiques, magnètiques i electroquímiques. A més a més, la biestabilitat que presenten els PTMs en solució s'ha traslladat a les superfícies funcionalitzades, permetent obtenir interruptors moleculars tan químics com electroquímics.

\* S'ha demostrat que l'ordenament espontani de radicals PTM dipositats sobre grafit a partir de solució per formar nanoestructures ordenades, és possible si aquests radicals contenen un nombre suficient de cadenes alquíliques prou llargues que puguin afavorir la seva adsorció al substrat. L'auto-assemblatge del radical PTM **40**, el qual conté tres cadenes alquíliques de vint carbonis cada una, ha donat lloc a l'obtenció d'estructures fibril·lars formades per cadenes dobles de caràcter magnètic, corresponent a la unitat PTM, separades entre si per les cadenes alquíliques que actuen com a barreres aïllants i diamagnètiques i que determinen l'espaiat entre les files.

\* La influència del dissolvent i del substrat en els tipus d'interaccions intermoleculares que poden predominar i, per tant, governar la formació d'un determinat assemblatge, ha quedat reflectida en les diferents organitzacions que s'han observat pel derivat de tetra(carbometoxi)tetratriafulvalè (TCM-TTF). La combinació d'aquests dos



paràmetres pot donar lloc a la formació des de capes fins a fibres moleculars. A més a més, la influència del dissolvent també pot promoure diferents organitzacions tridimensionals.

De manera general, gràcies a les propietats dels compostos estudiats, i a la tasca que s'ha realitzat seguint diferents metodologies per dipositar-los i organitzar-los sobre un suport sòlid, podem concloure que els resultats obtinguts en aquesta Tesi, contribueixen al desenvolupament de nous sistemes moleculars amb propietats específiques i interessants per ser aplicats en un futur en dispositius.

## ***Publicacions***

### ***Publicacions relacionades amb la preparació de monocapes auto-assemblades (SAMs) basades en radicals pliclorotriphenilmètics (PTMs):***

I) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, S. Perruchas, N. Roques, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, L. Basabe-Desmots, B. J. Ravoo, M. Crego-Calama, and D. N. Reinhoudt. “*Self-Assembled Monolayers of a Multifunctional Organic Radical*” *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 2215.

II) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana and C. Rovira. “*Self-Assembled Monolayers of Electroactive Polychlorotriphenylmethyl Radicals on Au(111)*” *J. Am. Chem. Soc.* DOI: 10.1021/ja710845v

III) N. Crivillers, S. Furukawa, A. Minoia, A. von Heyer, C. Sporer, M. Mas-Torrent, M. Linares, R. Lazzaroni, S. De Feyter, J. Veciana and C. Rovira. “*Double magnetic rows formed by hierarchical self-assembly of polychlorotriphenylmethyl organic radicals*”, *enviat*.

### ***Publicacions relacionades amb la fabricació de transistors orgànics d'efecte de camp (OFETs) basats en derivats de tetrathiafulvalè (TTF):***

IV) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, and C. Rovira. “*Single-Crystal Organic Field-Effect Transistors Based on Dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF)*” *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 012110.

V) M. Mas-Torrent, P. Hadley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira “*Large Photoresponsivity in High-Mobility Single Crystal Organic Field-Effect Phototransistors*” *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 86.

VI) N. Crivillers, M. Mas-Torrent, S. T. Bromley, K. Wurst, J. Veciana and C. Rovira. “*Influence of intermolecular interactions on the formation of tetra(carbomethoxy)-tetrathiafulvalene assemblies*” *Chem. Phys. Chem.* **2007**, 8, 1565.

- VII) N. Crivillers, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, J. Veciana, C. Rovira. “*Improved Synthesis of High-Mobility Organic Semiconductor Dithiophene-Tetrathiafulvalene*” *Synthesis* **2007**, *11*, 1621.
- VIII) D. Belo, M. J. Figueira, J. P. M. Nunes, I. C. Santos, M. Almeida, N. Crivillers, C. Rovira. “*Synthesis and characterization of the novel extended TTF-type donors with thiophenic units*” *Inorganica Chimica* **2007**, *360*, 3909.
- IX) M. Mas-Torrent, P. Hadley, N. Crivillers, N. S. Oxtoby, J. Veciana, C. Rovira, A. Tracz “*Organic Field-Effect Transistors (OFETs) of Highly Oriented Films of Dithiophene-Tetrathiafulvalene Prepared by Zone Casting*” *Organic Electronics* **2008**, *9*, 143.
- X) M. Leufgen, O. Rost, C. Gould, G. Schmidt, J. Geurts, L. W. Molenkamp, N. S. Oxtoby, M. Mas-Torrent, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira. “*High-mobility tetrathiafulvalene organic field-effect transistors from solution processing*”, *enviat*

### ***Patents***

N. Crivillers, N. S. Oxtoby, M. Mas Torrent, J. Veciana, C. Rovira. *Procedimiento para la obtención de derivados del dicalcógenofenotetracalcógenofulvaleno (DC-TCF)*. PCT/ES07/07170.

*Publicacions*



## Self-Assembled Monolayers of a Multifunctional Organic Radical\*\*

Núria Crivillers, Marta Mas-Torrent, Sandrine Perruchas, Nans Roques, José Vidal-Gancedo, Jaume Veciana, Concepció Rovira,\* Lourdes Basabe-Desmots, Bart Jan Ravoo, Mercedes Crego-Calama,\* and David N. Reinhoudt

The ultimate goal of molecular bottom-up approaches is to employ functional building blocks to construct nanometer-scale devices that address specific applications.<sup>[1]</sup> Furthermore, immobilization of functional molecules on suitable surfaces is also often required for implementation of a practical device. One powerful and versatile strategy for the modification of surfaces at the molecular level is by the preparation of self-assembled monolayers (SAMs).<sup>[2]</sup> Although most attention has focused on SAMs of thiols on gold,<sup>[3]</sup> the use of glass, quartz, or silicon (namely, SiO<sub>2</sub>) substrates offers clear advantages for preparing SAMs since these systems exhibit superior stability, are compatible with established silicon technologies, and allow the use of optical techniques as read-out mechanisms.<sup>[4]</sup> Molecules with a variety of functionalities have previously been anchored on SiO<sub>2</sub> surfaces for the fabrication of chemical sensors,<sup>[5]</sup> the immobilization of biomolecules,<sup>[6]</sup> the coordination of metals,<sup>[7]</sup> the preparation of surfaces with nonlinear optical properties,<sup>[8]</sup> and the manipulation of the surface wettability.<sup>[9]</sup> The preparation of SAMs of organic radicals is very appealing since these systems would provide magnetic functionality to the surfaces. However, there appear to be extremely few examples of SAMs based on organic radicals in the literature<sup>[10]</sup> and, to our knowledge, organic radicals have not been previously anchored on to SiO<sub>2</sub> substrates.

Here, we describe the functionalization of silicon oxide based surfaces with polychorotriphenylmethyl (PTM) radi-

icals.<sup>[11]</sup> These stable radicals are colored and also exhibit fluorescence in the red region of the spectra. More interestingly, PTM radicals are electroactive and can be easily and reversibly reduced (or oxidized) to their anionic (or cationic) species.<sup>[12,13]</sup> The oxidized and reduced states show different absorption spectra than the radical and are also nonmagnetic and nonfluorescent. Therefore, the preparation of SAMs functionalized with PTM radicals (PTM SAMs) on solid substrates results in multifunctional surfaces with electrochemical, optical, and magnetic activities. Here we also demonstrate that these SAMs can be used as chemical redox switches with optical (absorption and fluorescence) and magnetic responses.

The strategy employed to fabricate the PTM SAMs on a SiO<sub>2</sub> surface is depicted in Figure 1. The substrate was functionalized with a monolayer of silane molecules with a terminal chemical group that acts as a recognition site. Subsequently, two different PTM radical derivatives are immobilized on the substrate either by covalent or non-covalent interactions.

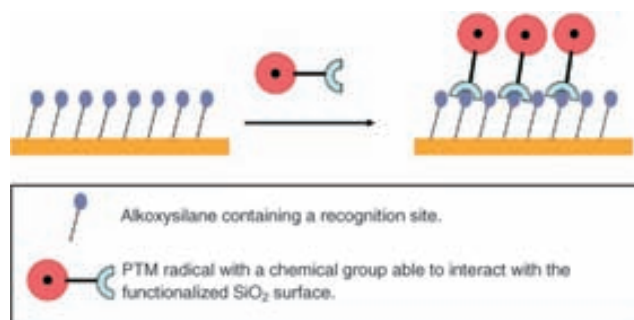


Figure 1. Schematic drawing of the strategy employed to prepare PTM SAMs.

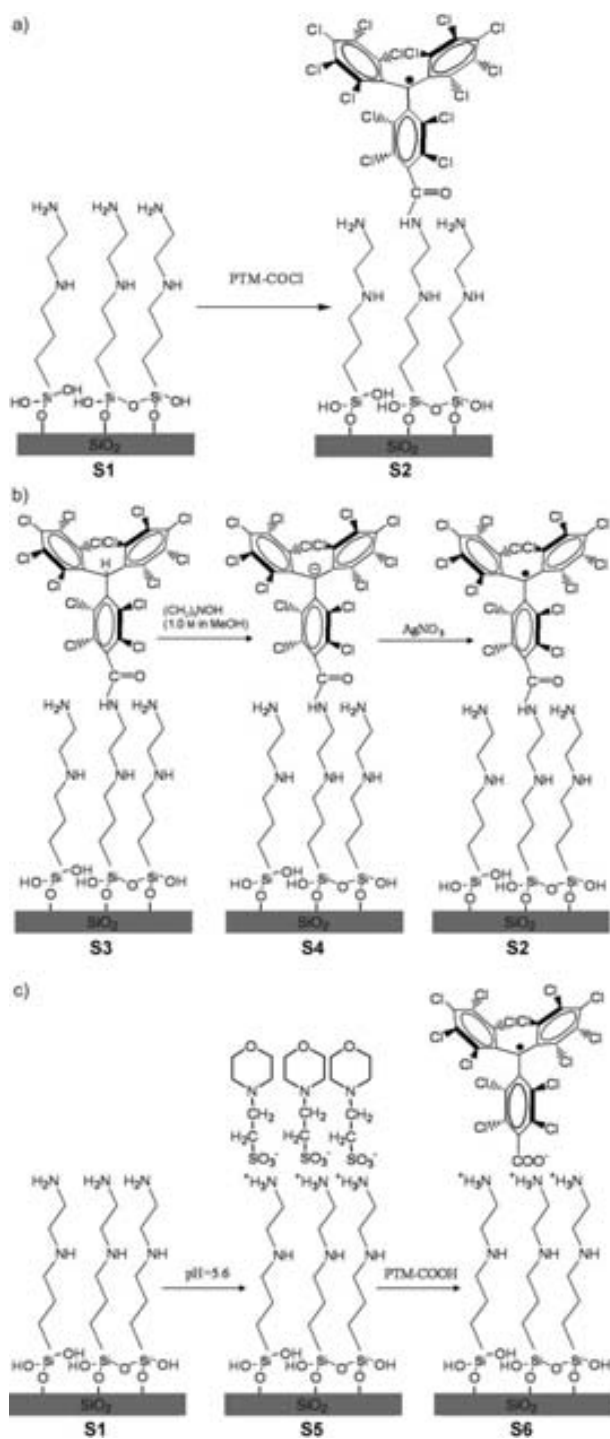
In our first approach, we prepared a SAM of *N*-[3-(trimethoxysilyl)propyl]etylenediamine (**S1**) on SiO<sub>2</sub> surfaces following the procedure previously described.<sup>[14]</sup> The substrates functionalized with the amino-terminated monolayer were immersed in a solution of the tetradecachloro-4-(chlorocarbonyl)triphenylmethyl radical (PTM-COCl)<sup>[15]</sup> (see Experimental Section) to give the PTM radical SAM **S2** as a result of the formation of a covalent amide bond (Scheme 1 a). Water contact angles for **S1** are in accordance with the values reported in the literature<sup>[16]</sup> (advancing contact angle ( $\theta_{adv}$ ) = (52.0 ± 0.3)° and receding contact angle ( $\theta_{rec}$ ) = (45.5 ± 0.2)°). The increase in the contact angle values of **S2** ( $\theta_{adv}$  = (88.8 ± 0.3)° and  $\theta_{rec}$  = (45 ± 4)°)

[\*] N. Crivillers, Dr. M. Mas-Torrent, Dr. S. Perruchas, Dr. N. Roques, Dr. J. Vidal-Gancedo, Prof. J. Veciana, Prof. C. Rovira Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) Campus de la UAB 08193 Bellaterra (Spain) Fax: (+34) 935-805-729 E-mail: cun@icmab.es

Dr. L. Basabe-Desmots, Dr. B. J. Ravoo, Dr. M. Crego-Calama, Prof. D. N. Reinhoudt Laboratory of Supramolecular Chemistry and Technology MESA<sup>+</sup> Institute for Nanotechnology University of Twente P.O. Box 217, 7500 AE Enschede (The Netherlands) Fax: (+31) 534-894-645 E-mail: smct@tnw.utwente.nl

[\*\*] This work is part of the European Science Foundation EUROCORES (Programmes SONS-FUN-SMARTS I and II) and was also supported by funds from the DGI, Spain (project EMOCIONa, CTQ2006-06333/BQU), and the EC Sixth Framework Programme MAGMANet NoE (Contract no. 515767-2). N.C. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología for a PhD fellowship.

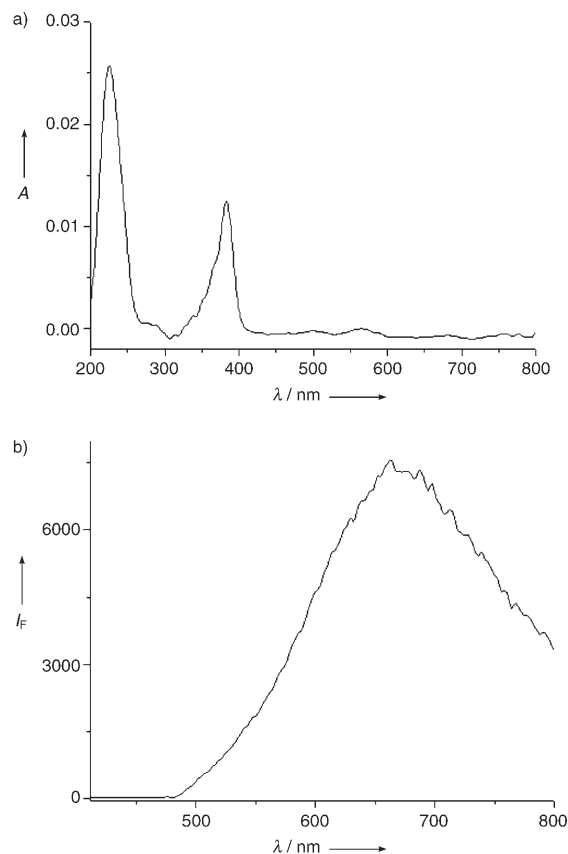
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.angewandte.org> or from the author.



**Scheme 1.** Chemical transformations of SAMs (see text for details).

demonstrates the higher hydrophobicity of the surface as a result of the anchoring of the hydrophobic PTM units, although the large hysteresis value ( $\theta_{\text{adv}} - \theta_{\text{rec}}$ ) points to molecular disorder of the terminated PTM units. Ellipsometry reveals an increase in the layer thickness from  $(0.8 \pm 0.1)$  nm to  $(1.3 \pm 0.1)$  nm after formation of **S2**. The length of a PTM moiety with the amide linkage is estimated to be around 1.1 nm. The discrepancy between the observed layer thickness and the size of the PTM radical could be accounted

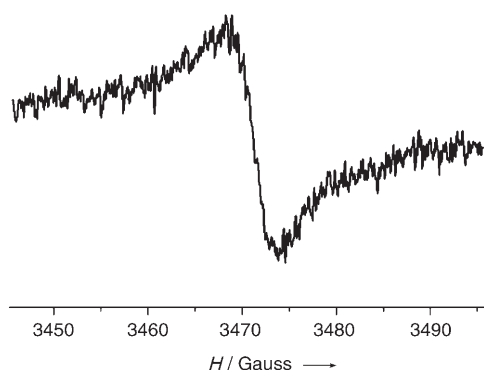
for by the facts that: 1) PTM molecules are tilted with respect to the surface, and/or 2) the surface coverage of PTM is not 100%. Indeed, from the Cl/N ratio of  $(1.59 \pm 0.04):1$  found by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of **S2**, we can estimate that there is approximately one PTM molecule anchored for every 4.4 amino-terminated molecules and, therefore the surface coverage is around 70%.<sup>[17]</sup> We also performed the optical characterization of **S2** to corroborate the chemical nature of the monolayer. The UV/Vis spectra of **S2** recorded in air exhibited an absorption band at 382 nm, which is assigned to the radical character of the triphenylmethyl unit (Figure 2a).<sup>[18]</sup> The fluorescence spectra of **S2**



**Figure 2.** Absorbance (a) and fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm; b) spectra of **S2** on quartz in air.

( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm) revealed a maximum emission band at 690 nm (Figure 2b), typical of a PTM radical.<sup>[19]</sup> Finally, the electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum was recorded to demonstrate the radical character of **S2**. The EPR spectrum shows a signal at  $g = 2.0024$ , with a linewidth of 5.2 Gauss, which is very close to that observed for other PTM radicals,<sup>[18]</sup> thus confirming that **S2** contains immobilized organic radical units (Figure 3).

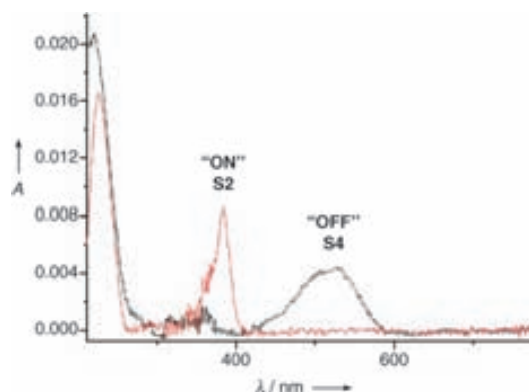
In addition, the organic radical monolayer **S2** was also generated in situ as shown in Scheme 1b. Substrates functionalized with **S1** were immersed in a solution of the  $\alpha$ -tetradecachloro-4-(chlorocarbonyl)triphenylmethane ( $\alpha$ H-PTM-COCl)<sup>[20]</sup>—the nonmagnetic counterpart of PTM-COCl—leading to the formation of **S3**. This SAM was also



**Figure 3.** EPR spectrum of **S2** on glass at 300 K.

characterized by contact angle, XPS, ellipsometry, and UV/Vis spectroscopy, and similar results were obtained as for **S2**. Reaction of monolayer **S3** with a base and subsequent oxidation resulted in the formation of first the SAM of the PTM anion derivative **S4**, and then the PTM radical SAM **S2**. The optical spectra (absorbance and fluorescence) of this SAM corroborated the success of the reactions and, thus, the formation of the organic radical on the surface (see the Supporting Information). Similar experiments demonstrate the reversibility of the redox process. Figure 4 shows the UV/Vis spectrum corresponding to the reduction–oxidation process of electroactive PTM SAMs. Upon reduction to the PTM anion, the characteristic PTM radical absorption band at 384 nm disappears, whilst a band centered at 525 nm is observed. This system behaves thus as a bistable chemical switch since it is possible to interconvert the SAM between two states which exhibit different properties: an OFF state associated with the PTM anion SAM (nonfluorescent and diamagnetic) and an ON state corresponding to the PTM radical SAM (fluorescent and paramagnetic).

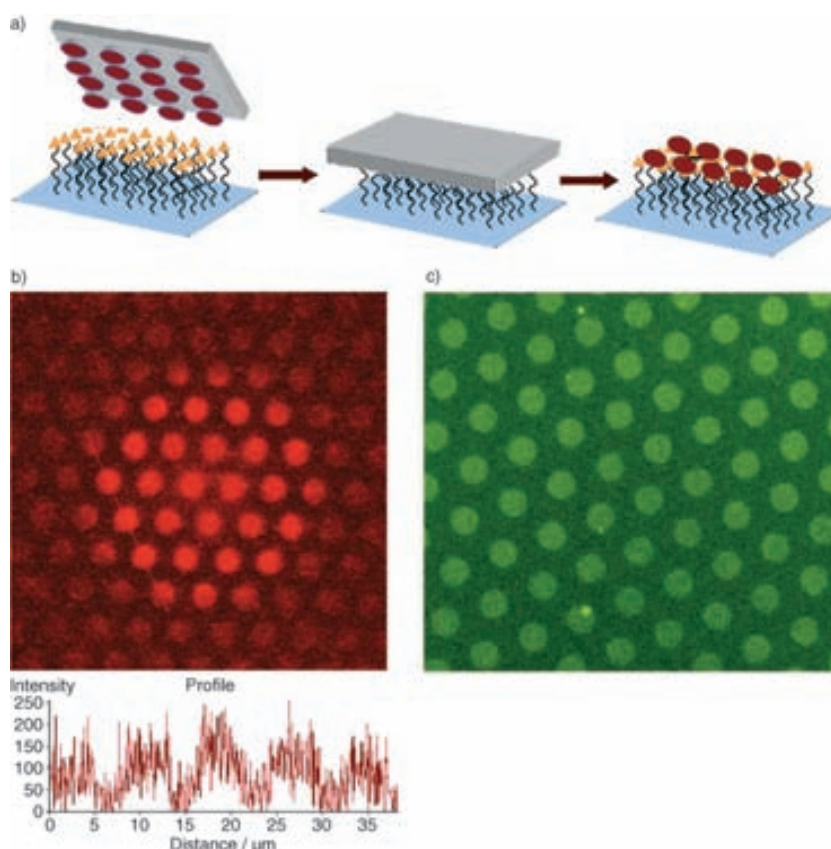
The second strategy employed involved the preparation of PTM radical SAMs solely by interlayer electrostatic interactions.<sup>[21]</sup> For this purpose we protonated the amino group of **S1** by rinsing the sample with 4-morpholineethanesulfonic acid monohydrate buffer (pH 5.6)<sup>[22]</sup> to give **S5** and, subsequently, the substrate was immersed in a solution of 4-carboxytetradecachlorotriphenylmethyl radical (PTM-COOH) to give SAM **S6**. This two-step reaction is summarized in Scheme 1c. The contact angle and XPS characterization of **S6** was in agreement with the previous results and confirmed the formation of the monolayer. Additionally, the UV/Vis and fluorescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 370$  nm) spectra of **S6** showed the characteristic PTM absorption



**Figure 4.** Absorbance spectra of the PTM anion SAM (**S4**, OFF state, black line) before and after oxidation to the PTM radical SAM (**S2**, ON state, red line).

peak at 388 nm and an emission band with a maximum centered at 672 nm, respectively (see the Supporting Information).

More interesting with respect to potential device applications is the possibility to locally address the PTM molecules on the surface to fabricate multifunctional patterned surfaces. The technique used to achieve the patterned surfaces was microcontact printing,<sup>[23]</sup> which involves the inking of an



**Figure 5.** a) Schematic representation of the microcontact printing of a functionalized PTM radical on an adhesive SAM. b) Confocal microscopy image of patterned **S2** on glass ( $\lambda_{\text{exc}} = 488$  nm). The diameter of the fluorescent dots is 5  $\mu\text{m}$ . c) Fluorescence microscopy image of **S6** on glass ( $\lambda_{\text{exc}} = 340\text{--}370$  nm); the diameter of the fluorescent dots is 10  $\mu\text{m}$ .



elastomeric stamp with suitable molecules. When the stamp is placed into contact with a substrate the ink molecules are transferred from the stamp to the substrate in the regions of contact (Figure 5a). We used a stamp of poly(dimethylsiloxane) (PDMS) with dots of diameter 5 or 10  $\mu\text{m}$  which was inked with a solution of PTM-COCl in DMSO, and brought into contact with **S1**. The resulting patterned **S2** SAM could be visualized by laser scanning confocal microscopy as a consequence of the fluorescent nature of the PTM molecules (Figure 5b). Following the same methodology, we printed PTM-COOH on the protonated SAM **S5** to obtain patterned **S6**, which is formed by electrostatic interactions. The pattern obtained was visualized by fluorescence microscopy (Figure 5c). It is evident from Figure 5b,c that the hexagonal pattern symmetry of the stamp is faithfully replicated as a fluorescent array of PTM radicals on the substrate.

In summary, SAMs of an organic PTM radical have been prepared on  $\text{SiO}_2$  surfaces by making use of either covalent or noncovalent interactions. As a consequence of the fully reversible redox process, these multifunctional radical SAMs behave as chemical switches that combine electronic absorption, fluorescence emission, and magnetic outputs. Furthermore, the fabrication of surface patterns of these radical molecules has been achieved. The chemical flexibility and versatility of these molecules demonstrates the potential of preparing self-assembled multifunctional molecular devices on surfaces.

### Experimental Section

**Synthesis:** Tetradecachloro-4-(chlorocarbonyl)triphenylmethyl radical,  $\alpha\text{H}$ -tetradecachloro-4-(chlorocarbonyl)triphenylmethane and 4-carboxytetradecachlorotriphenylmethyl radical were synthesized as previously reported.<sup>[15,20,24]</sup>

**Monolayer preparation:** Formation of the PTM monolayer **S2** and **S3** was achieved by immersing the amino-terminated monolayer **S1** in a solution (0.1 mM) of the corresponding PTM derivative in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (freshly distilled) and triethylamine (100  $\mu\text{L}$ ) for 15 h under  $\text{N}_2$  and in the absence of light. The substrate was then removed from the solution and rinsed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ethanol, and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , to remove any physisorbed material, and dried under a nitrogen stream. The formation of the PTM anion monolayer **S4** was achieved by immersing **S3** in a 2 mM solution of tetrabutylammonium hydroxide (1.0 M solution in MeOH) in freshly distilled THF for approximately 15 h under  $\text{N}_2$ . The substrate was removed from the solution and sequentially rinsed with THF, EtOH, and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and dried in an  $\text{N}_2$  stream. Next, **S4** was submerged in an oxidant solution of 0.1 mM  $\text{AgNO}_3$  in an anhydrous mixture of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeCN}$  (5:1) for 3 h. The reaction was carried out under  $\text{N}_2$  and in absence of light. The substrate was then rinsed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , EtOH, and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and dried in an  $\text{N}_2$  stream to obtain **S2**. Monolayer **S6** was prepared by rinsing **S1** with 4-morpholineethanesulfonic acid monohydrate buffer solution (pH 5.6) and washed with water before being immersed in a solution of 0.1 mM PTM-COOH in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  for 1 h. The substrate was washed with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and dried in an air stream.

**Preparation of patterned surfaces by microcontact printing:** Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) stamps were fabricated by pouring a 10:1 (v/v) mixture of Sylgard 184 elastomer and curing agent over a patterned silicon master. The mixture was cured in the oven for 24 h at 60° and then carefully peeled away from the master. To obtain the patterned surface **S2**, the PDMS stamp was inked (2 times, 1 minute each) with a 0.1 mM solution of PTM-COCl in DMSO. The stamp was dried with an air stream and brought into contact with **S1**. After

4 minutes the stamp was carefully removed. The patterned glass surface **S6** was achieved by inking the stamp in a 0.1 mM acetonitrile solution of PTM-COOH for 2 minutes and was then brought into contact with the functionalized glass slide for 1 minute. The samples of **S2** and **S6** were rinsed in THF and acetonitrile, respectively.

**Characterization of the SAMs:** The water contact angle, XPS, AFM, and ellipsometry characterization was performed on SAMs prepared on silicon oxide. The absorbance and fluorescence spectra were recorded from SAMs on quartz. The EPR spectrum and the optical visualization of the patterned samples were carried out on SAMs prepared on glass slides.

Received: September 3, 2006

Revised: December 14, 2006

Published online: February 20, 2007

**Keywords:** molecular devices · monolayers · radicals · self-assembly · surface chemistry

- [1] a) J. V. Barth, G. Constantini, K. Kern, *Nature* **2005**, *437*, 671–679; b) B. D. Gates, Q. Xu, M. Stewart, D. Ryan, G. Willson, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1171–1196.
- [2] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533–1554.
- [3] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1170.
- [4] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438–6462; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6282–6304.
- [5] a) M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1171–1174; b) L. Basabe-Desmonts, J. Beld, R. S. Zimmerman, J. Hernando, P. Mela, M. F. García Parajó, N. F. Van Hulst, A. Van den Berg, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7293–7299; c) E. Brasola, F. Mancin, E. Rampazzo, P. Tecilla, U. Tonellato, *Chem. Commun.* **2003**, 3026–3027.
- [6] a) T. P. Sullivan, W. T. S. Huck, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 17–29; b) D. Barnes-Seeman, S. B. Park, A. N. Koehler, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2478–2481; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2376–2379.
- [7] H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 618–620.
- [8] a) M. E. van der Boom, G. Evmenenko, C. J. Yu, P. Dutta, T. J. Marks, *Langmuir* **2003**, *19*, 10531–10537; b) S. Yitzchaik, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 197–202.
- [9] a) M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides, *Science* **1992**, *255*, 1230; b) C. P. Tripp, R. P. N. Veregin, M. L. Hair, *Langmuir* **1993**, *9*, 3518–3522.
- [10] a) M. M. Matsushita, N. Ozaki, T. Sugawara, F. Nakamura, M. Hara, *Chem. Lett.* **2002**, *6*, 596–597; b) Y. Kashiwagi, K. Uchyama, F. Kurashima, J. Anazi, T. Osa, *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 907–909.
- [11] M. Ballester, J. Riera, J. Castaner, C. Badía, J. M. Monsó, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2215–2225.
- [12] C. Sporer, I. Ratera, D. Ruiz-Molina, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, P. Jaitner, C. Rovira, J. Veciana, *J. Phys. Chem. Sol.* **2004**, *65*, 753–758.
- [13] a) C. Sporer, I. Ratera, D. Ruiz-Molina, Y. Zhao, J. Vidal-Gancedo, K. Wurst, P. Jaitner, K. Cáliz, A. Persoons, C. Rovira, J. Veciana, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5378–5381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5266–5268; b) I. Ratera, D. Ruiz-Molina, C. Sporer, S. Marcén, S. Montant, J.-F. Létard, E. Freysz, C. Rovira, J. Veciana, *Polyhedron* **2003**, *22*, 1851–1856; c) I. Ratera, J.-F. Létard, S. Marcén, D. Ruiz-Molina, E. Freysz, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *363*, 245–251.
- [14] R. Zimmerman, L. Basabe-Desmonts, F. van der Baan, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2772–2777.

