

CAPÍTOL 3

Organitzacions Supramoleculares de Derivats de Tetratiafulvalè Auto-assemblades sobre Grafit

3.1 INTRODUCCIÓ

La preparació de monocapes organitzades de molècules per auto-assemblatge (SAMs) és molt important en el desenvolupament de la nanociència. Les SAMs es poden dividir en dues grans classes: Quimisorbides i físisorbides. Les primeres, on les molècules estan unides mitjançant enllaços covalents a la superfície, han estat àmpliament estudiades i desenvolupades. En el Capítol 4 d'aquesta tesi també es presenta el treball fet amb aquest tipus de monocapes i derivats de TTF. Per contra, les monocapes físisorbides de molècules petites que poden ser visualitzades mitjançant microscopis d'alta resolució d'escombrat amb sonda¹⁵² no han rebut el mateix grau d'atenció, probablement degut – entre d'altres factors – a la dificultat de controlar la localització exacta de les molècules adsorbides i la naturalesa dinàmica de les interaccions entre les molècules i el substrat.¹⁵³ La comprensió de les interaccions molècula-substrat i molècula-molècula però permetria superar els desavantatges de les monocapes físisorbides i al mateix temps augmentar el control sobre

¹⁵² (a) Rabe, J. P.; Buchholz, S. *Science* **1991**, *253*, 424-427. (b) Giancarlo, L. C.; Flynn, G.W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 297-336. (c) De Feyter, S.; Gesquière, A.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Grim, P. C.; Meiners, C.; Sieffert, M.; Valiyaveetil, S.; Müllen, K.; De Schryver, F. C. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 520-531. (d) Samorí, P. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1353-1366.

¹⁵³ (a) Rabe, J.P.; Buchholz, S. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2096-2099 (b) Stabel, A.; Heinz, R.; De Schryver, F. C.; Rabe, J. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 505-507. (c) Gimzewski, J. K.; Joachim, C.; Schlittler, R. R.; Langlais, V.; Tang, H.; Johansson, I. *Science* **1998**, *281*, 531-533. (d) Baker, T. R.; Mougous, J. D.; Brackley, A.; Patrick, D. L. *Langmuir* **1999**, *15*, 4884-4891. (e) Stevens, F.; Beebe, T. P. *Langmuir* **1999**, *15*, 6884-6889. (f) Gesquière, A.; Abdel-Mottaleb, M. M.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Sieffert, M.; Müllen, K.; Calderone, A.; Lazzaroni, R.; Brédas J.-L. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3739-3746.

elles. Una de les principals avantatges de l'auto-assemblatge és la possibilitat de codificar la informació per construir un model d'empaquetament específic sobre la superfície en l'estructura química de les molècules, el que ha estat demostrat per varis resultats experimentals de STM¹⁵⁴ i AFM.¹⁵⁵ A més de la variació de la naturalesa i la posició dels grups funcionals de les molècules, el seu ordenament 2D sovint es veu afectat pel nombre i longitud de les cadenes alquíliques que incorporen,¹⁵⁶ fet que s'explica degut a la competició entre les interaccions promogudes tant per les cadenes alquíliques com pels grups funcionals presents en les molècules. Així, el nombre i longitud de les cadenes alquíliques és una forma possible de controlar l'empaquetament de les molècules en una monocapa.

En aquest sentit, els derivats de TTF són uns candidats ideals degut a les seves propietats redox i a la seva rica química supramolecular.⁵ No existeixen exemples d'estudis de TTFs neutres fisorbits en interfases sòlid-líquid per STM. Els estudis realitzats amb STM fins ara han estat fets en estat sòlid sobre monocristalls i pel·lícules primes de sals i complexos de transferència de càrrega de derivats de TTF en condicions de buit o a l'aire.¹⁵⁷ Aquests treballs se centren en l'obtenció d'informació estructural addicional a la

