



ORGANITZACIONS DE TETRATIAFULVALENS A ESCALA NANOMÈTRICA

Elba Gomar i Nadal

Gener 2001-Setembre 2004

Tesi Doctoral del Pla de Ciència de Materials

DAVID B. AMABILINO, Científic Titular de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

CERTIFICA

Que l'**Elba Gomar i Nadal**, Llicenciada en Química, ha dut a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol "Organitzacions de Tetratiafulvalens a Escala Nanomètrica", i que queda recollit en aquesta memòria per optar al grau de Doctor en Ciència de Materials.

I perquè així consti, signa el present certificat.

Dr. David B. Amabilino

Bellaterra, 10 de setembre de 2004

Als meus pares

*El que sabem és una gota d'aigua
i el que ignorem és l'oceà.*

Isaac Newton (1643-1727)

Agraïments

Aquesta història va començar el febrer de l'any 2000 quan vaig recollir un anunci penjat en un tauler de la facultat on es demanaven químics per començar un projecte d'investigació en col·laboració amb la indústria en un institut del CSIC. En aquell moment era una estudiant de quart de química que just acabava de fer els exàmens del primer quadrimestre i ja començava a preguntar-me que faria en acabar la llicenciatura. No seria fins quasi mig any després que em recordaria d'haver guardat aquell full de paper, quan recent llicenciada i treballant des de feia dos mesos en el departament de qualitat d'una empresa on feien bombes i peces d'acer inoxidable per empreses farmacèutiques i del ram de l'alimentació, em va començar a rondar la idea de fer un doctorat. Vaig redactar dues cartes pràcticament iguals i les vaig enviar via e-mail a les adreces de contacte. Encara guardo la correspondència d'aquells dies...

Aquesta tesi s'ha dut a terme en el Laboratori de Nanociència Molecular i Materials Orgànics de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) sota la direcció del Dr. David B. Amabilino.

Voldria expressar el meu agraïment a totes aquelles persones que han fet possible la realització d'aquest treball.

En primer lloc agrair al Prof. Jaume Veciana i la Prof. Concepció Rovira, als quals admiro pel seu carisma i visió científica, l'oportunitat d'introduir-me dins del món de la recerca i pels seus valuosos consells. Algú molt important en la realització d'aquesta tesi ha estat el Dr. David B. Amabilino, el meu director de tesi, que sempre ha estat al meu costat en tot moment, disposat a entrar al laboratori quan sorgien problemes, que ha procurat que aprenguéssim el màxim i que m'ha ajudat a madurar tant a nivell personal com científicament.

Pel treball realitzat a l'ICMAB amb polímers, voldria agrair a en Laurent Mugica la seva ajuda en la part de la seva síntesi i caracterització, al Dr. José Vidal Gancedo per la seva col·laboració en l'estudi de RPE, a la Judit Oro per la realització dels TGAs i a la M^a Jesús Polo i al Dr. Ángel Pérez per les imatges d'AFM. Agrair també al Dr. Josep M^a Moretó i la Dra. Susagna Ricart l'aportació d'idees en la síntesi d'alguns dels compostos.

El Capítol 3 d'aquesta tesi és fruit d'una col·laboració amb el grup del Prof. Frans De Schryver (Molecular Dynamics and Spectroscopy Group, Chemistry Department, Katholieke Universiteit Leuven, Belgium). I would like to thank Dr. Steven De Feyter and Prof. Frans De Schryver for receiving me in their group, and especially Dr. Mohamed M. S. Abdel-Mottaleb for recording many STM images and STS curves and for teaching me the technique, as well as for his very kind hospitality. I would also like to thank Wael Mamdouh, Dr. Hiroshi Uji-i and Dr. Atsushi Miura for their contribution in some aspects of this work and also for their kind hospitality during my stays in Leuven.

El treball presentat en el Capítol 4 es va dur a terme durant una estada de tres mesos i mig en el laboratori del Prof. Stuart Lindsay (Department of Physics & Astronomy, Arizona State University, USA). I would like to thank Prof. Stuart Lindsay for giving me the opportunity to visit his lab and learn a lot of new techniques. It is important for me to thank you Dr. Fan Chen and Dr. Ganesh K. Ramachandran for the amount of time that they spent teaching me and explaining the theory behind the experiments. Also thank to Dr. Tim Burgin for his useful advice in planning the experiments.

I would also like to thank Dr. Alan Rowan and especially "Dr." Dennis Vriezema and Lucia Górriz for the kind hospitality during a stay in the group in Nijmegen working on things which are yet to produce fruits!

Durant aquest temps he tingut la sort de treballar en un grup de gent molt agradable, disposada a donar un cop de mà i a animar-te en qualsevol moment. Moltes gràcies per aquest ambient de treball tan positiu i per totes les coses que m'heu ensenyat: Pepe, Nora, Dani, Elena, Vladimir, Xavi (Felicitats papa!), Daniel, Santi, Vega, Maria, Jordi, Christian, Miquel, Josep, Mari, Núria, Emi, Laurent i Stephanie. Un record especial per la Laure, la Marta i l'Imma. També voldria donar les gràcies a la resta de companys de l'institut per les bones estones compartides en els cafès, les sobretauls i les sortides. I al Ximo i al Carlos pels mails de suport durant aquest anys.

A les meves amigues de sempre, l'Anna, la Bàrbara, la Gemma, la Laura i la Laia pels bons moments compartits. I per algú molt especial que ha estat al meu costat durant aquests anys, en David.

Vull agrair a la meva família el suport que he rebut tot aquest temps. Per haver-me acollit a casa seva com si fos una filla a la meva tia Mari, a la Pilar i a l'Emili. I finalment, i molt important, un agraïment pels meus pares, que sempre m'han fet costat i han procurat el millor per mi. Sense ells no hauria arribat on sóc ara. Tampoc m'oblido del meu germà, gràcies per ser el meu germà.

A tots vosaltres, moltes gràcies.

Índex

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS.....1

1.1	Perspectiva Històrica.....	1
1.2	Derivats de TTF com a Unitats Funcionals en Materials Moleculars.....	3
1.3	Derivats de TTF en Sistemes Supramoleculars.....	16
1.4	Derivats de TTF en l'Electrònica Molecular.....	20
1.5	Objectius.....	27

CAPÍTOL 2: POLI(ISOCIANUR)S QUIRALS I AQUIRALS AMB DERIVATS DE TTF A LES CADENES LATERALS.....29

2.1	Introducció.....	29
2.2	Disseny i síntesi de nous TTFs aquirals i quirals precursors de poli(isocianur)s.....	32
2.3	Polimerització i caracterització de poli(isocianur)s aquirals i quirals que incorporen derivats de TTF en les seves cadenes laterals.....	44
2.4	Propietats redox de poli(isocianur)s aquirals i quirals que incorporen derivats de TTF en les seves cadenes laterals.....	60
2.5	Conclusions.....	82

CAPÍTOL 3: ORGANITZACIONS SUPRAMOLECULARS DE DERIVATS DE TETRATIAFULVALÈ AUTO-ASSEMBLADES SOBRE GRAFIT.....83

3.1	Introducció.....	83
3.2	Síntesis de TTFs aquirals per la formació de monocapes estables sobre grafit.....	87
3.3	Estudi electroquímic per voltamperometria cíclica dels derivats de TTF.....	93
3.4	Organitzacions supramoleculares auto-assemblades sobre grafit de derivats de TTF neutres.....	94
3.5	Propietats electroniques de derivats de TTF neutres adsorbits en una interfase líquid-grafit.....	114
3.6	Organitzacions supramoleculares auto-assemblades sobre grafit d'una sal radicalària basada en un derivat de TTF.....	117

CAPÍTOL 4: AUTO-ASSEMBLATGE DE DERIVATS DE TETRATIAFULVALÈ SOBRE OR METÀL·LIC.....123

4.1	Introducció.....	123
4.2	Síntesi de derivats de TTF aptes per l'auto-assemblatge sobre Or.....	127
4.3	Inserció de derivats de TTF en monocapes de <i>n</i> -alquiltiols.....	129
4.4	Monocapes de derivats de TTF sobre Or(111).....	133
4.5	Conclusión.....	145

<u>CAPÍTOL 5: PART EXPERIMENTAL.....</u>	<u>147</u>
5.1 Tècniques i instrumentació.....	147
5.2 Reactius i dissolvents.....	154
5.3 Síntesis de precursors de 2-tioxo i 2-oxo 1,3-ditiols.....	154
5.4 Síntesis de 2-tioxo i 2-oxo 1,3-ditiols.....	160
5.5 Síntesis de derivats de TTF.....	171
5.6 Síntesi de pol(isocianur)s aquirals i quirals amb derivats de TTF a les cadenes laterals.....	194
5.7 Oxidacions de derivats de TTF i de poli(isocianur)s que contenen derivats de TTF a les cadenes laterals.....	195
5.8 Auto-assemblatge de derivats de TTF sobre Or(111).....	196
<u>CONCLUSIONS.....</u>	<u>199</u>
<u>ANNEX I: CROMATOGRAFIA DE PERMEACIÓ DE GEL.....</u>	<u>203</u>
<u>ANNEX II: DICROÏSME CIRCULAR.....</u>	<u>207</u>
<u>ANNEX III: MICROSCÒPIES DE SONDA ATÒMICA.....</u>	<u>211</u>
<u>REFERÈNCIES.....</u>	<u>217</u>
<u>PUBLICACIONS.....</u>	<u>235</u>

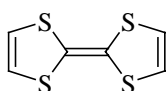
CAPÍTOL 1

Introducció i Objectius

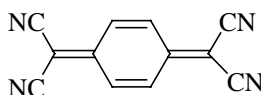
Tetratiafulvalens en Materials Moleculars i Electrònica Molecular

1.1 PERSPECTIVA HISTÒRICA

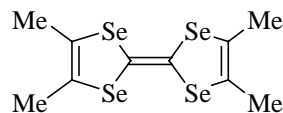
El tetratiafulvalè (TTF) està estretament lligat al desenvolupament dels metalls orgànics.¹ Poc després que Wudl descrivís la seva síntesi al 1970,² es va descobrir el primer metall orgànic, la sal de transferència de càrrega tetratiafulvalè-tetraciano-*p*-quinodimetà (TTF-TCNQ).³ Al 1979, es va preparar el primer superconductor orgànic, una de les sals de Bechgaard [TMTSF]₂X (X=PF₆⁻, AsF₆⁻),⁴ utilitzant un anàleg del TTF que contenia àtoms de seleni, l'anomenat tetrametiltetraselenafulvalè (TMTSF).



TTF



TCNQ



TMTSF

¹ Per reviews en el desenvolupament de metalls orgànics consultar: (a) Wudl, F. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 227-232. (b) Ferraro, J. R.; Williams, J.M. *Introduction to Synthetic Electrical Conductors*, Academic Press, London, **1987**. (c) Bryce, M.R. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 355-390. (d) Williams, J.M.; Ferraro, J.R.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. -H. *Organic Superconductors (including Fullerenes)*, Pentice Hall, New Jersey, **1992**. (e) Farges, J.-F. *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, Inc.: New York, **1994**.

² Wudl, F.; Smith, G. M.; Hufnagel, E. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1453-1454.

³ Ferraris, J.; Cowan, D. O.; Walatka Jr., V. V.; Perlstein, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.

⁴ Jérôme, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95-L98.

D'aquesta manera, el TTF i els seus derivats van ser originalment desenvolupats com a molècules fortament electro-donadores per la preparació de materials conductors. Tot i així, els progressos aconseguits recentment⁵ en la seva síntesi (especialment de derivats disimètrics) en quantitats raonables han permès la seva utilització com a components en un context molt més ampli en la ciència de materials.

L'excel·lent combinació de propietats que fan els derivats de TTF peces interessants per la preparació de nous materials orgànics són les següents:⁵

- L'oxidació del sistema ϕ del TTF cap a les espècies catió radical i dicatíó (Figura 1.1-I) té lloc de forma seqüencial i reversible dins d'un interval de potencials molt accessible.

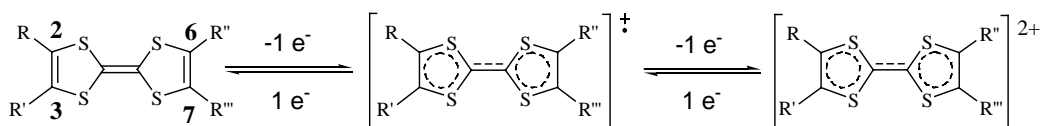


Figura 1.1-I: Processos d'oxidació reversibles de donadors tipus TTF.

- Els potencials d'oxidació poden ser modulats variant la naturalesa dels seus substituents en les posicions 2, 3, 6 i 7 (Figura 1.1-I).
- El catió radical TTF és termodinàmicament molt estable (degut a que l'electró desaparellat es pot estar deslocalitzar sobre els dos anells que formen la unitat de TTF).
- Els espectres d'absorció UV-Vis de les espècies TTF^0 , $\text{TTF}^{+\bullet}$ i TTF^{2+} són diferents entre ells.
- Els derivats del TTF formen fàcilment dímers i apilaments mono- o bidimensionals altament ordenats i estabilitzats per interaccions intermoleculares ϕ - ϕ i $\text{S}\cdots\text{S}$.⁶

⁵ (a) Bryce, M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 11-23. (b) Bryce, M. R. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589-598. (c) Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372-1406. (d) Schukat, G.; Fanghänel, E. *Sulfur Reports* **2003**, *24*, 1-190. (e) Yamada, J.-i.; Sugimoto, T. (Eds.) *TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Springer-Verlag, Berlin, 2004. (f) Gorgues, A. *J. de Physique IV* **2004**, *114*, 405-410.

⁶ Novoa, J. J.; Rovira, M. C.; Rovira, C.; Veciana, J.; Tarrés, J. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 233-237.

Š La unitat de TTF és estable a un gran nombre de transformacions sintètiques sobre els seus substituents; tot i que, cal evitar condicions àcides fortes i agents oxidants forts.

La importància dels derivats de TTF però, va més enllà de la química de materials per ser considerat un component en química supramolecular, enginyeria de cristalls, en sistemes capaços d'operar com a màquines i en l'electrònica molecular.⁷ En els següents apartats es citaran alguns dels exemples més rellevants de les seves aplicacions (Figura 1.1-II).

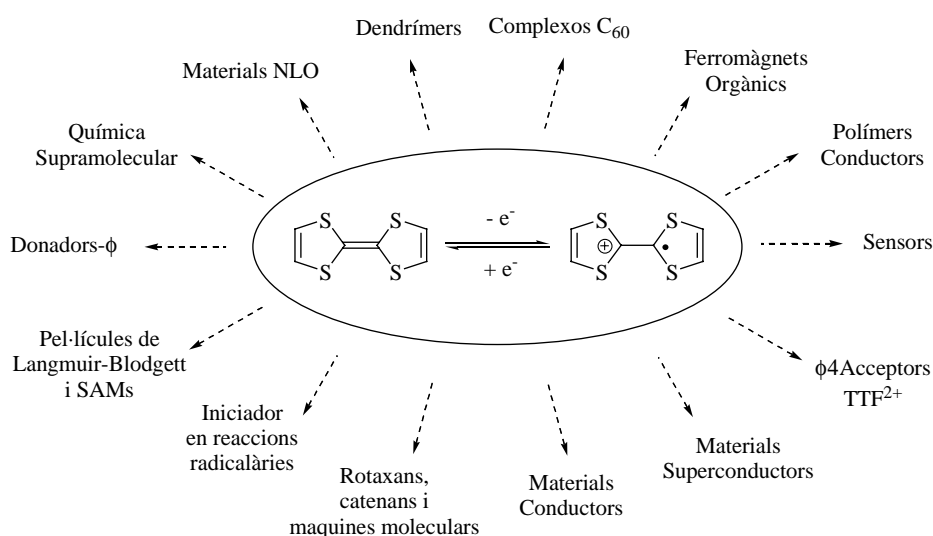


Figura 1.1-II: Aplicacions dels derivats de TTF.

1.2 DERIVATS DE TTF COM A UNITATS FUNCIONALS EN MATERIALS MOLECULARS

1.2.a Derivats de TTF en conductors i superconductors

La majoria de conductors i superconductors orgànics estan formats per donadors o acceptors ϕ -electrònics i es poden dividir en dues grans famílies: les sals i els complexos de transferència de càrrega. (i) Els complexos de transferència de càrrega (CTC) estan formats per un donador (D) i un acceptor (A) ϕ -electrònics que presenten, respectivament, un potencial d'ionització i una afinitat electrònica pròxims, el que permet una transferència

⁷ Per revisions recents sobre electrònica molecular veure: (a) Carroll, R. L.; Gorman, C. B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4378-4400. (b) Maruccio, G.; Cingolani, R.; Rinaldi, R.; *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 542-554.

de càrrega espontània del donador a l'acceptor. (ii) Les sals de transferència de càrrega (STC) estan formades per un catió radical (D^+) obtingut a partir d'un donador ϕ -electrònic o un anió radical (A^-) obtingut a partir d'un acceptor ϕ -electrònic i un contraió.

Tot i que *a priori* no és possible predir amb exactitud les propietats elèctriques que presentaran aquest tipus de compostos, s'han de complir dues condicions per poder obtenir un sòlid molecular conductor de l'electricitat:

- š Condició estructural: Aquests compostos han de presentar apilaments homogenis i uniformes de les molècules orgàniques donadores o acceptores que permetin el solapament dels orbitals- ϕ per tal de formar bandes d'energia.
- š Condició electrònica: La cessió o acceptació dels electrons- ϕ per part dels components moleculars ha de crear un estat de valència mixta per obtenir una banda d'energia parcialment ocupada.