- [15] M. Ballester, J. Riera, J. Castañar, C. Rovira, J. Veciana, C. Onrubia, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3716–3720.
- [16] N. Balachander, C. N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, *6*, 1621–1627.
- [17] The surface coverage of PTM is estimated by considering the top-view of the PTM radical as an ellipse ( $1.2 \times 0.7$  nm), with an area of  $(\pi \times 0.6 \times 0.35) = 0.66$  nm<sup>2</sup>, and by considering that experimentally the area per alkyl chain at full coverage is in the range 22–25 Å<sup>2</sup>; see M. J. Stevens, *Langmuir* **1999**, *15*, 2773–2778.
- [18] O. Armet, J. Veciana, C. Rovira, J. Riera, J. Castañer, E. Molins, J. Rius, C. Miravittles, S. Olivilla, J. Brichfeus, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608–5616.
- [19] a) M. A. Fox, E. Gaillard, Ch. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7088–7094; b) T. L. Chu, S. I. Weissmann, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 21–25.
- [20] S. Chopin, J. Cousseau, E. Levillain, C. Rovira, J. Veciana, A. S. D. Sandanayaka, Y. Araki, O. Ito, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 112–121.
- [21] a) R. Maoz, H. Cohen, J. Sagiv, *Langmuir* **1998**, *14*, 5988–5993; b) M. Wells, D. L. Dermody, H. C. Yang, T. Kim, R. M. Crooks, *Langmuir* **1996**, *12*, 1989–1996; c) F. Corbellini, A. Mulder, A. Sartori, M. J. W. Ludden, A. Casnati, R. Ungaro, J. Huskens, M. Crego-Calama, D. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 17050–17058.
- [22] P. Maury, M. Péter, V. Mahalingam, D. Reinhoudt, J. Huskens, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 451–457.
- [23] a) Y. N. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823–1848; b) A. Kumar, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.
- [24] M. Ballester, J. Castañer, J. Riera, A. Ibáñez, J. Pujadas, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259–264.



## Self-Assembled Monolayers of Electroactive Polychlorotriphenylmethyl Radicals on Au(111)

Núria Crivillers, Marta Mas-Torrent, José Vidal-Gancedo, Jaume Veciana, and Concepció Rovira\*

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC) and Networking Research Center on Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), Campus Universitari de Bellaterra, 08193 Cerdanyola del Vallès, Spain*

Received December 5, 2007; E-mail: cun@icmab.es

**Abstract:** Two new polychlorotriphenylmethyl (PTM) derivatives bearing a thioacetate and a disulfide group have been synthesized to anchor on gold substrate. On the basis of these molecules, three strategies were followed to prepare self-assembled monolayers (SAMs) of electroactive PTMs. The resulting SAMs were fully characterized by contact angle, atomic force microscopy (AFM), and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS). The high coverage surface and stability of the SAMs were demonstrated by cyclic voltammetry. In addition, the electrochemical experiments proved that these SAMs are bistable since it is possible to reversibly switch between the PTM radical state to the corresponding anion. The magnetic response was investigated by electron paramagnetic resonance. We observed that when the PTM SAMs are in their radical form they confer magnetic functionality to the surface, whereas when they are in the anionic state, the surface is diamagnetic. Thus, the PTM-modified substrates are multifunctional surfaces since they combine magnetic and electroactive properties. The reported results show the high potential of these materials for the fabrication of surface molecular devices.

### Introduction

In the field of molecular electronics, the utilization of functional molecular building blocks for preparing memory devices has attracted a great deal of interest due to its potential to move toward miniaturization and to fabricate high density data storage devices. For this purpose, it is crucial to control the deposition on surfaces of bistable molecules that can be reversibly magnetically, optically, or electrochemically inter-converted between two stable states. In addition, it is required that both states exhibit different responses in order to be able to read the status of the switch. One approach to scale-down to molecular level memory devices is to address single molecule magnets on surfaces since the presence of a large magnetic hysteresis in these systems makes them suitable as molecular components for magnetic information storage.<sup>1</sup> The surface deposition of molecules that can be photochemically converted to a different isomer or derivative is also promising for storing optical data.<sup>2</sup> Another strategy is focused on the fabrication of charge storage devices by substrate immobilization of molecules that can be reversibly oxidized and reduced.<sup>2a,3</sup> A simple and

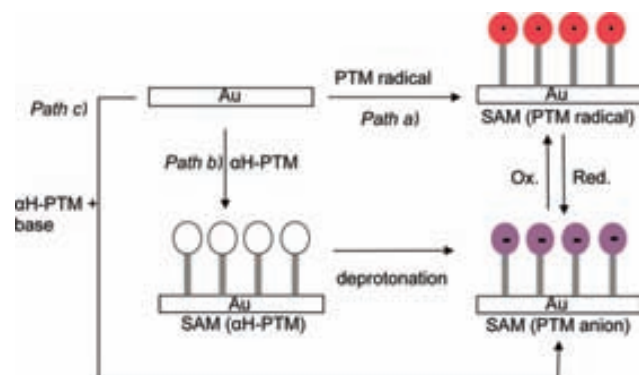
versatile technique to address all these molecular building blocks on surfaces is the preparation of self-assembled monolayers (SAMs),<sup>4</sup> which allows the functionalization of surfaces with a layer of molecules, two-dimensionally organized, that gives to the substrate new properties governed by the inherent characteristics of the molecules adsorbed on it. SAMs have been widely used in molecular electronics<sup>5</sup> and for the design of devices for applications such as sensors<sup>6</sup> or biological arrays.<sup>7</sup>

The preparation of polychlorotriphenylmethyl (PTM) radical SAMs is interesting since they give rise to multifunctional surfaces that combine optical, electrochemical, and magnetic properties. Of particular interest is the deposition of organic radicals on surfaces since they confer the magnetic functionality to the surface. Previously, we have shown that is possible to prepare SAMs of electroactive PTM radicals on silicon oxide and employ them as chemical redox switches with optical (absorption and fluorescence) and magnetic response.<sup>8</sup> In addition to this work, to the best of our knowledge, there are only three other examples in the literature regarding SAMs of

- (1) (a) Cornia, A.; Fabretti, A. C.; Pacchioni, M.; Zobbi, L.; Bonacchi, D.; Caneschi, A.; Gatteschi, D.; Biagi, R.; del Pennino, U.; de Renzi, V.; Gurevich, L.; Van der Zan, H. S. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1645–1648. (b) Ruiz-Molina, D.; Mas-Torrent, M.; Gomez, J.; Balana, A. J.; Domingo, N.; Tejada, J.; Martinez, M. T.; Rovira, C.; Veciana, J. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 42–45.
- (2) (a) Namiki, K.; Sakamoto, A.; Murata, M.; Kume, S.; Nishihara, H. *Chem. Commun.* **2007**, 4650–4652. (b) Areephong, J.; Browne, W. R.; Katsonis, N.; Feringa, B. L. *Chem. Commun.* **2006**, 3930–3932. (c) Willner, I. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 347–356.
- (3) Shukla, A. D.; Das, A.; van der Boom, M. E. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3237–3240.

- (4) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- (5) (a) Flood, A. H.; Stoddart, J. F.; Steureman, D. W.; Heath, J. R. *Science* **2004**, *306*, 2055–2056. (b) Carroll, R. Cl.; Gorman, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4379–4400. (c) Chen, J.; Reed, M. A.; Rawlett, M. A.; Tour, J. M. *Science* **1999**, *286*, 1550–1551. (d) Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science* **1997**, *278*, 252–254. (e) Hzp, B.; Akweman, P. W. M.; Blom, D. M.; deLeeuw, B.; de, Boer. *Nature* **2006**, *441*, 69–72.
- (6) (a) Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1171–1174. (b) Zhang, S.; Cardona, C. M.; Echegoyen, L. *Chem. Commun* **2006**, *43*, 4461–4473.
- (7) (a) Pirrung, M. C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 1276–1289. (b) Wilson, B. S.; Node, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 494–500.

**Scheme 1.** Representation of the Three Strategies (*Paths a, b, and c*) Carried Out to Obtain the Electroactive PTM SAM



organic radicals, and they are all based on nitronyl nitroxide radicals.<sup>9</sup> PTM radicals offer an attractive alternative since they are chemically and thermally stable due to the fact that their open-shell centers are shielded by six bulky chlorine atoms.<sup>10</sup> Moreover, this family of compounds is electroactive, yielding reversibly the corresponding carboanion (or carbocation) by electrochemical reduction (or oxidation).<sup>11</sup>

Here we describe the adsorption of two newly synthesized PTM derivatives on a gold surface. The magnetic and electrochemical behavior of the resulting SAMs is also demonstrated, showing the potential of these molecular building blocks for preparing multifunctional molecular devices on surfaces.

## Results and Discussion

**Design of PTM Derivatives for Anchoring on a Au Surface.** Three different strategies for the formation of electroactive PTM SAMs on gold have been followed (Scheme 1). *Path a* involves the direct adsorption of a PTM radical species on gold, whereas in *path b*, two steps are required. The first step is based on the formation of a SAM with a protonated precursor of the desired PTM derivative (i.e.,  $\alpha\text{H-PTM}$ ), which does not exhibit redox properties. Then, through a base-induced deprotonation reaction,  $\alpha\text{H-PTM}$  is converted to the corresponding electroactive anion. In the third approach, *path c*, the electroactive SAM is prepared by direct assembling of an anionic PTM species, which is generated from a solution of its  $\alpha\text{H-PTM}$  analogue by addition of an excess of a strong base. The anionic PTM SAMs are oxidized to their PTM radical SAMs, either electrochemically or with a chemical oxidant.

To accomplish the three strategies, the synthesis of the two new PTM derivatives **3** and **4**, which incorporate a binding group to be anchored on gold, was carried out (Figure 1). Typically, thiol-functionalized molecules are employed to

prepare SAMs on gold. However, PTM derivative **3** was designed bearing a thioacetyl group, which can also directly self-assemble on gold and is usually used to avoid the easy oxidation of thiols.<sup>12</sup> In the case of PTM diradical **4**, the binding group is a disulfide. It has also been proved that dialkyldisulfides on gold form SAMs identical to those of alkanethiols via cleavage of the S–S bond.<sup>13</sup>

**Synthesis and Characterization of New PTM Derivatives.** Thioacetyl triphenylmethane derivative **3** was synthesized by coupling under Wittig conditions 4-(acetylthio)benzaldehyde **1**<sup>14</sup> and the phosphonium salt **2**<sup>15</sup> (Scheme 2). By <sup>1</sup>H NMR and HPLC, it was proved that compound **3**, named also as  $\alpha\text{H-PTM-SAc}$ , was obtained as the *trans* isomer.

Disulfide diradical **4** was prepared from derivative **3** in a one-pot reaction. First, **3** was treated with an excess of tetrabutylammonium hydroxide (TBAOH) in order to deprotect the thioacetate group to give the corresponding thiolate and at the same time to remove the acidic polychlorotriphenylmethane proton. The resulting carbanion derivative was not isolated but subsequently oxidized in situ to yield the diradical **4** using 2 equiv of solid AgNO<sub>3</sub> (Scheme 2). The thiolate group of the polychlorotriphenylmethane derivative is oxidized to the disulfide under the reaction conditions needed for the oxidation of the carbanion to the radical. Unfortunately, attempts carried out to obtain the anionic counterpart of **3** by using stoichiometric amounts of TBAOH failed.

UV–vis spectrum of **4** showed two bands at 386 nm ( $\epsilon = 50073$ ) and 575 nm ( $\epsilon = 2739$ ) that can be assigned to the radical character of the PTM unit, as well as an additional band at 444 nm ( $\epsilon = 16188$ ) which has been attributed to the electronic conjugation of the radical unit in the  $\pi$ -framework.<sup>15</sup> The formation of the diradical **4** was also proved by IR (KBr), where there is no presence of peaks at ca. 1600 cm<sup>-1</sup> corresponding to the stretching of the carbonyl from the acetyl group. This confirmed that the deprotection of the thioacetyl took place successfully. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectrum of diradical **4** was carried out in toluene/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at 300 K (Figure 2). The spectrum showed three lines corresponding to the coupling of the two unpaired electrons with the two protons at the  $\alpha$  position of the ethylene moiety as well as satellite lines that arise from the coupling with the aromatic carbons. Computer simulation of the EPR spectrum provides the *g* factor and the coupling constants (*a*). The *g* value is 2.0024, which is very similar to that observed for other PTM radicals.<sup>16</sup> The coupling constant with the proton atoms and with the carbon nuclei of the triphenylmethyl unit are  $a_{\text{H}} = 0.95$  G,  $a_1(^{13}\text{C}_\alpha) = 15$  G, and  $a_2(^{13}\text{C}_{\text{arom}}) = 5.5$  and 4.6 G, which are nearly half of those obtained for other substituted PTM monoradicals with similar side groups.<sup>15,17</sup> This occurs when

(8) 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*, 2215–2219.

(9) (a) Matsushita, M. M.; Ozaki, N.; Sugawara, T.; Nakamura, F.; Hara, M. *Chem. Lett.* **2002**, *6*, 596–597. (b) Kashiwagi, Y.; Uchyama, K.; Kurashima, F.; Anazi, J.; Osa, T. *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 907–909. (c) Mannini, M.; Sorace, L.; Gorini, L.; Piras, F. M.; Caneschi, A.; Magnani, A.; Menichetti, S.; Gatteschi, D. *Langmuir* **2007**, *23*, 2389–2397.

(10) Ballester, M.; Riera, J.; Castañer, J.; Badia, C.; Monsó, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2215–2225.

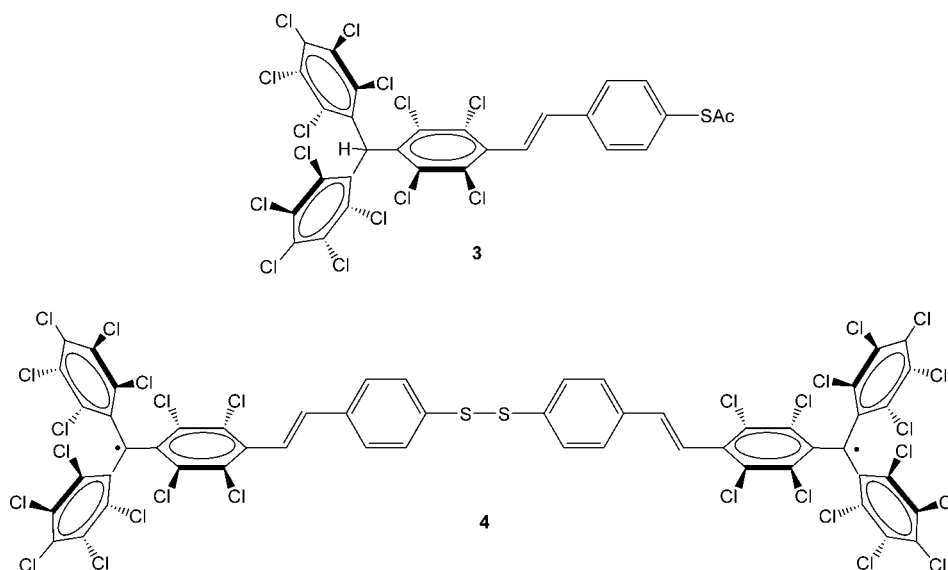
(11) (a) Sporer, C.; Ratera, I.; Ruiz-Molina, D.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Jaitner, P.; Rovira, C. *J. Phys. Chem. Solids* **2004**, *65*, 753–758. (b) Sporer, C.; Ratera, I.; Ruiz-Molina, D.; Zhao, Y.; Vidal-Gancedo, J.; Wurst, K.; Jaitner, P.; Cáliz, K.; Persoons, A.; Rovira, C.; Veciana, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 5266–5268.

(12) (a) Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9529–9534. (b) Kang, Y.; Won, D.-J.; Kim, S. R.; Seo, K.; Choi, H.-S.; Lee, G.; Noh, Z.; Lee, T. S.; Lee, C. *Mater. Sci. Eng.* **2004**, *24*, 43–46.

(13) (a) Biebuyck, H. A.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1994**, *10*, 1825–1831. (b) Nuzzo, R. G.; Zegarski, B. R.; Dubois, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 733–740. (c) Bain, C. D.; Biebuyck, H. A.; Whitesides, G. M. *Langmuir* **1989**, *5*, 723–727. (d) Noh, J.; Murase, T.; Nakajima, K.; Lee, H.; Hara, M. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 7411–7416. (e) Grönbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839–3842.

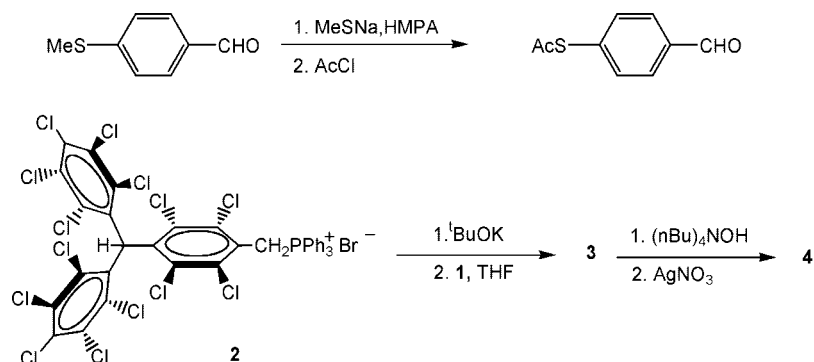
(14) Gryko, D. T.; Clausen, C.; Lindsey, J. S. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8635–8647.

(15) Rovira, C.; Ruiz-Molina, D.; Elsner, O.; Vidal-Gancedo, J.; Bonvoisin, J.; Launay, J.-P.; Veciana, J. *Chem.—Eur. J.* **2001**, *7*, 240–250.



**Figure 1.** Molecular formula of the two new PTM derivatives used for the preparation of SAMs.

**Scheme 2.** Synthesis of PTM Derivative **3** and PTM Diradical **4**



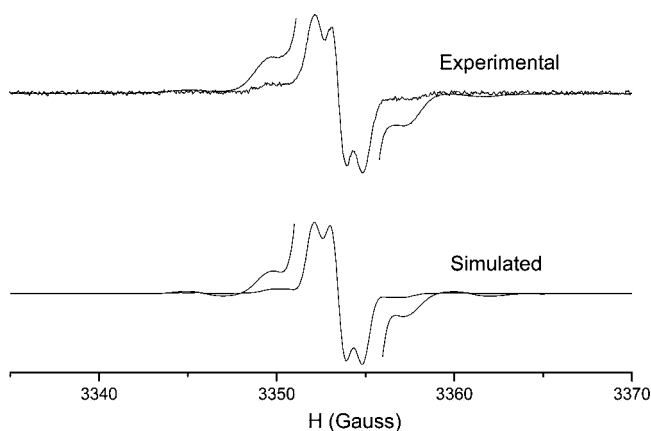
143 the two unpaired electrons in a diradical magnetically interact  
144 with a magnetic exchange coupling constant  $J$  that fulfils the  
145 following condition  $J \gg a_i$ .<sup>17</sup> The obtained coupling constant  
146 values for compound **4** confirm its diradical character. Cyclic  
147 voltammetry of diradical **4** was also recorded in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  with  
148 0.1 M  $\text{NBu}_4\text{PF}_6$  as supporting electrolyte and using a Pt wire  
149 as a working electrode. The cyclic voltammogram shows a  
150 reversible redox wave with a reduction peak at  $-204$  mV and  
151 an oxidation peak at  $-116$  mV (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), which are  
152 characteristic of PTM radicals.<sup>17</sup>

153 **Preparation and Characterization of PTM SAMs.** The  
154 preparation of SAMs on Au(111) derived from diradical **4** and  
155 the  $\alpha$ H-PTM-SAc derivative **3** (Scheme 3) was achieved  
156 following the same methodology. A freshly cleaned gold  
157 substrate was immersed in a 0.1 mM THF solution of the  
158 corresponding compound under argon atmosphere. For  $\alpha$ H-  
159 PTM-SAc **3**, gold substrates were immersed for approximately  
160 24 h, whereas for PTM **4**, an immersion time of at least 72 h  
161 was required in order to have a high surface coverage. After  
162 this time, the monolayers were vigorously rinsed with abundant  
163 THF, to ensure that there was no physisorbed material on the  
164 substrate, and dried under  $\text{N}_2$  stream. The resulting SAMs were  
165 characterized by contact angle, atomic force microscopy (AFM),  
166 and time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS).  
167 The electrochemical and magnetic properties of these SAMs  
168 were investigated by cyclic voltammetry (CV) and EPR,  
169 respectively.

Contact angle values for the SAM of **4** and **3** were  $80.0 \pm$   
170  $2.0^\circ$  and  $83.0 \pm 0.7^\circ$ , respectively, showing the high hydro-  
171 phobicity of the layer. These values are also in agreement with  
172 the values found for PTM SAMs on silicon oxide.<sup>8</sup> Atomic force  
173 microscopy images also showed the formation of a highly  
174 homogeneous monolayer on the gold substrate (Supporting  
175 Information).

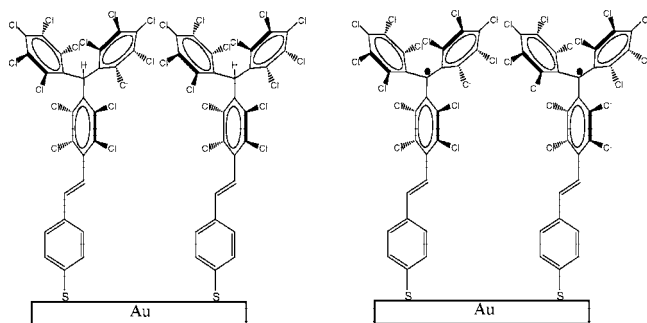
176 We have also used ToF-SIMS to characterize the SAMs that  
177 were prepared on gold substrates as well as on patterned gold  
178 surfaces. The methodology followed to prepare the patterned  
179 substrate is based on the microcontact printing technique<sup>18</sup> (see  
180 Experimental Section). ToF-SIMS is a highly sensitive and  
181 powerful surface characterization technique employed to deter-  
182 mine the composition and structure of molecules on surfaces  
183 through mass spectral analysis.<sup>19</sup> There are several works  
184

- (16) (a) Ballester, J.; Riera, J.; Castañer, A.; Rodríguez, A. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 2079. (b) Ballester, M.; Castañer, J.; Riera, J.; Ibañez, A.; Pujades, J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 259–264. (c) Ballester, M. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 380–387. (d) Ballester, M.; Riera, J.; Castañer, J.; Rodríguez, A.; Rovira, C.; Veciana, J. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4498–4505. (e) Armet, O.; Veciana, J.; Rovira, C.; Riera, J.; Castañer, J.; Molins, E.; Rius, J.; Miravittles, C.; Olivella, S.; Brichfeus, J. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5608–5616.  
(17) Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Ruiz-Molina, D.; Figueira-Duarte, T. M.; Nierengarten, J.-F.; Veciana, J.; Rovira, C. *Faraday Discuss.* **2006**, *131*, 291–305.  
(18) (a) Xia, Y. N.; Rogers, J. A.; Paul, K. E.; Whitesides, G. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1823–1848. (b) Kumar, A.; Whitesides, G. M. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *63*, 2002–2004.

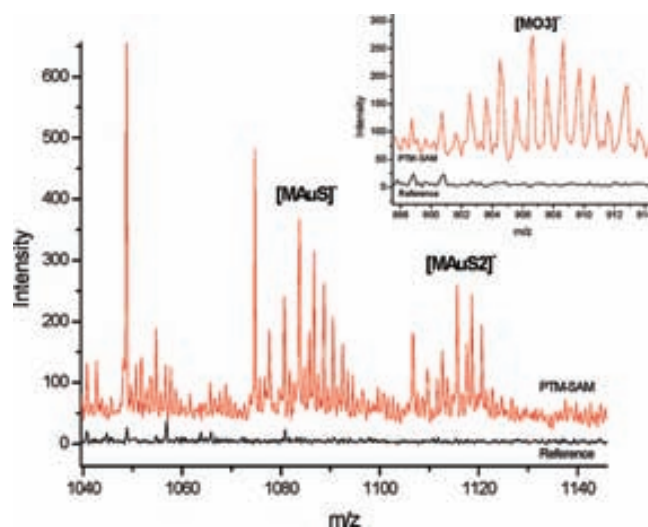


**Figure 2.** Experimental (top) and simulated (bottom) EPR spectra of diradical **4** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /toluene recorded at 300 K.

**Scheme 3.** Scheme of the SAMs Based on PTM Derivatives **3** and **4** on Gold



185 regarding the study of alkanethiol monolayers on gold by ToF-  
 186 SIMS. The peak with mass corresponding to the AuM cluster  
 187 (where M is the alkanethiolate molecule  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{S}^-$ ) along with  
 188 the presence of molecular secondary ions such as  $(\text{AuSM})^-$   
 189 is often observed.<sup>20</sup> In our SAMs, the presence of chlorine atoms  
 190 in the PTM-based molecules helps to assign and interpret their  
 191 mass spectra since the appearing ion must show the isotopic  
 192 distribution of chlorine atom  $^{35}\text{Cl}$  (75.77%) and  $^{37}\text{Cl}$  (24.23%)  
 193 depending on the number of Cl atoms on each ion. Negative  
 194 ToF-SIMS spectra were recorded for SAMs derived from **3** and  
 195 **4**. In the mass region spectra of the SAM of **4** plotted in Figure  
 196 3, we observe two peaks at 1081 and 1113  $m/z$ , which have the  
 197 isotopic distribution corresponding to 14 chlorine atoms and,  
 198 thus, can be undoubtedly assigned to PTM molecular fragments.  
 199 We assign the peak at higher mass to  $(\text{MAuS}_2)^-$  and the peak  
 200 at lower mass to the cluster  $(\text{MAuS})^-$ , with  $\text{M} = \text{C}_{27}\text{H}_6\text{Cl}_{14}\text{S}$ .  
 201 The weak peak at 900  $m/z$ , shown as the inset in Figure 3,  
 202 might correspond to the formation of the sulfonate ion  $(\text{MO}_3)^-$ ,  
 203 probably due to the air oxidation of the SAM.<sup>21</sup> Similarly to  
 204 the previous case, the ToF-SIMS spectra of compound **3**  
 205 exhibited three peaks that clearly came from the PTM unit due  
 206 to the fact that they displayed the characteristic isotopic chlorine  
 207 distribution for 14 chlorine atoms. The ToF-SIMS spectrum of  
 208 a SAM of **3** on a patterned gold substrate is shown in Figure 4.  
 209 The right-hand image in this figure shows the ToF-SIMS image



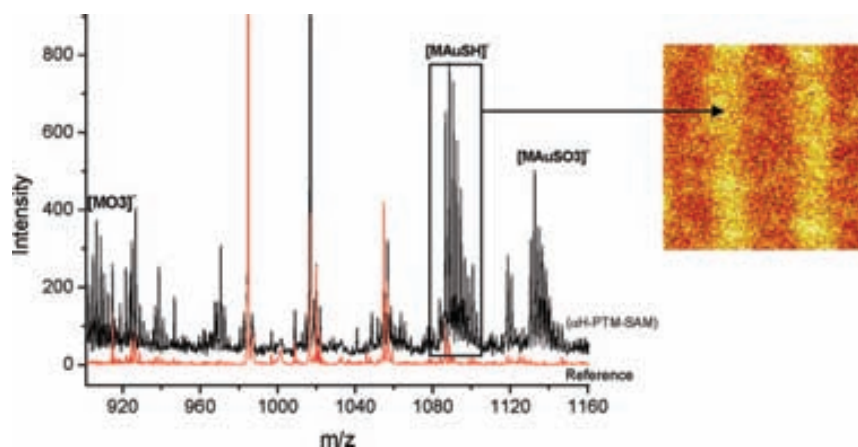
**Figure 3.** Negative-ion ToF-SIMS spectrum of the SAM of diradical **4**. Inset: peak at 900  $m/z$  of this spectrum. The reference spectrum corresponds to bare gold.

210 corresponding to the peak at 1083  $m/z$  (assigned to MAuSH),  
 211 which proves that the PTM derivative is only present on the  
 212 substrate regions covered by gold.