¹⁵⁴ (a) Claypool, C.L.; Faglioni, F.; Goddard III, W.A.; Lewis, N.S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7077-7080. (b) Qiu, X.; Wang, C.; Zeng, W.; Xu, B.; Yin, S.; Wang, H.; Xu, S.; Bai, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5550-5556. (c) Qiu, X.; Wang, C.; Yin, S.; Zeng, Q.; Xu, B.; Bai, C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3570-3574. (d) Mena-Osteritz, E.; Bauerle, P. *Adv. Mat.* **2001**, *14*, 243-246. (e) Samorí, P.; Severin, N.; Simpson, C.D.; Müllen, K.; Rabe, J.P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9454-9457. (f) De Feyter, S.; De Schryver, F.C. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 139-150. (g) De Feyter, S.; Larsson, M.; Schuurmans, N.; Verkuijl, B.; Zorinians, G.; Gesquière, A.; Abdel-Mottaleb, M.M.; van Esch, J.; Feringa, B.L.; van Stam, J.; De Schryver, F.C. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1198-1205 (h) Theobald, J.A. Oxtoby, N.S. Philips, N.A. Champness, N.R. Beton, P.H. *Nature* **2003**, *424*, 1029-1031. (i) Dmitriev, A.; Spilmann, H.; Lin, N.; Barth, J.V.; Kern, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2670-2673.

¹⁵⁵ (a) Messerschmidt, C.; Schulz, A.; Rabe, J.P.; Simon, A.; Marti, O.; Fuhrhop, J.-H. *Langmuir* **2000**, *16*, 1299-1305. (b) Du, X.; Hlady, V. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7295-7299. (c) Yin, J.; Guo, Q.; Palmer, R.E.; Campos, N.; Sanders, J.K.M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 209-216. (d) Garcia-Lopez, J.J.; Zapotoczny, S.; Timmermen, P.; van Veggel, F.C.J.M.; Vancso, J.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D.N. *Chem. Commun.* **2003**, 352-353. (e) Schönherr, H.; Crego-Calama, M.; Vancso, G.J.; Reinhoudt, D.N. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 1416-1420.

¹⁵⁶ (a) Stawasz, M. E.; Sampson, D. L.; Parkinson, B. A. *Langmuir* **2000**, *16*, 2326. (b) Kaneda, Y.; Stawasz, M. E.; Sampson, D. L.; Parkinson, B. A. *Langmuir* **2001**, *17*, 6185-6195. (c) Wu, P.; Zeng, Q. D.; Xu, S. D.; Wang, C.; Yin, S. X.; Bai, C. L. *ChemPhysChem* **2001**, *12*, 750-754.

¹⁵⁷ (a) Sleator, T.; Tycko, T. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 1418-1421; (b) Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 355-371. (c) Kato, N. A.; Hara, M.; Sasabe, H.; Knoll, W. *Nanotechnology* **1996**, *7*, 122-127. (d) Maganov, S. N.; Bar, G.; Séller, E.; Yagubskii, E. B.; Laukhina, E. E.; Cantow, H.-J. *Ultramicroscopy*, **1992**, *42-44*, 1009-1018. (e) Last, J. A.; Hillier, A. C.; Hooks, D. E.; Masón, J. B.; Ward, M. D. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 422-437. (f) Wang, Z.Z.; Girard, J. C.; Pasquier, C.; Jérôme, D.; Bechgaard, K. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 121401(R). (g) Dvorak, M.A.; Li, S.; Ward, M.D. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1386-1395. (h) Ara-Kato, N.; Yase, K.; Shigekawa, H.; Yoshimura, M.; Kawazu, A. *Synth. Met.* **1995**, *70*, 1245-1246.

proporcionada per altres tècniques i en provar a nivell molecular o atòmic característiques electròniques i estructurals del material.