Els donadors i acceptors ϕ -electrònics més utilitzats són molècules orgàniques planes que posseeixen un sistema d'orbitals- ϕ deslocalitzat. Aquestes característiques els fan adients per formar sòlids moleculars que compleixin les dues condicions necessàries per ser metàl·lics. Depenent de com es produeixi la superposició de les molècules en el cristall i de quin sigui el grau de transferència electrònica es formen diferents estructures de bandes i com a conseqüència el comportament elèctric d'aquests compostos varia molt – des de compostos aïllants, com el TMTSF-TCNQ⁸ fins a superconductors, com la STC (TMTSF)₂ClO₄.⁹

L'apilament dels ions radicals en una direcció determinada del cristall provoca que la majoria d'aquests sòlids siguin fortament anisotròpics, és a dir, que presenten un valor de la conductivitat elèctrica molt superior en aquesta direcció privilegiada. Així, per exemple, en el complex TTF-TCNQ la conductivitat elèctrica en la direcció d'apilament és 500 vegades superior a la direcció perpendicular. Hi ha compostos però, que presenten interaccions intermoleculars entre molècules de diferents piles a través de contactes S...S. Aquestes interaccions proporcionen a l'estructura de bandes del compost un cert caràcter bidimensional, observant-se en aquest cas una elevada conductivitat en les dues direccions

⁸ Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Andersen, J. R.; Bechgaard, K. *J. Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 905-921.

⁹ Bechgaard, K.; Carneiro, K.; Ramussen, F.G.; Olsen, K.; Rindorf, G.; Jacobsen, C.S.; Pedersen, H.J.; Scott, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2440-2442.

en que es produeixen aquests contactes. Un clar exemple d'aquest fenomen el trobem en les sals derivades del bis(etilenditió)-tetratriafulvalè (BEDT-TTF).¹⁰

Les propietats conductores de les STC i els CTC són fortament dependents de la temperatura. Per exemple, el TTF-TCNQ té a 60 K una transició metall-aïllant, mentre que la sal (TMTSF)₂ClO₄ té a 1.3 K una transició cap a l'estat superconductor. La pèrdua de les propietats conductores està en molts casos relacionada amb l'esmentat fort caràcter unidimensional d'una gran part de les sals i complexos de transferència de càrrega. La majoria d'aquests compostos presenten una transició estructural – anomenada de Peierls – a baixa temperatura que implica la dimerització o tetramerització de les molècules d'ió radical. El resultat es una localització electrònica que provoca la pèrdua de les propietats metàl·liques.¹¹ És molt important poder suprimir aquestes transicions metall-aïllant ja que en aquest cas els compostos moleculars poden presentar la transició cap a la superconductivitat.¹² Una manera d'eliminar les transicions tipus Peierls és augmentar la dimensionalitat electrònica dels compostos possibilitat la formació de bandes en més d'una direcció. D'aquesta manera, l'augment de la dimensionalitat dels materials de transferència de càrrega ha esdevingut una prioritat a l'hora d'obtenir nous superconductors orgànics.^{1,13}

Tot i que els estudis sobre sals i complexos de transferència de càrrega de derivats de TTF pel desenvolupament de nous materials conductors de l'electricitat han estat concentrats quasi exclusivament sobre monocristalls, existeixen d'altres alternatives com les pel·lícules de Langmuir-Blodgett (LB), els cristalls líquids, gels i polímers, dels quals es parlarà més endavant.

És de destacar que els donadors neutres en alguns casos són semiconductors amb energies d'activació relativament baixes. Aquest fet permet que puguin ser utilitzats en transistors d'efecte de camp (*Field Effect Transistors*, FETs). Recentment, el creixement

¹⁰ Williams, J.M.; Beno, M.A.; Wang, H.H.; Leung, P.C.W.; Geiser, U.; Carlson, K.D. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 261-267.

¹¹ Greene, R.L.; Street, G.B. *Science* **1984**, *226*, 651-656.

¹² Ishiguro, T.; Yamaji, K. *Organic superconductors*, Springer Series in Solid State Sciences, vol. 88, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.

¹³ (a) Saito, G.; Kagoshima, S. (Eds.) *The Physics and Chemistry of Organic Superconductors*, Springer, Berlin, 1990. (b) Khodorkovsky, V.; Becker, J.Y. a *Organic Conductors*, (Ed. J.-P. Farges), Marcel Dekker, New York, **1994**, capítol 3. (c) Canadell, E. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2770-2786.

de cristalls del donador ditiofe-tetratiafulvalè (DT-TTF) entre dos elèctrodes (Figura 1.2-I) ha permès mesurar una mobilitat de $1.4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, molt alta per un material orgànic.¹⁴

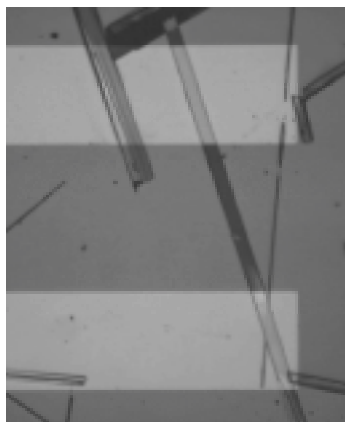
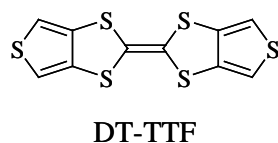


Figura 1.2-I: La molècula de DT-TTF i una imatge d'un cristall del compost (d'uns 40 nm d'amplada) entre dos elèctrodes.

1.2.b Derivats de TTF que exhibeixen propietats magnètiques

Els cations radicals dels derivats de TTF, degut a l'espí de l'electró desaparellat, poden presentar interaccions magnètiques entre ells – i amb altres espècies paramagnètiques si són presents – quan estan a prop, fet que ha estat provat en estat sòlid.¹⁵ En general, degut a la superposició dels orbitals- ϕ dels TTFs les interaccions entre cations radicals són antiferromagnètiques – com en el cas dels conductors basats en apilaments- ϕ de TTFs quan els electrons són molt localitzats – i la seva dimensionalitat i fortalesa depenen de l'estructura dels materials. Existeixen exemples de sistemes unidimensionals amb una estructura magnètica tipus cadena i sistemes bidimensionals que presenten ordenament antiferromagnètic.¹⁵

Un exemple interessant de materials basats en derivats de TTF que mostren propietats magnètiques rellevants són les escales d'espí obtingudes a partir de sals de DT-TTF i BEDT-TTF.¹⁶ Les escales d'espí són sistemes magnètics quàntics de baixa dimensió que consisteixen en un nombre finit de cadenes d'espins fortament acoblades magnèticament que estan a cavall entre una i dues dimensions.

¹⁴ Mas-Torrent, M.; Durkut, M.; Hadley, P.; Ribas, X.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 984-985.

¹⁵ (a) Enoki, T.; Yamaura, J.-I.; Miyazaki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2005-2023 (b) Mori, T. *J. Solid State Chem.* **2002**, *168*, 433-437.

¹⁶ Rovira, C. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1723-1729.

Un de les tendències actuals en ciència molecular és investigar compostos que exhibeixin d'una manera sinèrgica propietats físiques múltiples, com per exemple conductivitat elèctrica i ordenament magnètic.¹⁷

Des de que Day i col·laboradors van descriure per primera vegada la coexistència d'electrons localitzats i conductivitat en una sal de transferència de càrrega metàl·lica al 1992,¹⁸ s'han preparat nombrosos CTC i STC de derivats de TTF on el magnetisme prové de la presència d'anions paramagnètics.¹⁹ Com per exemple, els semiconductors, conductors i superconductors moleculars magnètics basats en sals del BEDT-TTF amb anions magnètics.²⁰ S'han descrit també sals orgàniques/inorgàniques on les espècies electrodonadores són molècules orgàniques de tipus TTF i les electro-acceptores complexos de coordinació que actuen també com a lligands per incorporar un o més ions metàl·lics de transició magnèticament actius.²¹ En aquesta classe de materials és possible acoblar espins localitzats en els metalls de transició de la xarxa inorgànica ferromagnèticament, degut a la presència d'electrons ϕ en la xarxa orgànica.

S'ha pogut també, preparar un metall orgànic basat en BEDT-TTF amb una xarxa inorgànica que s'ordena ferromagnèticament.²²

¹⁷ Ouahab, L. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 1501-1531.

¹⁸ Day, P.; Kurmoo, M.; Mallah, T.; Marsden, I.R.; Friend, R.H.; Pratt, F.L.; Hayes, W.; Chasseau, D.; Gaultier, J.; Bravic, G.; Ducasse, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10722-10729.

¹⁹ (a) Cassoux, P.; Kobayashi, H. en *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*: NATO ASI Ser. C, vol. 518 (Eds.: Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D.B.), Kluwer, Dordrecht, **1999**, pàgs. 313-327. (b) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Gómez-García, C.J.; Laukhin, V.N.; Pérez-Benítez, A.; Rovira, C.; Veciana, J. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 984-987; (c) Ribera, E.; Rovira, C.; Veciana, J.; Tarrés, J.; Canadell, E.; Rousseau, R.; Molins, E.; Mas, M.; Schoeffel, J. -P.; Pouget, J.-P.; Morgado, J.; Henirques, R.T.; Almeida, M. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2025-2039. (d) Yoneyama, N.; Miyazaki, A.; Enoki, T.; Saito, G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 639-651. (e) Ojima, E.; Fujiwara, H.; Kato, K.; Kobayashi, H.; Tanaka, H.; Kobayashi, A.; Tokumoto, M.; Cassoux, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5581-5582. (f) Rovira, C. en *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*: NATO ASI Ser. C, vol. 518 (Eds.: Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D.B.), Kluwer, Dordrecht, **1999**, pàgs. 377-392. (g) Delhaes, P.; Ducasse, L. en *Supramolecular Engineering of Synthetic Metallic Materials*: NATO ASI Ser. C, vol. 518 (Eds.: Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D.B.), Kluwer, Dordrecht, **1999**, pàgs. 473-502.

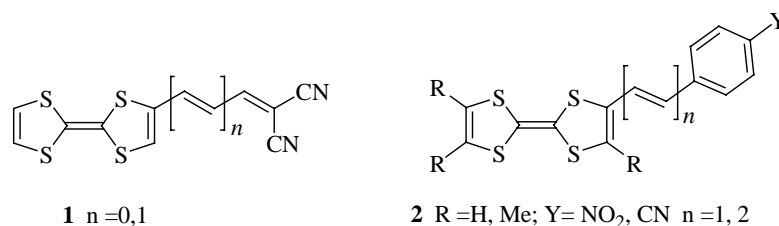
²⁰ Day, P.; Kurmoo, M. *J. Mater. Chem.* **1997**, *8*, 1291-1295.

²¹ (a) Coronado, E.; Gómez-García, C.J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 273-296. (b) Ouahab, L.; Enoki, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 933-941.

²² Coronado, E.; Galán-Mascarós, J.R.; Gómez-García, C.-J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, *408*, 447-449.

1.2.c Derivats de TTF en materials electro-òptics

Els derivats de TTF són un donador- ϕ interessant en el camp dels materials que mostren resposta òptica no-lineal (NLO, *non-linear optical*) de segon ordre. Un exemple és el grup de compostos **1** i **2** que es caracteritzen per la presència d'unitats donadores i acceptores d'electrons en la seva estructura connectades per un espaiador conjugat que propicien propietats de NLO prometedores.^{23,24}



Els materials orgànics fotocromics que permeten modulació reversible d'una propietat electrònica, com ara la conjugació, per efecte d'un estímul extern, p.e. llum, són atractius per diferents aplicacions²⁵ que inclouen sistemes òptics d'emmagatzemant d'informació.²⁶ Una classe important d'aquests compostos són aquells que incorporen residus diariletè degut a la seva resistència a la fatiga i a la seva reactivitat tèrmica irreversible.²⁷ Els compostos d'aquest tipus duen a terme una interconversió electrocíclica reversible entre l'estat obert no-conjugat i l'estat tancat conjugat al ser irradiats. Un exemple d'un derivat de TTF que incorpora aquest tipus de residus és el que es presenta en

²³ (a) de Lucas, A.I.; Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Andreu, R.; Garín, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4655-4662; (b) Andreu, R.; de Lucas, A. I.; Garín, J.; Martín, N.; Orduna, J.; Sánchez, L.; Seoane, C. *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1817-1818 (c). González M.; Segura, J.L.; Seoane, C.; Martín, N.; Garín, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B.; Hernández, V.; Navarrete, J.T.L. *J. Org. Chem.*, **2001**, *66*, 8872-8882.

²⁴ Bryce, M.R.; Green, A.; Moore, A.J.; Perepichka, D.F.; Batsanov, A.S.; Howard, J.A.K.; Ledoux-Rak, I.; González, M.; Martín, N.; Segura, J.L.; Garín, J.; Orduna, J.; Alcalá, R.; Villacampa, B. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1927-1935.

²⁵ Lehn, J. M. *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, capítol 8, VCH, Weinheim, **1995**.

²⁶ (a) Irie, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *227*, 263-270. (b) Feringa, B.L.; Jager, W.F.; de Lange, B. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267-8310. (c) Whittall, J. en *Photochromism, Molecules and Systems* (Eds.: Durr, H.; Bousas-Laurent, H.), Elsevier, Amsterdam, **1999**, pàg. 467.

²⁷ (a) Irie, M.; Mohri, M. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808. (b) Nakamura, S.; Irie, M. *J. Org. Chem.* **1998**, *53*, 6136-6138. (c) Kawai, S.H.; Gilat, S.L.; Lehn, J. -M. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1011-1012. (d) Kawai, S. H.; Gilat, S. L.; Posinet, R.; Lehn, J. M. *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 275-284. (e) Fernández-Acebes, A. Lehn, J. M. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 910-913.

la Figura 1.2-II.²⁸ La reacció fotoinduïda de **3** va ser estudiada per voltametria cíclica i va revelar que el compost dóna lloc a una reacció de transferència electrònica directa amb l'elèctrode al ser irradiat amb llum UV, mentre que la irradiació amb llum visible disminueix el corrent Faradaic. D'aquesta manera, una funció d'interruptor electroquímic acompanya al fotocromisme observat. Aquest és el primer exemple de fotocromisme en derivats de TTF i obre una nova via en la recerca de materials amb propietats múltiples.

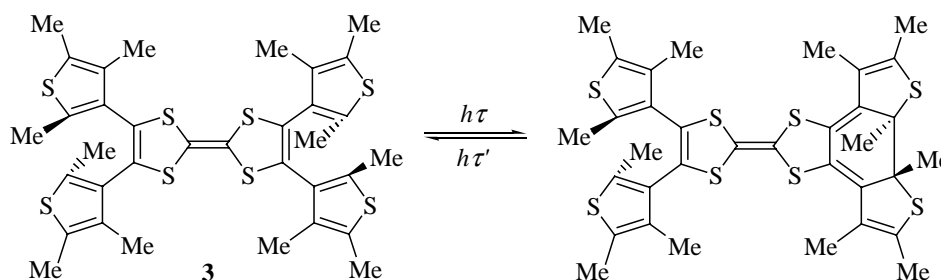


Figura 1.2-II: Interconversió fotoquímica del compost **3** en el seu isòmer tancat.

El disseny i síntesi de molècules orgàniques amb dos cromòfors donador i acceptor d'electrons, connectats a través d'un espaiador, que presenten separació de càrrega és un tema de recerca important en química ja que poden ser emprades com a sistemes artificials fotosintètics per transformar la llum solar en energia química.²⁹ Durant els últims anys els fullerens, i particularment el fullerè[C60], s'ha vist que presenten propietats fotofísiques úniques que són característiques prometedores per la preparació de dispositius fotovoltaics.³⁰ Una de les propietats més rellevants del fullerè[C60] en els processos de transferència de càrrega electrònica és que accelera la separació de càrrega fotoinduïda i retarda la recombinació de càrrega en absència de llum.³¹ La majoria de molècules utilitzades en la preparació de sistemes C₆₀-ω-donador posseeixen caràcter aromàtic en estat neutre i el perden parcial o totalment al ser oxidades per formar les espècies catióniques radicalàries.³² Per contra, els derivats de TTF són molècules no-aromàtiques

²⁸ Uchida, K.; Masuda, G.; Aoi, Y.; Nakayama, K.; Irie, M. *Chem. Lett.* **1999**, 1071-1072.

²⁹ (a) Rettig, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 971-988. (b) Meyer, T. J. *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 163. (c) Kurreck, H.; Huber, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849-866.

³⁰ (a) Foote, C. S. *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 347-363. (b) Guldi, D. M.; Prato, M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 695-703.

³¹ Liddell, P. A.; Sunida, J. P.; McPherson, A. N.; Noss, L.; Seely, G. R.; Clark, K. N.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. *Photochem. Photobiol.* **1994**, *60*, 537-381.