213 Cyclic voltammetry has been extensively used for the  
 214 electrochemical characterization of self-assembled monolayers  
 215 of electroactive molecules. Several works related on the study  
 216 of the electron transfer rate in mixed SAMs prepared with  
 217 ferrocene-containing thiols and *n*-alkanethiols have been carried  
 218 out.<sup>22</sup> This technique was thus employed here to characterize  
 219 the redox properties of the electroactive monolayer of SAMs  
 220 of PTM diradical **4**. CV was carried out in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and 0.1 M  
 221 of tetrabutylammonium hexafluorophosphate as electrolyte (vs  
 222  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ). The gold substrate functionalized with the SAM  
 223 was used as a working electrode. In Figure 5, the cyclic voltammo-  
 224 gram of this SAM is plotted, which shows one reversible redox  
 225 wave with an oxidation peak at  $-192$  mV and a reduction peak  
 226 at  $-268$  mV at a scan rate of 100 mV/s ( $\Delta E = 76$ ). The stability  
 227 of the SAM was elucidated by the reversibility of the process  
 228 and the fact that after applying several redox cycles the response  
 229 was unaltered. We also observed that increasing the scan rate  
 230 resulted in an increase in the intensity of the peaks (Figure 5  
 231 inset), which is characteristic for surface-confined electroactive  
 232 species. We also noticed a slight reduction of 12 mV in  $\Delta E$   
 233 (i.e., voltage difference between the oxidation and reduction  
 234 peaks), compared to the redox wave obtained for **4** in solution.  
 235 This is an additional indication that the electroactive molecules  
 236 are adsorbed on the surface. However, for an ideal situation in  
 237 which electroactive centers are all close to the electrode surface  
 238 and, therefore, diffusion should not have any influence in the  
 239 process, and in which the surface-attached electroactive groups  
 240 are noninteracting groups and in rapid equilibrium with the  
 241 electrode, one would expect no splitting between the oxidation  
 242 and reduction peaks.<sup>23</sup> Even though in our case we observed a  
 243 very small reduction in  $\Delta E$ , the separation between the two

(19) *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry*; Vickerman, J. C., Briggs, D., Eds.; Surface IMP Publications; Chichester, U.K., 2001.  
 (20) (a) Tarlov, M. J.; Newman, J. G. *Langmuir* **1992**, *8*, 1398–1405. (b) Sohn, S.; Schröder, M.; Lipinsky, D.; Arlinghaus, H. F. *Surf. Interface Anal.* **2004**, *36*, 1222–1226.  
 (21) Li, Y.; Huang, J.; Hemminger, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2428–2432.

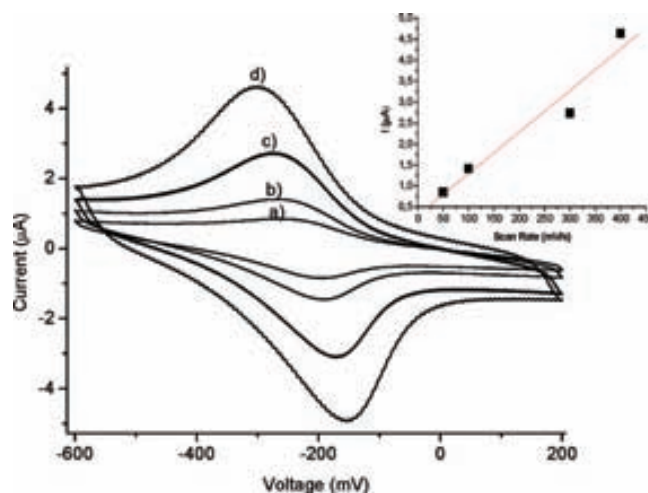
(22) (a) Chidsey, E. D.; Berozzi, C. R.; Putwinski, T. M.; Mujscje, A. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4301–4306. (b) Smalley, J. F.; Feldberg, S. W.; Chidsey, C. E. D.; Linford, M. R.; Newton, M. D.; Liu, Y.-P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13141–13149. (c) Sabapathy, R. C.; Bhattacharyya, S.; Leavy, M. C.; Cleland, W. E.; Hussey, C. L. *Langmuir* **1998**, *14*, 124–136. (d) Sekpr, S.; Misicka, A.; Bielwicz, R. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5399–5402. (e) Auletta, T.; Van Veggel, F. C. J. M.; Reinhoudt, D. N. *Langmuir* **2002**, *18*, 1288–1293.



**Figure 4.** (Left) Negative-ion ToF-SIMS spectrum of the SAM of PTM **3**. The reference spectrum corresponds to bare gold, and the peaks at 985 and 1017  $m/z$  in this spectrum are assigned to the gold clusters  $[Au_5]^-$  and  $[Au_5S]^-$ , respectively. (Right) Negative ToF-SIMS image of the SAM of **3** on a patterned gold substrate (25  $\mu m$  lines) at 1083  $m/z$ .

potentials is considerable. Such peak splitting could be explained by the interaction between PTM moieties. One of the parameters that are used to indicate the interaction between redox centers is the full-width at half-maximum of the anodic (or cathodic) voltammetric wave,  $\Delta E_{fwhm}$ . In the ideal situation, where there are no interactions between the redox centers,  $\Delta E_{fwhm} = 3.53RT/nF$  (90.6 mV/ $n$  at 25 °C), where  $n$  is the number of electrons transferred in the process.<sup>24</sup> The deviations from this value have been attributed to the interaction between the redox centers. In the case of the SAM of PTM **4**, the  $\Delta E_{fwhm}$  is 184 mV at a scan rate of 100 mV/s and, hence, points toward significant interactions between the PTM radicals. It is also worth mentioning that, at higher scan rates, the two redox peaks become more separated, up to 147 mV at 400 mV/s. This phenomenon may be rationalized in terms of the equilibrium at the surface, which at high scan rate might no longer be established due to a low electron transfer rate.<sup>25</sup> The surface area coverage can be determined by integration of the voltammetric wave current. From the anodic wave at 100 mV/s and considering that the area of the gold surface is 0.07 cm<sup>2</sup>, we have estimated that the molecular coverage of the SAM of **4** is around  $1.50 \times 10^{14}$  molecules/cm<sup>2</sup>. Considering this value, each PTM molecule would occupy an area approximately 0.67 nm<sup>2</sup>, which is in agreement with the area estimated for one PTM molecule.<sup>8</sup> This demonstrates that the surface coverage in this SAM is extremely high.

On the other hand, although in the SAM of  $\alpha H$ -PTM-SAc **3** the assembled molecules are non-electroactive, CV can be employed to demonstrate and evaluate the coverage of the SAM. This can be achieved considering the reductive desorption of the monolayer. The electrochemical desorption of thiol monolayers from gold is very well-known,<sup>26</sup> according to  $AuSR + e^- \rightarrow Au^{(0)} + RS^-$ . Figure 6 shows the cyclic voltammogram of the SAM of **3** in aqueous solution with 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  and 0.1 M KCl. The functionalized gold substrate was used as

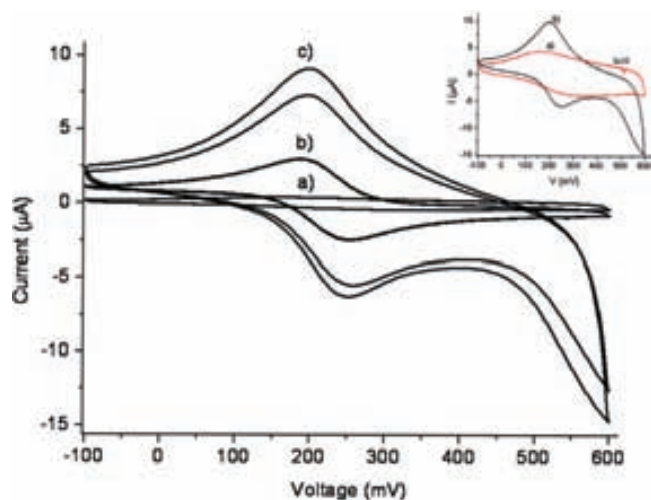


**Figure 5.** Cyclic voltammogram of the SAM of **4** in  $CH_2Cl_2$ , with 0.1 M  $n-Bu_4NPF_6$  (vs Ag/AgCl) at different scan rates: (a) 50; (b) 100; (c) 300; and (d) 400 mV/s. Inset: Plot of the current intensity vs scan rate.

a working electrode, and the CV response to the  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  couple was used to investigate the efficiency of electrons transferring through the SAM. In the first CV scan, an almost flat line was recorded, which means that the surface is completely passivated by the non-electroactive molecular monolayer, and there is almost no transport of the  $Fe(CN)_6^{3-}$  from the solution to the gold electrode. To induce the reductive desorption of this  $\alpha H$ -PTM SAM, a series of cycles of negative voltages from  $-1.2$  to  $-1.6$  V at 100 mV/s were applied. As seen in Figure 6, the intensity of the redox peaks corresponding to the  $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$  couple increased when more negative voltages were applied as a consequence of the SAM desorption. In the inset of Figure 6, the first and last CV scans are shown. For clarity, the first scan has been amplified 10 $\times$ . Since we do not observe any further increase of the intensity of the peaks after applying more negative voltage cycles, we consider that the last scan corresponds to bare gold. Comparing these two redox waves, we observe that, in the first scan, (1) the oxidation and reduction peak currents are much lower, (2) there is less reversibility (i.e., wave less symmetric), and (3) the peak's separation ( $\Delta E$ ) is larger. These three experimental observations support the fact that, when the gold is modified with the non-electroactive  $\alpha H$ -PTM-SAc molecules, the electron

- (23) Murry, R. W. In *Electroanalytical Chemistry*; Bard, A. J., Ed.; Marcel Dekker: New York, 1984; Vol 13, pp 191–368 and references therein  
 (24) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley & Sons: New York, 1980; p 522.  
 (25) Chidsey, C. E. D. *Science* **1991**, *251*, 919–922.  
 (26) (a) Widrig, C. A.; Cheng, C.; Porter, M. D. *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *310*, 335–359. (b) Walczak, M. M.; Popenoe, D. D.; Deinhammer, R. S.; Lamp, B. D.; Chung, C.; Porter, M. D. *Langmuir* **1991**, *7*, 2687–2693. (c) Weisshaar, D. E.; Lamp, B. D.; Porter, M. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5860–5862.





**Figure 6.** Cyclic voltammogram of the SAM of **3** in 1 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  and 0.1 M KCl (electrolyte) vs Ag/AgCl. (a) Gold electrode passivated by PTM SAM (b and c) after applying cycles of negative voltage (from  $-1.2$  to  $-1.6$  V) for 20 scans (100 mV/s) and 40 scans, respectively. Inset: Cyclic voltammogram of the SAM of **3**, (a) first scan, amplified by 10 $\times$ , (b) last scan, after that no increase of current intensity coming from the redox couple ( $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) was observed.

transfer is almost negligible,<sup>27</sup> which implies that the SAM derived from **3** has been successfully formed. Considering, as previously mentioned, the last CV plot as a bare gold electrode, we used the method reported by Weisser et al.<sup>28</sup> to calculate the hindrance ( $B$ ) of the electrode, which is described by the following equation:  $B = 1 - [i_p^{ox}(PTM)/i_p^{ox}(Au)]$ . For our system, we obtained a value of 0.95. Although we should bear in mind that  $B$  is a qualitative value for the layer density, the results found point toward the formation of an almost full coverage layer.

Chemical reactions on the surface of PTM SAMs were also performed, allowing switching from the non-electroactive monolayer, the SAM of  $\alpha$ H-PTM-SAc **3**, to an electroactive surface due to the generation of the anionic PTM species (see *Path b* in Scheme 1). A full coverage SAM of **3** was immersed in a 2 mM solution of tetrabutylammonium hydroxide in THF for 24 h under stirring and argon atmosphere. Then, the substrate was removed from the solution and washed with abundant THF. CVs were recorded before and after the deprotonation process. As it is shown in Figure 7a, no redox process takes place with the SAM formed with the protonated precursor **3**, while after the generation of the anionic PTM species in the SAM, oxidation and reduction peaks at  $-137$  and  $-194$  mV, respectively, are observed at 400 mV/s. The origin of the shifting of the redox process to higher voltage values compared to the SAM prepared from the PTM radical is still unclear, but it could be caused by the influence of the counteranions adsorbed on the SAM. It should also be noticed that in this case the splitting between the oxidation and reduction peaks is smaller ( $\Delta E = 57$  mV), which we attribute to lower interaction between the redox centers due to the formation of a less dense SAM (i.e., during the reaction conditions, there might be some desorption of the PTM molecules) and the fact that the tetrabutylammonium cations compensate the electrostatic repulsion.

(27) Weisser, M.; Nelles, G.; Wohlfart, P.; Wenz, G.; Mittler-Neher, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17893–17900.

(28) (a) Weisser, M.; Nelles, G.; Wohlfart, P.; Wenz, G.; Mittler-Neher, S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 17893–17900. (b) Bollo, S.; Yáñez, C.; Sturm, J.; Núñez-Vergara, L.; Squella, J. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 3365–3370.

The preparation of the electroactive SAM based on the anionic species derived from **3** was also achieved by forming the SAM directly from the anion (*Path c* in Scheme 1). To a 1 mM solution of **3** was added an excess of tetrabutylammonium hydroxide, and after stirring for a few seconds, the gold substrate was immersed for 24 h. Additionally, it is well-known that this basic treatment results also in the deprotection of the acetate group.<sup>12a,29</sup> The CV of the resulting SAM exhibited very similar redox potential values to the previous experiment (i.e., SAM of the anion formed in situ on the substrate), giving rise to one oxidation peak at  $-140$  mV and a reduction peak at  $-190$  mV (Figure 7b). However, AFM images showed the formation of a non-homogeneous layer, with the presence of very few small aggregates (4 nm height) that we ascribe to the perturbation of the monolayer by the presence of the bulky counterion from the base used.

The preparation of SAMs from the PTM anion derived from **3** has been performed following two different strategies showing very similar results. Also, the possibility to perform chemical reactions on PTM-functionalized surfaces has been demonstrated. However, as the CV results prove the method of preparing the SAMs directly from the electroactive PTM radical is more efficient since it requires less reactants and results in higher surface coverage.

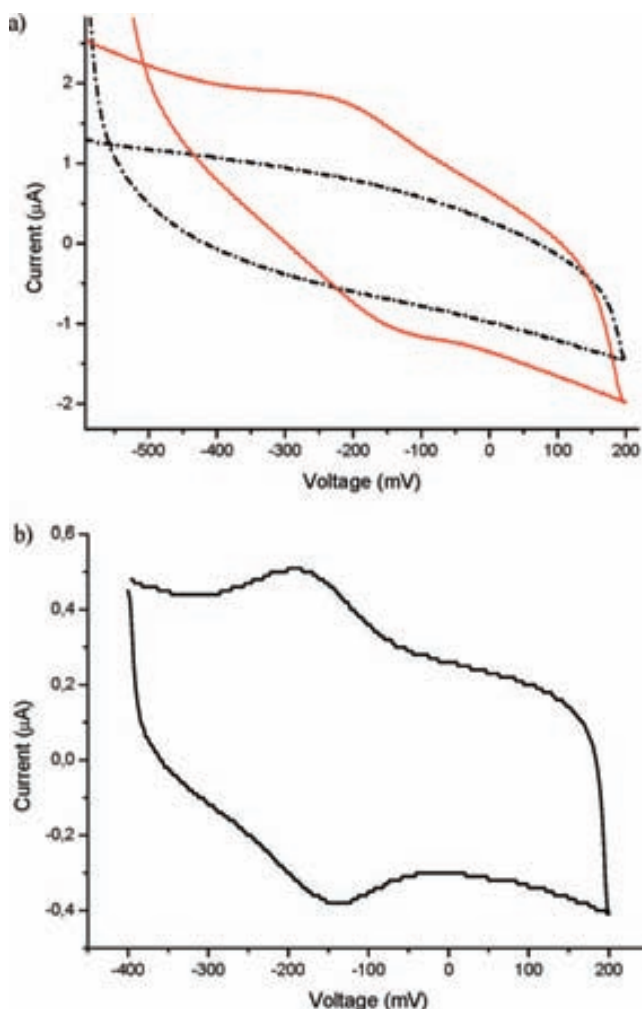
Considering all results reported above, we demonstrated that PTM SAMs can be reversibly electrochemically interconverted to the radical and anion species. However, as stated before, in order to potentially apply these materials as switches, it is imperative to make use of a property that differs in both, the initial and final, states and use it as a read-out mechanism. In the present case, magnetic properties can be employed to read-out the state of the switch since, while PTM radicals are paramagnetic centers, the PTM anions are diamagnetic. To demonstrate the presence of paramagnetic species on the substrate, we performed electron paramagnetic resonance spectra on the SAMs in the two switchable states. The EPR spectrum of the SAM of diradical **4** on a surface area of 66 mm<sup>2</sup> was recorded at 300 K (Figure 8). A signal with a  $g$  value and a line width of 2.0026 and 4.1 Gauss, respectively, was observed, which is in accordance with the ones expected for an immobilized PTM radical. To prove the stability of the organic radical monolayer, several EPR spectra were registered, without any modification of the experimental parameters, during 2 weeks, and no noticeable changes were found. Importantly, from the EPR experiments, we can affirm that the radical behavior of PTM molecules is maintained when molecules are chemisorbed on a gold substrate.

The EPR spectra of the PTM anion formed following *Path c* was also recorded. As expected, no signal was observed due to its diamagnetic character. We can therefore conclude that the magnetic response can be employed to read the redox state of the SAM.

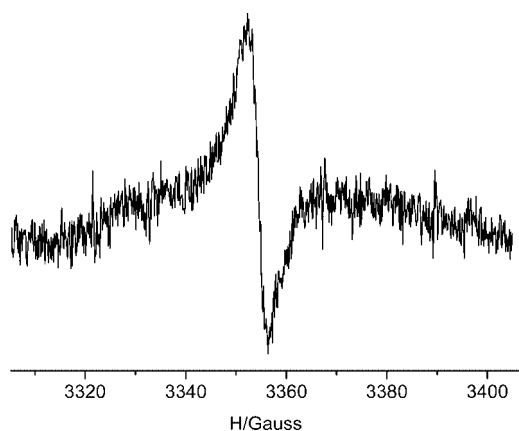
## Summary

In summary, three different strategies have been followed in order to functionalize gold substrates with electroactive PTM derivatives. To achieve this goal, we have synthesized two new PTM derivatives with adequate S-based binding groups to be anchored on gold. SAMs based on these compounds have been prepared and fully characterized. The electrochemical charac-

(29) Shaporenko, A.; Elbing, M.; Blaszczyk, A.; von Hänisch, C.; Mayor, M.; Zharnikov, M. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 4307–4317.



**Figure 7.** (a) Cyclic voltammogram of the SAM of **3** before (dashed line) and after (continuous line) deprotonation. (b) Cyclic voltammogram of the PTM anion SAM generated following *Path c*. All of these experiments were performed in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , with  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  (0.1 M) as supporting electrolyte (vs Ag/AgCl) and at a scan rate of 400 mV/s.



**Figure 8.** EPR spectrum of the SAM of **4** on gold, recorded at 300 K.

terization of the SAMs showed their high stability and large surface coverage. In addition, CV experiments demonstrated that it is possible to reversibly switch the PTM anchored to the Au surface from the radical state to its corresponding anion. Furthermore, the magnetic character of the surfaces functionalized with PTM radicals was proved by EPR. Combination of

the electrochemical and magnetic properties makes PTM SAMs very attractive for preparation of molecular-scale memory devices.

### Experimental Section

A ToF-SIMS IV mass spectrometer (Ion-Tof GmbH, Münster, Germany) equipped with a bismuth cluster ( $\text{Bi}_3$ ) ion source was used for these experiments. The primary ions hit the surface of the sample with a kinetic energy of 25 keV and an incidence angle of  $45^\circ$ . The primary ion current, measured with a Faraday cup on the sample holder, is 0.2 pA for  $\text{Bi}^{3++}$  at 10 kHz. The primary ion dose is between  $4.7 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> and  $10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. The secondary ions are extracted with an energy of 2 keV and are postaccelerated to 10 keV just before hitting the detector surface (single channel plate followed by a scintillator and a photomultiplier). A low-energy electron flood gun is activated to neutralize the surface during the analysis. The effective ion flight path is 2 m using a reflectron, and the mass resolution is greater than 8000 full-width at half-maximum (fwhm) at  $m/z$  35 and 10 000 (fwhm) at  $m/z$  795.7. The scan area is  $125 \times 125 \mu\text{m}$  ( $256 \times 256$  pixels).

UV-vis spectra were recorded on a Varian Cary 300 Bio Instrument in double-beam mode.

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 to improve sensitivity.

Contact angle measurements were measured with Millipore water on a OCA 15 with SCA20 software (Dataphysics, Germany).

Electrochemical experiments were performed with a potentiostat/galvanostat 263a from EG&G Princeton Applied Research, by using a platinum wire as working electrode and Ag/AgCl electrode as reference electrode. Anhydrous  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  was freshly distilled over  $\text{P}_2\text{O}_5$  under nitrogen. Commercial tetrabutylammonium hexafluorophosphate (Fluka, electrochemical grade (99.0%)) was used as the supporting electrolyte. For the CV of the SAMs, the molecular functionalized gold substrate was used as a working electrode.

**General Procedures.** Gold substrates were purchased from Arrandee (200–300 nm of gold on 1–4 nm of chromium on glass). Gold(111) was prepared by butane flame annealing in air after cleaning the substrates with acetone, dichloromethane, ethanol (5 min each in ultrasonic bath), and then in a piranha solution (1:3  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ) for 4 min. After cleaning with piranha, the substrates were vigorously rinsed with MQ water and dried under  $\text{N}_2$  stream.

SAM formation was carried out under light exclusion and under argon atmosphere.

Patterned gold substrate preparation for ToF-SIMS was achieved by using a polydimethylsiloxane (PDMS) stamp that was inked with a solution of 1-dodecanethiol in ethanol and placed in contact with a gold substrate. This alkanethiol-patterned substrate was then immersed in an etching solution of a 1:1 mixture of  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (129/1) and  $\text{KOH}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (2.25/1), which removed all gold area free of thiol. After that, to remove the organic material, the substrate was cleaned with a piranha solution and it was exposed for 1 h in an ozone atmosphere.

4-(Acetylthio)benzaldehyde (**1**)<sup>14</sup> and 1-[bis(2,3,4,5,6-pentachlorophenyl)methyl]-2,3,5,6-tetrachlorobenzyl]-4-(methyltriphenylphosphonium) bromide (**2**)<sup>15</sup> were synthesized as previously reported.

**Synthesis of 1-[Bis(2,3,4,5,6-pentachlorophenyl)methyl]-4-[2-(4-acetylthiophenyl)etenyl]-2,3,5,6-tetraclorobenzene.** Under dry conditions, 0.22 g (1.93 mmol) of potassium-*tert*-butoxide was added to a suspension of the phosphonium bromide salt **2** (1.92 g, 1.76 mmol) in 35 mL of dry THF at  $-78^\circ\text{C}$ . The mixture was stirred for 15 min, and then the cooling bath was removed. After 30 min, an orange ylide suspension was obtained. Then, 0.63 g (3.51 mmol) of 4-(acetylthio)benzaldehyde (**1**), dissolved in THF,

469 was added dropwise, and the resulting mixture was stirred for 72 h  
 470 under argon atmosphere. Then, 30 mL of 1 N HCl was added. The  
 471 crude product was extracted with two portions of 50 mL of CHCl<sub>3</sub>,  
 472 and the organic layer was washed four times with 50 mL of water,  
 473 dried over Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and evaporated under reduced pressure. Finally,  
 474 chromatographic purification with silica and hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (75/  
 475 25) yielded 1.025 g (65%) of **3** (white powder): <sup>1</sup>H RMN (*trans*-  
 476 **3**) (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) 7.6 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.48 (d, *J*  
 477 = 8.5 Hz, 2H), 7.13 (d, *J* = 17 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 17 Hz, 1H),  
 478 7.06 (s, 1H), 2.48 (s, 3H); FT-IR (KBr)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) 3032, 2951,  
 479 2924, 2851, 1712, 1636, 1532, 1493, 1406, 1368, 1351, 1338, 1297,  
 480 1240, 1139, 1118, 1088, 1115, 969, 943, 871, 807, 718, 688, 668,  
 481 648, 613, 536, 528, 507, 484; MALDI-TOF (negative mode)  
 482 (C<sub>29</sub>Cl<sub>14</sub>H<sub>10</sub>SO, PM = 902.8); (*m/z*) [M] = 902.08; [M - 43] =  
 483 859.08; [M - 70] = 832.08.

484 **Synthesis of Diradical 1,1'-Bis(phenylethenyl)bis(2,3,5,6-**  
 485 **(tetrachlorophenyl)bis(pentachlorophenyl)methyl disulfide.** An  
 486 excess of tetrabutylammonium hydroxide (40% in water) was added  
 487 to a solution of **3** (0.069 g, 0.076 mmol) in 35 mL of dry THF  
 488 under argon atmosphere and under light exclusion. The resulting  
 489 violet mixture was stirred for 6 h. To eliminate the excess of base,  
 490 30 mL of hexane and 30 mL of water were added to the solution.  
 491 The organic phase was evaporated under reduced pressure, redissolved  
 492 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, and, after addition of hexane, gave a violet  
 493 microcrystalline powder. The obtained compound was immediately  
 494 stirred with 0.017 g (0.08 mmol) of AgNO<sub>3</sub> in 13 mL of dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>  
 495 for 2 h and 30 min at room temperature, under argon atmosphere  
 496 and under light exclusion. After this time, the mixture was filtered

497 off to eliminate Ag(0) formed. The solution was evaporated under  
 498 pressure. The obtained compound was filtered on silica gel with  
 499 hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1). A dark green microcrystalline powder was  
 500 obtained (14.27 mg, yield 22%): IR (KBr)  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>) 2918, 1457,  
 501 1384, 1336, 1260, 1155, 1050, 963, 872, 817, 713, 652, 524;  
 502 MALDI-TOF (*m/z*) (negative mode) (C<sub>56</sub>Cl<sub>22</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>, PM = 1719.6);  
 503 (*m/z*) [M/2] = 859, [M/2 - 70] = 789; UV-vis (THF) [ $\lambda_{\max}$ , (ε)]  
 504 386 nm (50073) and 444 nm (16188), 575 nm (2739); electro-  
 505 chemistry [CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Ag/AgCl]  $E_{\text{oxidation}}$  = -116 mV,  $E_{\text{reduction}}$  =  
 506 -204 mV.

507 **Acknowledgment.** The authors thank H. Thomas, D. MasPOCH,  
 508 D. Ruiz-Molina, and C. Sporer for useful discussions. This work  
 509 was funded by the European Science Foundation, EUROCORES  
 510 FUNSmarts II project, and by the European project SURMOF  
 511 (NMP4-CT-2006-032109), and was also supported by funds  
 512 from the DGI, Spain (Project EMOCIONa, CTQ2006-06333/  
 513 BQU), the Instituto Carlos III, MSyC, through "Acciones  
 514 CIBER", and the EC Sixth Framework Programme Magmanet  
 515 NoE (Contract no. 515767-2). N.C. thanks the Ministerio de  
 516 Ciencia y Tecnología for a Ph.D. fellowship.

517 **Supporting Information Available:** AFM images of the αH-  
 518 PTM-SAc SAM on Au(111). This material is available free of  
 519 charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

520 JA710845V

# Single-crystal organic field-effect transistors based on dibenzo-tetrathiafulvalene

M. Mas-Torrent<sup>a)</sup> and P. Hadley

*Kavli Institute of NanoScience, University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands*

S. T. Bromley

*Departament de Química Física & Centre Especial de Recerca en Química Teòrica, Universitat de Barcelona & Parc Científic de Barcelona, C/Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona, Spain*

N. Crivillers, J. Veciana, and C. Rovira<sup>b)</sup>

*Institut de Ciència de Materials de Barcelona(CSIC), Campus UAB, 08193 Cerdanyola, Spain*

(Received 23 July 2004; accepted 9 November 2004; published online 28 December 2004)

We report on the fabrication and characterization of field-effect transistors based on single crystals of the organic semiconductor dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF). We demonstrate that it is possible to prepare very-good-quality DB-TTF crystals from solution. These devices show high field-effect mobilities typically in the range 0.1–1 cm<sup>2</sup>/V s. The temperature dependence was also studied revealing an initial increase of the mobility when lowering the temperature until it reached a maximum, after which the mobility decreased following a thermally activated behavior with activation energies between 50 and 60 meV. Calculations of the molecular reorganization energy and intermolecular transfer integrals for this material were also performed and are in agreement with the high mobility observed in this material. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1848179]

The improved electronic performance of organic field-effect transistors (OFETs) over the last few years has shown great potential for a wide range of functional applications where low-cost, light-weight, flexibility, and large-area coverage are required.<sup>1</sup> Although most previous studies on OFETs have focused on the fabrication and improving the quality of organic thin films,<sup>2–5</sup> currently, a few groups are devoting their efforts to the preparation of single-crystal OFETs as they typically show higher charge carrier mobilities because of their high molecular order. Crystals of oligoacene<sup>6–10</sup> and thiophene<sup>11</sup> derivatives have been studied and OFET mobilities of up to 15 cm<sup>2</sup>/V s have been reported for rubrene crystals.<sup>7</sup> In all these cases, the samples were prepared from the vapor phase in order to obtain high purity materials and/or because of the low solubility of these materials in common organic solvents. In this letter, we report on the preparation of single crystal OFETs based on an organic semiconductor, dibenzo-tetrathiafulvalene [DB-TTF, Fig. 1(a)]. Moreover, we show that it is possible to prepare good quality DB-TTF crystals with very high mobilities from solution, which makes this material very interesting for potential applications in low-cost electronics.

Very recently, we studied the correlation between crystal structure and mobility in single-crystal OFETs based on tetrathiafulvalene derivatives.<sup>12</sup> A correlation between the mobilities and the different investigated crystal structures was observed. This was corroborated by density functional (DF) calculations of the molecular reorganization energies ( $\lambda_{\text{reorg}}$ )<sup>13</sup> and the maximum intermolecular transfer integrals.<sup>14</sup> It was observed that the molecules showing the best performance for OFETs crystallize forming uniform stacks of almost planar molecules in a herringbone pattern.