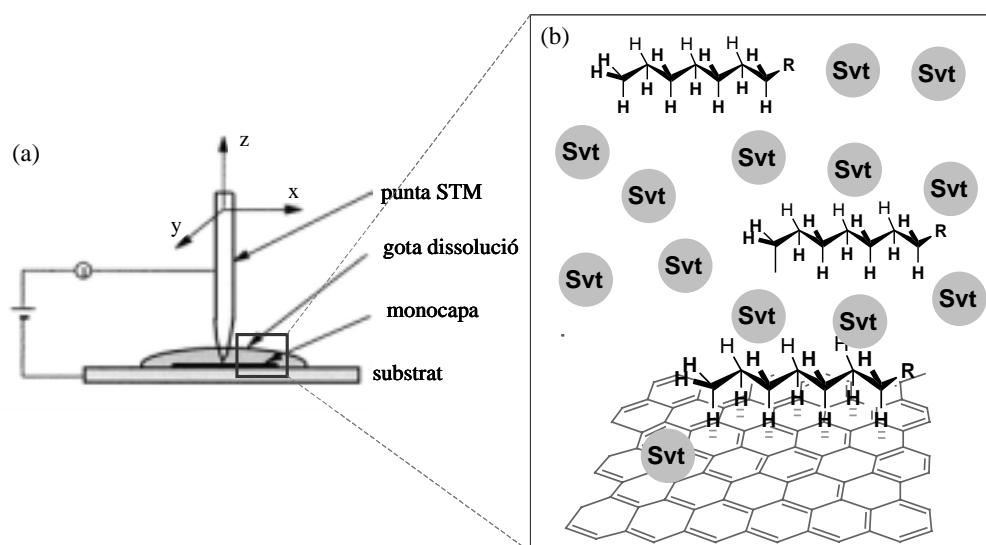


Figura 3.1-I: (a) Il·lustració esquemàtica d'un STM per estudis de monocapes formades per fisiorció en una interfase líquid-sòlid on la punta del STM està submergida dins d'una dissolució diluïda de l'adsorbat durant els experiments. (b) Dibuix que representa la naturalesa dinàmica del procés de fisiorció. La presència de cadenes alquílques llargues ajuda a unir les molècules a la superfície degut a la seva capacitat de formar interaccions $[C-H \cdots \phi]$ amb anells aromàtics del grafit (svt = molècula de dissolvent).

En aquest capítol es presenten els estudis duts a terme per elucidar els factors que controlen l'ordenament 2D de derivats de TTF neutres en una interfase líquid-grafit mitjançant la tècnica de STM (Figura 3.1-I i veure annex), així com l'estudi de les propietats electròniques d'alguns d'aquests derivats dins d'aquestes monocapes per STS (*Scanning Tunneling Spectroscopy*). En la Figura 3.1-II es presenten els derivats de TTF preparats, entre els quals es troben molècules amb cap, una, dues (en diferents orientacions), i quatre cadenes alquílques de diferents longituds unides al cor ric en electrons- ϕ . Es va preveure que aquestes cadenes alquílques ajudarien a ancorar la molècula a la superfície a través d'interaccions $[C-H \cdots \phi]$ dels grups metilens amb els anells aromàtics del grafit (Figura 3.1-I).^{158,159} També es presenten molècules funcionalitzades amb grups àcids que poden interaccionar entre elles a través d'enllaços d'hidrogen. Els

¹⁵⁸ Cyr, D.M.; Venkataraman, B.; Flynn, G.W. *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 1600-1615.

¹⁵⁹ Claypool, C.L.; Faglioni, F.; Goddard III, W.A.; Gray, H.B.; Lewis, N.S.; Marcus, R.A. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, 101, 5978-5995.

derivats de TTFs neutres **65**,¹⁶⁰ **66**,^{112a,161} **67**,¹⁶² **49** i **75**,¹¹⁵ **76**,¹⁶³ **81**,¹¹⁷ i **82**¹¹⁷ (Figura 3.1-II) han estat preparats prèviament per d'altres aplicacions.

A part dels experiments amb derivats de TTF neutres esmentats també s'exposaran els experiments realitzats en interfases líquid-grafit amb una sal radicalària derivada del TTF **82**.