³² Martín, N.; Sánchez, L.; Illescas, B.; Pérez, I. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527-2547.

que al ser oxidades formen un catió radical que posseeix caràcter aromàtic (Figura 1.1-I). La primera diada C₆₀-TTF (**4**) va ser descrita simultània i independentment per Prato i col.³³ i Martín i col.³⁴ al 1996. Des de llavors, d'altres diades han estat preparades per tal d'observar processos de transferència electrònica fotoinduïda (Figura 1.2-III).³⁵ Recentment, han estat descrits nous derivats d'aquest tipus (p.e. **5**, Figura 1.2-III) que presenten un estat de separació de carrega en l'estat fonamental.³⁶

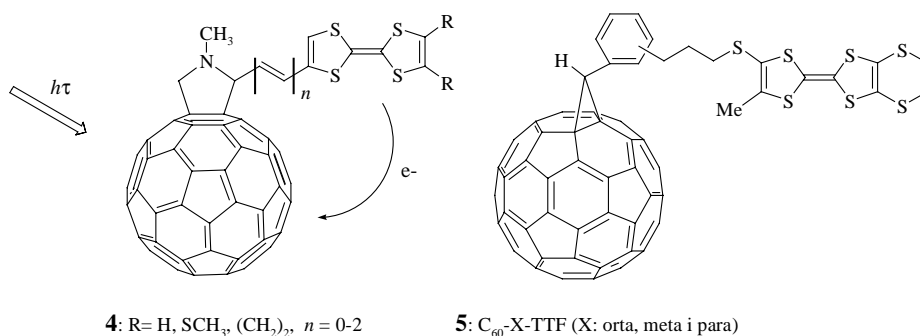


Figura 1.2-III: Exemples de diades C₆₀-TTF descrites en la literatura.

Per altre banda s'ha vist que la unitat de TTF és un fil molecular molt eficient. El compost **6** és una sal de valència mixta en la qual l'electró desaparellat es mou entre els dos residus de benzoquinona a través de la unitat de TTF a una velocitat que depèn de la temperatura (Figura 1.2-IV).³⁷

³³ Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandomá, G.; Famia, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221-5234.

³⁴ Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Andreu, R.; Garín, J.; Orduna, J. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 5979-5982.

³⁵ (a) Simonsen, K.B.; Konovalov, V.V.; Konovalova, T.A.; Kawai, T.; Cava, M.P.; Kispert, L.D.; Metzger, R.M.; Becher, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2* **1999**, 657-666. (b) Ravaine, S.; Delhanès, P.; Leriche, P.; Sallé, M. *Synth. Met.* **1997**, *87*, 93-95. (c) Hudhomme, P.; Boullé, Rabreau, J. M.; Cariou, M.; Jubault, M.; Gorgues, A. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 73-75. (d) Llacay, J.; Veciana, J.; Vidal-Gancedo, J.; Bourdelande, J.-L.; González-Moreno, R.; Rovira, C. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5201-5210. (e) Llacay, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Powell, D.; Rovira, C. *Chem. Commun.* **1997**, 659-660. (f) Herranz, M.-A.; Martín, N.; Sánchez, L.; Seoane, C.; Guldi, D.M. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 2-7. (g) Guldi, D.M.; González, S.; Martín, N.; Antón, A.; Garín, J. Orduna, J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1978-1983. (h) Martín, N.; Sánchez, L.; Guldi, D.M. *Chem. Commun.* **2000**, 113-114. (i) Herranz, M.A.; Illescas, B.; Martín, N.; Luo, C.; Guldi, D.M. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728-5738. (j) Segura, J.L.; Priego, E.M.; Martín, N. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7737-7741.

³⁶ Nishikawa H.; Kojima S.; Kodama T.; Ikemoto I.; Suzuki S.; Kikuchi K.; Fujitsuka M.; Luo H.X.; Araki Y.; Ito O. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 1881-1890.

³⁷ (a) Dumur, F.; Gautier, N.; Gallego-Planas, N.; Sahin, Y.; Levillain, N.; Hudhomme *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 2164-2177. (b) Gautier, N.; Dumur, F.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C.; Hudhomme, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2765-2768.

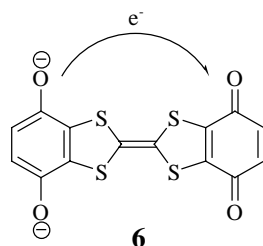
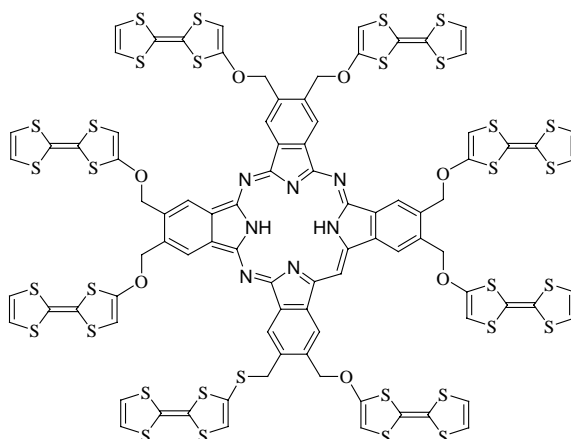


Figura 1.2-IV: Triada BQ-TTF-BQ, una sal de valència mixta en el qual el TTF actua com un fil molecular.

1.2.d Derivats de TTF en sistemes macromoleculars

També s'han assolit importants objectius en la síntesi de sistemes macromoleculars que contenen TTFs com macrocicles,³⁸ oligòmers, dendrímers i polímers, el que ha permès la preparació de nous materials que integren les propietats úniques del TTF amb la processabilitat i estabilitat que presenten les macromolècules.⁵



Un exemple interessant de molècules que contenen múltiples derivats de TTF és **7** que va ser el primer exemple de ftalocianina que incorpora derivats de TTF com a substituents.³⁹ Tot i que aquest compost era extremadament insoluble en la majoria de dissolvents orgànics, va permetre elucidar que el seu disseny molecular no canvia la forta tendència de les unitats de ftalocianina d'agregar-se en dissolució ni el comportament redox de les unitats de TTF. D'aquesta manera, aquest treball va iniciar l'estudi de sistemes semblants que ofereixen la possibilitat de combinar les propietats electroquímiques, òptiques i de coordinació de les ftalocianines amb les propietats redox

³⁸ Nielsen, M.B.; Becher, J. *Liebigs Ann.* **1997**, 2177-2187.

³⁹ Blower, M. A.; Bryce, M. R.; Devonport, W. *Adv. Mater.* **1996**, 8, 63-68.

de les unitats TTF per obtenir materials amb propietats electròniques i estructurals interessants.⁴⁰

L'elevada conductivitat de les sals i complexos de transferència de càrrega dels derivats de TTF ha estimulat l'ús de polímers per millorar la seva processabilitat. Existeixen molts exemples de la incorporació de TTFs en polímers, degut a l'interès en la preparació de polímers conductors on els electrons es mourien per la macromolècula a través de l'espai i no sobre l'esquelet principal tal i com passa en els polímers conductors clàssics com la poli(anilina) o el poli(tiofè).⁴¹ Segons la connectivitat de la unitat de TTF existeixen dos tipus generals de polímers⁵ (Figura 1.2-V):

- š Els que incorporen la unitat dintre de la cadena principal, que es poden dividir en: (i) no-conjugats, en aquests polímers les unitats de TTF estan connectades a través d'espaiadors flexibles i han d'interaccionar entre elles a través d'enllaços no-covalents entre cadenes per conduir l'electricitat. (ii) conjugats, són polímers on les unitats de TTF estan connectades propiciant conjugació- ϕ a través de la cadena principal i on també es poden donar interaccions supramoleculares entre les unitats de TTF de cadenes veïnes.
- š Els que la incorporen en les cadenes laterals. En aquest cas les unitats de TTF poden formar apilaments al llarg de la cadena principal del polímer i també són possibles interaccions supramolecular entre apilaments veïns.

⁴⁰ Bryce, M. R.; Davenport, W.; Goldenberg, L. M.; Wang, C. *Chem. Commun.* **1998**, 945-946.

⁴¹ Prasanna, C. *Conducting Polymers, fundamentals and applications: a practical approach*, Kluwer Academic Publishers, Boston: **1999**.

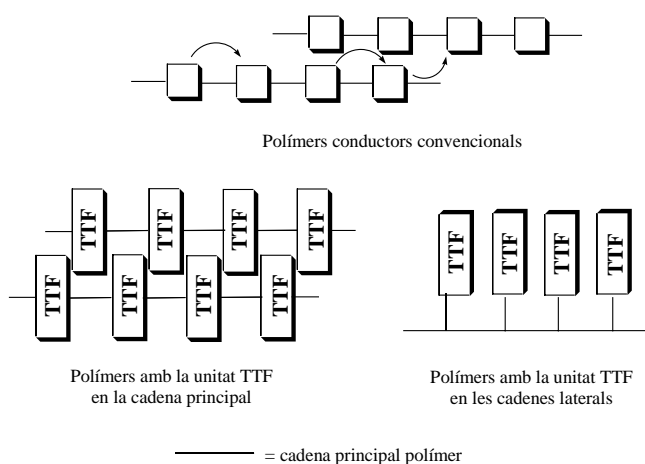


Figura 1.2-V: Representacions d'un polímer conductor convencional i dels diferents tipus de polímers que contenen unitats de TTF.

La incorporació de TTF en matrius polimèriques per millorar la processabilitat dels conductors basats en aquests compostos va ser investigada durant els anys 70 i es van desenvolupar síntesis per l'obtenció de polímers tipus **8** amb espaiadors que porten a la formació de poli(amide)s,⁴² el poli(uretan)s,⁴³ el poli(fenilen)s,⁴⁴ o poli(éster)s⁴⁵ (Figura 1.2-VI). Tot i que aquestes unions proporcionen proximitat espacial als centres redox, no poden assegurar una orientació ben definida entre grups TTF perquè la lliure torsió al voltant dels enllaços que els uneixen permet un gran nombre de conformacions. S'ha de destacar que la conductivitat elèctrica al llarg de l'esquelet polimèric no és possible degut a la manca de conjugació, així doncs en aquest tipus de polímers la conducció elèctrica s'hauria de donar per apilament entre cadenes. Per tant, aquests polímers són deficientes pel que fa a l'ordenament de les subunitats de TTF i en conseqüència el procés de conducció en l'estat dopat oxidat també ho serà.⁴⁶

⁴² (a) Pittman, C.U.; Narita, M.; Liang, Y.F. *Macromolecules* **1976**, *9*, 360-938. (b) Watanabe, M.; Iida, T.; Sanui, K.; Ogata, N.; Kobayashi, T.; Ohtaki, Z. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 1299-1309.

⁴³ (a) Pittman, C.U.; Liang, Y.F.; Ueda, M. *Macromolecules* **1979**, *12*, 541-546. (b) Thompson, W. A.; Schroeder, A. H.; Kaufman, F. B. *J. Val. Sci. Technol.* **1981**, *18*, 243-246.

⁴⁴ (a) Ueno, Y.; Masuyama, Y.; Okawara, M. *Chem. Lett.* **1975**, 603-606. (b) Schukat, G.; Van Hinh, L.; Fanghänel, E.; Libera, L. *J. Prakt. Chem.* **1978**, *320*, 404-412. (c) Van Hinh, L.; Schukat, G.; Fanghänel, E. *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 299-307. (d) Van Hinh, L.; Schukat, G.; Fanghänel, E.; Libera, L. *J. Prakt. Chem.* **1979**, *321*, 475-487.

⁴⁵ (a) Pittman, C.U.; Liang, W.F.; Ueda, M. *Macromolecules* **1979**, *12*, 355-359. (b) Kossmehl, G.; Rohde, M. *Makromol. Chem.* **1982**, *183*, 2077-2084.

⁴⁶ Frenzel, S.; Arndt, S.; Gregorious, R. M.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1529-1537.

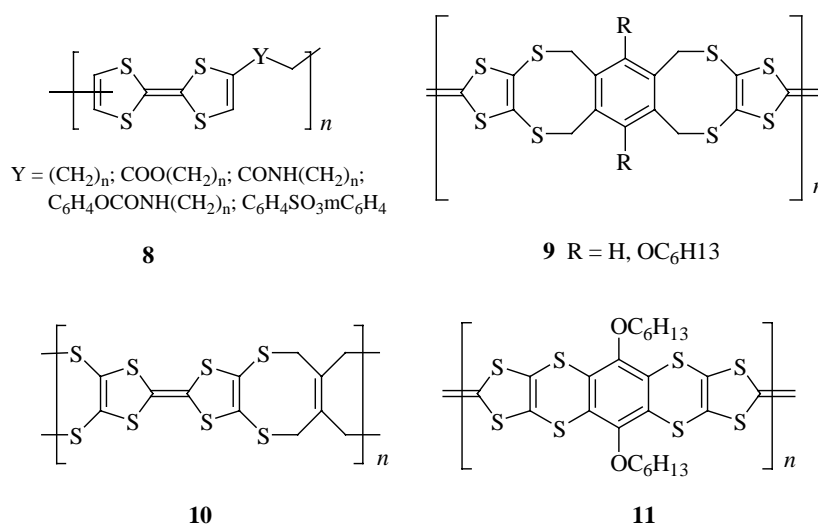


Figura 1.2-VI: Polímers que contenen unitats de TTF formant part de la cadena principal.

Així doncs, durant els últims anys, els esforços han estat dirigits cap a la reducció de la llibertat conformacional i l'augment de la conjugació al llarg de l'esquelet del polímer. Fruit d'aquest treball han sorgit els polímers tipus escala (*ladder-type polymers*), dels quals se'n presenten dos exemples en la Figura 1.2-VI (**9-10**). Aquests polímers quan es dopen presenten valors de conductivitat elèctrica de l'ordre de 10^{-4} S·cm⁻¹.⁴⁷ Com a exemple de polímer lineal ϕ -conjugat⁴⁸ s'ha representat **11** en la Figura 1.2-VI. Aquest polímer és poc soluble en els dissolvents orgànics comuns i al ser dopat amb iode no exhibeix conductivitat elèctrica.

Pel que fa als polímers que incorporen unitats de TTF en les cadenes laterals, existeixen alguns exemples de poli(arilacetilens)⁴⁹ i poli(metacrilats),⁵⁰ en general poc solubles i que tampoc permeten assegurar una orientació ben definida entre grups TTF.

Com exemple interessant de cara a la incorporació d'unitats de TTF en les cadenes laterals d'un polímer cal mencionar els oligopèptids **12** (Figura 1.2-VII) preparats per Kilburn i col.⁵¹ Aquests autors proposaven que la formació d'una estructura helicoïdal- ζ

⁴⁷ Meline, R. L.; Kim, I. T.; Chen, J.; Basak, S.; Elsenbaumer, R. L. *Polym. Prepr.* **1998**, 39, 341-349.

⁴⁸ (a) Adam, M.; Müllen *Adv. Mater.* **1994**, 6, 439-459. (b) Roncali, J. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 2308-2321. (c) Huchet, L.; Akoudad, S.; Levillain, E.; Roncali, J.; Emge, A.; Bäuerle, P. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, 102, 7776-7781.

⁴⁹ Shimizu, T.; Yamamoto, T. *Chem. Commun.* **1999**, 515-516.

⁵⁰ Pittman, C. U.; Ueda, M.; Liang, Y. *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3939-3642.

⁵¹ Booth, S.; Wallace, N. K.; Singhal, K.; Bartlett, P. N.; Kilburn, J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1467-1474.

dels poli(pèptid)s corresponents podria permetre l'alineament de les unitats de TTF en un apilament conductor en una cara de l'hèlix o fins i tot en un ordenament helicoidal d'unitats de TTF conductores per donar lloc a un solenoïde molecular. Tot i que encara no s'han aconseguit preparar sals de transferència de càrrega d'aquests pèptids (de només 2-4 aminoàcids per cadena fins el moment, Figura 1.2-VII), els estudis electroquímics indiquen que podrien tenir lloc una reorganització conformacional oxidant les unitats de TTF, presumiblement en resposta a les interaccions entre les unitats de TTF oxidades.

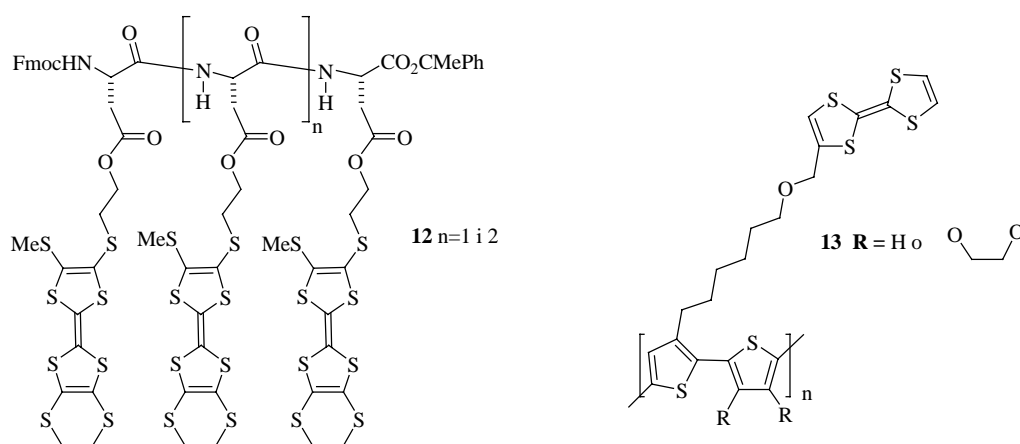


Figura 1.2-VII: Pèptids que contenen unitats de TTF, Fmoc= fluoren-9-ilmetoxicarbonil)⁵¹ i poli(tiofen)s que incorporin unitats de TTF en les cadenes laterals.⁵²

Recentment, l'interès s'ha centrat en l'associació de conductors basats en el TTF amb estructures ϕ -conjugades com a cadena principal, materials on es poden tenir dos mecanismes paral·lels de transport de càrrega: a través de les interaccions entre apilaments d'unitats de TTF i per conducció polaró/bipolaró en les cadenes principals ϕ -conjugades. Un exemple d'aquest tipus de polímers són els poli(tiofen)s ϕ -conjugats derivats de TTF **13** preparats per Roncali i col.⁵² El voltamograma cíclic d'aquests polímers revela una ona addicional d'oxidació a un potencial intermedi entre els corresponents a la generació del catió radical de TTF i del dicatíon i, que s'ha associat amb la formació de grans quantitats de dímers de valència mixta que són convertits successivament en oligòmers entre cations radicals i dications.⁵³

⁵² Roncali, J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 173-205.