In addition, these molecules were the ones showing higher intermolecular transfer integrals and lower reorganization energies. In particular, dithiophene-tetrathiafulvalene [DT-TTF, Fig. 1(a)] exhibited a mobility of up to 1.4 cm<sup>2</sup>/V s.<sup>15</sup>

DB-TTF seems, *a priori*, a very promising candidate molecule to study for the preparation of OFETs as, like DT-TTF, it is symmetric and completely conjugated (i.e., alternation of single and double bonds). Also, DB-TTF crystallizes in a similar way to DT-TTF forming stacks of planar molecules with an interplanar distance of 3.948 Å [Fig. 1(b)]. In addition, the calculated highest occupied molecular orbital (HOMO) energy levels (see details to follow) in DB-

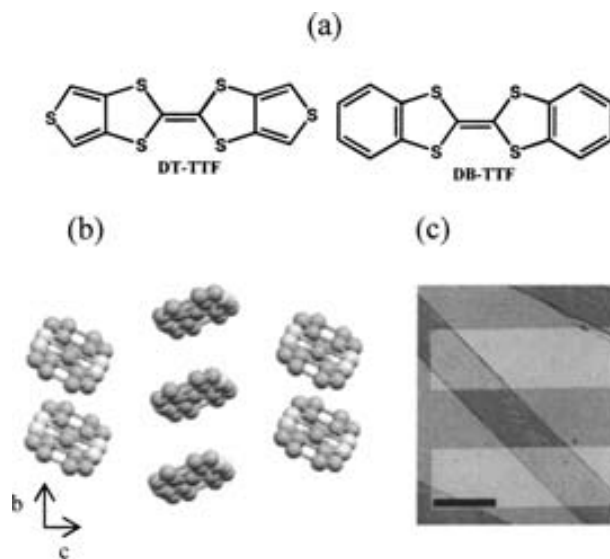


FIG. 1. (a) Molecular structure of dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) and dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF). (b) Crystal structure of DB-TTF viewed along the *a* axis. (c) Single-crystal of DB-TTF on prefabricated gold electrodes. The scale bar corresponds to 100  $\mu\text{m}$ .

<sup>a)</sup>Electronic mail: marta@qt.tn.tudelft.nl

<sup>b)</sup>Electronic mail: cun@icmab.es

TTF (4.88 eV) and DT-TTF (4.94 eV) are very similar, which was experimentally confirmed by cyclic voltamperometry measurements of DB-TTF. The experiment showed two separate reversible one-electron oxidations with  $E_{1/2}^1$  and  $E_{1/2}^2$  of 0.62 and 0.97 V, respectively (in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M TBAPF}_6$  vs SCE) very similar to the values found for DT-TTF in the same conditions ( $E_{1/2}^1=0.67 \text{ V}$  and  $E_{1/2}^2=0.97 \text{ V}$ ).

We performed DF calculations, at a 6-31G(d,p)/B3LYP<sup>16</sup> level of theory using GAUSSIAN 98,<sup>17</sup> to estimate the  $\lambda_{\text{reorg}}$  of the isolated DB-TTF molecule in the planar conformation found in the crystal.<sup>12–18</sup> A  $\lambda_{\text{reorg}}$  value of 0.248 eV was found for this molecule, which is close to the one reported for the best performing molecule in single-crystal OFETs (DT-TTF,  $\lambda_{\text{reorg}}=0.238 \text{ eV}$ ) in the studied sequence of crystals of molecules of this family.<sup>12</sup> Previously, we demonstrated that an additional drop in the  $\lambda_{\text{reorg}}$  value of DT-TTF is observed if one considers the effect of the local crystalline environment, rather than using an isolated molecular representation, helping to explain the observed high mobilities.<sup>18</sup> This effect is also expected to occur in DB-TTF. The maximum intermolecular electronic coupling, estimated via the calculation of the transfer integrals,<sup>19</sup> was also calculated for DB-TTF giving a value of 0.037 eV (0.034 eV for DT-TTF). It therefore could be expected that DB-TTF, due to its similar characteristics to DT-TTF, might be an interesting material to study for the preparation of OFETs.

DB-TTF was synthesized as previously reported<sup>20</sup> and purified by recrystallization in chlorobenzene. The electrodes (4 nm of Ti, acting as a sticking layer, covered by 26 nm of Au) were fabricated by e-beam lithography on a silicon wafer with a 200-nm-thick oxide. A warm solution of DB-TTF in chlorobenzene was then poured over the electrodes and the solvent was allowed to evaporate slowly. This resulted in the formation of transparent long regular plate-like crystals, some of which connected two of the microfabricated electrodes [Fig. 1(c)]. In some cases, the formation of long crystalline dendrites was also observed. The long axis of the crystals was determined to be the stacking direction (the crystallographic  $b$  axis).

Transport measurements were carried out using a Probe Station Microscope coupled to an ADwin Gold external data acquisition system in air. The electrical characterization of the devices was performed by measuring the source–drain current,  $I_{SD}$ , while sweeping the applied source–drain voltage,  $V_{SD}$ , across the two electrodes for different gate voltages,  $V_G$ , applied to the silicon substrate. Figure 2(a) shows the outcome of the measurements performed on the crystal shown in Fig. 1(c). The resulting graph is typical of a  $p$ -type semiconductor: the current increases with increasing negative gate voltage. The investigated OFETs were stable and all the data could be reproduced after several weeks.

The current–voltage characteristics could be modeled with

$$I_{SD} = (WC\mu/L)(V_G - V_T - V_{SD}/2)V_{SD}, \quad (1)$$

where  $C$  is the capacitance per unit area of the gate,  $V_T$  the threshold voltage,  $W$  and  $L$  the width and length of the crystal between the source and drain electrodes, respectively, and  $\mu$  the mobility that can be calculated in the linear regime from

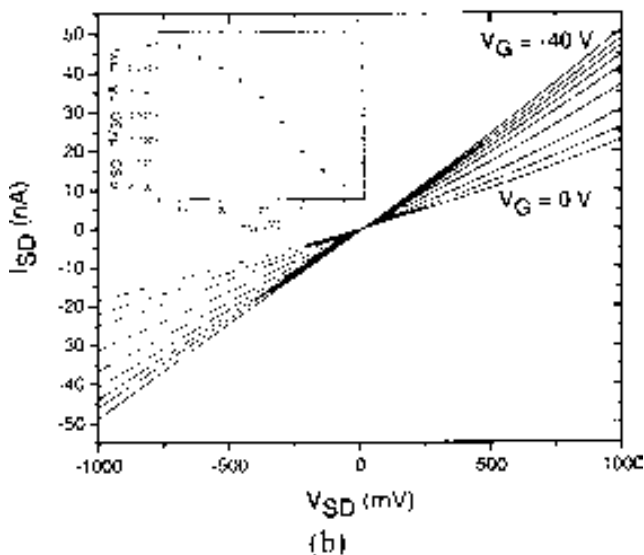
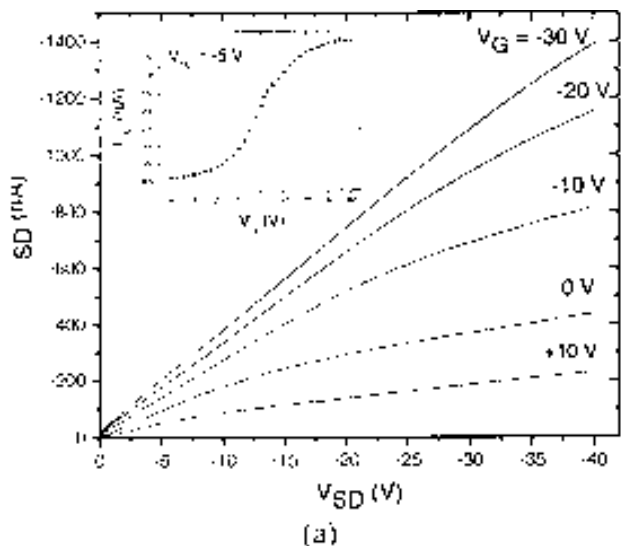


FIG. 2. (a)  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  at different  $V_G$  measured for the crystal shown in Fig. 1(c), which has a length ( $L$ ) and width ( $W$ ) of 130 and 70  $\mu\text{m}$ , respectively. In the inset the transfer characteristics of this device at  $V_{SD}=-5 \text{ V}$  are shown. (b)  $I_{SD}$  vs  $V_{SD}$  at  $V_G$  (0, -5, -10, -15, -20, -25, -30, -35, and -40 V) for a crystal with  $L=280 \mu\text{m}$  and  $W=15 \mu\text{m}$ . In the inset of this graph the conductance ( $dI_{SD}/dV_{SD}$ ) vs  $V_G$  is plotted.

$$\mu = \frac{\partial^2 I_{SD}}{\partial V_{SD} \partial V_G} \frac{L}{CW}. \quad (2)$$

This formula neglects the influence of contact resistances and charge traps in the gate oxide and, therefore, provides a lower limit on the device mobility.<sup>21</sup> The mobility of this device calculated in the range  $0 \geq V_G \geq -20 \text{ V}$  was found to be  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V s}$  and the ON/OFF ratio was of the order of  $10^6$ .

We characterized 18 OFET devices, of which 9 exhibited mobility values larger than  $0.01 \text{ cm}^2/\text{V s}$  and 6 higher than  $0.1 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . The highest mobility found was as high as  $1.0 \text{ cm}^2/\text{V s}$ . The  $I_{SD}-V_{SD}$  characteristics of this crystal in the linear regime are shown in Fig. 2(b). From this graph, we can extract the dependency of the conductance ( $dI_{SD}/dV_{SD}$ ) with  $V_G$  [see inset Fig. 2(b)].

The measured threshold voltage  $V_T$  of these devices is always positive (in the range 10–100 V), indicating that there is conduction even without applying a gate voltage.

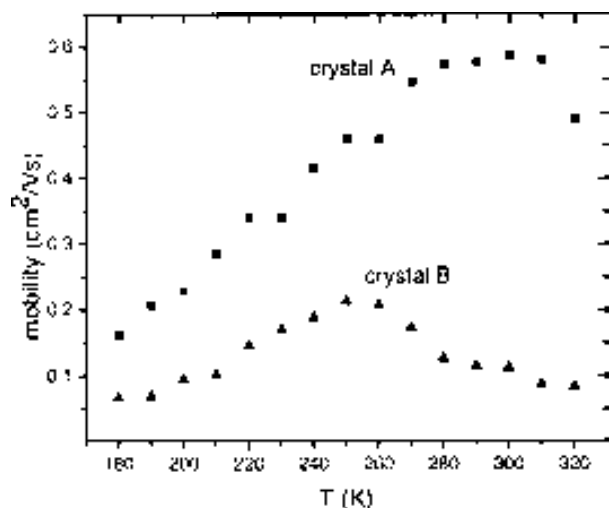


FIG. 3. Field-effect mobility vs temperature for two different single-crystal OFETs of DB-TTF.

This might be due to some unintentional doping and/or to charge accumulated at the interface between the crystal and the substrate. We noted that by annealing one of the samples at about 90 °C for 20 min, a slightly higher mobility and a  $V_T$  of only 1 V was obtained. The annealing step may have driven off solvent initially in the crystal or at the interface between the crystal and the substrate.

We studied the temperature dependence of the mobility in the range 320–180 K for two different OFETs (Fig. 3). In both crystals, the mobility initially increased with decreasing temperature until a maximum was reached, after which the mobility decreased following a thermally activated behavior. Similar trends have been observed for high-mobility OFETs based on pentacene, tetracene, and rubrene.<sup>8,22,23</sup> Thus, this nonmonotonous temperature dependence is an indication of the good quality of the crystals. The mobility drop at low temperature resembles the prediction of Holstein's model for thermally activated hopping transport.<sup>24</sup> In this regime, the mobility was fit to the expression  $\mu \propto \exp(-E_a/K_B T)$  to determine the activation energies,  $E_a$ , which were found to be 51 and 56 meV for crystals A and B, respectively. Previously,<sup>8</sup> this type of temperature dependence was related to a model which assumes the presence of shallow traps and is modeled by  $\mu \propto T^n \exp(-E_t/K_B T)$ , where  $E_t$  is the trapping depth.<sup>25</sup> This model predicts that the temperature dependence of the effective mobility should reveal a maximum,  $T_m$ , dependent on the density of traps and the trapping depth. In the high-temperature region for  $T > T_m$ , the microscopic mobility would be dominant and, for  $T < T_m$ , the exponential term of thermally activated mobility would prevail. Thus, the shifting of  $T_m$  to lower temperatures would indicate a decrease in  $E_t$  and trap density. Our measurements, therefore, point to lower  $E_t$  and trap density in crystal B, although crystal A exhibits higher mobility at room temperature (see Fig. 3). However, further systematic temperature measurements are required to fully understand the transport mechanisms in these organic crystals.

In conclusion, we showed here that DB-TTF is a very promising molecule for the preparation of single-crystal OFETs. The devices based on this molecule display very high mobilities of the order of 0.1–1 cm<sup>2</sup>/V s. This material could also be interesting as solution-processable transparent conductor. The high performance of the devices together with the nonmonotonous temperature dependence demonstrates that it is possible to prepare very good-quality crystals of this material from solution, which opens new perspectives for applications in low-cost electronics.

This work was supported by EU by the 6FP NAIMO Integrated Project No NMP4-CT-2004-500355, DGI, Spain (Project No. BQU2003-00760) and DGR; Generalitat de Catalunya (Centre de Referencia CeRMAE and Project 2001SG00362). M.M.-T. also thanks DGR for a nanotechnology fellowship.

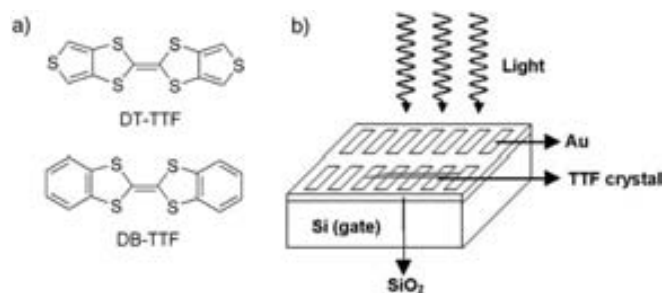
- <sup>1</sup>S. R. Forrest, *Nature (London)* **428**, 911 (2004).
- <sup>2</sup>C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 99 (2002).
- <sup>3</sup>Y.-Y. Noh, J.-J. Kim, Y. Yoshida, and K. Yase, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **15**, 699 (2003).
- <sup>4</sup>H. Yanagi, Y. Araki, T. Ohara, S. Hotta, M. Ichikawa, and Y. Taniguchi, *Adv. Funct. Mater.* **13**, 767 (2003).
- <sup>5</sup>G. H. Gelink, T. C. T. Geuns, and D. M. De Leeuw, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1487 (2000).
- <sup>6</sup>V. Podzorov, S. E. Sysoev, E. Loginova, V. M. Pudalov, and M. E. Gershenson, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3504 (2003).
- <sup>7</sup>V. C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R. L. Willett, T. Someya, M. E. Gershenson, and J. A. Rogers, *Science* **303**, 1644 (2004).
- <sup>8</sup>R. W. I. De Boer, T. M. Klapwijk, and A. F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4345 (2003).
- <sup>9</sup>V. Y. Butko, X. Chi, D. V. Lang, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 4773 (2003).
- <sup>10</sup>O. D. Jurchescu, J. Baas, and T. T. M. Palstra, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061 (2004).
- <sup>11</sup>M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, and Y. Taniguchi, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **14**, 1272 (2002).
- <sup>12</sup>M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarrés, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8546 (2004).
- <sup>13</sup>The reorganization energy in a hole-hopping material is defined as the sum of the geometrical relaxation energies of one molecule upon going from the neutral-state geometry to the charged-state geometry and the neighboring molecule upon going the inverse process  $[A(0)+A'(+) \rightarrow A(+)+A'(0)]$ . See for example: M. Malagoli and J. L. Brédas, *Chem. Phys. Lett.* **327**, 13 (2000).
- <sup>14</sup>J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. da Silva Filho, and J. Cornil, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **99**, 5804 (2002).
- <sup>15</sup>M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 984 (2004).
- <sup>16</sup>A. D. Becke, *J. Phys. Chem.* **98**, 5648 (1993).
- <sup>17</sup>M. J. Frisch *et al.*, GAUSSIAN 98, Revision A.9, Gaussian, Inc. (Pittsburgh, PA, 1998).
- <sup>18</sup>S. T. Bromley, M. Mas-Torrent, P. Hadley, and C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 6544 (2004).
- <sup>19</sup>The electronic coupling between adjacent DB-TTF molecules in the crystal was estimated by the method described in Ref. 14.
- <sup>20</sup>M. Mizumo and M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **43**, 416 (1978).
- <sup>21</sup>L. Bürgi, T. J. Richards, R. H. Friend, and H. Sirringhaus, *J. Appl. Phys.* **94**, 6129 (2003).
- <sup>22</sup>S. F. Nelson, Y.-Y. Lin, D. J. Gundlach, and T. N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1854 (1998).
- <sup>23</sup>R. W. I. De Boer, M. E. Gershenson, A. F. Morpurgo, and V. Podzorov, *Phys. Status Solidi A* **201**, 1302 (2004).
- <sup>24</sup>T. Holstein, *Ann. Phys. (N.Y.)* **8**, 325 (1959).
- <sup>25</sup>E. A. Silinsh and V. Čápek, *Organic Molecular Crystals* (AIP, Woodbury, 1994).



## Large Photoresponsivity in High-Mobility Single-Crystal Organic Field-Effect Phototransistors

Marta Mas-Torrent,<sup>\*[a, b]</sup> Peter Hadley,<sup>[b]</sup>  
Núria Crivillers,<sup>[a]</sup> Jaume Veciana,<sup>[a]</sup> and  
Concepció Rovira<sup>\*[a]</sup>

A strong interest in organic devices has emerged recently due to their potential in large-area and low-cost electronics. However, the effects of light on the electrical performance of organic field-effect transistors (OFETs) has been hardly explored and mainly focused only on polymer-based devices.<sup>[1–4]</sup> The preparation of OFETs exhibiting photoresponsivity, which could act as light sensors, photoswitches or optoelectronic memory elements, opens new avenues of research into promising device applications. Very recently, we reported on a new generation of materials for OFETs, which consists of low-molecular-weight molecules based on tetrathiafulvalene (TTF) derivatives. These materials were processed from solution and revealed very high mobility; these are two desirable conditions that have often been considered conflicting.<sup>[5–6]</sup> The highest mobility was found for single crystals of dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF,  $\mu_{\text{max}} = 1.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[5]</sup> and dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF,  $\mu_{\text{max}} = 1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[6]</sup> (Figure 1a). Here, we demonstrate that these crystals combine high OFET performance with a large photoresponsivity and can thus operate as



**Figure 1.** a) Molecular structure of dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) and dibenzo-tetrathiafulvalene (DB-TTF). b) Device configuration.

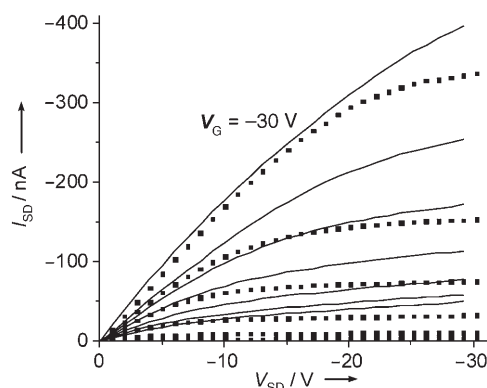
[a] Dr. M. Mas-Torrent, N. Crivillers, Prof. J. Veciana, Prof. C. Rovira  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona  
Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona  
08193 Bellaterra (Spain)  
Fax: (+31) 1527-83251  
E-mail: mmas@icmab.es  
cun@icmab.es

[b] Dr. M. Mas-Torrent, Dr. P. Hadley  
Kavli Institute of Nanoscience  
Delft University of Technology  
Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft (The Netherlands)

phototransistors, that is, light can be used as an additional parameter to control the number of mobile charges.

The synthesis of the molecules was carried out as previously described.<sup>[7–8]</sup> Their UV/Vis spectra in the solid state showed a maximum wavelength absorption peak at 450 and 476 nm for DT-TTF and DB-TTF, respectively. The optical band gaps were then estimated from the absorption edges of the spectra and were found to be very similar, with values of 2.51 eV for DT-TTF and 2.36 eV for DB-TTF. These energy values indicate the facility to induce a transition between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO); that is, the lower the optical band gap is, the easier it will be to promote electrons from the HOMO to the LUMO by absorption of photons. Such electron transitions will then generate holes and electrons which will contribute to the resulting transport properties.

The phototransistor device configuration used is shown in Figure 1 b. To study the effect of light, a white-light lamp with energy of  $2.5 \text{ W cm}^{-2}$  was employed. Figure 2 displays the

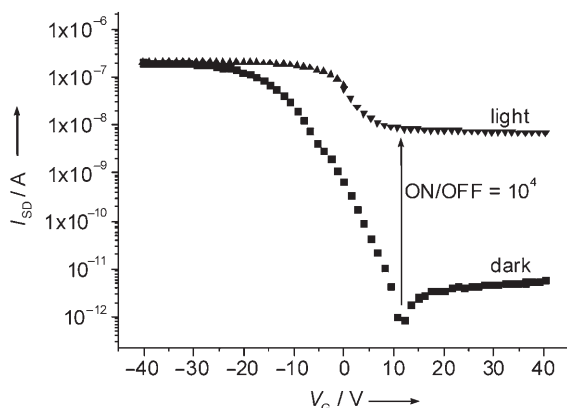


**Figure 2.**  $I_{\text{SD}}$  versus  $V_{\text{SD}}$  at  $V_{\text{G}}$  (from top to bottom)  $-30$ ,  $-25$ ,  $-20$ ,  $-15$ ,  $-10$ ,  $-5$  and  $0 \text{ V}$  in the dark (.....) and under light (—) for a DT-TTF single-crystal OFET with channel length and width of 100 and 10  $\mu\text{m}$ , respectively. No significant current was observed in the dark at  $V_{\text{G}} < -5 \text{ V}$ .

output characteristics (source-drain current  $I_{\text{SD}}$  versus the applied source-drain voltage  $V_{\text{SD}}$  at different gate voltages  $V_{\text{G}}$ ) of a DT-TTF single-crystal OFET in the dark and under illumination. This material behaves as a *p*-type semiconductor since holes accumulate at the TTF-SiO<sub>2</sub> interface (conduction channel) and are responsible for the observed conductivity.<sup>[5]</sup> For this reason, as a more negative gate voltage is applied, more holes are induced in the conduction channel, and the conductivity increases. This device exhibited a very high performance. The mobility of this crystal in the dark, determined in the linear regime ( $-2 \text{ V} > V_{\text{SD}} > +2 \text{ V}$ ), was found to be  $0.4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , and the ON/OFF ratio, defined as  $I_{\text{SD}}(\text{accumulation regime})/I_{\text{SD}}(\text{depletion regime})$ , was  $4 \times 10^5$ .<sup>[9]</sup> A clear increase of the  $I_{\text{SD}}$  was observed under illumination, which can be explained by the photogeneration of additional mobile charge carriers. Photoconductivity in a TTF crystal was previously observed and was attributed to the presence of the TTF radical cation.<sup>[10]</sup>



Figure 3, showing the transfer characteristics of this device in the dark and under illumination, clearly illustrates the effect of light. The shapes of the  $I_{SD}$ - $V_G$  curves in the dark and with



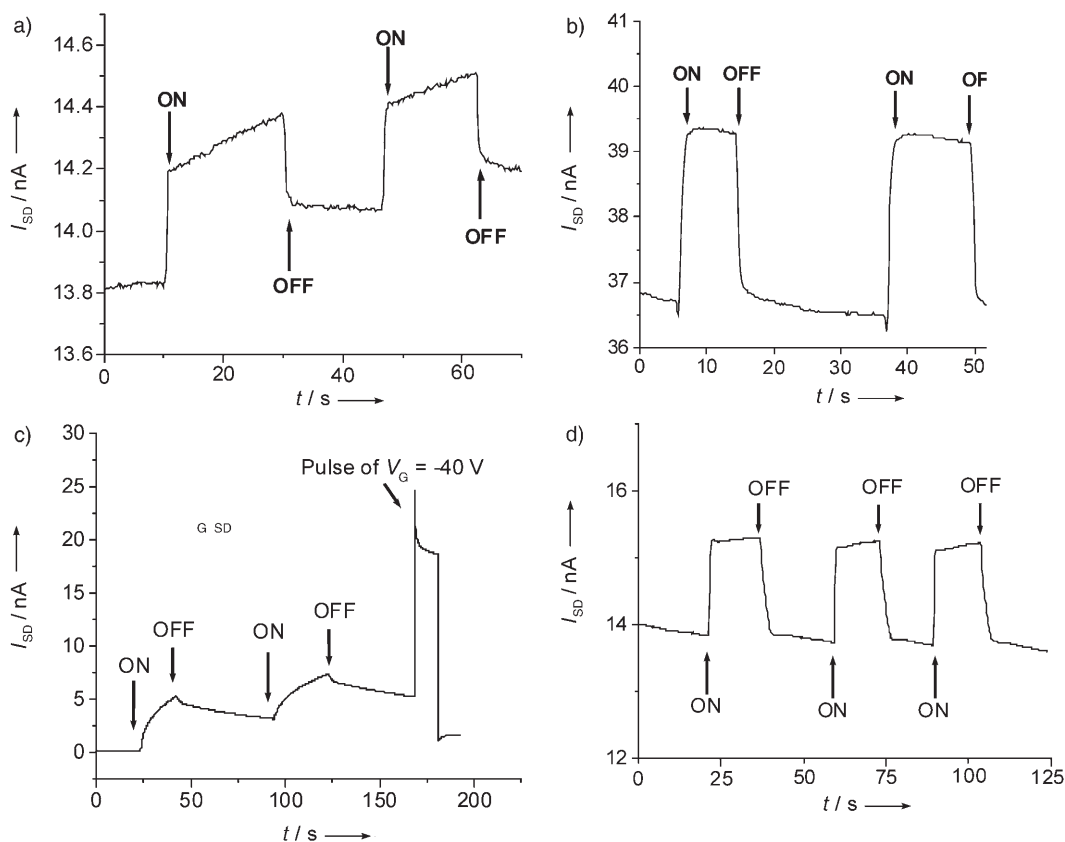
**Figure 3.** Transfer characteristics ( $I_{SD}$  vs.  $V_G$ ) at  $V_{SD} = 10$  V for the same device in Figure 2 in the dark (■) and under light (▲).

light do not differ substantially. However, the ratio of photocurrent to dark current  $I_{SD}(\text{light})/I_{SD}(\text{dark})$  is much higher in the depletion mode (OFF state) than in the accumulation regime (ON state). This is due to the fact that at high negative gate

voltages, the conductivity is mainly dominated by the field-induced charges, whereas below the threshold voltage the device is charge-depleted and only the light-induced charges can contribute to the measured  $I_{SD}$ . Remarkably, a very high ratio  $I_{SD}(\text{light})/I_{SD}(\text{dark})$  on the order of  $\approx 10^4$  was observed at  $V_G = 10$  V. At this gate voltage we estimate that the photoinduced charge-carrier density is  $2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . This behaviour implies that it is possible to switch the device ON by means of two possible control parameters or gates: either by applying a negative gate voltage or with illumination. When one of these gates is turned off (i.e. no incident light or  $V_G > 10$  V), the effect of the other is then maximised. These devices could, therefore, be used for potential applications, such as light sensors.

The OFET devices based on single crystals of DB-TTF exhibit similar behaviour under illumination. However, much lower  $I_{SD}(\text{light})/I_{SD}(\text{dark})$  ratios of the order of  $\approx 3$  were obtained. This is due to the fact that these devices were not completely depleted even when applying a high positive gate voltage; therefore, the contribution of the field-induced charges to the measured current is dominating for all applied gate voltages. The fact that DB-TTF is conducting in the OFF state is an indication of some unintentional doping and is in accordance with its lower oxidation potential.<sup>[11]</sup>

We also studied the time response of the phototransistors. Figures 4a and 4c show how  $I_{SD}$  changes with time when



**Figure 4.**  $I_{SD}$  versus time when switching the light on and off for a DB-TTF OFET at a)  $V_{SD} = 1$  V and  $V_G = 0$  V and b)  $V_{SD} = 1$  V and  $V_G = -40$  V and for a DT-TTF OFET at c)  $V_{SD} = 1$  V and  $V_G = 0$  V and d)  $V_{SD} = 1$  V and  $V_G = -40$  V.

switching on and off the light at  $V_{SD}=1\text{ V}$  and  $V_G=0\text{ V}$  for a DB-TTF single-crystal OFET, exhibiting a mobility of  $0.1\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  in the dark, and the above-characterised DT-TTF single-crystal OFET, respectively. A very fast response of the measured current when switching on the light was observed. Nevertheless, some persistent photoconductivity remained after turning the light off. This persistent photoconductivity was previously observed in other organic polymeric thin films and was attributed to the slow recombination of holes and electrons.<sup>[4]</sup> After exposure to light, the photogenerated charge carriers (holes and electrons) in the organic material are spatially separated, with the more mobile positive charges (holes) drifting towards the channel, whilst the almost immobile negative charges (electrons) are trapped. Upon turning off the light source, the holes recombine with the electrons following two relaxation processes i) a fast component corresponding to the recombination of the closely spaced charge carriers and ii) a slow process resulting from the recombination of well-separated carriers. Interestingly, such persistent conductivity is not observed in the DB-TTF and DT-TTF OFETs when a high negative gate voltage is simultaneously applied to the  $\text{SiO}_2$  substrate (Figures 4b and 4d). The persistent current, observed in the phototransistors when no gate voltage is applied, remains for hours. However, by applying a high negative gate voltage pulse the initial current is recovered (Figure 4c). This interesting phenomena was recently observed by Dutta and Narayan<sup>[4a]</sup> in an OFET of a thin film of poly(3-hexylthiophene). They speculated that after the termination of illumination,  $I_{SD}$  rapidly decays due to the recombination of proximal carriers and, subsequently, the trapped electrons screen the gate voltage, which leads to a higher  $I_{SD}$  in a metastable state (i.e. the charges trapped at the interface contribute to the electric field created by the gate voltage). By applying a negative gate voltage,  $I_{SD}$  increases due to the accumulation of holes but also results in an increased rate of recombination of the electrons trapped in centres near the interface.