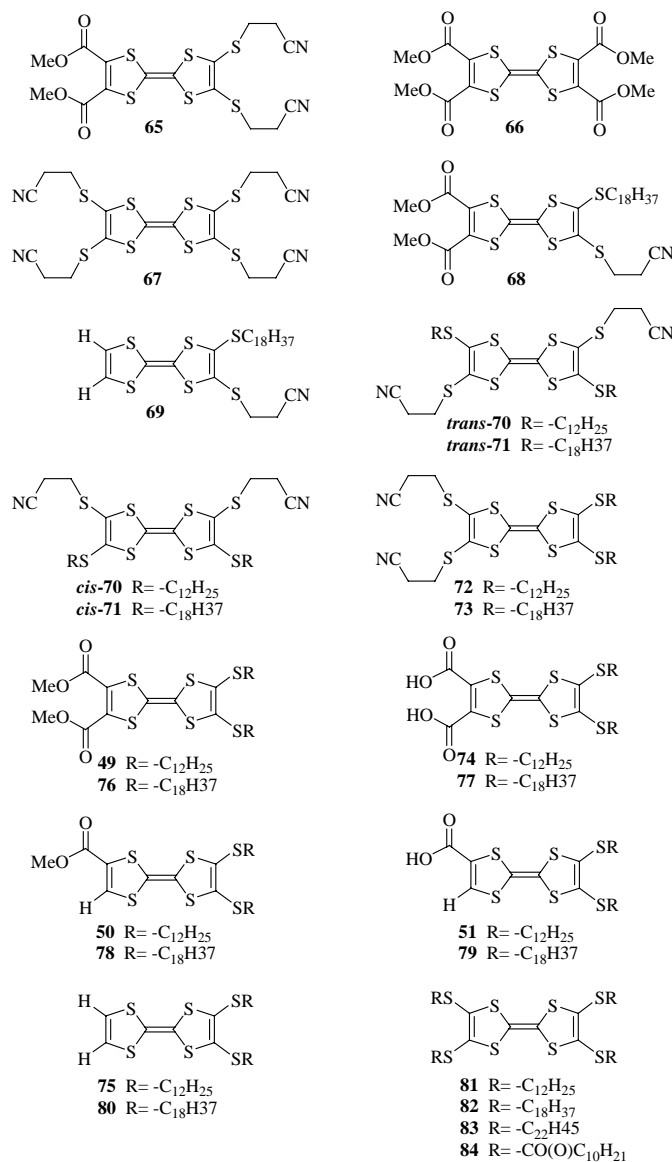


Figura 3.1-II: Relació de TTFs sintetitzats per la formació de monocapes sobre grafit.

¹⁶⁰ Simonsen, K.B.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mork, P.; Kristensen, G.J.; Becher, J. *Synthesis* **1996**, 407-418.

¹⁶¹ Pittman, C. U.; Narita, M.; Liang, Y. F. *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2855-2860.

¹⁶² Svenstrup, N.; Rasmussen, K. M.; Kruse, T.; Becher, J. *Synthesis* **1994**, 809-812.

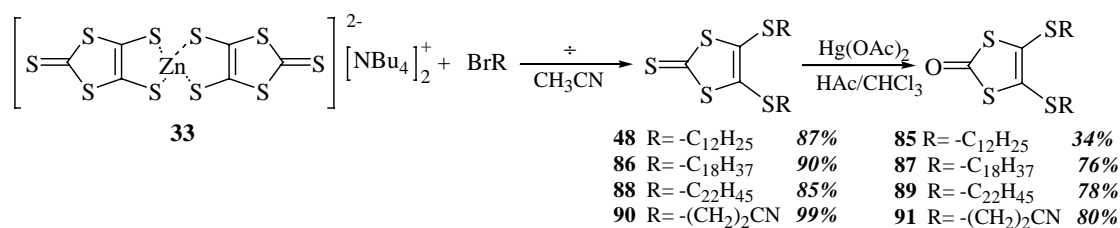
¹⁶³ Vandevyver, M.; Roulliy, M.; Bourgoïn, J. P.; Barraud, A.; Gionis, V.; Kakoussis, V. C.; Mousdis, G. A.; Morand, J.-P.; Noel, O. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 246-251.

3.2 SÍNTESIS DE TETRATIAFULVALENS AQUIRALS PER LA FORMACIÓ DE MONOCAPES ESTABLES SOBRE GRAFIT

3.2.a Síntesi de derivats de TTF neutres

Com ja hem vist en apartats anteriors un bon mètode per l'obtenció de TTFs és l'acoblament de 2-oxo o 2-tioxo 1,3-ditiols en presència de trimetilfosfit. Així doncs, primerament s'havien de sintetitzar els corresponents 2-oxo o 2-tioxo 1,3-ditiols per dur a terme els acoblaments més favorables per la síntesi d'alguns dels TTFs recollits en la Figura 3.1-II que posteriorment serien modificats per obtenir la resta de compostos desitjats. Per fer-ho es va fer servir tant la capacitat que té el sistema 1,3-ditiol-2-tiona-4,5-ditiolat (dmit) de dur a terme reaccions de substitució nucleòfila,^{105a} com la química de protecció/desprotecció selectiva dels seus grups tiolat.^{164,165}

D'aquesta manera, partint del complex de zinc **33** i per reacció d'aquest amb diferents bromoderivats es van obtenir les tiones **48**,¹¹⁷ **86**,^{117,160} **88** i **90**,^{160,162} que es converteixen en les corresponents cetones per tractament amb Hg(OAc)₂ (Esquema 3.2-I).