⁵³ (a) Huchet, L.; Roncali, J. *Adv. Mater* **1998**, 10, 541-545. (b) Huchet, L.; Akoudad, S.; Levillain, E.; Roncali, J.; Emge, A.; Bäuerle, P. *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 7776-7781.

Cal destacar que en tots els exemples publicats fins ara de polímers que presenten derivats de TTF en les cadenes laterals, sempre hi ha un espaiador flexible entre l'esquelet del polímer i la unitat donadora. Per tant, sembla ser que la possibilitat de moviment i dimerització de les unitats de TTF es veu afavorida en detriment de la formació d'apilament continu d'aquestes.

1.3 DERIVATS DE TTF EN SISTEMES SUPRAMOLECULARS

Durant els últims anys, la influència de la química supramolecular en el camp de la ciència de materials ha estat enorme.⁵⁴ L'aproximació supramolecular en relació amb la unitat de TTF⁵⁵ ha estat considerada de dues formes diferents:

- š La construcció d'organitzacions supramoleculares en l'estat sòlid com a via per l'obtenció de nous materials utilitzant diferents tipus d'interaccions intermoleculares.
- š La construcció de sistemes redox-actius amb aplicacions en diferents àrees com els sensors electroactius o els interruptors moleculares.

L'habilitat de controlar l'auto-assemblatge molecular és especialment efectiva en l'estat sòlid degut a la seva rigidesa i infinitat. D'aquesta manera, el concepte de "enginyeria de cristalls"⁵⁶ ha estat aplicat al camp dels conductors moleculares per construir organitzacions supramoleculares utilitzant diferents tipus d'interaccions no-covalents.⁵⁷ Normalment, l'empaquetament de derivats de TTF està dominat per interaccions ϕ - ϕ cara a cara, interaccions atractives S...S i enllaços d'hidrogen [C-H...S] (Figura 1.3-I). Els mètodes clàssics per l'obtenció de diferents empaquetaments de donadors en els complexos i sals de TC són:^{1c} (i) La introducció d'heteroàtoms pesats com calcògens o

⁵⁴ (a) Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; MacNicol, D.D.; Vögtle, F. Lehn, J.-M. (Eds) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Elsevier, Oxford, **1996**. (b) Dekker, M. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Atwood, J.L.; Steed, J.W. Eds, New York, **2004**

⁵⁵ Brøndsted-Nielsen, M.; Lomholt, C.; Becher, J. *Chem. Soc. Rev.*, **2000**, 29, 153-164.

⁵⁶ (a) Sharma, C.V.K.; Desiraju, G.R. *Crystal Engineering: The Design of Organic Solids*, Elsevier, Amsterdam, **1989**. (b) Desiraju, G.R. *The Crystal as a Supramolecular Entity*, Wiley, Chichester, **1995**.

⁵⁷ (a) Batsanov, A.S.; Bryce, M.R.; Cooke, G.; Dhindsa, A.S.; Heaton, J.N.; Howard, J.A.K.; Moore, A.J.; Petty, M.C. *Chem. Mater.* **1994**, 6, 1419-1425. (b) Moore, A.J.; Bryce, M.R.; Batsanov, A.S.; Heaton, J.N.; Lehmann, C.W.; Howard, J.A.K.; Robertson, N.; Underhill, A.E.; Perepichka, I.F. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1541-1550. (d) Ono, G.; Izouka, A.; Sugawara, T.; Sugawara, Y. *J. Mater. Chem.* **1998**, 8, 1703-1709. (e) Heuzé, K.; Fourmigué, M.; Batail, P. *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 2373-2379. (f) Heuzé, K.; Fourmigué, M.; Batail, P.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P. *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 2971-2976.

halogens en les posicions perifèriques de les unitats de TTF. (ii) La funcionalització de la unitat de TTF amb grups $-OH$ i/o $-NRH$ que podrien donar lloc a enllaços intermoleculars d'hidrogen.

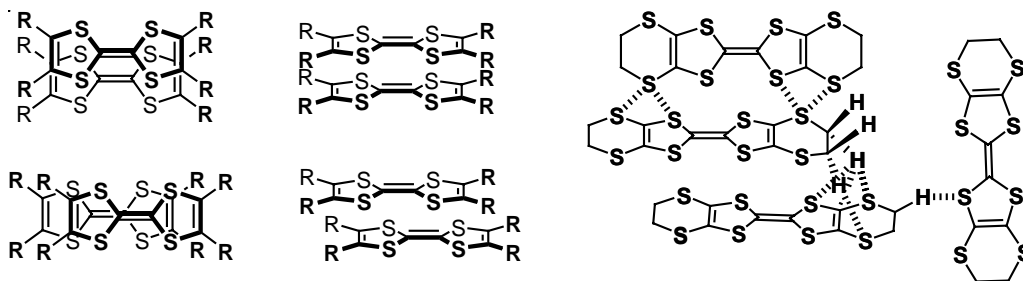


Figura 1.3-I: Interaccions no-covalents presents en cristalls de TTFs senzills i en el BEDT-TTF.

Pel que fa al seu ús com a sistemes redox actius, s'han fet servir incorporats en sistemes macrocíclics com a sensors per a ions i molècules tant en dissolució com en monocapes (com veurem mes endavant). En la Figura 1.3-II es presenta un exemple de derivat de TTF bipirrolè funcionalitzat amb un éter corona (**14**) capaç de reconèixer electroquímicament plom (II) en dissolució.⁵⁸

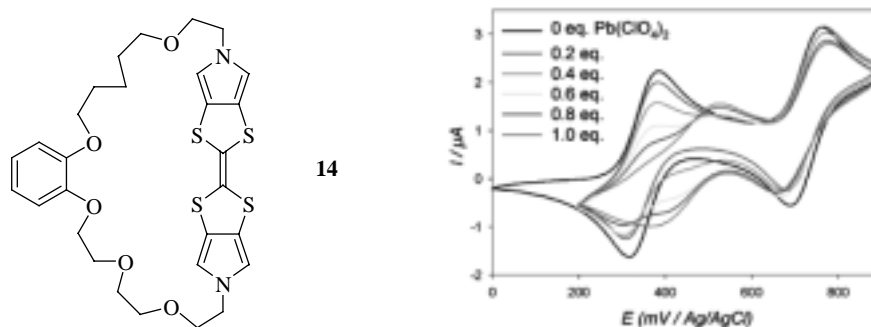


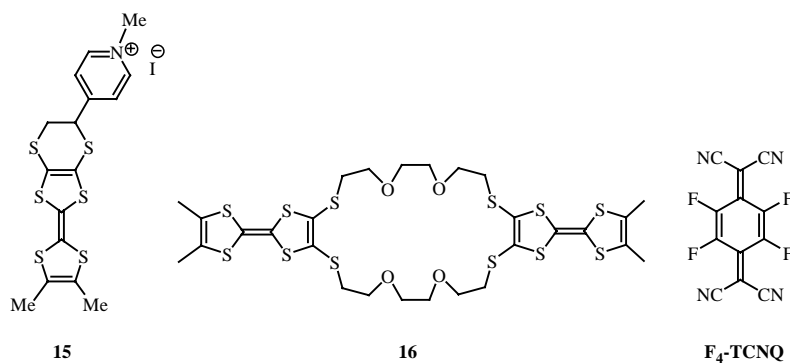
Figura 1.3-II: Molècula basada en un derivat de TTF capaç de reconèixer electroquímicament $Pb(II)$ en dissolució.

La tècnica de Langmuir-Blodgett (LB) ofereix la possibilitat d'organitzar molècules amb un gran control estructural i fa possible la incorporació de STC en dispositius útils.⁵⁹

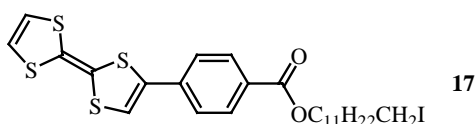
⁵⁸ Trippé G.; Levillain, E.; Le Derf, F.; Gorgues, A.; Sallé, M.; Jeppesen, J.O.; Nielsen, K.; Becher, J. *Org. Lett.* **2002**, 4, 2461-2464.

⁵⁹ (a) Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Nature*, **1995**, 374, 771-776. (b) Nakamura, T. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, vol. 1 (Ed.: H. S. Nalwa), Wiley, **1997**, pp. 727-780.

Amb aquest objectiu, han estat preparats nombrosos derivats de TTF amfifílics unint cadenes hidrofòbiques o substituents aromàtics carregats (p.e. **15**) a la unitat de TTF.^{59b} Un exemple interessant basat en aquesta tècnica són els nanofils de CTC formats pel bis-TTF **16** i el F₄-TCNQ.⁶⁰ Cal dir però, que la màxima conductivitat assolida amb pel·lícules de Langmuir no és massa elevada i el seu comportament és semiconductor.



Aconseguir derivats de TTF mesogènics és difícil degut a la forta interacció entre les unitats del donador. S'ha assolit però, tant per unió de la unitat a un centre mesogènic d'una molècula que mostra propietats de cristall líquid com per incorporació sobre la unitat de TTF de substituents que mostren comportament mesogènic (p.e. **17**). D'aquesta manera s'obtenen alineaments ordenats de molècules que contenen derivats de TTF.⁶¹



⁶⁰ Akutagawa, T.; Ohta, T.; Hasegawa, T.; Nakamura, T.; Christensen, C.A.; Becher, J. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, *99*, 5028-5033.

⁶¹ (a) Andreu, R.; Barberá, J.; Garín, J.; Orduna, J.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Leriche, P.; Sallé, M.; Riou, A.; Jubault, M.; Gorgues, A. *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1869-1870. (b) Andreu, R.; Barberá, J.; Garín, J.; Orduna, J.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Leriche, P.; Sallé, M.; Ribou, A.; Jubault, M.; Gorgues, A. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 881-887. (c) Cook, M. J.; Cooke, G.; Jafari-Fini, A. *Chem. Commun.* **1996**, 1925-1926. (e) Andreu, R.; Garín, J.; Orduna, J.; Barbera, J.; Serrano, J.L.; Sierra, T.; Sallé, M.; Gorgues, A. *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 3895-3912. (d) Bissell, R.A.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Fishwick, C. W. G.; Holland, E.; Movaghar, B.; Ungar, G. *Chem. Commun.* **1998**, 113-114. (e) Bissell, R.A.; Boden, N.; Brown, S.J.; Bushby, R.J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1999**, *332*, 2659-2662.

Una altra forma d'obtenir fils “moleculars” prototip consisteix en la combinació dels principis de l'auto-assemblatge i de les tècniques de formació de gels.⁶² La formació de gels es deu a la immobilització del dissolvent (o mescla de dissolvents) quan es formen els agregats de la molècula gelificadora. El compost **18** (probablement com a barreja d'isòmers) forma gels – degut a efectes hidrofòbics⁶³ – en mescles amb un 25% v/v d'etanol o DMF en aigua, que estan formats per fils (Figura 1.3-III) amb un diàmetre d'aproximadament 100 nm. Quan s'oxiden aquestes fibres s'observa l'aparició de la banda de transferència de càrrega típica de molècules de TTF apilades en els seus espectres UV-Vis.⁶⁴

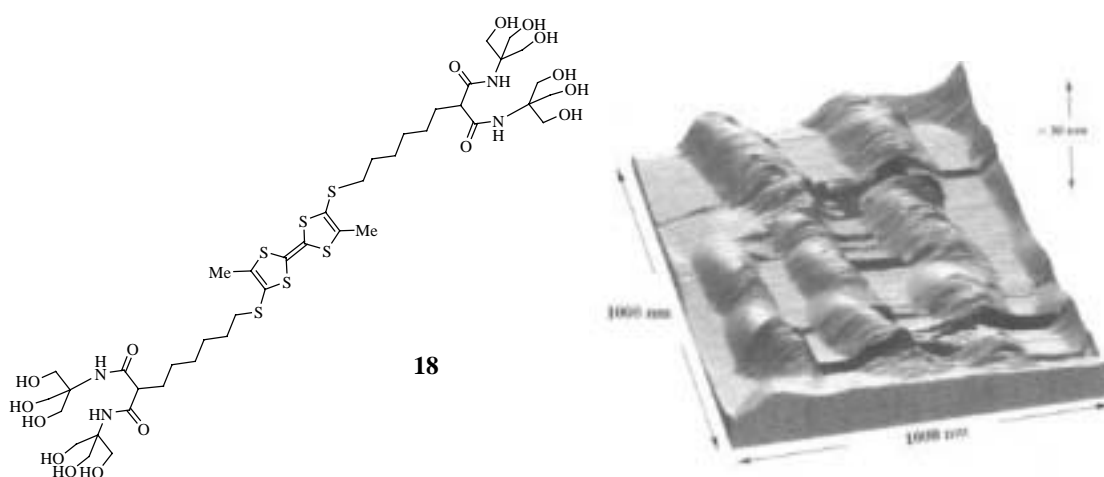


Figura 1.3-III: El gelificador **18** i una imatge 3D d'AFM d'una mostra preparada deixant assecar un gel format amb **18** sobre una superfície de sílice.⁶⁴

Un dels reptes més importants en el camp dels dispositius optoelectrònics moleculars implica l'auto-assemblatge de monocapes de sistemes moleculars electroactius sobre suports sòlids.⁶⁵ S'ha provat que diversos derivats de TTF amb grups tiol formen monocapes auto-assemblades (*Self-assembled Monolayers* – SAMs) sobre Or metàl·lic molt estables després d'enregistrar diferents cicles voltamètrics⁶⁶ i que mostren resultats

⁶² Terech, P.; Weiss, R.G. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 3133-3159.

⁶³ (a) Blokzijl, W.; Engberts, J.B.F.N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545-1579. (b) Kyte, J. *Biophys. Chem.* **2003**, *100*, 193-203. (c) Widom, B.; Bhimalapuram, P.; Koga, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3085-3093. (d) Lesk, A.M. *Biophys. Chem.* **2003**, *105*, 179-182.

⁶⁴ Jørgensen, M.; Bechgaard, K.; Bjørnholm, T.; Sommer-Larsen, O.; Hansen, L. G.; Schaumburg, K. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5877-5882.

⁶⁵ Willner, I.; Willner, B. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2543-2556.

⁶⁶ (a) Yip, C.; Ward, M. D. *Langmuir* **1994**, *10*, 549-556. (b) Ryota, Y.; Akira, M.; Toshiaki, E.; Eisuke, I., Fumio, N.; Masahiko, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *370*, 273-276. (c) Fibbioli, M.; Bandyopadhyay, K.;

prometedors per a la seva aplicació com a sensors de cations inactius electroquímicament (Figura 1.3-IV).⁶⁷

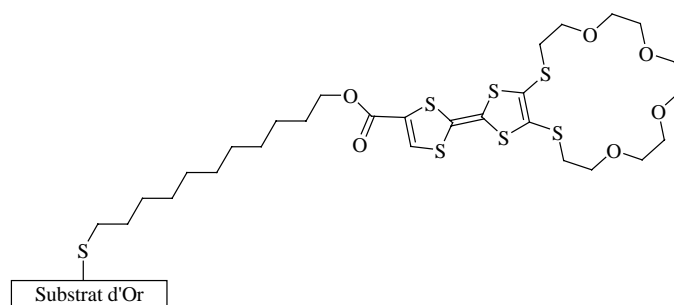


Figura 1.3-IV: Possible disposició dins d'una SAM d'un derivat de TTF que reconeix electroquímicament diferents cations.^{67c}

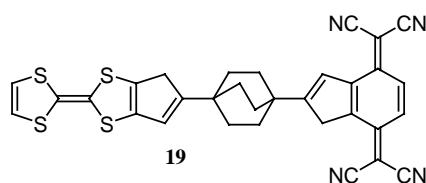
1.4 DERIVATS DE TTF EN L'ELECTRÒNICA MOLECULAR

La idea que unes poques molècules, o fins i tot una molècula individual, es podrien situar entre elèctrodes i dur a terme les funcions dels dispositius electrònics comuns – rectificació, amplificació i emmagatzematge – no és nova. Al 1974 Aviram i Ratner⁶⁸ van suggerir que *la molècula 19*, amb una estructura donador-espaiador-acceptor, podria comportar-se com un rectificador en ser situada entre dos elèctrodes. Els electrons podrien fluir fàcilment del càtode a l'acceptor, i els electrons del donador llavors serien transferits a l'ànode. Aquest mecanisme no podria operar en sentit invers, fet que provocaria que hi hagués més resistència al pas del corrent en aquest sentit i el sistema es comportaria com un rectificador.

Liu, S. -G.; Echegoyen, L.; Enger, O.; Diederich, F.; Gingery, D.; Bühlmann, P.; Persson, H.; Suter, U. W.; Pretsch, E. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1721-1729. (d) Campuzano, S.; Gálvez, R.; Pedrero, M.; Manuel de Villena, F. J.; Pingarrón, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *526*, 92-100. (f) Herranz, M. A.; Yu, L.; Martín, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379-8385. (e) Dahlstedt, E.; Hellberg, J.; Petoral, R. M.; Uvdal, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 81-85. (f) Fujihara, I.; Nakai, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T. *Chem. Commun.* **1999**, 737-738.