The conduction mechanism of the studied phototransistors is still under investigation and further studies are required. However, we can envisage that these devices could be interesting to operate as organic optoelectronic memory elements. The devices show some persistent photocurrent after turning off the light for hours (write), but this persistent photocurrent can be removed by applying a high negative gate voltage (erase). In addition, the devices were stable (in air) for weeks when several cycles of switching on and off the light were applied.

In conclusion, we demonstrated for the first time that single crystals of DT-TTF and DB-TTF behave as organic field-effect phototransistors. The organic semiconductor DT-TTF is, in particular, a very promising material not only because of its high OFET performance but also for its potential use in optoelectronic applications as it exhibits a very large photoresponsivity. This material could thus be employed as light detector or in memory devices.

## Experimental Section

Silicon substrates with a 200 nm thermally grown oxide layer were purchased from Wacker Siltronic AG. Electrode fabrication was carried out in an electron beam pattern generator (EBPG5 HR 100 kV FEG) using a double poly(methyl methacrylate) (PMMA) resist. 4 nm of Ti and 26 nm of Au were evaporated at liquid-nitrogen temperature to ensure a smooth surface, and lift-off was done in acetone.

DT-TTF and DB-TTF were synthesised as previously described.<sup>[7–8]</sup> The DT-TTF and DB-TTF single-crystal phototransistors were prepared by heating a saturated solution of the donor in chlorobenzene at about  $60^\circ\text{C}$  and pouring it over the substrates containing the microfabricated electrodes at room temperature. The solvent was allowed to evaporate very slowly for about 2 h in a sealed container giving rise to good-quality, long plate crystals, some of which bridged the electrodes.

The transport measurements were carried out in a Probe Station microscope coupled to an ADwin Gold external data acquisition system. Solid UV/Vis spectra were performed in a Varian Cary 5 spectrometer.

## Acknowledgments

This work was funded by EU 6FP NAIMO IP (NMP4-CT-2004-500355), DGI, Spain (BQU2003-00760) and Generalitat de Catalunya (DGR, Centre de Referencia CeRMAE, Project 2001SG00362, and fellowship for M.M.-T).

**Keywords:** conducting materials • molecular devices • molecular electronics • photochemistry • semiconductors

- [1] M. C. Hamilton, S. Martin, J. Kanicki, *IEEE Trans. Electron Devices* **2004**, *51*, 877–885.
- [2] T. P. Saragi, R. Pudzich, T. Fuhrmann, J. Salbeck, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *84*, 2334–2336.
- [3] Y. Xu, P. R. Berger, J. N. Wilson, U. H. Bunz, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 4219–4221.
- [4] a) S. Dutta, K. S. Narayan, *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2151; b) K. S. Narayan, N. Kumar, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1891–1893.
- [5] a) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984–985; b) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, M. Mas, E. Molins, X. Ribas, J. Tarrés, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546–8553.
- [6] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 012110–012113.
- [7] C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307–3313.
- [8] M. Mizuno, M. P. Cava, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 416–418.
- [9] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [10] F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670–672.
- [11] DB-TTF shows two separate reversible one-electron oxidations with  $E_{1/2}^1$  and  $E_{1/2}^2$  of 0.62 and 0.97 V, respectively (in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{ M TBAPF}_6$ , vs SCE). The values found for DT-TTF in the same conditions are  $E_{1/2}^1=0.67\text{ V}$  and  $E_{1/2}^2=0.97\text{ V}$ .

Received: June 21, 2005

Published online on November 30, 2005



# Influence of Intermolecular Interactions on the Formation of Tetra(carbomethoxy)-tetrathiafulvalene Assemblies

Núria Crivillers,<sup>[a]</sup> Marta Mas-Torrent,<sup>[a]</sup> Stefan T. Bromley,<sup>[b]</sup> Klaus Wurst,<sup>[c]</sup> Jaume Veciana,<sup>[a]</sup> and Concepció Rovira<sup>\*[a]</sup>

We study the assemblies that tetra(carbomethoxy)tetrathiafulvalene (TCM-TTF) forms in solution and when deposited on a surface depending on intermolecular interactions and on the interactions with the substrate and the solvent. Its organization on graphite and mica substrates was studied by atomic force microscopy, and different molecular assemblies were observed depending on the prevailing interactions. The promotion of molecule-

molecule interactions gave rise to the formation of molecular fibers. The investigation of the influence of the solvent-molecule interactions on TCM-TTF molecular organizations was carried out by UV/Vis spectroscopy, and a new TCM-TTF polymorph was obtained by changing the nature of the solvent. Finally, an explanation for all these phenomena, supported by computational modeling, is put forward.

## Introduction

In the field of molecular electronics, it is essential to understand the nature of the noncovalent interactions between molecules in nanostructured materials, as they are often mainly responsible for the resulting electrical properties.<sup>[1]</sup> Self-assembly of appropriate building blocks offers a promising bottom-up tool for the construction of functional molecular arrays for the preparation of electronic components with specific electrical properties. However, to be able to employ such nanodevices, deposition of these molecular organizations on a surface is usually required. To control the formation of these self-assemblies it is therefore fundamental to study not only the molecule-molecule interactions but also the interactions of the molecule with the solvent and with the substrate.<sup>[2]</sup> Due to their structural and electronic characteristics, tetrathiafulvalenes (TTFs) have been the center of attention as a source of building blocks for the preparation of materials with interesting electrical properties.<sup>[3]</sup> TTFs have been used successfully for a large variety of purposes, such as preparing a multitude of conducting charge-transfer salts,<sup>[4]</sup> molecular wires,<sup>[5]</sup> donor-acceptor dyads,<sup>[6]</sup> ionic sensors,<sup>[7]</sup> molecular machines,<sup>[8]</sup> and organic field-effect transistors.<sup>[9]</sup> The main driving force in the crystallization of TTF-based compounds is the  $\pi$ - $\pi$  stacking and the S...S and C-H...S interactions. However, chemical groups attached to the central TTF core provide additional interactions that can also influence the resulting molecular self-assembly. TTF derivatives bearing functional groups designed to form supramolecular wires have been reported.<sup>[10]</sup> In addition, scanning tunnelling microscopy (STM) studies of the effect of the substitution pattern of the TTF skeleton on the two-dimensional packing have also been carried out.<sup>[11]</sup> Herein, we report the different self-assemblies that tetra(carbomethoxy)tetrathiafulvalene (TCM-TTF, Figure 1) forms when it

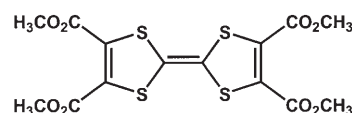


Figure 1. Molecular structure of TCM-TTF.

is deposited on a surface, depending on its interactions with the substrate and the solvent molecules. We demonstrate that the introduction of polar groups into the TTF moiety plays a crucial role in determining the resulting assemblies in which different intermolecular interactions compete.

## Results and Discussion

Since the deposition of functional molecules on surfaces is often required for the development of potential applications, the influence of the solvent on the organization of TCM-TTF on graphite and mica has been investigated. This TTF derivative can interact through  $\pi$ - $\pi$  and S...S interactions, and the ester groups can participate in hydrogen-bond interactions.<sup>[12]</sup> The two substrates selected have strongly contrasting polari-

[a] N. Crivillers, Dr. M. Mas-Torrent, Prof. J. Veciana, Prof. C. Rovira  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)  
Campus Universitari de Bellaterra  
08193 Cerdanyola del Vallès (Spain)  
Fax: (+34) 935805729  
E-mail: cun@icmab.es

[b] Dr. S. T. Bromley  
Departament de Química Física  
Universitat de Barcelona  
Martí i Franquès 1, 08028 Barcelona (Spain)

[c] Dr. K. Wurst  
Institut für Allgemeine, Anorganische und Theoretische Chemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, Innsbruck (Austria)

ties; mica is an ionic aluminosilicate mineral (strongly polar and hydrophilic), while graphite is an apolar hydrophobic substrate. The TCM–TTF self-assemblies were studied by atomic force microscopy (AFM) after depositing a drop of a solution of the compound in different solvents on the substrate and allowing the solvent to evaporate. The solvents employed were selected for their solubility of TCM–TTF and their solvatochromic parameters  $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\pi^*$ , where  $\alpha$  gives information about the hydrogen-bond donor ability,<sup>[13]</sup>  $\beta$  about the hydrogen-bond acceptor ability,<sup>[14]</sup> and  $\pi^*$  indicates the solvent polarity/polarizability.<sup>[15]</sup> We prepared  $10^{-3}$  and  $10^{-4}$  M solutions of TCM–TTF in tetrahydrofuran (THF), toluene, methylene chloride, and ethanol. The solvatochromic parameters of these solvents are given in Table 1.<sup>[16]</sup> In all cases, the concentrations of

**Table 1.** Solvatochromic parameters of the solvents used to study the self-assembly of TCM–TTF on surfaces.

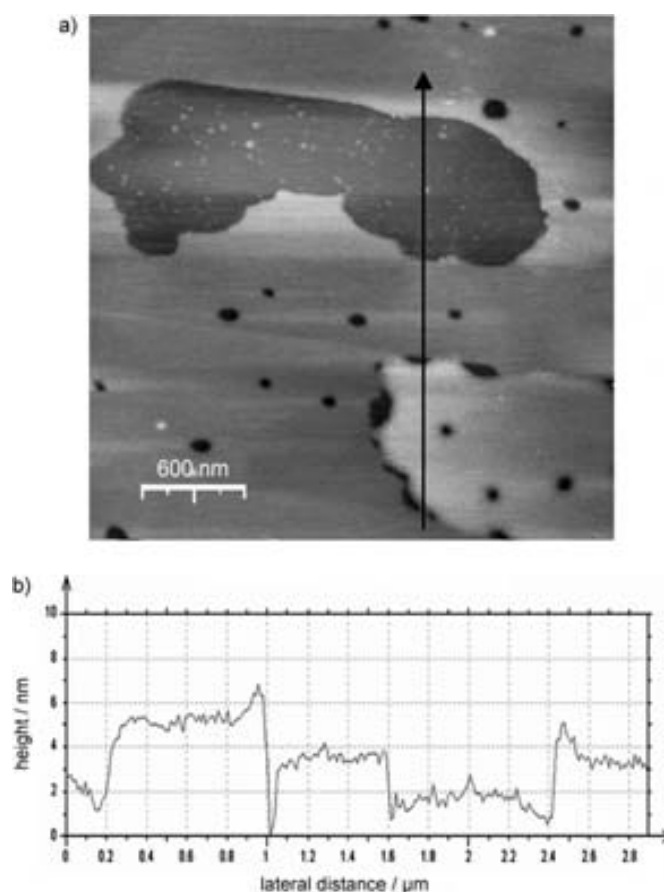
	$\alpha$ <sup>[a]</sup>	$\beta$ <sup>[b]</sup>	$\pi^*$ <sup>[c]</sup>
THF	0.00	0.55	0.55
Toluene	0.00	0.11	0.54
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0.13	0.10	0.73
Ethanol	0.86	0.75	0.54

[a]  $\alpha$  indicates the donor hydrogen-bond ability; [b]  $\beta$  indicates the acceptor hydrogen-bond ability; [c]  $\pi^*$  indicates the polarity/polarizability of the solvent.

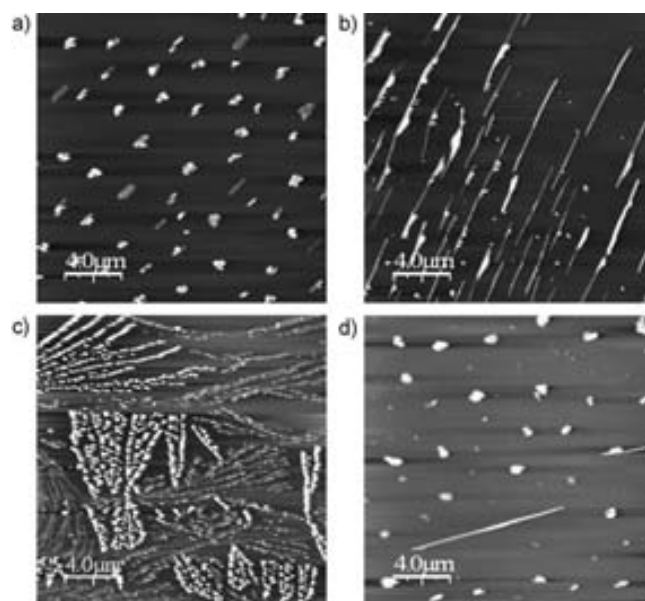
the solution used did not significantly influence the observed self-assemblies. First, we describe the prevailing molecular organizations observed under different conditions (i.e. solvent, surface).

The deposition of a solution of TCM–TTF in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and in THF on graphite resulted mainly in the formation of layers. Figure 2 shows the formation of multiple layers with a thickness of approximately 2 nm. We believe that these assemblies are dominated by the  $\pi$ – $\pi$  interactions between the TCM–TTF molecules and the graphite.

To promote molecular assemblies with stronger molecule–molecule interactions, we decided to use a mica substrate, which has a different, more hydrophilic nature. From drop-casting solutions of TCM–TTF in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, the formation of small aggregates with heights ranging from 20 to 150 nm was observed (Figure 3a). There is indeed interaction between the molecules; however, the interaction does not give rise to long-range-ordered structures. We can thus affirm that the assemblies are directed by short-range interactions, probably due to the presence of abundant solvent–molecule interactions that interrupt the growth of the assemblies. On the other hand, solutions of TCM–TTF in THF and in toluene resulted in the formation of highly ordered structures. The long fibers obtained from toluene had typical heights between 10 and 30 nm and lengths between 5 and 10  $\mu$ m (Figure 3b). It is also possible to observe oriented alignment of the fibers, most likely due to the evaporation process of the solvent. In THF the assemblies are more linear arrays of grains and dendritic-type fibers with heights from 8 to 60 nm and lengths that can range from 1 to



**Figure 2.** a) AFM topographic image obtained after drop-casting a  $10^{-4}$  M solution of TCM–TTF in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on graphite; b) height profile along the black arrow of (a).



**Figure 3.** AFM topographic images of the self-assemblies formed by drop-casting a  $10^{-4}$  M solution of TCM–TTF on mica in: a) CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, b) toluene, c) THF, and d) ethanol.

6  $\mu\text{m}$  (Figure 3 c). It is worth noting that both solvents have similar polarity/polarizability values and insignificant hydrogen-bond donor ability ( $\alpha=0$ ), which might lead to weak interactions between the solvents and the TCM-TTF molecules, thus allowing the formation of ordered arrays due to strong molecule–molecule interactions. The higher boiling temperature of toluene may also influence the formation of the more highly ordered fibers obtained from this solvent. Interestingly, these molecular fibers offer great potential for the preparation of electronic devices, since they can give rise to electron-conducting pathways through the formation of a  $\pi$ -band structure. Finally, from a solution in ethanol, small aggregates were observed both on mica and graphite, and only occasionally could a few fibers be seen by AFM (Figure 3 d). This result is in agreement with the polarity of this solvent and its ability to participate in hydrogen bonds, which may cause stronger molecule–solvent interactions.

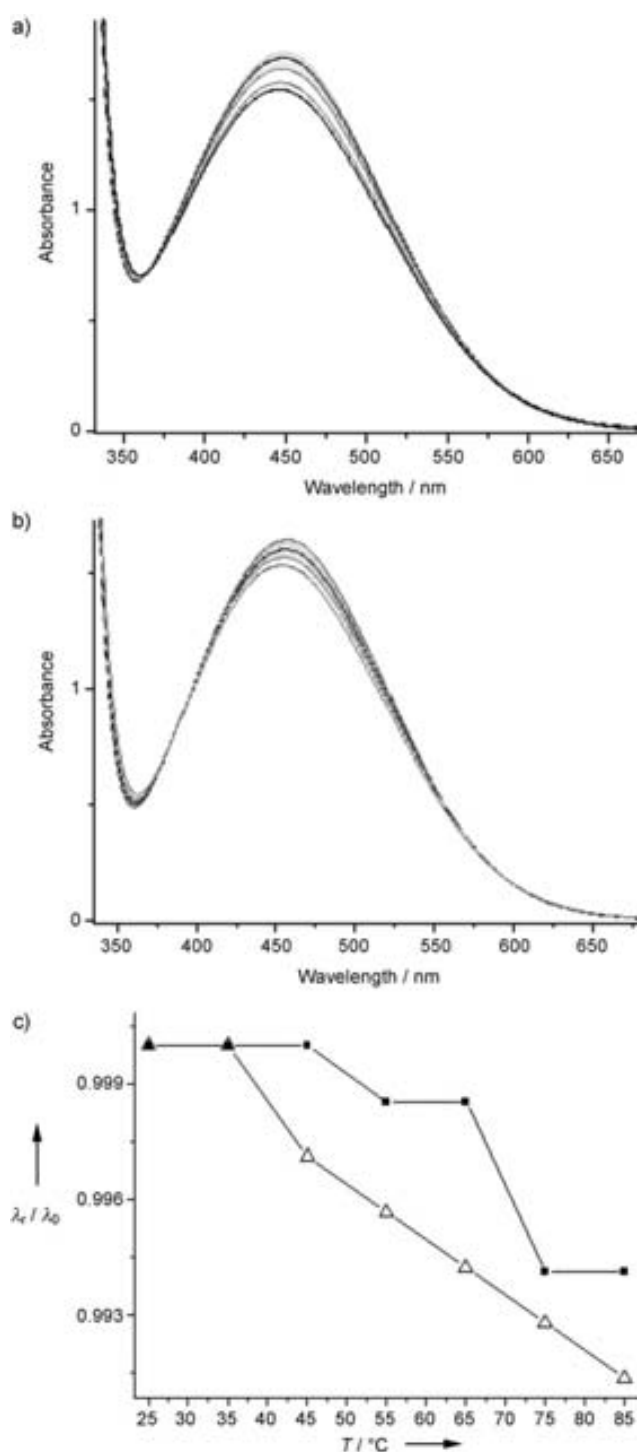
The effect of the solvent on TCM-TTF intermolecular interactions in solution was studied by UV/Vis spectroscopy. Figure 4 shows the UV/Vis absorption spectra recorded in the temperature range 298–375 K for a solution of TCM-TTF  $10^{-3}$  M in ethanol (Figure 4 a) and toluene (Figure 4 b). The values of the wavelength ( $\lambda_{\text{max}}$ ) and molar extinction coefficient ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) of the absorption band centered at around 450 nm obtained for both solutions are given in Table 2. In both solvents, increasing the

**Table 2.** Molar extinction coefficients ( $\epsilon_{\text{max}}$ ) and wavelengths ( $\lambda_{\text{max}}$ ) at the maximum of the absorption band of a solution of TCM-TTF in toluene and ethanol in the temperature range 298–358 K.

T [K]	$\epsilon_{\text{max}}$ [ $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ ]		$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	
	Toluene	Ethanol	Toluene	Ethanol
298	1657.9	1667.6	457.5	448.9
308	1637.9	1643.9	457.5	448.9
318	1615.9	1619.3	456.2	448.9
328	1599.7	1595.9	455.5	448.2
338	1581.7	1561.7	454.8	448.2
348	1571.6	1535.3	454.2	446.3
358	1547.2	1503.8	453.5	446.3

temperature results in a decrease in  $\epsilon_{\text{max}}$  and a shift of  $\lambda_{\text{max}}$  towards the blue region of the spectra. This behavior might be caused by the disaggregation of the TCM-TTF assemblies with temperature. Comparing the spectra obtained employing the two different solvents, we observe that the  $\lambda_{\text{max}}$  values are shifted to shorter wavelengths in ethanol, whereas the  $\epsilon_{\text{max}}$  values are higher than those obtained using toluene. This fact could be explained by the larger ability of ethanol to form hydrogen bonds, which causes the dissociation of the molecular assemblies. Figure 4 c shows the change of the relative  $\lambda_{\text{max}}$  values with temperature for both solvents. A larger bathochromic effect with decreasing temperature is found for the solution in toluene, which could indicate a stronger tendency for aggregation by the TCM-TTF molecules in this solvent.

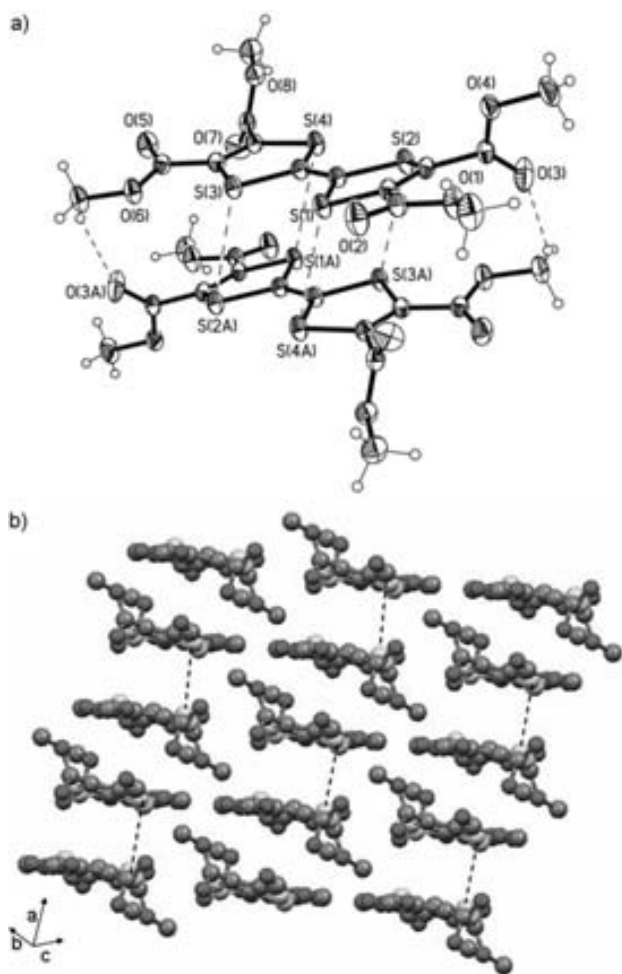
The different organizations observed on the surface prompted us to study the influence of the solvent on the three-dimensional arrangement of TCM-TTF. The crystal structure of



**Figure 4.** a) and b) UV/Vis spectra recorded in the temperature range 298–358 K of a  $10^{-3}$  M solution of TCM-TTF in ethanol (a) and toluene (b). c)  $\lambda_{\text{max}}$  variation (normalized data points from UV/Vis) of a  $10^{-3}$  M solution of TCM-TTF in ethanol ( $\blacksquare$ ) and toluene ( $\triangle$ ).

dark-red, prism-shaped crystals of TCM-TTF grown from a hot methanol solution has been reported (polymorph 1).<sup>[17]</sup> In these crystals, the molecules pack to form a layered structure in which there are no appreciable  $\pi$ - $\pi$  interactions between the TTF rings nor close intermolecular contacts. We crystallized TCM-TTF from a mixture of nonpolar solvents (benzene, which

has very similar solvatochromic parameters to toluene,<sup>[16]</sup> and hexane), which gave red plate-shaped crystals. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra of the two samples exhibited some differences in the number and frequency of the carbonyl bands (TCM-TTF from methanol: 1742 and 1715  $\text{cm}^{-1}$ ; TCM-TTF from benzene/hexane: 1749, 1729, and 1708  $\text{cm}^{-1}$ ), which was in agreement with the existence of different types of intermolecular interactions in the two samples. Suitable crystals for X-ray characterization confirmed that a new polymorph (polymorph 2) was obtained.<sup>[18]</sup> The TCM-TTF molecules form dimers that stack along the *a* axis (Figure 5). The closest intra-



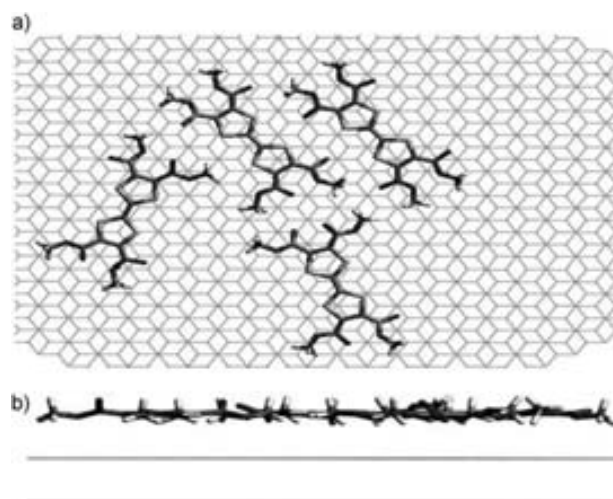
**Figure 5.** a) Dimeric structure of TCM-TTF with S...S interactions of 3.737 and 3.798 Å and O...H interactions of 2.567 Å. Displacement ellipsoids are drawn at the 40% probability level. b) Crystal packing of TCM-TTF grown from a benzene/hexane solution. The dashed lines indicate the shortest intradimer S...S distances. For clarity, the hydrogen atoms are omitted.

dimer S...S interaction is 3.737 Å (3.798 Å between the dimers), and the shortest interdimer S...S interaction is 4.111 Å. Although esters are considered to be hydrogen-bond acceptors, the methyl protons from the carbomethoxy groups can also act as hydrogen-bond donors.<sup>[12]</sup> Indeed, these TCM-TTF crystals exhibit abundant weak hydrogen-bond-type interactions among the methyl and the carbonyl groups of the carbomethoxy functionalities in the three crystallographic directions

( $d[\text{H}(\text{CH}_3)\cdots\text{O}(\text{C}=\text{O})] = 2.568\text{--}2.716$  Å;  $\alpha(\text{C}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}) = 108.0\text{--}157.7^\circ$ ). Hence, by crystallizing TCM-TTF with nonpolar solvents, we were able to prepare a new polymorph that exhibits many more intermolecular interactions than the previously reported one.<sup>[17]</sup>

In an effort to gain a more detailed qualitative understanding of the role of molecule–substrate interactions in influencing the resulting TCM-TTF assemblies, we performed a series of calculations on the mica and graphite systems. In all of these calculations, the possible influences of the type of solvent was incorporated in an indirect manner by assuming that either: 1) the TCM-TTF molecules were well-dispersed before interacting with the surface, or 2) that the molecules had already started to assemble while in solution. In this way we examined the interaction and stability of individual TCM-TTF molecules and small molecular assemblies with both the graphite and mica surfaces.

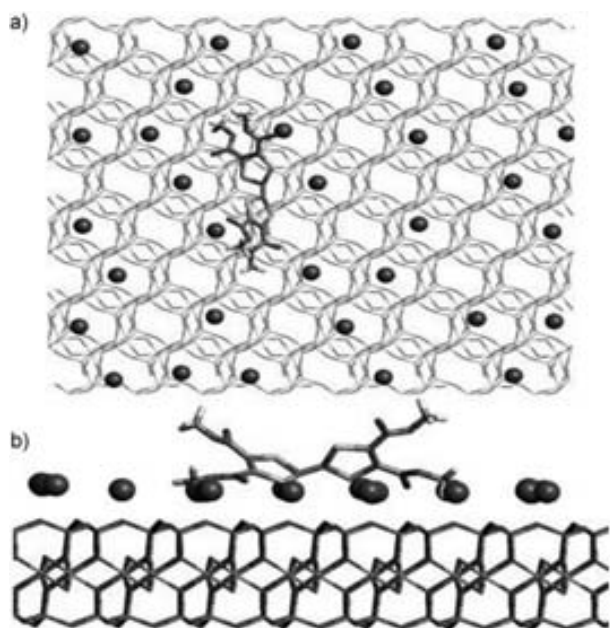
Each of the resulting molecular configurations from the calculations for the graphite substrate was found to be a planar arrangement of separate molecules interacting parallel to the surface, regardless of whether the calculations were started with a stack of relaxed interacting molecules or separate molecules above the surface (Figure 6). Although planar arrange-



**Figure 6.** Final configuration (after annealing at 300 K for 20 ps and final quenching) of a stack of TCM-TTF molecules taken from polymorph 2 interacting with the graphite surface. a) Top view, b) side view.