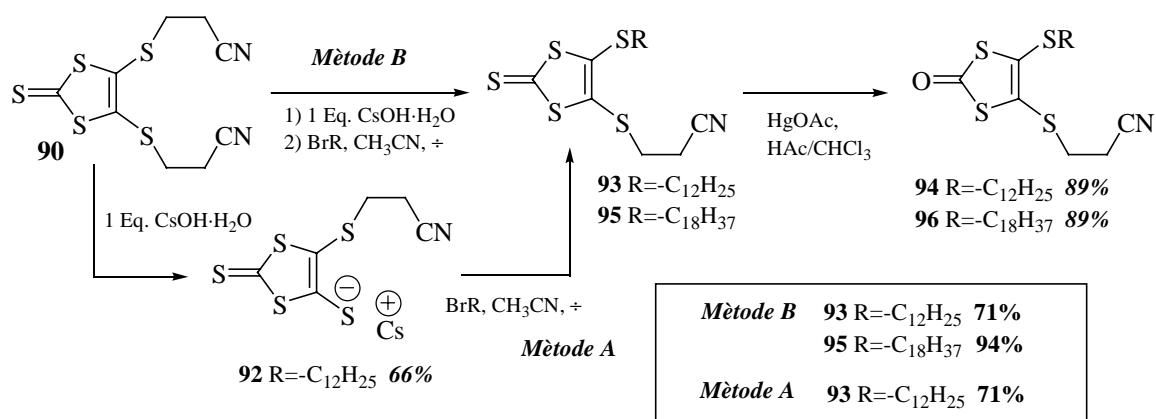


Esquema 3.2-I: Reaccions de substitució nucleòfila per l'obtenció de les tiones **48**, **86**, **88** i **90** i conversió d'aquestes per tractament amb Hg(OAc)₂ en les corresponents cetones.

La síntesi de les tiones **93** i **95** per monodesprotecció de la tiona **90** i posterior monoalquilació amb un bromoalquil es pot fer en una sola etapa (mètode B, Esquema 3.2-II) o bé aïllant la sal de cesi **92** i posteriorment monoalquilant-la (mètode A, Esquema 3.2-II). La ruta d'una sola etapa (mètode B) és més eficient en quant a manipulació i rendiment global. Es va preparar les corresponents cetones (**94** i **96**) per tractament amb Hg(OAc)₂.

¹⁶⁴ Becher, J.; Lau, P.; Leriche, P; Mork, P.; Svenstrup, N. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2715-2716.

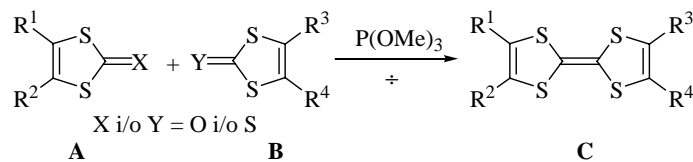
¹⁶⁵ Svenstrup, N.; Becher, J. *Synthesis* **1995**, 215-235.



Esquema 3.2-II: Monodesprotecció de la tiona **90**, monoalquilació amb diferents bromoalcans i formació de les diverses cetones per tractament de les tiones amb Hg(OAc)₂.

La cetona **47** (amb dos grups carboximetils) es va obtenir tal i com es descriu en el Capítol 2.

Un cop obtinguts els 1,3-ditiols derivats adequats, es van dur a terme els acoblaments per obtenir alguns dels TTFs desitjats (Taula 3.2-I). Cal tenir en compte que rendiments de l'ordre de 30-45% es consideren alts per aquest tipus de reaccions¹⁶² que, a part del TTF disimètric desitjat, poden donar lloc als corresponents TTFs simètrics. Aquests rendiments han estat calculats considerant que els 1,3-ditiols **A** i **B** es converteixen quantitativament en qualsevol dels TTFs possibles considerant tots els acoblaments. Els derivats de TTF simètrics **67** i **81** s'obtenen com a subproducte en les reaccions d'acoblament per obtenir derivats de TTF disimètrics.