⁶⁷ (a) Liu, H.; Liu, S.; Echegoyen, L. *Chem. Commun.* **1999**, 1493-1494. (b) Liu, S. -G.; Liu, H.; Bandyopadhyay, Z.; Gao, Z.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3292-3298. (c) Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Monkman, A. P.; Marengo, C.; Yarwood, J.; Joyce, M. J.; Port, S. N. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 395-398. (d) Trippé, G.; Oçafrain, M.; Besbes, M.; Monroche, V.; Lyskawa, J.; Le Derf, F.; Sallé, M.; Becher, J.; Colonna, B.; Echegoyen, L. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1320-1323.

⁶⁸ Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.



Aquesta hipòtesis, impossible de provar en aquell moment, va promoure la preparació de molècules semblants a **19** i va impulsar l'àrea de l'electrònica molecular.^{7,69,70} Durant molts anys, degut a la manca de tecnologies adients per l'establiment de contactes elèctrics en molècules individuals, les investigacions experimentals de processos comparables amb les operacions utilitzades en electrònica – com són la transferència electrònica a través de molècules, els interruptors, les portes de lògica etc. – han estat centrades principalment en sistemes en dissolució. Tot i que aquestes aproximacions no poden derivar en dispositius a escala nanoscòpica que es puguin adreçar⁷¹ han establert però importants aspectes per al seu futur desenvolupament. Com per exemple, que un simple canvi en l'energia d'un orbital molecular – induïda per una fotoisomerització – pot modular la velocitat de la transferència electrònica intramolecular a través d'un enllaç molecular individual que connecta dos centres redox^{28,72} (Figura 1.2-II) o que es pot canviar reversiblement per oxidació-reducció química seqüencial la fluorescència d'una espècie.⁷³

Un altre exemple rellevant en aquest sentit, és el treball fet pel grup de Stoddart amb catenans, transbordadors, i altres màquines moleculars basades en unitats de TTFs i d'altres grups redox.⁷⁴ S'aprofita la capacitat de canviar l'estat d'oxidació d'aquests compostos química o electroquímicament per crear interruptors reversibles que podrien servir per emmagatzemar informació. En el cas del [2]catenà **20**, la molècula posseeix dos parts riques en electrons- ϕ (el TTF disubstituint i el sistema d'anells 1,5-dioxi-naftalè,

⁶⁹ Metzger, R.M. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803-3834.

⁷⁰ Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541-548.

⁷¹ Taube, H. *Science* **1984**, *226*, 1028-1036.

⁷² Frayssé, S.; Coudret, C.; Launay, J.-P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1581-1590

⁷³ Zhang, G.; Zhang, D.; Guo, X.; Zhu, D. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 1209-1212.

⁷⁴ (a) Balzani, V.; Credi, A.; Raymo, F.M.; Stoddart, J.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3349-3391. (b) Pease, A.R.; Jeppesen, J.O.; Stoddart, J.F.; Luo, Y.; Collier, C.P.; Heath, J.R. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433-444. (c) Jeppesen, J.O.; Nielsen, K.A.; Perkins, J.; Vignon, S.A.; Di Fabio, A.; Ballardini, R.; Gandolfi, M.T.; Venturi, M.; Balzani, V.; Becher, J.; Stoddart, J.F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2982-3007. (d) Kang, S.S.; Vignon, S.A.; Tseng, H.R.; Stoddart, J.F. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2555-2564. (e) Liu, Y.; Flood, A.H.; Stoddart, J.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9150-9151.

Figura 1.4-I).⁷⁵ El TTF es troba dintre del ciclofà però la seva oxidació cap a catió radical o dicatíon porta a la circumrotació reversible de l'anell d'éter corona, i al relleu de la unitat de TTF dintre de la cavitat pel sistema naftalè.⁷⁴ Aquests experiments es van realitzar en dissolució però també, com s'explica a continuació, s'han estudiat aquests sistemes sobre suports sòlids.

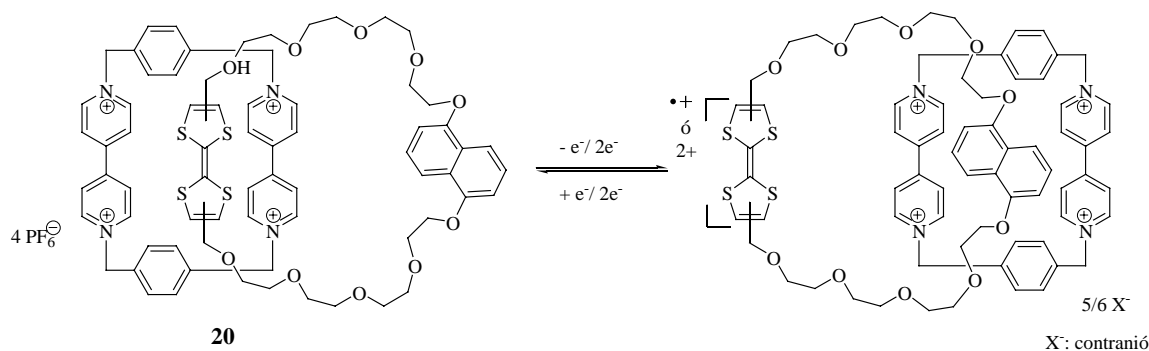


Figura 1.4-I: Exemple d'un [2]catenà i de la seva isomerització conformacional mitjançant oxidació de la unitat de TTF.

Així doncs, aquestes molècules s'han emprat en la fabricació de memòries en dispositius d'unió d'efecte túnel.⁷⁶ Els dispositius es preparen per deposició de pel·lícules de Langmuir d'aquests compostos sobre un substrat de SiO_2 amb un fil de polisilici tipus-n (de $7 \text{ }\mu\text{m}$ de diàmetre). Posteriorment es forma un segon fil entrecreuat amb el primer per evaporació de titani i alumini a través d'una màscara. D'aquesta manera, en el punt d'encreuament dels dos fils és on es té la unió que s'estudia. Els escombrats de potencial de -2.0 V fins a 2.0 V entre els fils mostren una gran histèrissi en el flux de corrent, el que permet escriure a un potencial que força la circumrotació del anell neutre, i llegir sense afectar l'estat de l'interruptor. Se suposa que el principi de funcionament d'aquests dispositius és la diferència d'intensitat de corrent d'efecte túnel a través del sistema entre els dos estats d'oxidació possibles.

S'han preparat dispositius similars mitjançant litografia d'impremta amb rotaxans (que incorporen la unitat de TTF i el sistema d'anells 1,5-dioxi-naftalè) entre dos fils de

⁷⁵ (a) Asakawa, M.; Ashton, P.R.; Balzani, V.; Credi, A.; Hamers, G.; Mattersteig, G.; Montalti, M.; Shipway, A.N.; Spencer, N.; Stoddart, J.F.; Tolley, M.S.; Venturi, M.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 333-337. (b) Balzani, V.; Credi, A.; Mattersteig, G.; Matthews, O.A.; Raymo, F.M.; Stoddart, J.F.; Venturi, M.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1924-1936.

⁷⁶ Collier, C.P.; Mattersteig, G.; Wong, E.W.; Luo, Y.; Beverly, K.; Sampaio, J.; Raymo, F.M.; Stoddart, J.F.; Heath, J.R. *Science* **2000**, *289*, 1172-1175.

diàmetre molt més petit (d'uns 40 nm)⁷⁷ que estan incorporats en circuits de barres travesseres.⁷⁸ També s'han fabricat dispositius on un dels elèctrodes és un nanotub.⁷⁹ En aquests experiments, s'ha comprovat que la molècula té una funció fent els blancs adients, però tot i així, són experiments en els quals és difícil saber quin és el mecanisme exacte de l'interruptor a nivell molecular ja que s'ha comprovat que existeixen combinacions d'elèctrodes que fan funcionar el dispositiu amb altres molècules molt més senzilles entre ells, com l'àcid eicosanoic entre platí i titani.⁸⁰

Les pel·lícules de Langmuir-Blodgett també van permetre observar rectificació en sistemes que incorporen films de molècules polars entre elèctrodes metàl·lics.^{69,81} Una altra tècnica útil per dur a terme aquests estudis és l'auto-assemblatge de molècules funcionalitzades adequadament (p.e. amb grups tiol) sobre metalls per formar SAMs.⁸² Un exemple és la formació de SAMs de derivats de TCNQ funcionalitzats amb grups tiol que s'orienten cara a cara amb un SAM d'alquiltiol per donar un sistema rectificador.⁸³ Fins avui no s'ha descrit cap rectificador que incorpori un residu de TTF.

En els sistemes exposats fins ara es tenia un número molt gran de molècules entre els elèctrodes però, tal i com veurem a continuació, també es poden fer estudis de les propietats elèctriques d'una sola molècula o d'un número molt petit de molècules.

El que ha fet possible realitzar aquests estudis ha estat el desenvolupament dels microscopis de sonda atòmica – el microscopi d'escombrat d'efecte túnel (*Scanning Tunneling Microscope*, STM) i el microscopi de força atòmica (*Atomic force microscope*, AFM).⁸⁴ En aquestes tècniques un dels elèctrodes és una punta metàl·lica molt esmolada

⁷⁷ Chen, Y.; Ohlberg, D.A.A.; Li, X.; Stewart, D.R.; Williams, R.S.; Jeppesen, J.O.; Nielsen, K.A.; Stoddart, J.F.; Olynick, D.L.; Anderson, E. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 1610-1612.

⁷⁸ Chen, Y.; Jung, G.Y.; Ohlberg D.A.A.; Li, X.M.; Stewart, D.R.; Jeppesen, J.O.; Nielsen, K.A.; Stoddart, J.F.; Williams, R.S. *Nanotechnology*, **2003**, *14*, 462-468.

⁷⁹ Diehl, M.R.; Steuerman, D.W.; Tseng, H.R.; Vignon, S.A.; Star, A.; Celestre, P.C.; Stoddart, J.F.; Heath, J.R. *Chem. Phys. Chem.* **2003**, *4*, 1335-1339.

⁸⁰ Stewart, D.R.; Ohlberg D.A.A.; Beck, P.A.; Chen, Y.; Williams, R.S.; Jeppesen, J.O.; Nielsen, K.A.; Stoddart, J.F. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 133-136.

⁸¹ (a) Martin, A.S.; Sables, J.R.; Ashwell, G.J. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *70*, 218-221. (b) Metzger, R.M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M.V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hughes, T.V.; Sakurai, H.; Baldwin, J.W.; Hosch, C.; Cava, M.P.; Brehmer, L.; Ashwell, G.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10455-10466. (c) Ashwell, G.J., Stokes, R.J. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1228-1230.

⁸² Delmarche, E.; Michel, B.; Biebuyck, H.A.; Gerber, C. *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 719-729.

⁸³ Chabinye M.L.; Chen, X.; Holmlin, R.E.; Jacobs, H.; Skulason, H.; Frisbie, C.D.; Mujica, V.; Ratner, M.A.; Rampi, M.A.; Whitesides, G.M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11730-11736.

⁸⁴ Hamers, R.J. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13103-13120.

(que acaba en uns pocs àtoms) que permet localitzar la/les molècules sobre una superfície conductora (o segon elèctrode) i realitzar les mesures elèctriques sobre ella/elles (Figura 1.4-III i veure també Annex III per una explicació més detallada sobre aquestes tècniques).

Existeixen un gran nombre d'exemples d'estudis d'electrònica molecular amb STM o AFM, encara que en el moment de començar aquesta tesi no n'hi havien amb derivats de TTFs. A continuació es citen alguns exemples generals i representatius de l'aplicació d'aquestes tècniques en aquest camp. S'han observat experimentalment característiques de rectificació quasi ideal en objectes a escala nanomètrica – aquests sistemes són *diodes*.⁸⁵ Per exemple mitjançant espectroscòpia d'efecte túnel (STS, *Scanning Tunneling Spectroscopy*) situant la punta d'un STM sobre el coronè (**21**, Figura 1.4-IIa), aquest revela un comportament de rectificador molecular dipositat tant en grafit pirolític altament orientat (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) com en MoS₂ en ultra-buit.⁸⁶ També s'ha observat rectificació utilitzant la mateixa tècnica en monocapes auto-assemblades sobre grafit des de dissolucions del hexabenzocoronè **22** (Figura 1.4-IIa-b).⁸⁷

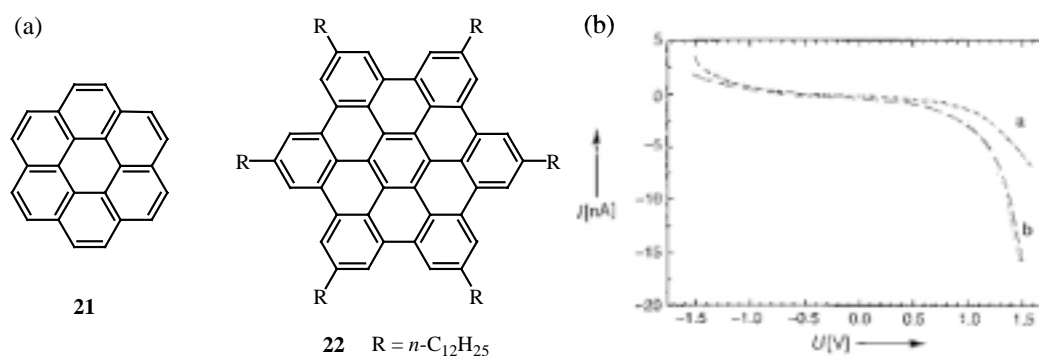


Figura 1.4-II: (a) Estructura del coronè (**21**) i del hexabenzocoronè (**22**). (b) Corbes $I(V)$ enregistrades sobre molècules de **22** (corba a sobre les cadenes alquílques i corba b sobre la part aromàtica de la molècula).

Cal destacar també els resultats obtinguts pel C₆₀ en els quals s'utilitza la deformació electromecànica induïda sobre una molècula d'aquest amb la punta d'un STM per fabricar un amplificador electromecànic.^{88,89}

⁸⁵ Roth, S.; Blumentritt, S.; Burghard, M.; Cammi, E.; Carroll, D.; Curran, S.; Düsberg, G.; Liu, K.; Muster, J.; Philipp, G.; Rabenau, T. *Synth. Met.* **1998**, *94*, 105-110.

⁸⁶ Walzer, K.; Sternberg, M.; Hietschold, M. *Surf. Sci.* **1998**, *415*, 376-384.

⁸⁷ Stabel, A.; Herwig, P.; Müllen, K.; Rabe, J.P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1609-1611.

⁸⁸ Joachim, C.; Gimzewski, J. K. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 2102-2105.

D'altra banda, quan una nanopartícula d'Or s'enganxa a una SAM formada per 4-bis-metiltiobenzè (**23**, Figura 1.4-III) a la superfície d'un elèctrode d'Or, i s'estudia el comportament de l'efecte túnel amb la punta d'un STM a sobre de la nanopartícula, s'observa que el sistema es comporta com a una *escala de Coulomb*.⁹⁰ La característica de la corba $I(V)$ d'aquest fenomen presenta salts en el corrent d'efecte túnel quan s'augmenta el potencial aplicat. Els resultats també van permetre fer una estimació de la resistència d'una molècula de **23**. La incorporació d'un centre redox en el pont entre la nanopartícula i el substrat, com és el cas de **24**, fa possible la realització d'un interruptor de corrent d'efecte túnel quan s'incorpora un elèctrode addicional en el sistema per controlar electroquímicament l'estat d'oxidació del pont.⁹¹

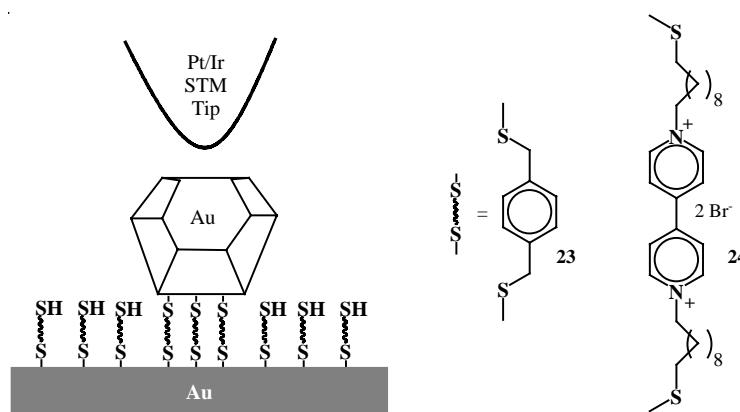


Figura 1.4-III: Representació esquemàtica d'un sistema de nanopartícules d'Or auto-assemblades sobre SAMs de ditiols que dona lloc a una escala de Coulomb en el cas de **23** i un interruptor molecular quan incorporen **24**.

Així doncs, es pot dir que el concepte de molècules com a components en circuits elèctrics a escala nanomètrica ha estat provat. Un altre gran repte ara és com connectar aquests components entre ells si no es fa amb un microscopi de sonda atòmica. Es necessita l'equivalent a un fil, un fil molecular que pugui conduir. Existeixen molts exemples de molècules que presenten forma de fil que han estat estudiades com a

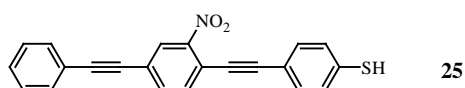
⁸⁹ Joachim, C.; Gimzewski, J. K. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 353-357.

⁹⁰ Andres, R. P.; Bein, T.; Dorogi, M.; Feng, S.; Henderson, J. I.; Kubiak, C. P.; Mahoney, W.; Osifchin, R. G.; Reifengerger, R. *Science* **1996**, 272, 1323-1325.