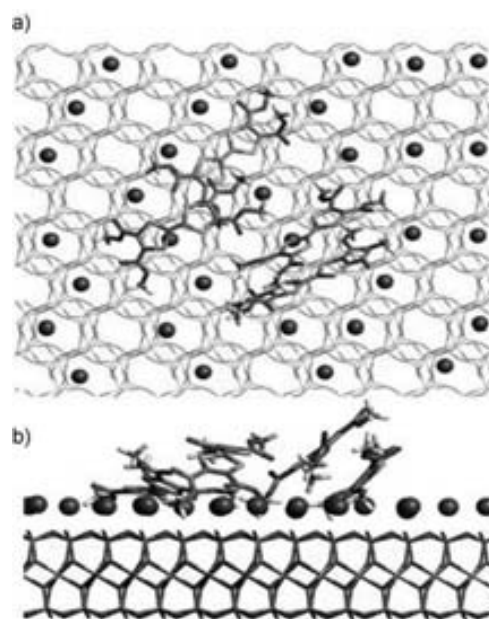
ments were always found, the molecules did not always mutually align in the same manner, indicating a weak edge-on intermolecular interaction on the graphite surface. The stability of the planar interactions of TCM-TTF on graphite appears to be in agreement with the experimental results, in which layers of TCM-TTF molecules were observed on graphite surfaces, and is also in line with other theoretical results found for substituted oligothiophenes on graphite.<sup>[19]</sup> For mica, the situation is more complicated because of the presence of semimobile cations on the surface. Even in the case of one molecule, many stable final configurations were found after the annealing procedure, because the molecule lodges itself between the cat-

ions in an effort to interact more closely with the underlying oxide surface. This often occurred via only two or three of the carboxymethyl legs, which managed to protrude through the random cation distribution, leaving rather upright molecules on the surface (Figure 7). Although it is most energetically fa-



**Figure 7.** Final configuration (after annealing at 300 K for 20 ps and final quenching) of single TCM-TTF molecules interacting with the mica surface. a) Top view, b) side view.

vorable for all four carboxymethyl groups to interact with the surface to give a more planar configuration of the TCM-TTF molecule with respect to the mica surface, the hindrance of the cations makes such conformations relatively unlikely. With an increasing numbers of molecules, especially when meeting the surface as an extended molecular assembly, the chances of all of the molecules finding a way to place four carboxymethyl groups on the mica surface was found to be extremely low and was never observed in our calculations. In nearly all calculations involving assemblies of more than one molecule interacting with the surface, the final annealed and quenched state involved at least two molecules retaining a mutually interacting configuration (Figure 8). However, when two initially separate molecules were allowed to interact with the surface, resulting configurations involving intermolecular coupling were found to be relatively rare. This seems to tie in with the experimental results described above, which suggest that TCM-TTF molecules in solvents in which they do not form ordered assemblies (i.e. ethanol and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) create small aggregates on the surface. This effect is probably due to the fact that the few molecules that interact first with the surface at discrete positions open small attractive windows on the surface for further single molecules. These initial molecules act as nucleation points for the subsequently deposited molecules, but, due to the random orientation of the former, are not probable sources for extended regular structures. On the other hand, when



**Figure 8.** Final configuration (after annealing at 300 K for 20 picoseconds and final quenching) of a stack of TCM-TTF molecules taken from polymorph 2 interacting with the mica surface. a) Top view, b) side view.

using solvents in which TCM-TTF molecules form assemblies in solution (i.e. THF and toluene), these molecular organizations interact with the surface as a whole, maintaining much of their integrity when deposited onto the mica surface and leading to the observed extended molecular structures.

## Conclusions

We have demonstrated that, by controlling the intermolecular electronic interactions of TCM-TTF with a variety of solvents and surfaces, it is possible to induce different molecular orderings either for the preparation of three-dimensional structures or to obtain assemblies on surfaces. The use of molecular modeling allowed us to rationalize our experimental finding with respect to the nature of the substrate. The promotion of molecule-molecule interactions gives rise to the formation of molecular fibers, which represent promising nanostructures for the preparation of electronic devices. The ability to control molecular assembly processes is very important in crystal engineering. In particular, the ability to obtain functional TTF molecular arrays tailored for practical applications is fundamental to progress in the field of molecular electronics.

## Experimental Section

TCM-TTF was synthesized as previously described.<sup>[20]</sup> The characterization of the molecular assemblies on surfaces was performed by AFM on a commercial scanning force microscope PicoSPM from Molecular Imaging operating in air at room temperature. UV/Vis spectra were recorded using a Varian Cary 05E spectrophotometer. Infrared spectra were recorded on an FTIR Perkin-Elmer instrument.



Crystals of polymorph **2** were obtained by diffusion of hexane into a benzene solution of TCM–TTF. X-ray diffraction data were collected at 223 K on a Nonius Kappa charge-coupled device (CCD) diffractometer with monochromatic  $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$  radiation ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Data were collected via  $\phi$  and  $\omega$  multiscans and reduced with the DENZO-SMN program without an absorption correction. The structure was solved with SHELXS86 using direct methods and refined against  $F^2$  with SHELXL97. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. Hydrogen atoms were calculated and constrained to ride on their parent atoms, with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{C})$ .

The MM+ force field, as implemented in Hyperchem 7.01,<sup>[21]</sup> was employed for all calculations. This force field utilizes the successful functional form of the MM2<sup>[22]</sup> force field specifically developed for organic molecules, but which derives its parameters from a more generic approach that considers bond orders, atom hybridization, and covalent radii. Although the force field is thus not specifically parameterized for our systems, it has been shown to perform reasonably well with respect to the structures of small organic molecules containing rings, sulfur, and oxygen,<sup>[23]</sup> as with the TCM–TTF molecule under study. Moreover, MM+ is one of the few force fields to encompass the whole of the periodic table and thus allow for both organic and inorganic substrates to be treated on an equal footing. To model the graphite surface, we employed a large cluster consisting of two graphitic layers, each containing  $20 \times 20$  unit cells. For the muscovite mica surface, we employed a  $8 \times 4$  unit cell cluster measuring approximately  $34 \times 40 \text{ \AA}^2$  and assigned ionic charges to all atoms (Al +3, Si +1,  $\text{O}_{\text{surface}} -0.75$ ,  $\text{O}_{\text{interior}} -1$ , K +1, where the oxygen subscripts refer to their position in the mica slab) to be of consistent magnitude with other similar theoretical studies.<sup>[19]</sup> Although real muscovite mica corresponds to a blend of interlayer cations, only potassium surface cations were considered here for simplicity, with half of them removed from the external surface at random to ensure charge neutrality. On both substrates, the size of the surface model was chosen to be large enough to minimize the possible effects of interactions with under-coordinated atoms at the edge of the cluster. To model the deposition of molecules on each surface, we allowed separate molecules and molecule assemblies to interact gradually from a distance of approximately 8 Å from the center of the plane of the surface models using conjugate gradient energy minimizations. For the molecular assemblies, initial conformations were taken to be stacks of 2–4 molecules obtained from the crystal structure shown in Figure 2 (polymorph **2**). This process was repeated a number of times with a range of different molecular and assembly orientations and for mica with various random cation distributions, each time allowing full flexibility of the TCM–TTF molecules and with the surface held rigid. Also, in the case of mica, 18 of the 32 surface  $\text{K}^+$  ions were allowed to relax freely during the molecule–substrate optimizations, while 14 were kept fixed at locally relaxed positions around the periphery of the surface at  $\approx 8 \text{ \AA}$  intervals to avoid possible spurious spillover of cations to the sides of the cluster. Once the molecules or assemblies were sufficiently optimized to be internally relaxed and were significantly interacting with the substrate, molecular dynamics (MD) runs of 20 ps at 300 K in the canonical ensemble were used to thermally anneal the configurations. After each MD run, each system was fully optimized to obtain a relaxed energetic minimum configuration.

## Acknowledgements

The authors thank the support of the EU 6FP NAIMO integrated project no. NMP4-CT-2004–500355, the DGICYT, Spain (projects CTQ2006–06333/BQU, NBA05–33–001, and CTQ2005–08459-CO2–01), and the DGR, Catalonia (projects 2005SGR00591 and 2005SGR-00697). We thank Nanotec Electrónica (Spain) for WsXM, and Angel Pérez for recording the AFM images. N.C. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología for a PhD fellowship. S.T.B. and M.M.T. acknowledge financial support from the Ramón y Cajal program.

**Keywords:** atomic force microscopy · hydrogen bonds · intermolecular interactions · solvent effects · tetra(carbomethoxy)tetrathiafulvalene

- [1] J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana, J. Tarrés, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 233–237.
- [2] R. J. Davey, N. Blanden, S. Righini, H. Alison, M. J. Quayle, S. Fuller, *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1*, 59–65.
- [3] See review papers in the issue *Chem. Rev.* **2004**, *104*(11).
- [4] J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J. Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M. H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.
- [5] N. Gautier, F. Dumur, V. Lloveras, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, P. Hudhomme, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2871–2874; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2765–2768.
- [6] a) M. R. Bryce, A. Green, A. J. Moore, D. F. Perepichka, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, I. Ledoux-Rak, M. González, N. Martín, J. L. Segura, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1927–1935; < lit > b) M. González, J. L. Segura, C. Seoane, N. Martín, J. Garín, J. Orduna, R. Alcalá, B. Villacampa, V. Hernández, J. T. L. Navarrete, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8872–8882; c) M. Prato, M. Maggini, C. Giacometti, G. Scorrano, G. Sandoña, G. Fania, *Tetrahedron.* **1996**, *52*, 5221–5234; d) N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, R. Andreu, J. Garín, J. Orduna, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979–5982.
- [7] G. Trippé, E. Levillain, F. Le Derf, A. Gorgues, M. Sallé, J. Nielsen, J. Becher, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2461–2464.
- [8] a) J. O. Jeppsen, K. A. Nielsen, J. Perkins, S. A. Vignon, A. Di Fabio, R. Balardini, M. T. Gandolfi, M. Venturi, V. Balzani, J. Becher, J. F. Stoddart, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2982–3007; b) H. R. Tseng, S. Vignon, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1529–1533; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491–1495.
- [9] a) M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984–985; b) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, X. Ribas, J. Tarrés, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546–8553; c) M. Mas-Torrent, P. Hadley, S. T. Bromley, N. Crivillers, J. Veciana, C. Rovira, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 0121101–0121103.
- [10] a) M. Jorgensen, K. Bechgaard, T. Bjornholm, P. Sommerlarsen, L. G. Hansen, K. Shaumburg, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5877–5882; b) T. Kitamura, S. Nakaso, N. Mizoshita, Y. Tochigi, T. Shimomura, M. Moriyama, K. Ito, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14769–14775; c) C. Wang, D. Zhang, D. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16372–16373; d) T. Akutagawa, K. Kakiuchi, T. Hasegawa, S. Noro, T. Nakamura, H. Hasegawa, S. Mashiko, J. Becher, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7449–7453; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7283–7287; e) J. Puigmarti-Luis, A. Minoia, A. P. del Pino, G. Ujaque, C. Rovira, A. Lledós, R. Lazzaroni, D. B. Amabilino, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9161–9175.
- [11] a) E. Gomar-Nadal, M. M. S. Andel-Mottaleb, S. De Feyter, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, F. De Schryver, *Chem. Commun.* **2003**, 906–907; b) M. M. S. Abdel-Mottaleb, E. Gomar-Nadal, M. Surin, H. Uji-i, W. Mamdouh, J. Veciana, V. Lemaire, C. Rovira, J. Cornil, R. Lazzaroni, D. B. Amabilino, S. De Feyter, F. C. De Schryver, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4601–4615.

- [12] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 290–296; < lit b > G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441–449; c) T. Steiner, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1998**, 891–892.
- [13] R. W. Taft, M. J. Kamlet, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2886–2894.
- [14] M. J. Kamlet, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 377–383.
- [15] C. Laurence, P. Nicolet, M. T. Dalati, J. L. M. Abboud, R. Notario, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5807–5816.
- [16] a) Y. Marcus, *Chem. Soc., Rev.* **1993**, 409; b) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Third Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [17] V. K. Belskii, D. Voet, *Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 272.
- [18]  $C_{14}H_{12}O_8S_4$ ,  $M_r = 436.48$ , triclinic, space group  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.7303(3)$ ,  $b = 8.6700(3)$ ,  $c = 14.4648(6)$  Å,  $\alpha = 101.122(2)$ ,  $\beta = 104.772(2)$ ,  $\gamma = 96.226(2)^\circ$ ,  $V = 907.02(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $R1 = 0.0323$ ,  $wR2 = 0.0831$ ,  $T = 233(2)$  K.
- [19] M. Surin, P. Leclère, S. de Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, F. C. de Schryver, O. Henze, W. J. Feast, R. Lazzaroni, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7898–7908.
- [20] C. U. Pittman, M. Narita, Y. F. Liang, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2855–2860.
- [21] *Hyperchem Manual: Computational Chemistry*, Hypercube Inc., Waterloo, Gainsville, Florida, USA.
- [22] N. J. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127–8134.
- [23] A. Hocquet, M. Langgård, *J. Mol. Model.* **1998**, *4*, 94–112.

---

Received: March 19, 2007

Published online on June 15, 2007



## Improved Synthesis of the High-Mobility Organic Semiconductor Dithiophene-Tetrathiafulvalene

Núria Crivillers, Neil S. Oxtoby, Marta Mas-Torrent, Jaume Veciana, Concepció Rovira\*

Institut de Ciència de Materials de Barcelona(CSIC), Campus Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

Fax +34(93)5805729; E-mail: cun@icmab.es

Received 14 February 2007; revised 11 April 2007

**Abstract:** Dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) has been shown to be a promising organic semiconductor for organic transistors, since it combines high mobility with processability. A novel synthesis to prepare this material is described here. It involves the coupling of a 1,3-dithiol-2-one. The yield of this route is higher than previously reported yields.

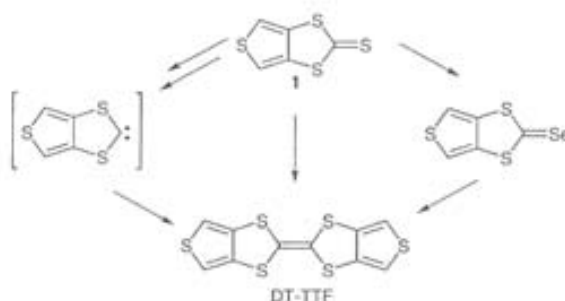
**Key words:** tetrathiafulvalene, 1,3-dithiol-2-one, coupling reactions, cyclizations, sulfur heterocycles

Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives have been intensely studied for over 30 years, since the discovery of the first organic metal tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane (TTF-TCNQ).<sup>1</sup> The charge-transfer salts of cationic radical TTF derivatives have generated a wide variety of molecular conductors and superconductors.<sup>2</sup> The driving force in the crystallization of these salts is the  $\pi$ - $\pi$  stacking, which permits, together with the S...S interactions, intermolecular electronic transfer, which is responsible for their transport properties. TTF derivatives have been used not only as building blocks of organic conductors, but also as components of molecular machines, organic magnets, electrochemical sensors, and solar cells.<sup>3</sup>

Recently, TTF derivatives have also proved to be excellent semiconductors for use in organic field-effect transistors (OFETs).<sup>4</sup> It has been shown that the best performing TTF OFETs have contained planar and symmetrical TTFs, and field-effect mobilities of the order of amorphous silicon have been achieved with these materials.<sup>5</sup> More importantly, one major advantage of TTF semiconductors compared to acene and oligothiophene derivatives, which have been the benchmark in the field of OFETs, is that TTFs are generally soluble in various organic solvents. This not only allows for the synthesis of tailored materials, but also makes these materials compatible with low-cost processing techniques that are desirable for potential applications. To date, the highest performance TTF OFETs have been based on dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF), which exhibits the highest field-effect mobility (1.4 cm<sup>2</sup>/Vs) found for a solution-processed material.<sup>5a</sup> However, the DT-TTF synthetic routes found in the literature are low yielding, which

might inhibit employing these molecules in commercial applications. Herein we report a significantly improved high-yield route to prepare this extremely promising organic semiconductor.

The published synthetic routes of DT-TTF are either long or unreliable. All these synthetic routes are low yielding and proceed via thieno[3,4-*d*]-1,3-dithiole-2-thione (1) (Scheme 1). They involve the direct coupling of 1,3-dithiole-2-thione 1 (31% yield),<sup>6</sup> the conversion of the thione into the toxic selone and subsequent coupling (yield from thione 48%),<sup>7</sup> or the coupling of the [3,4-*d*]-1,3-dithiole-2-carbene formed by deprotonation of the thieno[3,4-*d*]-1,3-dithiolium cation with tertiary amine (yield from the thione 31%)<sup>7</sup> (Scheme 1). The novel route to synthesize DT-TTF that we show here involves the coupling of the precursor 1,3-dithiol-2-one with trimethyl phosphite, and gives a significantly improved yield for the DT-TTF coupling reaction (70%).<sup>8</sup>

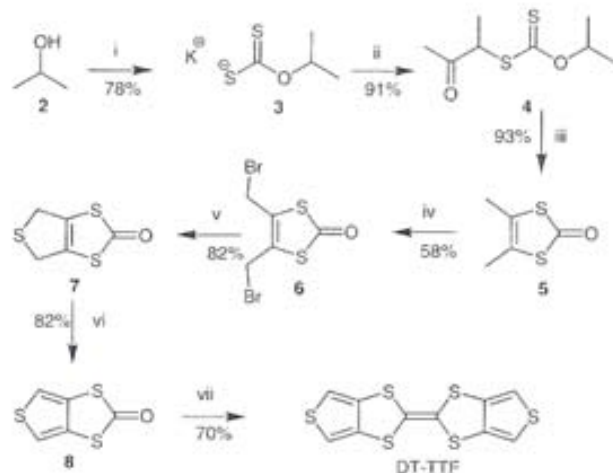


**Scheme 1** Previously reported routes to DT-TTF

The synthesis reported here was thus based on the coupling of thieno[3,4-*d*]-1,3-dithiol-2-one (**8**) (Scheme 2). The type of chalcogenone (ketone, thione, or selone) used often has a great influence on the yield of the self- or cross-coupling products. Some examples show that the coupling of 1,3-dithiol-2-ones to form TTFs proceed in higher yield than the coupling of the corresponding 2-thiones.<sup>9</sup> However, the yields of the formation of 2-ones from the corresponding 2-thiones by the reaction with mercury(II) acetate vary. In the case of thieno[3,4-*d*]-1,3-dithiole-2-thione (1), this is only 30%.<sup>7</sup> Hence, to improve the total reaction yield in the new synthesis reported here, cyclic dithiocarbonate **8** was formed directly by the cyclization of the  $\beta$ -keto-*O*-alkyl precursor **4** in the presence of sulfuric acid (Scheme 2). Similar reactions have been used for the synthesis of bisethylenethio-tetrathiaful-

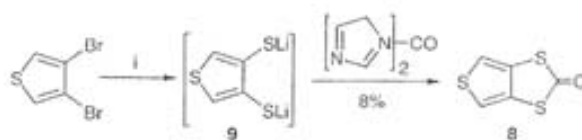
valene (BET-TTF)<sup>9b</sup> and bisethylenedithio-tetrathiafulvalene (BEDT-TTF).<sup>10</sup>

The synthesis of DT-TTF via **8** was carried out in seven high-yielding steps (Scheme 2). Although commercially available, potassium *O*-isopropyl dithiocarbonate (**3**) is easily formed by the reaction of propan-2-ol with carbon disulfide and potassium hydroxide as previously described.<sup>11</sup> The reaction of **3** with 3-bromobutan-2-one led to the formation of *O*-isopropyl *S*-3-oxobutan-2-yl dithiocarbonate (**4**) through the elimination of potassium bromide.<sup>12</sup> The preparation of 4,5-dimethyl-1,3-dithiol-2-one (**5**) was achieved by the cyclization of **4**. Next, the bromination of **5** with *N*-bromosuccinimide and white light (500 W) in carbon tetrachloride afforded 4,5-bis(bromomethyl)-1,3-dithiol-2-one (**6**) as previously described.<sup>13</sup> The cyclic dithiocarbonate **7** was formed by the reaction of the dibromo-substituted cyclic dithiocarbonate **6** with sodium sulfide. The aromatization of **7** to form **8** was carried out by refluxing **7** in 2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone. These two steps are similar to those reported for the formation of thieno[3,4-*c*]-1,3-dithiole-2-thione.<sup>14</sup> Finally, the self-coupling of cyclic dithiocarbonate **8** by refluxing in trimethyl phosphite for eight hours gave DT-TTF in high yield (70%) (Scheme 2).<sup>5</sup> The yield of this coupling reaction is much higher than that in any of the previously reported routes.



**Scheme 2** The novel synthesis of DT-TTF. *Reagents and conditions:* (i) KOH, CS<sub>2</sub>; (ii) 3-bromobutan-2-one, acetone; (iii) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; (iv) NBS, CCl<sub>4</sub>; (v) Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O; (vi) DDQ, toluene; (vii) P(OMe)<sub>3</sub>.

We also attempted to synthesize **8** directly in a one-flask reaction, adapting methods from the literature,<sup>7</sup> and following the route shown in Scheme 3. 3,4-Dibromothiophene was treated twice with *n*-butyllithium (1 equiv) and elemental sulfur (1 equiv), to generate intermediate **9**. Without isolation of this compound, the reaction mixture was allowed to react with 1,1'-carbonyldiimidazole, to give **8** (Scheme 3). However, this reaction gave several side products and gave a maximum yield of 8%.



**Scheme 3** One-pot synthesis of ketone **8** in tetrahydrofuran. *Reagents and conditions:* (i) 1. *n*-BuLi (1 equiv); 2. S<sub>8</sub> (1 equiv); 3. *n*-BuLi (1 equiv); 4. S<sub>8</sub> (1 equiv).

In conclusion, the route presented for the formation of DT-TTF is reproducible and proceeds in high yield. The development of novel and easier TTF synthetic routes is vital if these materials are to be commercially exploited as organic electronic components.

All compounds were purchased from Aldrich and used without further purification, except for 3-bromobutan-2-one, which was purchased from Avocado. Melting points were determined on a Stuart Scientific BIBBY SMP10 apparatus. IR spectra were measured on a Perkin-Elmer Spectrum One Fourier transform spectrometer; samples were dispersed in KBr pellets. <sup>1</sup>H (250 MHz) and <sup>13</sup>C NMR (63 MHz) spectra were recorded on a Bruker Avance 250 spectrometer. MALDI-TOF MS was carried out in positive mode on a Maldit 2K-probe mass spectrometer from Kratos Analytical.

#### *O*-Isopropyl *S*-3-Oxobutan-2-yl Dithiocarbonate (**4**)

A soln of **3**<sup>11</sup> (4.53 g, 26 mmol) in anhyd acetone (130 mL) was added slowly to a soln of 3-bromobutan-2-one (4.0 g, 26 mmol) in anhyd acetone (50 mL). The resulting soln was stirred for 30 min and then poured into H<sub>2</sub>O (150 mL). The mixture was extracted with Et<sub>2</sub>O (3 × 50 mL), and the organic portions were combined, dried (MgSO<sub>4</sub>), and concentrated on a rotary evaporator to an emulsion, which was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL). Evaporation of the solvent yielded a yellow oil. Yield: 4.87 g (91%).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.35 (d, <sup>3</sup>J = 6 Hz, 6 H, *i*-Pr CH<sub>3</sub>), 1.42 (d, <sup>3</sup>J = 7 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 4.33 (q, <sup>2</sup>J = 7 Hz, 1 H, CH), 5.68 (sept, <sup>2</sup>J = 6 Hz, 1 H, *i*-Pr CH).

#### 4,5-Dimethyl-1,3-dithiol-2-one (**5**)

Compound **4** (5.76 g, 28 mmol) was slowly added to a soln of concd H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (160 mL) that had been pre-cooled in an ice-salt bath. The resulting soln was stirred for 15 min, the ice-salt bath was removed, and the soln was stirred for a further 90 min. This soln was cooled in an ice bath and slowly poured into ice-cooled H<sub>2</sub>O (400 mL). After stirring for 15 min, the soln was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 50 mL) to yield a dark red oil. The oil was purified by flash chromatography (silica gel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Yield: 3.90 g (93%); mp 46–47 °C.

IR (KBr): 2942, 2914, 1754, 1655, 1598, 1434, 1188, 1092, 940, 886, 756, 576, 425 cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.14 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (63 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 191.9, 122.6, 13.5.

MALDI-TOF MS (positive mode): *m/z* = 146.5.

#### 4,5-Bis(bromomethyl)-1,3-dithiol-2-one (**6**)

A soln of **5** (1.79 g, 12 mmol) and NBS (4.32 g, 24 mmol) in CCl<sub>4</sub> (40 mL) was refluxed by use of white light (500 W) for 4.5 h. After the mixture had cooled to r.t., H<sub>2</sub>O (150 mL) and CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) were added. The organic portion was separated, dried (MgSO<sub>4</sub>), and concentrated to dryness on a rotary evaporator. After purification of the residue by chromatography (silica gel, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a white solid product was obtained. The analytical data of **6** were in accord with literature values.<sup>13</sup> Yield: 2.13 g (58%).

**4,6-Dihydrothieno[3,4-*d*][1,3]dithiol-2-one (7)**

Solns of **6** (2.44 g, 8.1 mmol) in THF-EtOH (4:1, 250 mL) and Na<sub>2</sub>S·9H<sub>2</sub>O (1.93 g, 8.0 mmol) in THF-EtOH (4:1, 250 mL) were simultaneously and very slowly added to EtOH (200 mL) with vigorous stirring. After stirring overnight, the soln was concentrated to dryness on a rotary evaporator, and the residue was leached with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 × 50 mL) and H<sub>2</sub>O (150 mL). The aqueous phase was washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL) and the organic layers were combined, dried (MgSO<sub>4</sub>), and concentrated on a rotary evaporator to leave a beige solid. The stability of **7** in air was low, and therefore, after characterization by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy, it was quickly used in the next step. Yield: 1.17 g (82%).

<sup>1</sup>H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.08 (s, CH<sub>2</sub>).

**Thieno[3,4-*d*][1,3]dithiol-2-one (8)**

From **7**: A soln of **7** (1.15 g, 0.0065 mol) and DDQ (3.06 g, 13.5 mol) in anhyd toluene (100 mL) was refluxed under argon for 3 h. The resulting soln was cooled, and concentrated to dryness on a rotary evaporator, and the product was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (200 mL). This organic phase was washed with H<sub>2</sub>O (150 mL) and dried (MgSO<sub>4</sub>). After the soln had been washed with activated carbon, it was filtered on Celite, and the filtrate was concentrated on a rotary evaporator to yield a white crystalline compound. Prior to coupling to form DT-TTF, **8** was recrystallized from hexane. Yield: 0.93 g (82%). Spectroscopic data were in accordance with those previously reported.<sup>7</sup>

One-pot synthesis via **9**: A soln of 3,4-dibromothiophene (1.0 g, 4.1 mmol) in anhyd THF (25 mL) was stirred and cooled to -78 °C. A 1.4 M soln of *n*-BuLi in hexane (3.2 mL, 4.5 mmol) was added by syringe and the soln was stirred for 30 min. Next, S<sub>8</sub> (0.137 g, 4.3 mmol) was added, and the soln was stirred for a further 90 min. During this time, the soln turned yellow-orange. Then the mixture was treated again with *n*-BuLi (1 equiv) and S<sub>8</sub> (1 equiv). After the mixture had stirred for another 1 h, a suspension of carbonylbis(imidazole) (0.678 g, 4.2 mmol) in anhyd THF (20 mL) was added; this resulted in a change in color to yellow-brown. After the mixture had stirred for 1 h, the acetone-dry ice bath was removed, and the soln was stirred for a further 15 h. The product was purified by column chromatography (toluene-hexane, 1:1). Yield: 50 mg (8%).

**2-(Thieno[3,4-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene)thieno[3,4-*d*][1,3]dithiole (DT-TTF)**

A soln of **8** (0.660 g, 3.8 mmol) in freshly distilled P(OMe)<sub>3</sub> (4.7 mL) was refluxed for 8 h under an argon atmosphere. The reaction mixture was filtered, and the solid was washed with Et<sub>2</sub>O (75 mL) and dried; this gave DT-TTF. Yield: 0.421 g (70%). Spectroscopic data were in accordance with those previously reported.<sup>8</sup>

**Acknowledgment**

The authors thank the EU for the support through the 6FP NAIMO Integrated Project No NMP4-CT-2004-500355 and DGI, Spain (contract CTQ2006-06333/BQU). N.C. thanks the Ministerio de Ciencia y Tecnología for a PhD fellowship.

**References**

- (1) Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka, V.; Pelstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948.
- (2) (a) Williams, J. M.; Ferrano, J. R.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whang, M. H. *Organic Superconductors (Including Fullerenes); Synthesis, Structure, Properties and Theory*; Prentice Hall: New Jersey, **1992**. (b) Ishiguro, T.; Yamaji, K.; Saito, G. *Organic Superconductors*, 2nd ed., Vol. 88; Springer Series in Solid State Sciences, Springer: Berlin, **1998**. (c) Adam, M.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 439. (d) Graja, A. *Low Dimensional Organic Conductors*; World Scientific Publishing: Singapore, **1992**. (e) Schukat, G.; Fanghänel, E. *Sulfur Rep.* **2003**, *24*, 1.
- (3) Yamada, J.-I.; Sugimoto, T. *TTF Chemistry Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*; Kodansha: Tokyo, Springer: Heidelberg, **2005**.
- (4) (a) Mas-Torrent, M.; Rovira, C. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 433. (b) Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Bromley, S. T.; Ribas, X.; Tarres, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546. (c) Miskiewicz, P.; Mas-Torrent, M.; Jung, J.; Kotarba, S.; Glowacki, I.; Gomar-Nadal, E.; Amabilino, D. B.; Veciana, J.; Krause, B.; Carbone, D.; Rovira, C.; Ulanski, J. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4274. (d) Naraso Nishida, J.; Kumaki, D.; Tokio, S.; Yamashita, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2750. (e) Gao, X. K.; Wu, W. P.; Liu, Y. Q.; Qiu, W. F.; Sun, X. B.; Yu, G.; Zhu, D. B. *Chem. Commun.* **2006**, 2750. (f) Noda, B.; Katsuhara, M.; Aoyagi, I.; Mori, T.; Taguchi, T. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 392.
- (5) (a) Mas-Torrent, M.; Durkut, M.; Hadley, P.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984. (b) Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Bromley, S. T.; Crivillers, N.; Veciana, J.; Rovira, C. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 12110.
- (6) Rovira, C.; Veciana, J.; Santaló, N.; Tarrés, J.; Cirujeda, J.; Molins, E.; Llorca, J.; Espinosa, E. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3307.
- (7) Long-Yong, C.; Shu, P.; Holt, D.; Cowan, D. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4713.
- (8) Crivillers, N.; Oxtoby, N. S.; Mas-Torrent, M.; Veciana, J.; Rovira, C. Patent Application ES 200602663, **2006**.
- (9) (a) Dautel, O. J.; Fourmigué, M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6479. (b) Perez-Benitez, A.; Tarrés, J.; Ribera, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *Synthesis* **1999**, 577. (c) Ribera, E.; Veciana, J.; Molins, E.; Mata, I.; Wurst, K.; Rovira, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2867.
- (10) Larsen, J.; Lenoir, C. *Synthesis* **1989**, 134.
- (11) Stueber, D.; Patterson, D.; Mayne, C. L.; Orendt, A. M.; Grant, D. M.; Parry, R. W. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1902.
- (12) Ferraris, J. P.; Poehler, T. O.; Bloch, A. N.; Cowan, D. O. *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2553.
- (13) (a) Renner, R. M.; Burns, G. R. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 269. (b) Hudhomme, P.; Le Moustarder, S.; Durand, C.; Gallego-Planas, N.; Mercier, N.; Blanchard, P.; Levillain, E.; Allain, M.; Gorgues, A.; Riou, A. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5070.
- (14) Skabara, P. J.; Müllen, K.; Bryce, M. R.; Howard, J. A. K.; Batsanov, A. S. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1719.