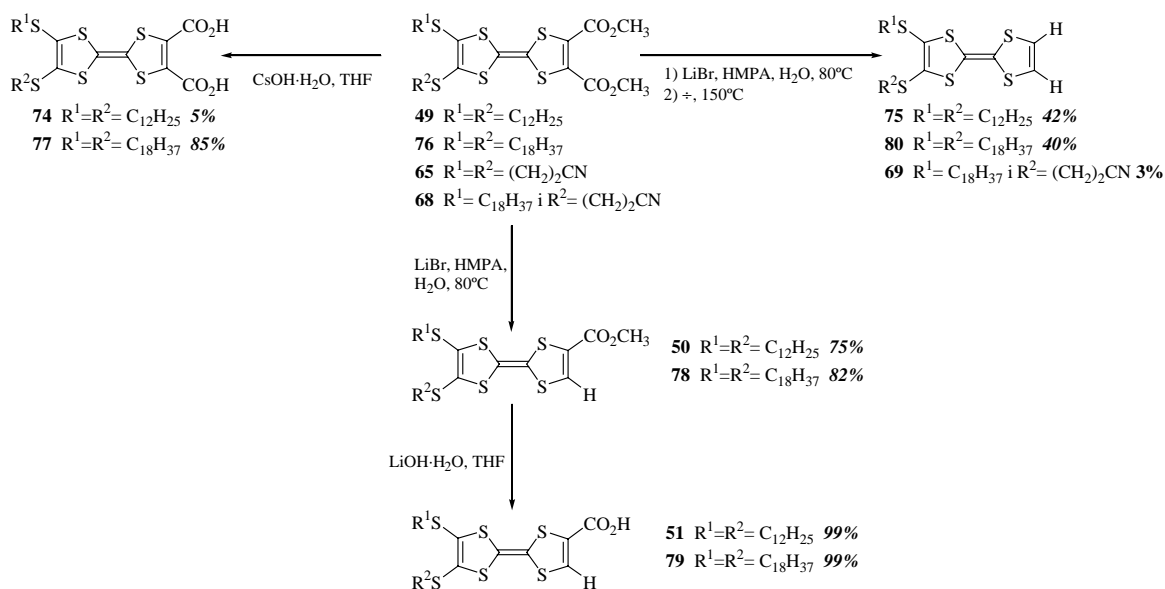
Taula 3.2-I: Acoblaments duts a terme per la síntesis de TTFs descrits de la Figura 3.1-II.

C	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	A	B	S/P ^a	%R ^b
49	SC ₁₂ H ₂₅	SC ₁₂ H ₂₅	CO ₂ Me	CO ₂ Me	48	47	P	40-45
					48	46	P	14
					85	47	S	11
					85	46	S	10
81	SC ₁₂ H ₂₅	SC ₁₂ H ₂₅	SC ₁₂ H ₂₅	SC ₁₂ H ₂₅	85	46	P	30
					85	47	P	30
					48	46	S	10
76	SC ₁₈ H ₃₇	SC ₁₈ H ₃₇	CO ₂ Me	CO ₂ Me	86	47	P	33
82	SC ₁₈ H ₃₇	SC ₁₈ H ₃₇	SC ₁₈ H ₃₇	SC ₁₈ H ₃₇	87	87	P	30
83	SC ₂₂ H ₄₅	SC ₂₂ H ₄₅	SC ₂₂ H ₄₅	SC ₂₂ H ₄₅	89	89	P	90
72	SC ₁₂ H ₂₅	SC ₁₂ H ₂₅	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	48	91	P	54
67	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	48	91	S	3
73	SC ₁₈ H ₃₇	SC ₁₈ H ₃₇	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	86	91	P	45
<i>cis</i> - 70	SC ₁₂ H ₂₅	S(CH ₂) ₂ CN	SC ₁₂ H ₂₅	S(CH ₂) ₂ CN	94	94	P	30
<i>trans</i> - 70	SC ₁₂ H ₂₅	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	SC ₁₂ H ₂₅	94	94	S	25
<i>cis</i> - 71	SC ₁₈ H ₃₇	S(CH ₂) ₂ CN	SC ₁₈ H ₃₇	S(CH ₂) ₂ CN	96	96	P	50
<i>trans</i> - 71	SC ₁₈ H ₃₇	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	SC ₁₈ H ₃₇	96	96	S	30
65	S(CH ₂) ₂ CN	S(CH ₂) ₂ CN	CO ₂ Me	CO ₂ Me	90	47	P	5
68	SC ₁₈ H ₃₇	S(CH ₂) ₂ CN	CO ₂ Me	CO ₂ Me	96	47	P	40