⁹¹ Gittins, D. I.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Nature* **2000**, 408, 67-69.

components en sistemes moleculars⁹² i en SAMs.⁹³ La majoria dels fils moleculars es formen amb unitats π -conjugades per afavorir el pas de corrent d'efecte túnel i la conductivitat, encara que tant en els exemples citats com en molts altres formalment no existeixen portadors de carrega.

Un exemple de l'estudi de fils moleculars per STM és el cas del compost **25**.⁹⁴ En els defectes d'una monocapa de decatiol es va introduir **25**, i es va mesurar la variació del corrent d'efecte túnel sobre aquesta molècula amb el temps. El resultat va ser que el corrent d'efecte túnel variava en el temps segon la conformació de la molècula en la SAM. Es va veure també, que la conformació de la molècula en la monocapa, i per tant la conductivitat es podia canviar a l'aplicar un camp elèctric.



Cal destacar també que un polímer pot actuar com un fil, un exemple són els nanotubs de carboni de paret simple (SWCNTs, *single-wall carbon nanotubes*).⁹⁵ En polímers conductors, ja es poden trobar els primers exemples d'ordenació d'aquests nanofils a nivell supramolecular,⁹⁶ encara que no s'ha pogut mesurar directament la conductivitat d'una macromolècula de polímer aïllada.

Malgrat el gran potencial dels TTFs en el camp de l'electrònica molecular no han estat descrits components electrònics basats en una o unes poques molècules que incorporin aquest derivats. Emmarcats en els temes dels quals es parla en aquesta introducció i per tal d'abordar aquest repte, es van plantejar els objectius d'aquesta tesi i es descriuen a continuació.

⁹² (a) Langlais, V.J.; Schlittler, R.R.; Tang, H.; Gourdon, A.; Joachim, C.; Gimzewski, J.K. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2809-2812. (b) Robertson, N.; McGowan, C. A. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96-103. (c) Reichert, J.; Weber, H.B.; Mayor, M. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4137-4139.

⁹³ Tour, J. M. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791-804.

⁹⁴ Donhauser, Z. J.; Mantooh, B.A.; Kelly, K.F.; Bumm, L.A.; Monnell, J.D.; Stapleton, J.J.; Price Jr., D.W.; Rawlett, A.M.; Allara, D.L.; Tour, J.M.; Weiss, P.S. *Science*, **2001**, *292*, 2303-2307.

⁹⁵ (a) Tans, S. J.; Devoret, M.H.; Dai, H.J.; Thess, A.; Smalley, R.E.; Geerligs, L.J.; Dekker, C. *Nature*, **1997**, *386*, 474-477. (b) Ebbesen, T. W.; Lezec, H.J.; Hiura, H.; Bennet, J.W.; Ghaemi, H.F.; Thio, T. *Nature* **2000**, *382*, 54-56.

⁹⁶ Sakaguchi, H.; Matsumura, H.; Gong, H. *Nature Materials* **2004**, *3*, 551-557.

1.5 OBJECTIUS

L'objectiu global d'aquesta tesi és *la síntesis, caracterització i estudi de noves Organitzacions de Tetratiafulvalens (TTFs) a escala nanomètrica.*

Dins d'aquest objectiu tan ampli es va plantejar l'organització de les unitats de TTF a través de tres aproximacions. Aquestes són:

- Š Com a cadenes laterals en polímers helicoïdals enantiopurs.
- Š Com a unitats en organitzacions supramoleculares auto-assemblades sobre grafit
- Š Com a unitats en monocapes sobre Or metàl·lic.

A continuació es parla dels objectius més concrets per les tres vies seguides.

1.5.a Polímers Helicoïdals Enantiopurs.

Es pretén preparar macromolècules que mostrin conductivitat elèctrica de forma helicoïdal homoquiral, un fenomen sense precedents. Per aconseguir-ho es va proposar organitzar els grups electroactius al voltant d'un polímer quirals d'estructura helicoïdal, i després de dopar-los i aïllar una macromolècula en un substrat estudiar la seva conductivitat.

Per tal d'aconseguir aquest objectiu final, és necessària:

- Š La síntesis i caracterització de polímers quirals que incorporin unitats de tetratiafulvalè (TTF)
- Š Estudiar el dopatge d'aquest polímer.
- Š Establir les propietats quiróptiques del polímer en estat neutre i dopat.
- Š Aïllar les macromolècules de polímer sobre un substrat.

1.5.b Organitzacions Supramoleculares de TTFs Auto-assemblades sobre Grafit

L'objectiu és adsorbir i redreçar molècules orgàniques amb propietats redox interessants sobre superfícies per tal de construir sistemes electroactius 2D formats per aquestes molècules. Així, ens vam plantejar estudiar mitjançant la microscopia d'efecte túnel (STM) l'ordre d'empaquetament i les propietats elèctriques de monocapes de derivats de TTF neutres.

D'aquesta manera, els objectius del treball que es presenten en aquest manuscrit per avançar en aquest sentit són:

- Š Síntesis i caracterització de TTFs neutres lipofílics capaços de formar monocapes sobre grafit per adsorció des d'una dissolució dels mateixos en un dissolvent orgànic no-volàtil.
- Š Estudi de l'auto-assemblatge d'aquestes molècules sobre grafit per STM.
- Š Establiment de les propietats electròniques del sistema "punta metàl·lica (STM)-molècula de TTF-grafit" per STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*).

1.5.c Monocapes de TTFs sobre Or Metàl·lic

Els TTFs son capaços d'actuar com a fils moleculars, per tant és atractiva la seva incorporació sobre una superfície amb orientació perpendicular i estudiar el pas de corrent elèctric a través d'ells. L'Or metàl·lic es un substrat ideal en aquest sentit.

Així, es va proposar:

- Š La síntesis i caracterització de TTFs amb possibilitat de formar monocapes sobre Or metàl·lic per interaccions sofre-Or.
- Š Estudi de l'auto-assemblatge d'aquestes molècules sobre Or.
- Š Establiment de les propietats electròniques del sistema "punta metàl·lica (AFM) - molècula de TTF - Or".

CAPÍTOL 2

Poli(isocianur)s quirals i aquirals amb derivats de TTF a les cadenes laterals

2.1 INTRODUCCIÓ

2.1.a Polímers que contenen unitats de TTF

Existeixen pocs exemples de polímers que incorporen unitats de TTF en la cadena principal o bé en les cadenes laterals (Capítol 1.2d) i en cap s'obté una conductivitat del material que s'apropi a la dels STC i CTC cristal·lins de derivats de TTF. Això es degut, probablement, a la manca d'ordre dins de les macromolècules i entre elles.

Tanmateix, no s'ha pogut preparar fins ara un conductor quiral per poder estudiar les interessants propietats físiques que podria tenir aquest objecte molecular. És un repte interessant doncs incorporar unitats de TTF dins d'un polímer helicoïdal ben ordenat. En aquest sentit, els poli(isocianur)s (dels quals es parla en la següent secció) podrien ser bons candidats.

2.1.b Poli(isocianur)s

Els poli(isocianur)s són un exemple de polímer sintètic helicoïdal.^{97,98} Està generalment acceptat que la conformació dels poli(isocianur)s és una hèlix 4_1 (quatre

⁹⁷ Per revisions sobre polímers quirals i helicoïdals, veure: (a) Wulff, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 21-37. (b) Green, M.M.; Park, J.-W.; Sato, T.; Teramoto, A.; Lifson, S.; Selinger, R.L.B.; Selinger, J.V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3139-3154 (c) Nakamoto, T.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013-4038. (d) Hopkins, T.E.; Wagener, K.B. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1703-1715. (e) Fujlki, M.; Koe, J.R.; Terao, K.; Sato, T.; Teramoto, A.; Watanabe, J. *Polym. J.* **2003**, *35*, 297-344.

⁹⁸ Per revisions sobre poly(isocianur)s veure: (a) Millich, F.; Baker, G. K. *Macromolecules* **1969**, *2*, 122. (b) Millich, F. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 101-113. (c) Millich F. *Adv. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 117-141. (d) Nolte,

monòmers per volta de l'hèlix, Figura 2.1-I). S'obtenen per polimerització d'isocianurs en presència de metalls de transició, generalment sals de Ni(II). Cada àtom de la cadena principal suporta una cadena lateral, una característica que provoca un gran impediment estèric que resulta en una restricció de la rotació al voltant dels enllaços senzills de l'esquelet del polímer. D'aquesta manera són possibles dues configuracions al voltant de cada enllaç de la cadena principal, **R** o **S**. Si aquestes configuracions són iguals per tots els enllaços (significant que el polímer és altament estereoregular el que en aquest cas voldria dir isotàctic) es forma una hèlix estable que és de gir en sentit dret (**P**) si totes les configuracions dels enllaços de la cadena principal són **S** i en sentit esquerre (**M**) si totes són **R** (Figura 2.1-I). Alternant les configuracions absolutes **R** i **S** es tindria una estructura en zig-zag, un ordenament que no està afavorit per a la repulsió entre els parells d'electrons lliures dels àtoms de nitrogen.⁹⁹ S'ha suggerit, fins i tot, com a possible explicació de l'helicitat d'aquests polímers una distorsió helicoidal de Peierls.¹⁰⁰

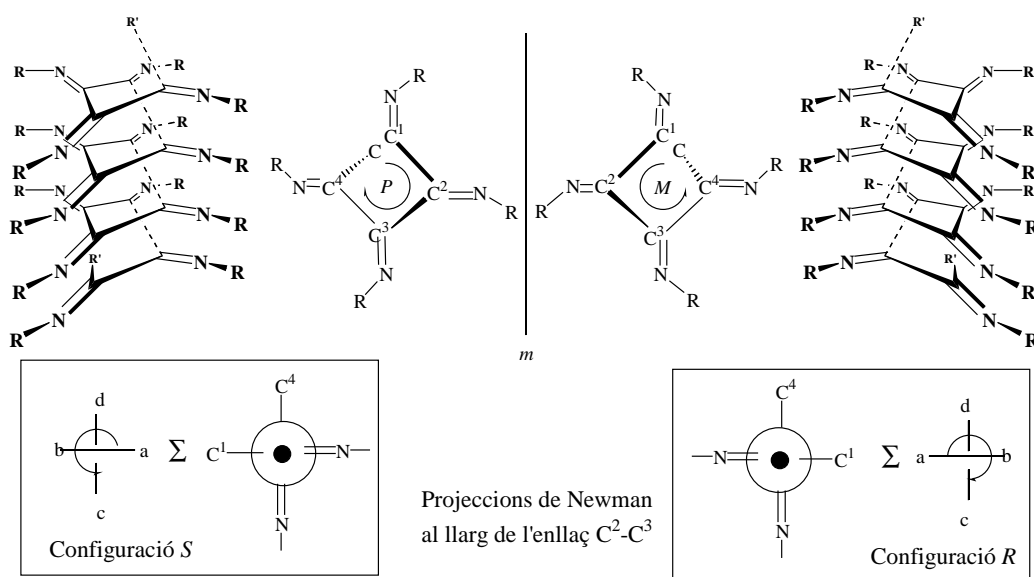


Figura 2.1-I: Hèlixs de poli(isocianur)s de gir en sentit-(+) (**P**) i de gir en senti-(-) (**M**) relacionades per un pla especular (**m**) i projeccions de Newman al llarg de l'enllaç C^2-C^3 que mostren el tipus de configuració de tots els enllaços senzills per cada tipus d'hèlix.

S'han desenvolupat diversos mètodes per la preparació de poli(isocianur)s òpticament actius. La polimerització d'un isocianur aquiral generalment dona mescles

R.J.M. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 23, 11-19. (e) Cornelissen, J.J.L.M.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M.; Sommerdijk, N.A.J.M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4039-4070.

⁹⁹ Kollmar, C.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8230-8238

¹⁰⁰ Cui, C.-X.; Kertesz, M. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 445-449.

d'hèlix de gir en sentit esquerre (*M*) i gir en sentit dret (*P*), que es poden separar mitjançant resolució cromatogràfica.¹⁰¹ Més fàcil però, per l'obtenció de poli(isocianur)s òpticament actius, són: (i) la polimerització d'isocianurs aquirals voluminosos utilitzant catalitzadors quirals, o bé; (ii) la polimerització directa d'isocianurs quirals. Pel que fa als isocianurs quirals, un centre esterogènic és responsable de la polimerització diastereoselectiva d'un sentit de gir de l'hèlix. Recentment, s'han descrit alguns isocianurs (per exemple, l'isocianur presentat en la Figura 2.1-II) que tenen un cor promesogènic (com el fenil benzoat) unit a una cadena quiral com ara el (*R*)-2-octil que poden induir un sentit de gir de l'hèlix en els poli(isocianur)s. En aquest cas, com que el centre estereogènic està separat del centre reactiu per l'espaiador fenil benzoat, es forma un polímer quiral per transferència de la quiralitat a llarg abast.¹⁰²

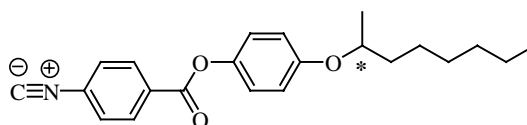


Figura 2.1-II: Isocianur quiral que indueix el sentit de gir de l'hèlix del poli(isocianur) resultant.

Es pot donar una funcionalitat addicional als poli(isocianur)s introduint grups funcionals laterals. En la literatura es troben nombrosos exemples on l'esquelet helicoidal rígid dels poli(isocianur)s, que serveix de bastida, és utilitzat per incorporar-hi grups funcionals que confereixen propietats addicionals a aquests polímers (Figura 2.1-III).^{98,103}

¹⁰¹ Nolte, R.J.M.; van Beijnen, A.J.M.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 5932-5933.

¹⁰² (a) Ramos, E.; Bosch, J.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 470-4704. (b) Amabilino, D.B.; Ramos, E.; Serrano, J.-L.; Sierra, T.; Veciana, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9126-9134.

¹⁰³ (a) Van Beijnen, A. J. M.; Nolte, R. J. M.; Naaktgeboren, A. J., Zwikker, J. W.; Drenth, W.; Hezemans, A. M. F. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1679-1689. (b) Green, M.K.; Gross, R.A. *Macromolecules* **1998**, *21*, 1839-1846. (c) Takei, F.; Hayashi, H.; Onitsuka, K.; Kobayashi, N.; Takahashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4092-4094. (d) De Witte, P.A.J.; Castriciano, M.; Cornelissen, J.J.L.M.; Scolaro, L.M.; Nolte, R.J.M.; Rowan, A.E. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1775-1781. (e) Hida, N.; Takei, F.; Onitsuka, K.; Shiga, K.; Asaoka, S.; Iyoda, T.; Takahashi, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4349-4352. (f) Hernando, J.; de Witte, P.A.J.; van Dijk, E.M.H.P.; Korterik, J.; Nolte, R.J.M.; Rowan, A.E.; García-Parajó, M.F.; van Hulst, N.F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4045-4049.

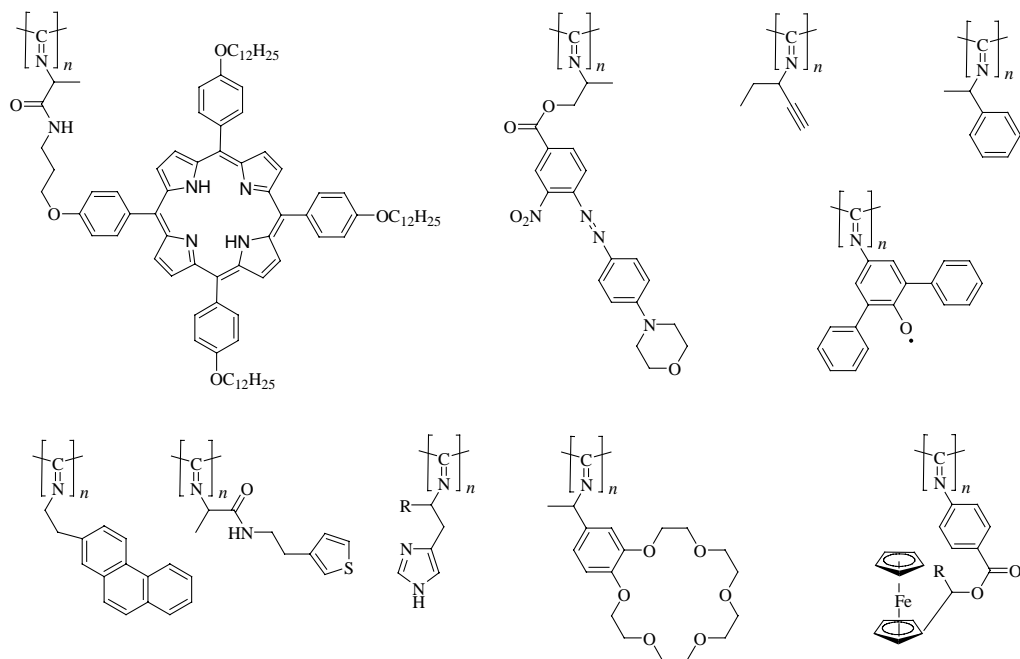


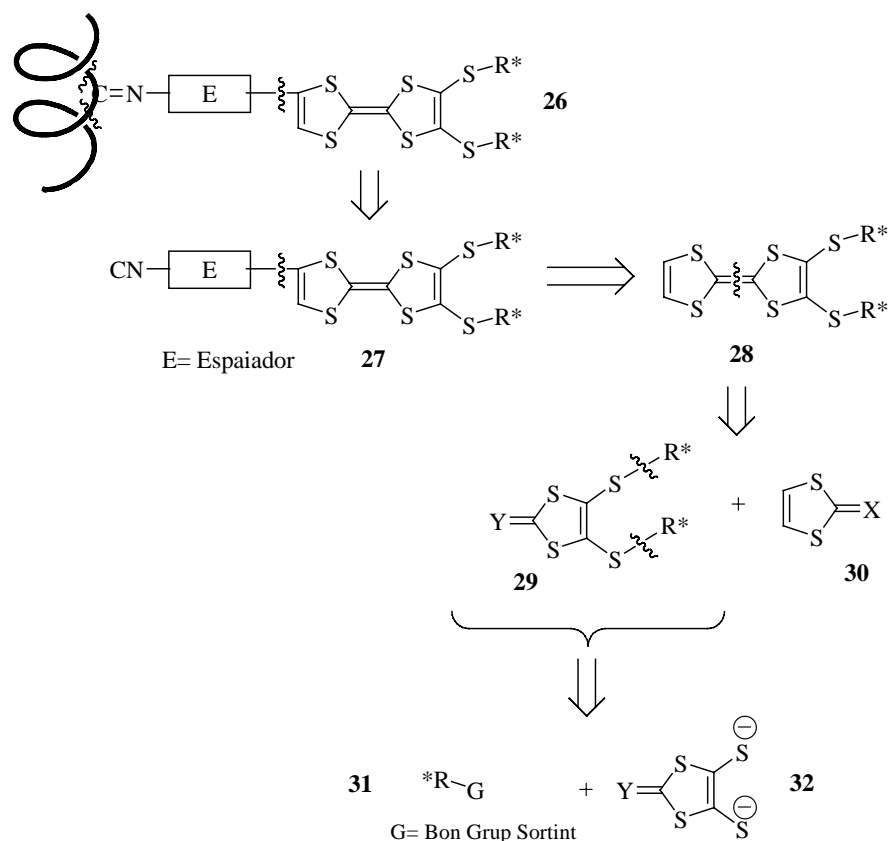
Figura 2.1-III: Resum de poli(isocianur)s que contenen grups funcionals laterals.