# Synthesis and characterization of the novel extended TTF-type donors with thiophenic units

D. Belo <sup>a</sup>, M.J. Figueira <sup>a</sup>, J.P.M. Nunes <sup>a</sup>, I.C. Santos <sup>a</sup>, M. Almeida <sup>a,\*</sup>,  
N. Crivillers <sup>b,1</sup>, C. Rovira <sup>b,1</sup>

<sup>a</sup> Dept. Química, Instituto Tecnológico e Nuclear/CFMCUL, P-2686-953 Sacavém, Portugal

<sup>b</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari de Bellaterra, E-08193 Cerdanyola, Spain

Received 27 November 2006; received in revised form 16 March 2007; accepted 24 March 2007

Available online 30 March 2007

Paper presented in the MAGMANet-ECMM, European Conference on Molecular Magnetism, that took place last October 10–15 in Tomar, Portugal.

## Abstract

Two new TTF-based donors that are dithiolene ligand precursors, 3-{5-[(2-cyanoethyl)thio]-2-(5,6-dihydrothieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile, dtdt (**1**) and 3-({5-[(2-cyanoethyl)thio]-2-thieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile,  $\alpha$ -tdt (**2**), were synthesized and characterized. The electrochemical properties of these compounds were studied by cyclic voltammetry (CV) in acetonitrile. Compound **1** shows two reversible oxidation process at  $^1E_{1/2} = 0.639$  V and  $^2E_{1/2} = 0.997$  V versus Ag/AgCl. This same processes occurs at  $^1E_{1/2} = 0.612$  V and  $^2E_{1/2} = 0.906$  V in the case of **2**. The crystal structures confirm the ability of these molecules to establish interactions with their neighbours through the peripheral sulfur atoms.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Synthesis; Cyclic voltammetry; Thiophene; Extended TTF

## 1. Introduction

The TTF molecule, due to its unique  $\pi$ -donor properties, has been at the basis of many charge transfer salts with unique electronic and magnetic properties since its preparation [1] and the discovery of first organic conductors [2], more than 30 years ago. Its ability to form partially oxidized states gave rise to many molecular conductors [3], and in fact the large majority of organic metals and superconductors known so far are based on TTF derivatives. One of the trends in the preparation of new TTF derivatives for electronic materials is the search for molecules with, simultaneously, more extended  $\pi$ -systems and an

increasing number of sulfur atoms in the periphery, which can play a significant role in reducing the on-site Coulombic repulsion and increasing the strength and dimensionality of solid state interactions due to more S...S contacts. Indeed one of the most successful TTF derivatives is the [bis(ethylenedithio)tetrathiofulvalene], BEDT-TTF, which leads to an enormous number of radical-ion salts, showing a rich diversity of electronic behaviour, including circa 100 superconductors [4].

Following a similar approach, a series of donors based on TTF fused with thiophene moieties have also been explored leading to charge transfer salts with unique properties [5].

More recently, some extended TTF-based ligands were also used in the preparation of transition metal bisdithiolates obtained from cyanoethyl substituted TTF-dithiolates. One of the most interesting compounds obtained from these extended TTF dithiolene ligands, so far, is the neutral complex Ni(tmdt)<sub>2</sub>, which at room temperature

\* Corresponding author. Tel.: +351 219946171; fax: +351 219941455.

E-mail addresses: [malmeyda@itn.pt](mailto:malmeyda@itn.pt) (M. Almeida), [cun@icmab.es](mailto:cun@icmab.es) (N. Crivillers), [cun@icmab.es](mailto:cun@icmab.es) (C. Rovira).

<sup>1</sup> Tel.: +344 93 5801853; fax: +344 93 5805729.



displays an electrical conductivity of 400 S/cm and transport properties typical of a metallic system [6].

In this paper, we report the synthesis and characterization of two new sulfur rich TTF-type donors fused with thiophene moieties, 3-{5-[(2-cyanoethyl)thio]-2-(5,6-dihydrothieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile, dtdt (**1**) and 3-({5-[(2-cyanoethyl)thio]-2-thieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile,  $\alpha$ -tdt (**2**), which are also precursors for the preparation of new extended thiophene-TTF fused dithiolenes ligands.

## 2. Results and discussion

The preparation of the novel asymmetric TTF donors fused with thiophene moieties **1** and **2** was achieved following a synthetic route first used by Underhill and co-workers [7] involving the coupling with phosphorous methoxide between ketones **I** and **II** and thione **III** (Scheme 1).

Ketone **I**, 5,6-dihydrothieno[2,3-*d*]-1,3-dithiol-2-one was obtained, with low but reproducible yield, through a multi-step reaction previously described [8] and ketone **II**, 5,6-thieno[2,3-*d*]-1,3-dithiol-2-one was obtained, in a quantitative yield, by dehydrogenation of **I** using DDQ [9]. Thione **III**, 4,5-bis(2-cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione, was prepared as previously described [10] using bis-(tetraethylammonium)bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate)zincate complex [11] as precursor, by a nucleophilic substitution reaction [7].

The coupling reaction of Scheme 1 leading to compounds **1** and **2** also gives rise to several by-products resulting mainly from the self-coupling of the reactants. However reasonable yields, 20% and 28% for **1** and **2**, respectively, were achieved after column purification, using dichloromethane as a solvent, and optimization of some reaction parameters, such as temperature, reaction time or solvent amount, to cause the precipitation of the formed TTF compounds, which were found critical for the final yield and purity. These compounds are soluble in usual organic solvents, such as dichloromethane and acetonitrile, and single crystals suitable for RX measurements were obtained from slowly cooling dichloromethane and saturated *n*-hexane solutions.

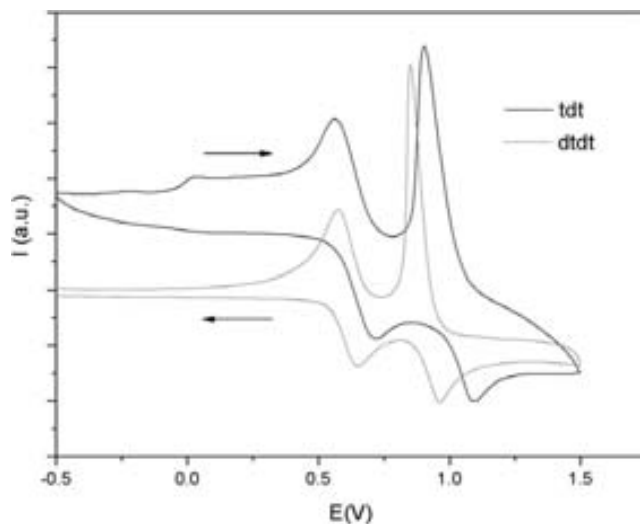
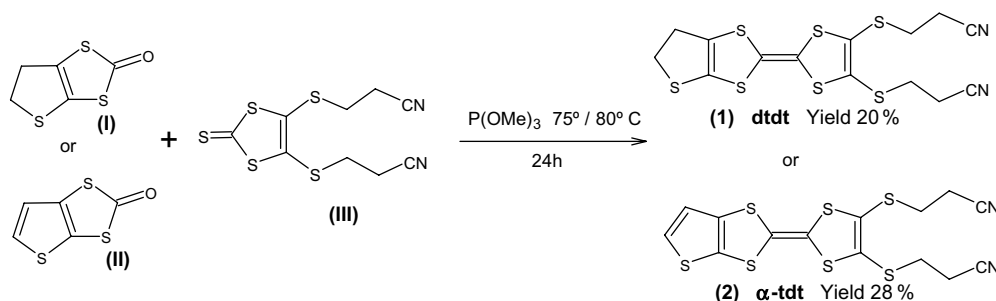


Fig. 1. Cyclic voltammograms of dtdt (grey) and  $\alpha$ -tdt (black).

The electrochemical studies of **1** and **2** show two quasi reversible single electron oxidation processes typical of TTF-based donors (see Fig. 1). Cyclic voltammetry of  $\alpha$ -tdt, in acetonitrile, shows a pair of asymmetric redox waves at (0.904, 1.090 V) 0.997 V versus Ag/AgCl, that correspond to the couple  $[\alpha\text{-tdt}]^+ / [\alpha\text{-tdt}]^{2+}$ . At lower potentials there is a pair of reversible waves centred at 0.639 V corresponding to the couple  $[\alpha\text{-tdt}]^0 / [\alpha\text{-tdt}]^+$ . For dtdt, the reversible waves that correspond to the  $[\text{dtdt}]^0 / [\text{dtdt}]^+$  couple are observed at 0.612 V and a second, reversible but asymmetric, pair of redox waves is observed at (0.851, 0.962 V) 0.906 V that is ascribed to the  $[\text{dtdt}]^+ / [\text{dtdt}]^{2+}$  couple. These same studies performed using DMF as a solvent show the same oxidation processes, at slightly lower potentials. The asymmetric nature of these last waves is typically due to the formation of a less soluble product that precipitates on the electrode. These electrochemical studies show that the non-aromatic compound is slightly easier to oxidize than the aromatic one, indicating that the aromatic thiophenic ring in  $\alpha$ -tdt stabilizes the neutral state. The redox potential values obtained are comparable with those observed in the corresponding symmetric thiophenic-TTF-based donors, such as bis(ethylenethio)tetrathiafulvalene (BET-TTF) and  $\alpha$ -dithiophenetetrathiathiophene ( $\alpha$ -DT-TTF), sharing in a



Scheme 1.

Table 1  
Electrochemical data of TTF derivatives **1** and **2** as well as of the related donors

Donor	Solvent	$^1E_{1/2}$ (V)	$^2E_{1/2}$ (V)
BET-TTF	MeCN [13]	0.39	0.66
	DMF [14]	0.43	0.58
$\alpha$ -DT-TTF	DMF [14]	0.50	0.67
TTF	MeCN [15]	0.37	0.75
	DMF [16]	0.39	0.62
(TCNEt-TTF) <sup>a</sup>	DMF	0.64	0.84
ddt	MeCN	0.61	0.91
	DMF	0.53	0.72
$\alpha$ -tdt	MeCN	0.64	1.00
	DMF	0.56	0.73

Potentials vs. Ag/AgCl; Pt working and counter electrodes.

<sup>a</sup> 2,3,6,7-Tetrakis(2-cyanoethylthio)TTF obtained as a by-product of the synthesis reported in this work.

symmetrical fashion the same terminal thiophenic units and 2,3,6,7-tetrakis(2-cyanoethylthio)tetrathiafulvalene [12] (TCNEt-TTF), a TTF substitute with four cyanoethyl “arms”, obtained as by-product in the synthesis of **1**

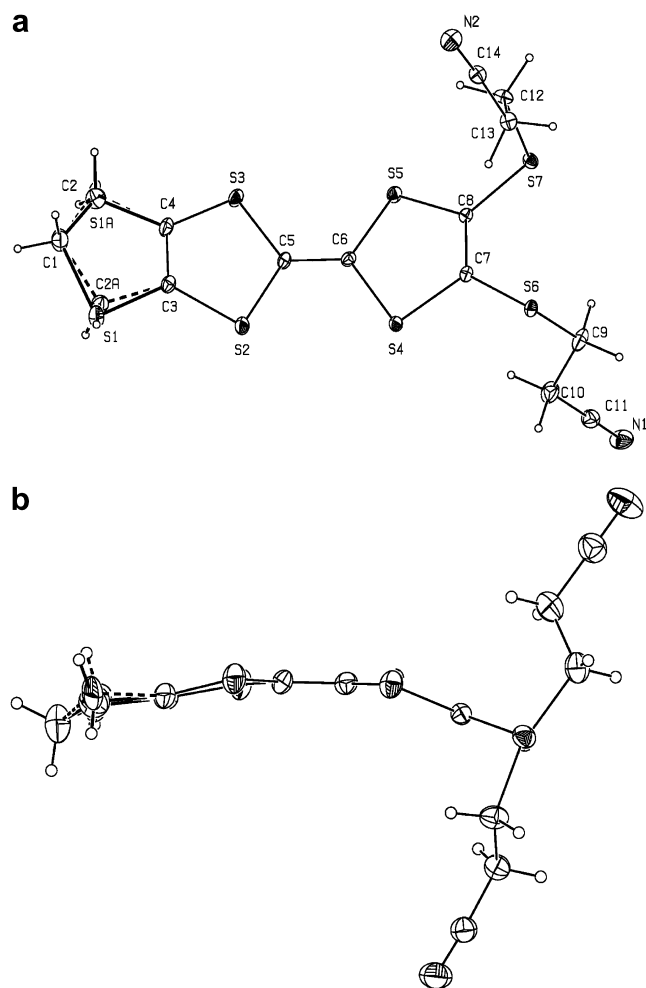


Fig. 2. ORTEP views and atomic numbering scheme of ddt (**1**) with thermal ellipsoids at 40% probability level.

and **2** (Table 1). From this comparison, we observe that the asymmetric fusion of the TTF core with only one thiophenic ring reduces the donor properties compared both with simple TTF and with TTF bisfused derivatives, BET-TTF and  $\alpha$ -DT-TTF, but rises these donor properties when compared with TCNEt-TTF.

Compound **1** crystallizes in the orthorhombic system, space group  $Pca2_1$ ,  $Z = 4$ , with unit cell parameters  $a = 30.463(6)$  Å,  $b = 9.0732(18)$  Å,  $c = 7.0201(14)$  Å. The unit cell contains one independent ddt molecule in a general position, which presents a slight boat type distortion of the TTF core (Fig. 2). The terminal thiophenic sulfur atom presents an orientational disorder with occupation factors of 75% and 25% for S1 and S1A, respectively. The dihedral angle between the plane of the central core of the molecule (defined by the S5, S4, C5, C6, S3, S2 atoms) and the thiophenic ring is  $10.7^\circ$ , and between the plane defined by the atoms C7, C8, S7, S6 in the opposite end is  $10.2^\circ$ . The bond lengths of the molecule are within the expected range of values for neutral TTF derivatives [17].

The crystal structure is composed by head to tail stacks of ddt molecules along  $b$ . These stacks are made of molecules with their long axis in alternated orientations, making an angle of circa  $45^\circ$  (Fig. 3b), and are interlocked in such a way that the cyanoethyl “arms” are segregated from the TTF cores in alternated layers parallel to the  $a, c$  plane (Fig. 3a).

Molecules parallel to each other are connected by a short S4...S7 contact (Fig. 3b, Table 2). Molecules with their long axis tilted almost  $45^\circ$  (depicted in different shades

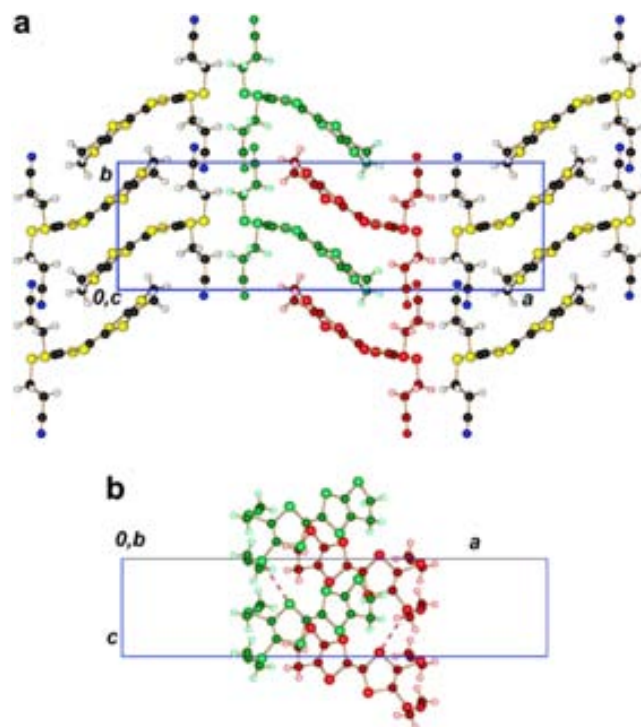


Fig. 3. Crystal structure of **1**: (a) viewed along  $c$  and (b) viewed along  $b$ .

Table 2  
Hydrogen bonds and short contacts in the crystal structure of compound 1

	<i>d</i> (Å)	Angle (°)
S4···S7	3.687	
N2···H10b–C10	2.673	136
N2···H9b–C9	2.519	154
N1···H13a–C13	2.588	141

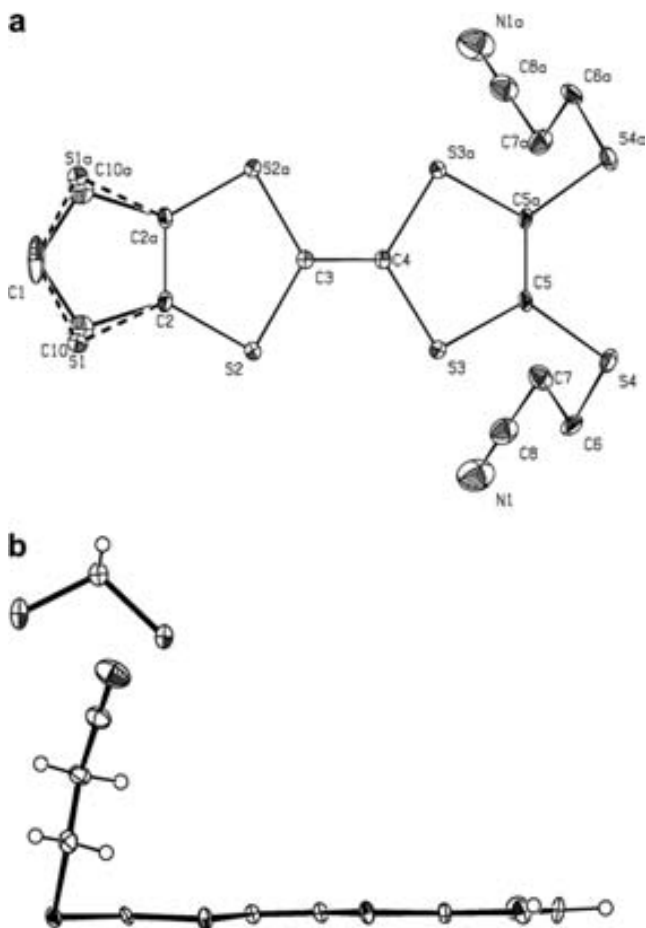


Fig. 4. ORTEP views and atomic numbering scheme of  $\alpha$ -tdt  $\cdot$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2) with thermal ellipsoids at 40% probability level.

in Fig. 3b) are connected by one short S···S contact (3.71 Å apart, only slightly above the S–S van der Waals radii sum). Some C–H···N hydrogen bonds are also bridging these two kinds of molecules (Table 2).

Along *a* the closest layers are connected by several C–H···N hydrogen bonds, involving the cyanoethyl “arms” (Table 2).

Compound 2 crystallizes in the monoclinic system, space group  $P2_1/m$ ,  $Z=2$ , with unit cell parameters  $a = 5.9780(13)$  Å,  $b = 12.387(3)$  Å,  $c = 13.933(3)$  Å and  $\beta = 96.059(4)^\circ$ . The unit cell contains one independent tdt molecule, positioned in a mirror plane containing C3 and C4 and perpendicular to the central TTF core, and one independent dichloromethane molecule also in a mirror plane (Fig. 4). The tdt molecule is planar with the exception

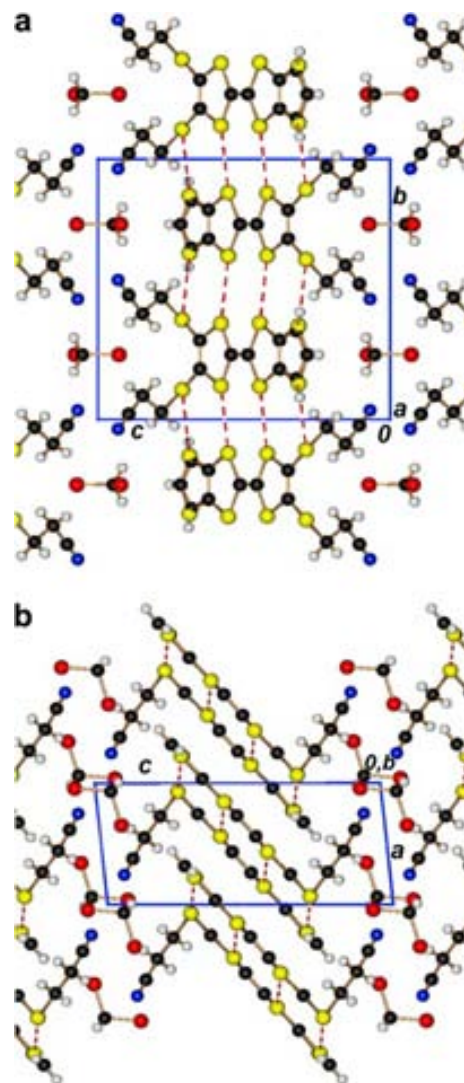


Fig. 5. Crystal structure of 2: (a) viewed along *a* and (b) viewed along *b*.

of the  $-(\text{CH}_2)_2\text{-CN}$  “arms” which lie almost perpendicularly to the TTF core. Excluding these atoms, the atomic deviations from the average TTF plane are less than 0.069 Å. As imposed by the crystal symmetry the molecule presents 50% orientation disorder of the terminal thiophenic ring. The bond lengths of the molecule are within the expected range typical of neutral TTF [17].

The crystal structure consists of stacks along *a* of tdt molecules tilted toward this axis so that the angle between *a* and the normal of the TTF plane is  $36.2^\circ$ . The unit cell contains two stacks with parallel TTF planes but with opposite tail orientations. Again, as in the previous structure, there is a significant segregation of cyanoethyl groups and solvent molecules from the TTF cores in layers alternating along *c* (Fig. 5).

The overlap mode between molecules in a column is that of the thiophenic ring over TTF ring, with an interplanar distance of 3.53 Å and with a shortest S···S distance of 3.798 Å, slightly larger than the van der Waals radii sum. The molecules in the neighbouring columns interact

Table 3  
Hydrogen bonds and short contacts in the crystal structure of compound **2**

	<i>d</i> (Å)	Angle (°)
S4···S1	3.618	
S3···S2	3.621	
N1···H9a–C9	2.352	149
Cl···H1–C1	2.763	134

through side-by-side S···S short contacts (Fig. 5a, Table 3). There are also several hydrogen bonds of the C–H···Cl and C–H···N type, between  $\alpha$ -tdt and dichloromethane (Table 3).

These multi-sulfurated molecules tend to position themselves, side-by-side, in order to maximize the sulfur–sulfur interactions.

### 3. Conclusions

The convenient synthesis of two new TTF-based donors fused with thiophene moieties and substituted with dithiolenic precursors, 3-{5-[(2-cyanoethyl)thio]-2-(5,6-dihydrothieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile, dtdt (**1**) and 3-({5-[(2-cyanoethyl)thio]-2-thieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile,  $\alpha$ -tdt (**2**), was achieved. These new molecules show reduced donor properties when compared with the corresponding symmetrically thiophene fused TTFs. As sulfur rich molecules they display a crystal structure dominated by several short S···S contacts. These TTF donors are also ligand precursors for preparing bisdithiolenic complexes with highly extended ligands, currently under study in our laboratory, and which will be reported in due course.

### 4. Experimental

#### 4.1. General

All solvents were purified following standard procedures. 4,5-bis(2-cyanoethylthio)-1,3-dithiole-2-thione (**III**) and bis(tetraethylammonium)bis(2-thioxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate) zincate complex were prepared by an analogous procedure to that in Refs. [10,11] above, 5,6-dihydrothieno[2,3-*d*]-1,3-dithiol-2-one (**I**) and 5,6-thieno[2,3-*d*]-1,3-dithiol-2-one (**II**) were synthesized as previously described [8,9]. Other chemicals were commercially obtained and used without further purification. Column chromatography was carried out using silica gel (0.063  $\pm$  0.2 mm) from SDS. IR spectra were obtained on a Perkin–Elmer 577 spectrophotometer. <sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on a Bruker Aspect 3000 (300 MHz for 1H) and CDCl<sub>3</sub> was used as the solvent, TMS was the internal reference. MALDI mass spectra were obtained in time-of-flight negative linear mode on a Kratos Kompact Maldi 2K probe (KRATOS Analytical) that was operated with pulsed extraction of the ions. Cyclic voltammetry data were obtained using a EG&G PAR 263A potentiostat galvanostat with a cell equipped with a double KCl (3 M) bridge.

The measurements were performed at room temperature in acetonitrile and dimethylformamide that contained *n*-Bu<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (10<sup>-1</sup> M) as the supporting electrolyte, with a scan rate of 100 mV/s, platinum wire working and counter electrodes and a Ag/AgCl reference electrode.

#### 4.2. Synthesis

##### 4.2.1. 3-{5-[(2-Cyanoethyl)thio]-2-(5,6-dihydrothieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl)thio}propanenitrile, dtdt (**1**)

Compound **I** (1.223 g, 6.94 mmol) and compound **III** (2.2 g, 7.22 mmol) were dissolved in 12 mL of P(OMe)<sub>3</sub> in a 50 mL round bottomed flask. The mixture is heated to 75 °C/80 °C for 24 h. Upon cooling, 60 mL of methanol was added and the mixture was cooled down to –15 °C, during 24 h. The precipitate was filtered off and washed with 3  $\times$  10 mL of methanol and dried under vacuum. This solid was purified by column chromatography, using CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as a solvent (rf = 0.35). Single crystals, suitable for RX measurements were obtained from cooling down a refluxed 3:1 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solution. Yield 20% (592 mg); Elemental Anal. Calc. for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S<sub>7</sub>: C, 38.86; H, 2.80; N, 6.47; S, 51.87. Found: C, 39.49; H, 2.51; N, 6.23; S, 51.35%. FT-IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: 2925 (m, –CH<sub>2</sub>–), 2253 (m, –C $\equiv$ N), 1617 and 1482 (m, C=C), 1425 (s, S–CH<sub>2</sub>–R); H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.781 (t, *J* = 8 Hz, 2H, –C2H<sub>2</sub>–ClH<sub>2</sub>–S1–); 3.084 (t, *J* = 7 Hz, 2H, –C4–C2H<sub>2</sub>–C1H<sub>2</sub>–); 2.876 (t, *J* = 8 Hz, 4H, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CN); 2.738 (t, *J* = 7 Hz, 4H, S–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CN) ppm; MS: *m/z* (%) = 431.9 (M<sup>+</sup>,100); M.p.: 129–130 °C.

##### 4.2.2. 3-({5-[(2-Cyanoethyl)thio]-2-thieno[2,3-*d*][1,3]dithiol-2-ylidene-1,3-dithiol-4-yl}thio)propanenitrile, $\alpha$ -tdt (**2**)

This compound was prepared by using the same method described for **1**, using precursor **II** instead of precursor **I**. The solid obtained was purified by column chromatography with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as a solvent (rf = 0.35). Single crystals suitable for RX measurements, were obtained from slowly cooled 3:1 *n*-hexane/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> solutions. Yield 28% (743 mg); Elemental Anal. Calc. for C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>S<sub>7</sub>: C, 39.04; H, 2.34; N, 6.50; S, 52.12. Found: C, 39.65; H, 2.34; N, 6.47; S, 53.06%. FT-IR (KBr), cm<sup>-1</sup>: 3077 (w, –C $\equiv$ N), 2926 (m, –CH<sub>2</sub>–), 2250 (m, –C $\equiv$ N), 1634 and 1487 (w, –C=C–), 1416 (s, S–CH<sub>2</sub>–R); H NMR (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.30 (d, *J* = 5 Hz, 2H, –C10H–ClH–S1–); 6.84 (d, *J* = 5 Hz, 2H, –C1H–ClOH–C2–); 3.11 (t, *J* = 7 Hz, 4H, –S4–C6H<sub>2</sub>–C7H<sub>2</sub>–CN); 2.74 (t, *J* = 7 Hz, 4H, –S4–C6H<sub>2</sub>–C7H<sub>2</sub>–CN) ppm; MS: *m/z* (%) = 429.7 (M<sup>+</sup>,100); M.p.: 137–138 °C.