Així, els poli(isocianur)s podrien servir de bastida per organitzar unitats de TTF i si tenim un ordenament adequat d'aquestes en les cadenes laterals es podria formar una banda de conducció per solapament ϕ - ϕ entre subunitats TTF i un cop dopada la macromolècula aquesta podria ser conductora de l'electricitat. Una altra manera d'organitzar aquestes unitats seria per auto-assemblatge sobre superfícies, tema que es tracta en els Capítols 3 i 4. Aquestes dues aproximacions serien una forma de provar la utilitat dels derivats del TTF com a components per l'electrònica molecular.

2.2 DISSENY I SÍNTESI DE NOUS TTFS AQUIRALS I QUIRALS PRECURSORS DE POLI(ISOCIANUR)S

Un dels objectius d'aquesta tesi és la preparació de polímers helicoidals homoquirals que continguin unitats TTF en les cadenes laterals, com seria **26** (Esquema 2.2-I). Aquesta macromolècula s'ha dissenyat considerant els factors esmentats anteriorment, i tenint en compte que és necessària la presència de cadenas alifàtiques llargues per assegurar una bona solubilitat del producte i a la vegada fer que la transferència electrònica es doni majoritàriament dins d'una macromolècula i no entre elles.

Per tal d'aconseguir-ho, es va plantejar la preparació d'un monòmer tipus **27** (Esquema 2.2-I), que requereix la síntesi d'un TTF quiral tipus **28**. El polímer **26** així obtingut presentaria inducció de la quiralitat a llarg abast.^{102,104}

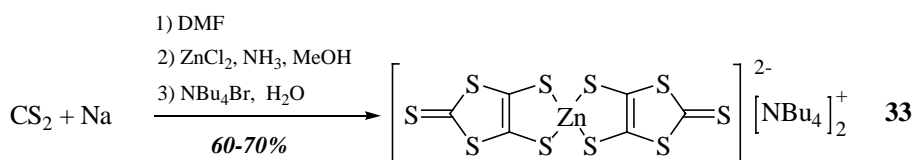


Esquema 2.2-I: Ruta retrosintètica per la preparació del polímer quiral **26**.

Una forma molt estable del sintó **32**, és el bis(2-tioxo-1,3-ditiole-4,5-ditioilat)zincat (**33**, Esquema 2.2-II),¹⁰⁵ que es prepara per reducció de disulfur de carboni amb sodi metàl·lic en DMF sec, seguida per l'addició de clorur de zinc(II) i bromur de tetrabutilamoni. Aquesta reacció es pot dur a terme a escala multi-gram, i el seu rendiment és aproximadament del 70%. Existeixen múltiples exemples de la utilització de **33** en reaccions de substitució nucleofílica.¹⁰⁵

¹⁰⁴ Chen, J. P.; Gao, J. P.; Wang, Z. Y. *Polymer International* **1997**, *44*, 83-87.

¹⁰⁵ (a) Olk, R.-M.; Olk, B.; Dietzsch, W.; Kirmse, R.; Hoyer, E. *Coord. Chem. Rev.*, **1992**, *117*, 99-131. (b) Hansen, T.K.; Becher, J.; Jørgensen, T.; Varma, K.S.; Khedekar, R.; Cava, M.P. *Organic Synthesis*, **1996**, *73*, 270-277.



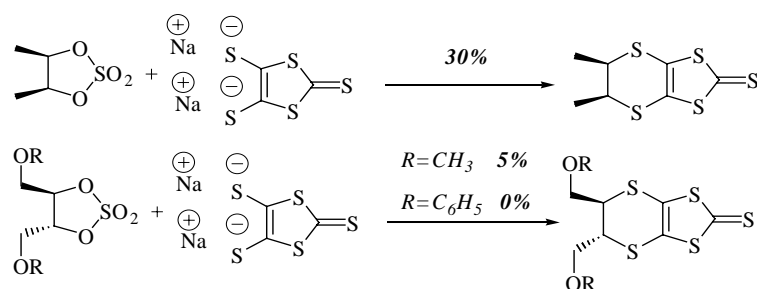
Esquema 2.2-II: Síntesis del tetrabutylamoni de bis(1,3-ditiolo-2-tiona-4,5-ditiolat) zincat.

En la següent secció es descriu com es va obtenir una tiona quirals equivalent al sintó **29**, un dels passos clau en l'esquema retrosintètic proposat.

2.2.a Síntesi de tiones quirals

En la síntesis d'un compost equivalent al sintó **29** s'ha de tenir en compte que per poder tenir una inducció de quiralitat eficient entre els centres estereogènics i l'esquelet del polímer, l'entorn d'aquests centres és molt important. En aquest sentit, la presència d'un anell proper als centres estereogènics donaria rigidesa i podria ajudar a que es donés la inducció de quiralitat a llarg abast.^{102,104} Així, és interessant un dels pocs exemples de TTFs quirals que existeix,¹⁰⁶ on es fusionen anells de sis membres que porten dos centres estereogènics com a substituents. Per sintetitzar aquests compostos Wallis i col.¹⁰⁶ van desenvolupar un mètode basat en la reacció entre un sulfat éster cíclic quirals i el 2-tioxo-1,3-ditiolat sòdic (sintó **32**) per l'obtenció d'una tiona quirals enantiopura precursora de derivats bis(etilen-ditio)tetratiafulvalens (BEDT-TTFs) quirals enantiopurs (Esquema 2.2-III). El problema que presenta aquesta reacció és que a l'augmentar la grandària dels substituents sobre el sulfat éster cíclic disminueix dramàticament el rendiment de la reacció,^{106f-g} fet que es pot apreciar observant els rendiments descrits en la bibliografia per les reaccions presentades en l'Esquema 2.2-III. L'aplicació limitada d'aquesta ruta ens va fer desestimar aquest mètode per obtenir compostos anàlegs al sintó **29**, ja que en el nostre cas és important la presència de cadenes voluminoses que propiciïn la polimerització diastereoselectiva dels corresponents poli(isocianur)s derivats¹⁰² i ajudin a augmentar la seva solubilitat en dissolvents orgànics.

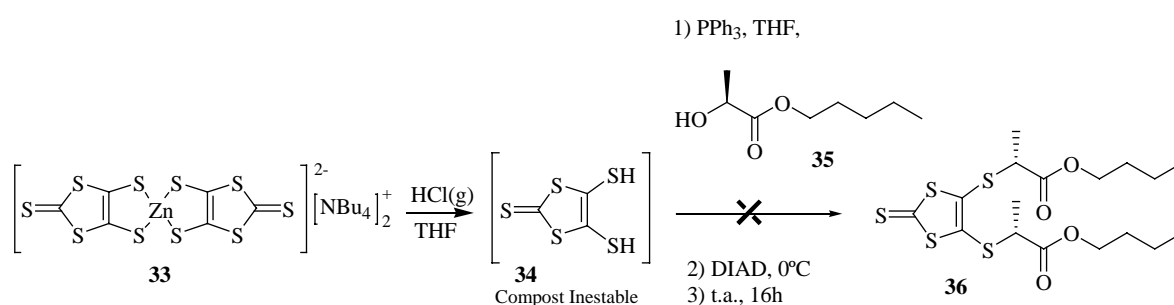
¹⁰⁶ (a) Wallis, J. D.; Karrer, A.; Dunitz, J. *Helv. Chimica Acta* **1986**, *69*, 69-70. (b) Ozturk, T.; Rice, C. R.; Wallis, J. D. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1553-1556. (c) Ozturk, T.; Povey, D. C.; Wallis, J. D. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11205-11212. (d) Leurquin, F.; Ozturk, T.; Pilkington, M.; Wallis, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 3173-3177. (e) Horley, G. A.; Ozturk, T.; Turksay, F.; Wallis, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1998**, 3225-3231. (f) Ozturk, T.; Saygili, N.; Ozkara, S.; Pilkington, M.; Rice, C. R.; Tranter, D. A.; Turksay, F.; Wallis, J. D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **2001**, 407-414. (g) Saygili, N.; Brown, R. J.; Day, P.; Hoelzl, R.; Kathirgamanathan, P.; Mageean, E. R.; Ozturk, T.; Pilkington, M.; Qayyum, M. M. B.; Turner, S. S.; Vorwerk, L.; Wallis, J. D. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 5015-5026.



Esquema 2.2-III: Reaccions de síntesis de tiones quirals enantiopures precursors de BEDT-TTFs quirals.^{106f-g}

D'altra banda, s'ha vist que la inducció de quiralitat a llarg abast està fortament afectada per la posició del centre estereogènic respecte a l'anell aromàtic del cor promesogènic¹⁰² (Figura 2.1-II), per tant, ens interessava tenir els centres estereogènics el més a prop possible de la unitat de TTF. En els primers intents que es van dur a terme per l'obtenció d'un compost equivalent al sintó **29** es volia fer servir la sal de zinc **33** en la reacció de Mitsunobu¹⁰⁷ per tal d'introduir grups quirals al sintó **32** i així obtenir un compost equivalent al sintó **29**.

La reacció de Mitsunobu d'alcohols quirals, com el butil lactat (**35**), amb àcids té lloc estereoselectivament amb inversió de la configuració fet que ens permetria tenir els centres estereogènics units directament a l'àtom de sofre sobre el qual té lloc la reacció i propers a la unitat de TTF. Tots els intents realitzats per seguir aquesta aproximació per la preparació de la tiona **36** no van tenir èxit (Esquema 2-IV).



Esquema 2-IV: Reacció de tetrabutilamoni bis(1,3-ditiòle-2-tione-4,5ditiolat) zincat (**33**) amb clorur d'hidrogen per formar l'intermedi ditiol (**34**) i posterior reacció de Mitsunobu.

¹⁰⁷ (a) Mitsunobu, O. *Synthesis* **1981**, 1-28. (b) Varasi, M.; Walker, K. A. M.; Maddox, M. L. *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4235-4238.

Es pensa que la manca de fruits amb aquesta aproximació és deguda, almenys en part, a l'impediment estèric al voltant dels àtoms de sofre en **34**,¹⁰⁸ hipòtesi que concorda amb els resultats que es presenten tot seguit i amb el treball de Wallis i col·laboradors.¹⁰⁶

Com a alternativa a l'anterior aproximació per la introducció de grups quirals es va plantejar la dialquilació de **33** amb el bromur d'alquil quirals primari **42** (Esquema 2.2-V) per l'obtenció de la tiona quirals **43**.

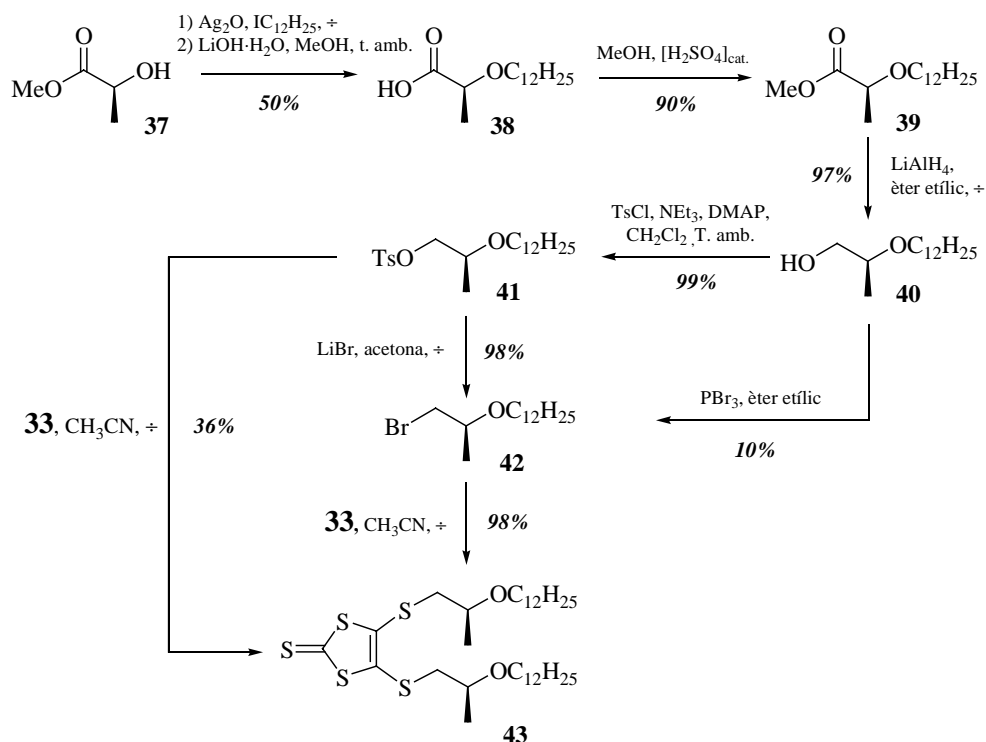
En aquest cas, els centres estereogènics estan situats un àtom de carboni més lluny de la unitat de TTF que en la tiona inaccessible **36**, evitant-se d'aquesta manera els problemes estèrics en la seva obtenció. Tot i que la posició relativa del centre estereogènic respecte als anells del cor promesogènic seria un efecte negatiu pel que fa a la introducció de quiralitat en els polímers, un altre factor molt important a l'hora de determinar el sentit de polimerització de l'hèlix és l'impediment estèric.^{98d} Es va considerar que el volum de les dues cadenes alquiliques i la presència de dos centres estereogènics donarien inducció preferencial de la polimerització en un sentit de gir de l'hèlix.

En l'Esquema 2.2-V es presenta la ruta sintètica seguida per l'obtenció de la tiona **43**. Es van provar diverses alternatives fins optimitzar les millors condicions.

En primer lloc es va preparar l'àcid **38** a través d'una reacció en dues etapes: 1) O-alquilació de l'éster (-)-metil L-lactat, **37**, amb iodododecà utilitzant Ag_2O com a base, 2) hidròlisi bàsica de l'éster i acidificació per obtenir l'àcid de manera anàloga a Serrano i col·laboradors per altres compostos.¹⁰⁹ En la primera part de la reacció és molt important l'ordre d'addició dels reactius i la sonicació de la mescla de reactius abans de portar a reflux (per propiciar un bon contacte entre l'òxid de plata (I) i la dissolució formada per l'éster metílic i el iodoalcal) per assegurar un rendiment acceptable. En la segona part convertim el grup éster en un grup àcid per facilitar la seva purificació. Posteriorment es torna a convertir l'àcid en el corresponent éster metílic (**39**) per tractament amb una quantitat catalítica d'àcid sulfúric en metanol. La reducció del grup éster a alcohol amb LiAlH_4 condueix al compost **40**.

¹⁰⁸ Per una discussió més detallada d'aquesta part experimental veure: Gomar-Nadal, E. *Treball de Recerca del Pla de Doctorat de Ciència de Materials*, Universitat Autònoma de Barcelona, Setembre 2002.

¹⁰⁹ Barberá, J.; Iglesias, R.; Serrano, J. L.; Sierra, T.; de la Fuente, M. R.; Palacios, B.; Pérez-Jubindo, M. A.; Vázquez, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2908-2918.

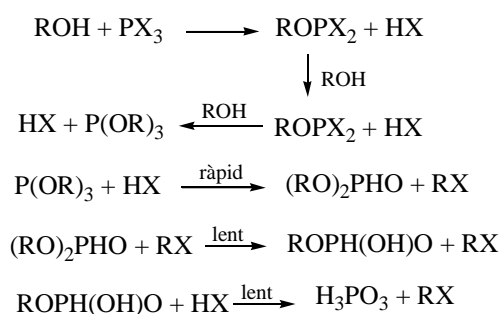


Esquema 2.2-V: Ruta sintètica seguida per l'obtenció de la tiona quiral **43**.

La reacció de conversió de l'alcohol **40** al bromur quiral **42** es va dur a terme de dues maneres diferents. Primerament es va intentar substituir el grup hidroxil per brom mitjançant tractament amb tribromur de fòsfor (PBr_3), reacció que normalment dóna rendiments raonables.¹¹⁰ Després de l'addició del PBr_3 sobre **40** en èter etílic i del període d'agitació, en fer un espectre infraroig de l'oli residual per comprovar que tot l'alcohol de partida s'havia convertit en el producte desitjat, es va veure que apareixien les bandes característiques dels intermedis¹¹¹ de la reacció a 1250 , $950\text{-}1000$ i 2400 cm^{-1} (Esquema 2-VI). Es va fer un tractament amb HBr per acabar d'intentar convertir aquests intermedis en el producte desitjat però tot i així els rendiments globals de la reacció van ser molt baixos.

¹¹⁰ Hilgetag, G.; Martini, A. *Preparative Organic Chemistry*; John Wiley & sons: New York: **1972**, p. 214.

¹¹¹ Hutchins, R. O.; Masilamani, D.; Maryanoff, C. A. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 1071-1073.



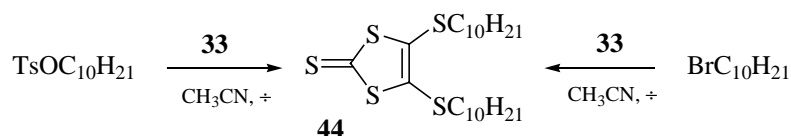
Esquema 2-VI: Mecanisme de la reacció d'un alcohol alquilic amb un halur de fòsfor (PX_3).

Així, es va optar per transformar l'alcohol **40** en el tosilat **41** (99%) i substituir el grup sortint per brom en presència de LiBr en acetona a reflux.¹¹⁰ Es va comprovar que el rendiment de la reacció varia fortament segons el temps de reflux i que un cop optimitzada aquesta reacció s'obté un rendiment molt alt (Taula 2.2-I). Si s'utilitza NaBr en lloc de LiBr en la conversió de **41** a **42** la reacció no té lloc probablement perquè la sal de sodi és poc soluble en acetona.

Taula 2.2-I: Taula comparativa de les diferents reaccions i condicions de reacció utilitzades per la preparació del bromur quiral **42**.

Producte de Partida	Condicions	% Rendiment de 42
40	(i) PBr_3 en CCl_4 ; (ii) Agitació 20 min; (iii) HBr(g)	11
	(i) PBr_3 en èter; (ii) Agitació 2 dies; (iii) HBr(g)	9
41	(i) LiBr (excés), acetona; (ii) Reflux 2 h.	40-45
	(i) NaBr (excés), acetona; (ii) Reflux 3 h.	0
	(i) LiBr (excés), acetona; (ii) Reflux 20 h.	98

Per tal de trobar les condicions de reacció més idònies per l'obtenció de la tiona quiral **43** es va sintetitzar com a referència la tiona aquiral **44** (Esquema 2-VII). Es va veure que la reacció de substitució nucleòfila amb el complex de zinc **33**, que té lloc portant a reflux en acetonitril, dóna rendiments més elevats fent servir 1-bromodecà que amb tosilat de decil (Taula 2.2-II).


Esquema 2-VII: Reaccions d'obtenció de la tiona aquiral **44**

En les reaccions on s'utilitzava tosilat de decil també es va provar d'afegir NaI per propiciar l'intercanvi grup tosilat-iodur *in situ* i es va observar que hi havia un augment significatiu del rendiment respecte el tosilat però, tot i així, inferior al de la mateixa reacció utilitzant el 1-bromodecà (Taula 2.2-II). En realitzar les corresponents reaccions amb els anàlegs quirals s'obtenen els mateixos resultats, és a dir, el rendiment de la substitució nucleòfila és més alt fent servir el bromur quiral **42** que amb el tosilat quiral **41**.

Taula 2.2-II: Taula comparativa que recull les diferents reaccions dutes a terme per tal d'optimitzar les condicions d'obtenció de la tiona quiral **43**.

Producte Partida	Condicions	Producte Final	% Rendiment
TsOC ₁₀ H ₂₁	33 , CH ₃ CN, reflux 3h	44	3
	33 , CH ₃ CN, NaI, reflux 3h	44	60
BrC ₁₀ H ₂₁	33 , CH ₃ CN, reflux 3h	44	87
	41 (i) 33 , CH ₃ CN, reflux 2h; (ii) NaI, reflux 1h.	43	12
	33 , CH ₃ CN, reflux 20h	43	36
42	33 , CH ₃ CN, reflux 20h	43	98

Comparant les reaccions anàlogues d'obtenció de la tiona aquiral amb les de la tiona quiral (Taula 2.2-II), es veu que pel cas de la tiona quiral s'obtenen rendiments inferiors per les mateixes condicions de reacció. Són necessaris temps de reflux més llargs per obtenir rendiments equiparables als de les mateixes reaccions d'obtenció de la tiona aquiral **44**. En la reacció de substitució del grup hidroxil per brom amb LiBr en acetona també s'observava un increment important en el rendiment de la reacció a temps de reflux més llargs que els habituals en aquests tipus de reacció.

Totes aquestes observacions ens permeten concloure que:

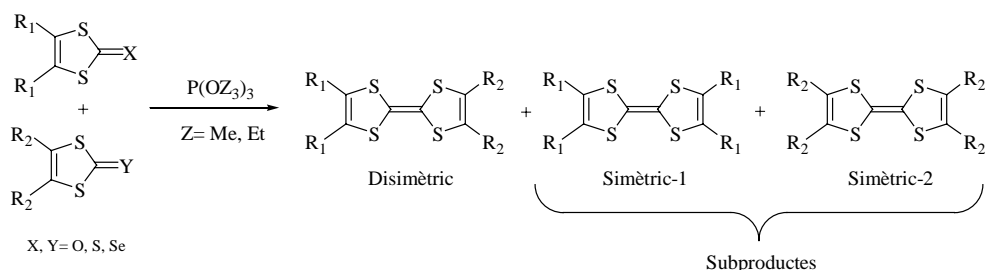
- š El major impediment estèric provocat pel grup tosilat fa que la substitució nucleòfila partint dels corresponents derivats tosilats no estigui tan afavorida com en el cas dels bromoderivats.
- š Sembla que la velocitat de les reaccions sobre el carboni en posició ζ respecte al centre quirals es veu afectada per la proximitat d'aquest grup.
- š La forma més eficaç d'obtenir la tiona quirals **43** és a partir del bromur d'alquil primari quirals **42** fent la reacció a reflux en MeCN tota una nit.

Després d'aquest esforç sintètic ja es disposava d'una molècula equivalent al sintó **29** de l'Esquema 2.2-I que ens havia de permetre sintetitzar derivats del TTF quirals tipus **28**.

2.2.b Síntesi de nous TTFs quirals

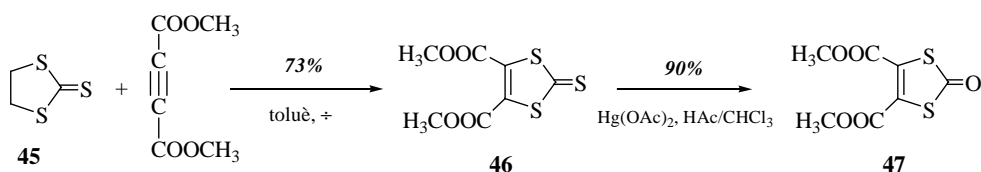
L'acoblament de 2-oxo o 2-tioxo 1,3-ditiols (o 1,3-dieselenols) en presència de compostos de P(III), habitualment amb trialquilfosfites, que actuen com a dissolvents per la corresponent reacció d'acoblament, és un mètode ràpid i moderadament eficient per l'obtenció de derivats del TTF disimètrics (Esquema 2.2-VIII).¹¹² L'inconvenient d'aquesta reacció és que moltes vegades no és possible predir quin dels acoblaments (cetona-cetona, tiona-cetona, tiona-tiona, cetona-tiona) donarà lloc al producte desitjat amb un rendiment millor, dependrà dels substituents R i del calcògen en la posició 2 de l'anell. Un altre inconvenient és la baixa especificitat de la reacció perquè si $R_1 \neq R_2$ es poden formar fins a tres derivats de difícil separació. La casuística determina en molts casos que se n'obtingui un de majoritari, que generalment sol ser el disimètric.

¹¹² (a) Narita, M.; Pittman, C. U. *Synthesis* **1976**, 489-514; (b) Bryce, M. R. *Aldrichim. Acta* **1985**, *18*, 73. (c) Krief, A. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1209-1259. (d) Cowan, D.; Kini, A. *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; Wiley: Chichester, **1987**; Vol. 2. (e) Kobayashi, K.; Kikuchi, K.; Namiki, T.; Ikemoto, I. *Synth. Met.* **1987**, *19*, 555-558. (f) Mori, T.; Inokuchi, H.; Kini, A. M. *Chem. Lett.* **1990**, 1279-1282.


Esquema 2.2-VIII

Es disposa d'un compost equivalent al sintó **29**, la tiona quiral **43**. Com a equivalent al sintó **30** es va sintetitzar la cetona **47** (Esquema 2.2-IX) per tractament de la tiona **46** amb $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ en $\text{HOAc}/\text{CHCl}_3$, tiona que s'hauria preparat prèviament per reacció d'etilenditiocarbonat (**45**) amb acetilendicarboxilat de metil.¹¹³ S'escull la cetona **47** com a equivalent al sintó **30** per tres motius:

- š Les tiones i/o cetones sense grups funcionals en les posicions 4 i 5 no s'acoplen de manera eficient en presència de trialquilfosfits.¹¹⁴
- š Un cop format el corresponent derivat de TTF es poden transformar els seus grups carboximetils per introduir la funcionalitat desitjada.
- š L'acoblament més favorable entre tiones i/o cetones on un dels 2-oxo/2-tioxo 1,3-ditiols suporta dos grups tioalquil i l'altre dos carboximetil és entre la 4,5-bis(alquiltio)-1,3-ditiol-2-tiona i la 4,5-bis(metoxicarbonil)-1,3-ditiol-2-ona (**47**) (Esquema 2.2-X).¹¹⁵

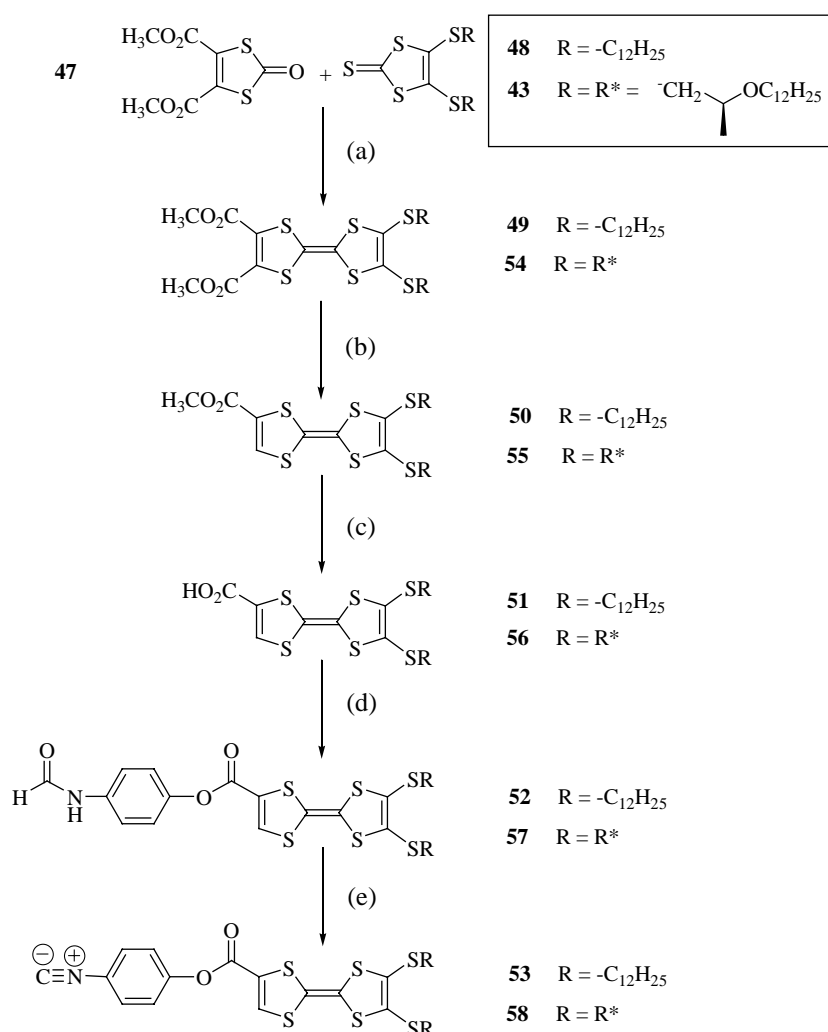

Esquema 2.2-IX: Reaccions dutes a terme per l'obtenció de la cetona 47.

¹¹³ Prag, P.R.; Kilburn, J. D.; Petty, M. C.; Pearson, C.; Ryan, T. G. *Synthesis* **1994**, 613-618.

¹¹⁴ Ribera, E.; Veciana, J.; Molins, E.; Mata, I.; Wurst, K.; Rovira, C. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2867-2875.

¹¹⁵ (a) González, M.; Martín, N.; Segura, J. L. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 3269-3272. (b) Part experimental d'aquesta tesi.

En l'Esquema 2.2-X es presenta la ruta sintètica general escollida per l'obtenció d'isocianurs quirals que incorporen la unitat TTF. El procés d'obtenció de la tiona quirals **43** dona un rendiment global molt alt però s'han de realitzar un gran nombre de passos fins arribar al producte final desitjat. Per aquest motiu es va decidir optimitzar totes les etapes sintètiques que porten a l'obtenció de **58** emprant compostos anàlegs aquirals assequibles. Aquesta idea era atractiva perquè ofería la possibilitat d'estudiar més endavant les propietats dels poli(isocianur)s racèmics (amb mescla d'hèlixs en els dos sentits de gir) derivats d'ells i comparar-les amb els poli(isocianur)s quirals equivalents.



Esquema 2.2-X: Ruta sintètica per l'obtenció de nous isocianurs aquirals i quirals que incorporen unitats TTF: (a) P(OMe)₃, τ , 40-45%. (b) LiBr, HMPA, 80°C, 75%. (c) LiOH·H₂O, H₂O, THF, 99%. (d) N-(4-hidroxi-fenil)-formamida,¹¹⁶ DCC, DMAP, CH₂Cl₂, 70%. (e) ClCO₂CCl₃, NEt₃, CH₂Cl₂, 75%.

¹¹⁶ Veure part experimental per síntesi d'aquest intermedi.

Es va sintetitzar la tiona aquiral **48**¹¹⁷ com a anàloga de la tiona quirals **43**, a través d'una reacció de substitució nucleòfila entre el complex de zinc **33** i 1-bromododecà.

La reacció d'acoblament entre les 4,5-bis(alquiltio)-1,3-ditiol-2-tiones (**48** i **43**) i la 4,5-bis(metoxicarbonil)-1,3-ditiol-2-ona (**47**) en presència de trimetilfosfit i refluxant entre 3-4 hores dona els corresponents derivats de TTF aquiral i quirals **49** i **54**, respectivament, en rendiments força elevats (40-45%), si es té en compte que també es poden formar els derivats TTF simètrics (Esquema 2.2-VIII). Els dièsters es poden monodescarboximetilar escalfant fins a 80°C en presència de hexametilfosforamida (HMPA) o descarboximetilar completament si s'escalfa fins a 150°C,¹¹⁸ avantatge que vam aprofitar per la síntesi dels derivats TTF monoèster **50** i **55**. S'observa que ambdós compostos són poc estables en contacte amb gel de sílice i per aquest motiu es purifiquen per filtració en alumina neutre. S'hidrolitza el grup éster d'aquests derivats de TTF en presència de base i aigua obtenint-se els derivats TTF monoàcid **51** i **56** que s'utilitzen directament sense purificar en la següent reacció perquè també són sensibles al gel de sílice.

L'acoblament^{119,120} de **51** i **56** amb *N*-(4)-hidroxi-fenil-formamida¹¹⁶ utilitzant diciclohexilcarbodiimida (DCC) en presència de dimetilaminopiridina (DMAP) dona lloc a la formació de les formamides **52** i **57**, respectivament; i la deshidratació d'aquestes utilitzant difosgè dona lloc als isocianurs objectiu **53** i **58**.

Tots els compostos sintetitzats que incorporen cadenes dodeciltio són sòlids mentre que els productes quirals són olis degut a la presència de centres estereogènics que fan que les interaccions intermoleculars que donen lloc a ordenaments 3D cristal·lins siguin difícils.

Amb l'obtenció dels isocianurs **53** i **58** ja es podien obtenir els primers poli(isocianur)s descrits fins ara amb derivats TTF en les seves cadenes laterals. En la següent secció es presenta el treball fet per la preparació d'aquests polímers.

¹¹⁷ Wu, P.; Saito, G.; Imaeda, K.; Shi, Z.; Mori, T.; Enoki, T.; Inokuchi, H. *Chem. Lett.* **1986**, 441-444.

¹¹⁸ Garín, J. *Adv. Heterocyclic Chem.* **1995**, 62, 249-304.

¹¹⁹ Williams, A.; Ibrahim, I. T. *Chem. Rev.* **1981**, 81, 589-683.

¹²⁰ Balcom, B.J.; Peterson, N.O. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 1922-1927.