### 5. X-ray crystallographic study

X-ray diffraction experiments were performed with a Bruker AXS APEX CCD detector diffractometer using grap-

Table 4  
Crystallographic data and structure refinement results for dtdt (**1**) and  $\alpha$ -tdt  $\cdot$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (**2**  $\cdot$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

Formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> S <sub>7</sub> ( <b>1</b> )	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> S <sub>7</sub> ( <b>2</b> $\cdot$ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Molecular weight	432.68	430.66
Crystal system	orthorhombic	monoclinic
Space group	<i>Pca</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>m</i>
<i>T</i> (K)	295(2)	130(2)
<i>a</i> (Å)	30.453(6)	5.9780(10)
<i>b</i> (Å)	9.0732(18)	12.387(2)
<i>c</i> (Å)	7.0201(14)	13.933(2)
$\beta$ (°)		96.059(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1939.7(7)	515.59
<i>Z</i>	4	2
$\lambda$ (Å)	0.71073	0.71073
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	0.811	1.033
Crystal size (mm)	0.22 $\times$ 0.16 $\times$ 0.06	0.35 $\times$ 0.25 $\times$ 0.02
$\theta_{\max}$ (°)	23.42	27.10
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.8418/0.9530	0.7138/0.9796
Measured reflections	4534	4161
Independent reflections	2568	2360
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0436	0.0475
Data/restraints/ parameters	2568/21/223	2360/8/153
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )[ <i>F</i> <sup>2</sup> > $\sigma$ ( <i>F</i> <sup>2</sup> )]	0.0460	0.0490
<i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0.0785	0.0907

hite monochromated Mo K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.71073$  Å), in the  $\varphi$  and  $\omega$  scans mode. A semi empirical absorption correction was carried out using SADABS [18]. Data collection, cell refinement and data reduction were done with the SMART and SAINT programs [19]. The structures were solved by direct methods using SIR97 [20] and refined by full-matrix least-squares methods using the program SHELXL97 [21] using the WINGX software package [22]. Non-hydrogen atoms were refined with anisotropic thermal parameters, whereas H-atoms were placed in idealized positions and allowed to refine riding on the parent C atom. Molecular graphics were prepared using ORTEP3 [23]. A summary of the crystal data, structure solution and refinement is given in Table 4.

### Acknowledgements

This work was partially supported by FCT under contracts POCTI/QUI/45108/2002, POCI/QUI/57528/2004 and CICYT (CTQ2006-06333/BQU). This work was also benefited from the ESF COST action D35 and the EC Sixth Framework Programme MAGMANet NoE (Contract No. 515767-2).

### Appendix A. Supplementary material

CCDC 626998 and 626999 contain the supplementary crystallographic data for **1** and **2**  $\cdot$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. These data can be obtained free of charge via <http://www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html>, or from the Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: (+44) 1223-336-033; or e-mail: depos-

it@ccdc.cam.ac.uk. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.ica.2007.03.041.

### References

- [1] F. Wudl, G.M. Smith, E.J. Hufnagel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1453 (1970).
- [2] (a) F. Wudl, D. Wobschall, E. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 670;  
(b) J. Ferraris, D.O. Cowan, V.V. Walatka Jr., J.H. Perlstein, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 948.
- [3] (a) Special issue on molecular conductors, *Chem. Rev.* 104(11) (2004);  
(b) J. Yamada, T. Sugimoto, *TTF Chemistry Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [4] (a) J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Carlson, U. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes) Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1992;  
(b) J.-P. Farges, *Organic Conductors Fundamentals and Applications*, Marcel-Dekker Inc., New York, 1994;  
(c) T. Ishiguro, K. Yamaji, G. Saito, *Organic Superconductors*, Springer-Verlag, New York, 1998.
- [5] C. Rovira, *Chem. Rev.* 104 (2004) 5289.
- [6] H. Tanaka, Y. Okano, H. Kobayashi, W. Suzuki, A. Kobayashi, *Science* 291 (2001) 285.
- [7] (a) N.L. Narvor, N. Robertson, A.E. Underhill, et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1996) 1363;  
(b) N.L. Narvor, N. Robertson, A.E. Underhill, et al., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1996) 823.
- [8] A. Pérez-Benítez, J. Tarrés, E. Ribera, J. Veciana, C. Rovira, *Synthesis* 4 (1999) 577.
- [9] D. Belo, H. Alves, E.B. Lopes, M.T. Duarte, V. Gama, R.T. Henriques, M. Almeida, A. Pérez-Benítez, C. Rovira, J. Veciana, *Chem. Eur. J.* 7 (2001) 511.
- [10] N. Svenstrup, K.M. Rasmussen, T. Kruse, J. Becher, *Synthesis* (1994) 809.
- [11] C. Wang, A.S. Batsanov, M.R. Bryce, J.A.K. Howard, *Synthesis* 11 (1998) 1615.
- [12] G. Liu, G. Xue, W. Yu, W. Xu, Q. Fang, *Acta Crystallogr., Sect. E* 58 (2002) o842t.
- [13] E. Ribera, J. Veciana, E. Molins, I. Mata, K. Wurst, C. Rovira, *Eur. J. Org. Chem.* (2000) 2867.
- [14] C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 3307.
- [15] D.L. Lichtenberger, R.L. Johnston, K. Hinkelmann, T. Suzuki, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 3302.
- [16] J. Llacay, I. Mata, E. Molins, J. Veciana, C. Rovira, *Adv. Mater.* 3 (1998) 330.
- [17] (a) S. Bouguessa, A.K. Gouasmia, S. Golhen, L. Ouahab, J.M. Fabre, *Tetrahedron Lett.* 44 (2003) 9275;  
(b) S.-X. Liu, S. Dolder, E.B. Rusanov, H. Stoeckli-Evans, S. Decurtins, *C.R. Acad. Sci. Paris, Chimie* 6 (2003) 657;  
(c) T. Devic, N. Avarvari, P. Batail, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 3697.
- [18] G.M. Sheldrick, *SADABS*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2004.
- [19] Bruker, *SMART* and *SAINTE*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2004.
- [20] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, G. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 115.
- [21] G.M. Sheldrick, *SHELXL97*, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] L.J. Ferrugia, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 837.
- [23] L.J. Ferrugia, *J. Appl. Cryst.* 30 (1997) 565.

Letter

# Organic field-effect transistors (OFETs) of highly oriented films of dithiophene-tetrathiafulvalene prepared by zone casting

M. Mas-Torrent<sup>a,b,\*</sup>, S. Masirek<sup>c</sup>, P. Hadley<sup>b,d</sup>, N. Crivillers<sup>a</sup>, N.S. Oxtoby<sup>a</sup>,  
P. Reuter<sup>d</sup>, J. Veciana<sup>a</sup>, C. Rovira<sup>a,\*</sup>, A. Tracz<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain

<sup>b</sup> Kavli Institute NanoScience Delft, Delft University of Technology, Lorentzweg 1, 2628 CJ Delft, The Netherlands

<sup>c</sup> Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, 90-363 Łódź, Sienkiewicza 112, Poland

<sup>d</sup> Institute of Solid State Physics, Graz University of Technology, Petersgasse 16, 8010 Graz, Austria

Received 9 May 2007; received in revised form 17 September 2007; accepted 21 September 2007

Available online 12 October 2007

## Abstract

We report on the preparation of large area coverage of well-oriented films of dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) from solution by using the zone casting technique. The X-ray analysis shows that the molecules are highly ordered in the films with the stacking direction parallel to the substrate. We further demonstrate that it is possible to prepare organic field-effect transistors (OFETs) employing these films. The devices reveal a remarkable OFET mobility with a maximum value of 0.17 cm<sup>2</sup>/V s. The fact that the films are prepared from solution makes these devices eminently suitable for low-cost electronics.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

*PACS:* Semiconductor devices; Materials sciences

*Keywords:* Organic field-effect transistors; Thin film; Tetrathiafulvalene; X-ray diffraction

Great interest in organic devices has emerged recently due to their potential in applications in modern microelectronics [1,2]. The performance of the best organic field-effect transistors (OFETs) is of the same order as that of amorphous silicon.

The highest OFET mobilities have been found for single-crystalline materials [3–8]. However, crystals are not suitable for fabricating large-scale thin films and, in order to effectively exploit organic semiconductors as active components in electronic devices, it is crucial to develop new easy methods to prepare films of these organic molecules. Most of the devices exhibiting high OFET performance are currently prepared by evaporation of the organic layer, which is a relatively expensive process [9,10]. To promote, therefore, the development and utility of organic semiconductors, there is a clear need to find

\* Corresponding authors. Address: Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Spain. Tel.: +34 935801853; fax: +34 935805729.

E-mail addresses: [mmas@icmab.es](mailto:mmas@icmab.es) (M. Mas-Torrent), [cun@icmab.es](mailto:cun@icmab.es) (C. Rovira), [atracz@cbmm.lodz.pl](mailto:atracz@cbmm.lodz.pl) (A. Tracz).

materials that can be solution-processed and, simultaneously, achieve a high OFET mobility [11–14]. Hence, considerable effort is currently being devoted to synthesising soluble precursors or derivatives of the organic semiconductor materials (e.g. oligothiophene, acenes) [15–19]. Recently, we reported that crystals of the organic material dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF, Fig. 1) have a very high field-effect charge carrier mobility of up to  $1.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [3,4]. These crystals were formed by a simple drop casting method, making this material interesting to investigate for possible applications in low-cost electronics. Here, we report on the preparation of large area coverage of well-ordered films of DT-TTF by zone casting and further demonstrate that it is possible to prepare OFETs employing these films.

The conductivity in ordered organic materials is typically anisotropic as it strongly depends on the electronic coupling between the neighboring molecules in the different crystallographic directions. For this reason, in the preparation of organic films for electronic devices, it is essential to grow them with directed order. The zone casting technique, developed in 1981 in Łódź, was specially designed for the preparation of oriented, anisotropic layers of soluble molecular materials on substrates that

are not pre-oriented [20,21]. This technique consists of the deposition of a material from solution on a moving substrate. The solution is continuously supplied to the evaporation zone by a flat nozzle, the solvent evaporates from the meniscus zone, and the solute is deposited on the moving substrate. The solution supply rate, substrate velocity, initial solute concentration, solvent evaporation rate, and crystallization rate must be optimized to obtain well-ordered films. This technique was used for the preparation of oriented networks of nanowires of tetrathiotetracene-tetracyanoquinodimethane embedded in amorphous [22] or semicrystalline [23] polymeric matrices. Aligned films of discotic hexabenzocoronenes and a TTF bearing long alky chains were also obtained by this method [24,25] and, furthermore, such films could be used for fabricating OFETs [25–27]. However, this technique has never been applied to the preparation of films based on classical low-molecular-weight organic semiconductors which are not liquid crystal materials nor have long pendant chains that promote the film ordering.

The high OFET performance and solubility of DT-TTF prompted us to study the preparation of oriented films of this small molecule. Zone casting films of DT-TTF were prepared from toluene solutions at concentration of 1.2 mg/ml on a silicon wafer with a 200 nm thick layer of oxide. The substrates were cleaned for one minute in nitric acid and rinsed in de-ionized water, acetone and isopropanol. The film was deposited using a specially constructed zone-casting apparatus, equipped with controlled linear stage and independently-controlled solution and substrate heaters. The solution and the substrate temperature was  $60^\circ\text{C}$ . The fabrication was performed in ambient atmosphere and the substrate velocity was  $30 \mu\text{m/s}$ . Fig. 2 shows an optical micrograph (taken in reflected light) of a zone cast DT-TTF film. It consists of parallel ribbons growing on the substrate along the casting direction. We were aiming at obtaining single-crystalline plates of DT-TTF on Si/SiO<sub>2</sub>. However, DT-TTF readily crystallizes and as soon as the evaporation from the meniscus starts, many nucleation centers appear at the contact line resulting in growth of arrays of ribbon like crystals parallel to the casting direction. Between the needles the underlying substrate was observed, nevertheless, the coverage of the substrate is high. Closer inspection using AFM revealed that the crystalline ribbons are ca. 300 nm thick (Fig. 3).

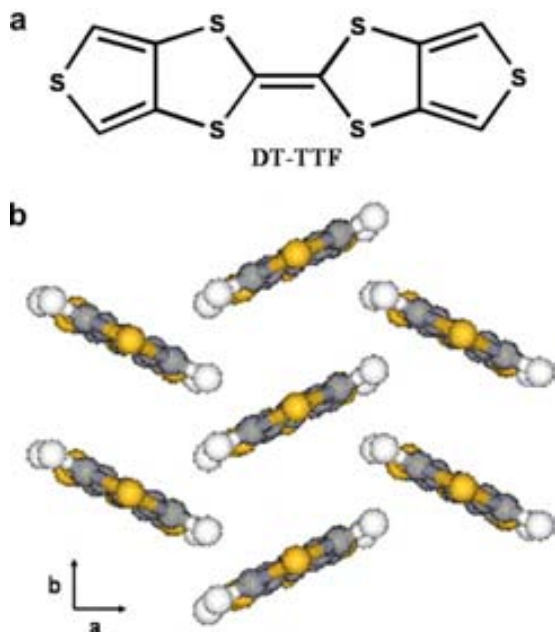


Fig. 1. (a) Molecular structure of dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF). (b) Crystal structure of DT-TTF viewed along the *c*-axis.

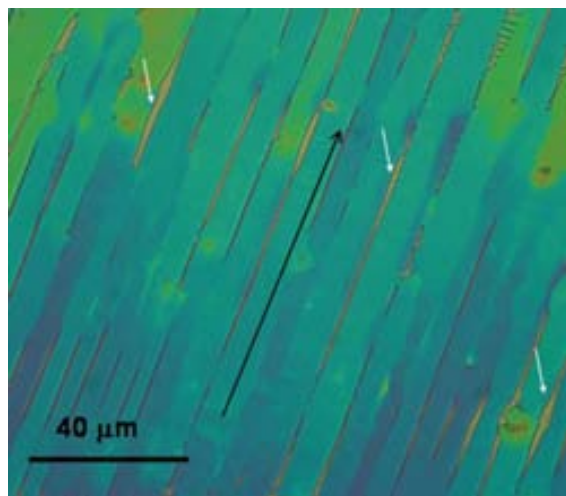


Fig. 2. Optical micrograph (reflected light) of DT-TTF films prepared by zone casting on a Si/SiO<sub>2</sub> substrate. The black arrow indicates the casting direction. White arrows indicate some of the places on the substrate not covered by the organic layer.

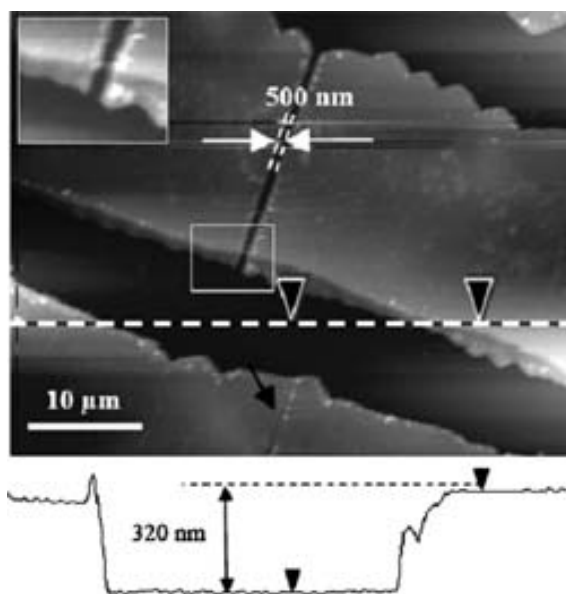


Fig. 3. AFM image of defected crystalline ribbons of DT-TTF zone cast on silicon wafer. A crack perpendicular to the ribbon going through the whole thickness is seen in the center of the image. A narrower crack in the neighboring ribbon below is indicated by the black arrow. The profile, shown at the bottom, scanned along the dotted white line reveals the thickness of the crystalline ribbons is about 300 nm.

Although the idea of the zone casting seems very simple it is rather difficult to optimize the conditions allowing the formation of layers with the desired morphology. The wetting instabilities at the solu-

tion-substrate interface (dewetting, stick-slip motion, fingering instabilities, etc.) that appear within a certain range of casting conditions lead to the formation of various morphological structures [28]. Commonly observed instability in the zone casting process is the stick-slip motion of the three-phase contact line on the moving substrate (pinning–depinning process) during the solvent evaporation. Instead of compact continuous layers, stripes of the solute perpendicular to the casting direction are formed. Under some conditions the stick-slip motion and the periodic solidification (or crystallization) along the meniscus edge occur simultaneously leading to complicated patterns. The examples of such layers obtained from DT-TTF solutions are shown in Fig. 4. The electrical properties of such layers were not investigated.

In order to study the orientation of the molecules in the zone cast films, powder X-ray experiments were performed. DT-TTF molecules crystallize forming uniform stacks along the *b* axis with an interplanar distance of 3.56 Å (Fig. 1b) [29]. In addition, the long axis of the crystals was determined to be the crystallographic *b* axis, that is, the stacking direction, which corresponds also to the conducting channel of the previously fabricated DT-TTF single crystal OFETs [3]. To develop DT-TTF films that work as OFETs, it will be essential that the molecular arrangement in the films is similar to that in the crystalline form. The X-ray powder diffraction patterns of the films indicate the presence of only (001) reflections, which points to the fact that the molecules are highly ordered with the crystallographic *c*\*-axis perpendicular to the substrate. This means that, similar to the high mobility DT-TTF single crystal OFETs, the stacking direction is parallel to the substrate, which is encouraging for the preparation of electronic devices.

OFETs were prepared on the zone cast films by evaporating gold electrodes on the films through a shadow mask (top-contact configuration). Devices with a channel length and width of 80 μm and 2 mm, respectively, were prepared. The study of the electrical characteristics of the device was performed in air by using the evaporated gold electrodes as source and drain contacts and the silicon substrate as a gate. Fig. 5 shows the collected mobility values, calculated in the linear regime, of various zone cast films. Due to the fact that the films were not completely homogenous along the conducting channels, we found that there was a scattering in the charge carrier mobilities obtained. The average



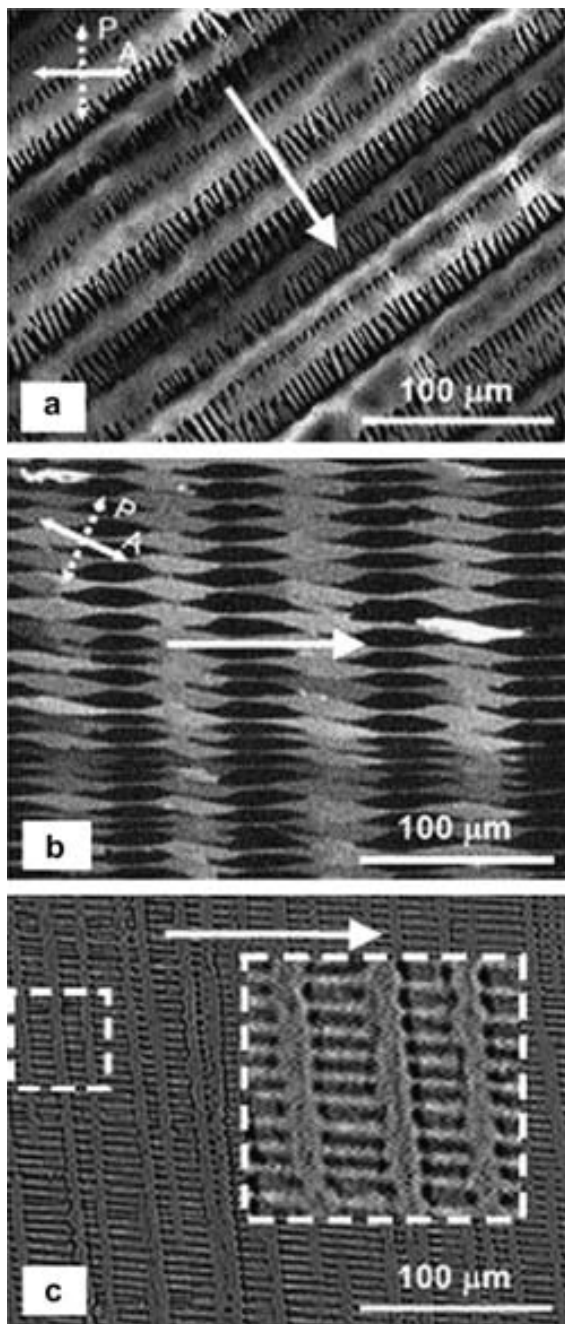


Fig. 4. Optical micrographs (crossed polarizers) of microcrystalline patterns of crystalline DT-TTF zone cast on glass from 1.2 mg/ml solution in toluene at a temperature of 65 °C, at different casting rates: (a) 6  $\mu\text{m/s}$ ; (b) 10  $\mu\text{m/s}$  and (c) 16  $\mu\text{m/s}$ . White arrow indicates the casting direction.

mobility observed was 0.05  $\text{cm}^2/\text{V s}$ . The highest OFET mobility found was 0.17  $\text{cm}^2/\text{V s}$ , which is one order of magnitude lower than the maximum mobility obtained for a single crystal DT-TTF but

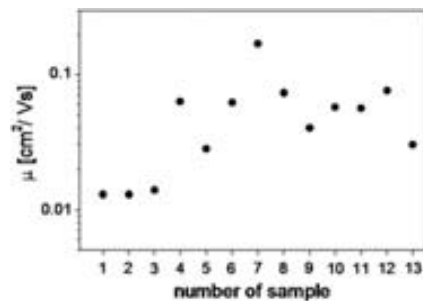


Fig. 5. Mobility values obtained for the zone cast films investigated.

of the same order as some of the measured DT-TTF single crystals OFETs (Fig. 6) [3,4]. In addition, we note that the intrinsic mobility of this material could be higher since it is well-known that contact resistances between organic semiconductors and metals can strongly influence the transport properties of electronic devices [30]. Fig. 6a shows the source–drain current ( $I_{\text{SD}}$ ) versus the applied

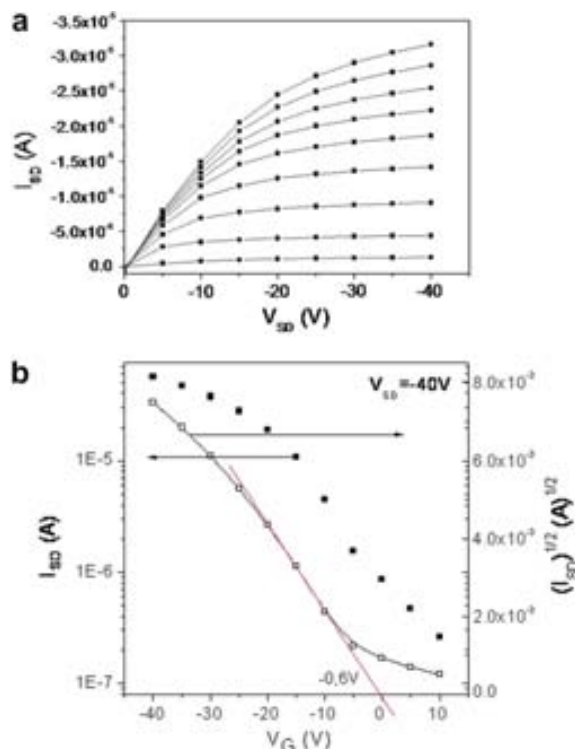


Fig. 6. (a)  $I_{\text{SD}}$  versus  $V_{\text{SD}}$  at  $V_{\text{G}}$  (from top to bottom)  $-40$ ,  $-35$ ,  $-30$ ,  $-25$ ,  $20$ ,  $-15$ ,  $-10$ ,  $-5$  and  $0$  V. This device exhibited a mobility of 0.17  $\text{cm}^2/\text{V s}$ . (b) For the same device as in Fig. 6a,  $I_{\text{SD}}$  versus  $V_{\text{G}}$  at  $V_{\text{SD}} = -40$  V.

source–drain voltage ( $V_{SD}$ ) across the two electrodes for different gate voltages ( $V_G$ ). As expected for a p-type material [1–4], as a more negative  $V_G$  is applied, more holes are induced in the semiconductor and the conductivity increases. The transfer characteristics ( $I_{SD}$  versus  $V_G$  at fixed  $V_{SD} = -40$  V) for this device are shown in Fig. 6b. The threshold voltage of this device is  $-0.6$  V. That is, it is necessary to apply a gate voltage lower than  $-0.6$  V to induce conductivity in the film. The devices exhibited high OFF current, probably due to the doping of the film with oxygen. We believe that this effect would be reduced if the films showed fewer defects. These results are very promising since the fact that the films are deposited from solution makes these devices eminently suitable for low-cost integrated circuit technology.

The fabrication of OFETs with a bottom-contact configuration was also attempted by performing the zone casting experiments on a Si/SiO<sub>2</sub> substrate with prefabricated electrodes. Unfortunately, the film formation was interrupted near the gold edges and, thus, no measurements could be performed. We believe that this was caused by the substrate inhomogeneity due to the presence of the protruding electrodes.

In summary, we successfully demonstrated that it is possible to prepare ordered films of DT-TTF from solution by zone casting. We also show for the first time the application of the zone casting technique for preparing films of low-molecular weight semiconductors. Although future work will be devoted to improve the film formation, the results obtained so far allow us to conclude that DT-TTF is a highly promising material for applications due to its facile processability and OFET performance.

### Acknowledgements

C.R., J.V., M.M.-T., N.C. and N.S.O. thank the support of EU by the 6FP NAIMO Integrated Project No NMP4-CT-2004-500355, DGI, Spain (Project EMOCIONa, CTQ2006-06333/BQU) and DGR; Generalitat de Catalunya (Centre de Referencia CeRMAE and Project 2001SG00362). A. T. thanks the support of KBN Project T08E04423 (2002–2005) and Marie Curie RTN-THREAD-MILL (MRTN-CT-2006-036040). Prof. J. Ulanski and Dr. P. Miskiewicz (Technical University of Lodz) are kindly acknowledged for the help in electrical characterization of OFET devices.

### References

- [1] C.D. Dimitrakopoulos, P.R.L. Malenfant, *Adv. Mater.* 14 (2002) 99.
- [2] Y.M. Sun, Y.Q. Liu, D.B. Zhu, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 53.
- [3] M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 984.
- [4] M. Mas-Torrent, P. Hadley, S.T. Bromley, X. Ribas, J. Tarres, M. Mas, E. Molins, J. Veciana, C. Rovira, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8546.
- [5] V.C. Sundar, J. Zaumseil, V. Podzorov, E. Menard, R.L. Willett, T. Someya, M.E. Gershenson, J.A. Rogers, *Science* 303 (2004) 1644.
- [6] R.W.I. De Boer, T.M. Klapwijk, A.F. Morpurgo, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4345.
- [7] M. Ichikawa, H. Yanagi, Y. Shimizu, S. Hotta, N. Suganuma, T. Koyama, Y. Taniguchi, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1272.
- [8] V.Y. Butko, X. Chi, D.V. Lang, A.P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4773.
- [9] H. Yanagi, Y. Araki, T. Ohara, S. Hotta, M. Ichikawa, Y. Taniguchi, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 767.
- [10] S.F. Nelson, Y.-Y. Lin, D.J. Gundlach, T.N. Jackson, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1854.
- [11] Y. Li, Y. Wu, S. Gardner, B.S. Ong, *Adv. Mater.* 17 (2005) 849.
- [12] Z. Bao, *Adv. Mater.* 12 (2000) 227.
- [13] H.E. Katz, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4748.
- [14] M.M. Ling, Z. Bao, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4824.
- [15] P.T. Herwig, K. Müllen, *Adv. Mater.* 11 (1999) 480.
- [16] G.H. Gelink, H.E.A. Huitema, E. van Veenendaal, E. Cantatore, L. Schrijnemakers, J.B.P.H. van der Putten, T.C.T. Geuns, M. Beenhakkers, J.B. Giesbers, B.-H. Huisman, E.J. Meijer, E. Mena Benito, F.J. Touwslager, A.W. Marsman, B.J.E. van Rens, D.M. de Leeuw, *Nature Mater.* 3 (2004) 106.
- [17] M.M. Payne, S.R. Parkin, J.E. Anthony, C.-C. Kuo, T.N. Jackson, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 4986.
- [18] A.R. Murphy, J.M.J. Fréchet, P. Chang, J. Lee, V. Subramanian, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 1596.
- [19] A. Afzali, C.D. Dimitrakopoulos, T.O. Graham, *Adv. Mater.* 15 (2003) 2066; K.P. Weidkamp, A. Afzali, R.M. Tromp, R.J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12740.
- [20] A. Tracz, J. Ulanski, T. Pakula, M. Kryszewski, Patent PRL-131986, 1981.
- [21] A. Tracz, T. Pakula, J.K. Jeszka, *Mater. Sci. – Poland* 22 (2004) 415.
- [22] L. Burda, A. Tracz, T. Pakula, J. Ulanski, M. Kryszewski, *J. Phys. D – Appl. Phys.* 16 (1983) 1737.
- [23] A. Tracz, E. El Shafee, J. Ulanski, J.K. Jeszka, M. Kryszewski, *Synth. Met.* 37 (1990) 175.
- [24] A. Tracz, J.K. Jeszka, M.D. Watson, W. Pisula, K. Mullen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1682.
- [25] P. Miskiewicz, M. Mas-Torrent, J. Jung, S. Kotarba, I. Glowacki, E. Gomar-Nadal, D.B. Amabilino, C. Rovira, J. Veciana, B. Krause, D. Carbone, J. Ulanski, *Chem. Mater.* 18 (2006) 4724.
- [26] P. Miskiewicz, A. Rybak, J. Jung, I. Glowacki, J. Ulanski, Y. Geerts, M. Watson, K. Mullen, *Synth. Met.* 137 (2003) 905.

- [27] W. Pisula, A. Menon, M. Stepputat, I. Lieberwirth, U. Kolb, A. Tracz, H. Sirringhaus, T. Pakula, K. Mullen, *Adv. Mater.* 17 (2005) 684.
- [28] A. Tracz, S. Masirek, M. Klos, *Israel Journal of Chemistry*, 47 (3), in press.
- [29] C. Rovira, J. Veciana, N. Santalo, J. Tarres, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, *J. Org. Chem.* 59 (1994) 3307.
- [30] B.H. Hamadani, D. Natelson, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 443.