^a S= Subproducte/ P= Producte majoritari; ^b %R= Rendiment de la reacció respecte la quantitat total de TTF suposant que reaccionen els reactius quantitativament per formar qualsevol dels TTFs possibles.

fer en funció del seu ordre d'elució: l'isòmer *trans*, degut a la seva menor polaritat, baixaria més ràpid per la columna que l'isòmer *cis*. Aquesta afirmació va ser corroborada mitjançant els estudis de STM que es presentaran més endavant.

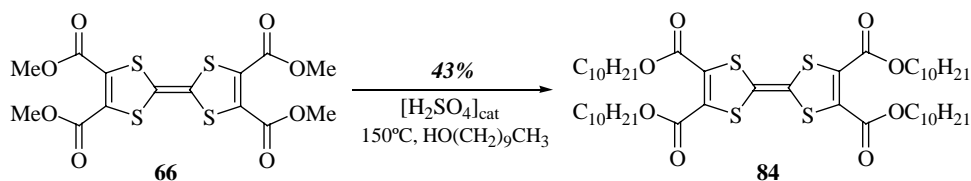
La resta dels TTFs de la Figura 3.1-II es van sintetitzar modificant la funcionalitat d'alguns dels TTFs obtinguts prèviament. En l'Esquema 3.2-III es mostra com a partir dels TTF **49**, **76**, **65** i **68** es poden obtenir diferents TTFs per descarboximetilació i hidròlisi bàsica dels seus grups èsters.



Esquema 3.2-III: Esquema on es mostren les reaccions que han portat a l'obtenció dels TTFs amb grups àcids i/o protons en un mateix costat.

Els TTFs **49** i **76** es monodescarboximetilen en presència de $LiBr \cdot H_2O$ i hexametilfosforamida (HMPA) escalfant fins a $80^\circ C$ observant-se un despreniment de gas (CH_3Br) i un aclariment de la dissolució que indica la formació de **50** i **78**, respectivament. Si es continua escalfant fins a $150^\circ C$ un cop finalitzat el despreniment de gas, llavors té lloc una segona descarboximetilació i en aquest cas s'obtenen els productes bisdescarboximetilats (**75**¹¹⁵ i **80**, en el cas de **68** s'obté **69**). Durant el procés de purificació d'aquest productes, s'observa que són poc estables en contacte amb gel de sílice, per aquest motiu es purifiquen per filtració en Alumina neutra. La hidròlisi dels grups èsters en presència de base i aigua dona els corresponents àcids carboxílics. Els mono- i bisàcids tampoc són estables en contacte amb la sílice i la seva purificació es fa per cristal·lització.

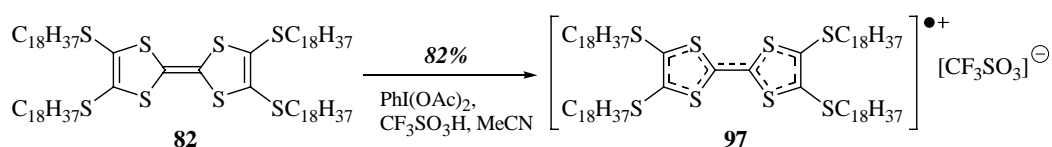
Per últim, el derivat de TTF **84** se sintetitza a través d'una reacció de transesterificació de **66**¹⁶⁸ catalitzada per àcid a reflux en presència de 1-decanol.



Esquema 3.2-IV: Reacció d'obtenció de **84** partint de **66**.

3.2.b Síntesi de la sal radicalària **97**

Es va preparar la sal radicalària **97** partint del derivat de TTF neutre **82** seguint el mètode descrit per Khodorkovsky i col·laboradors (Esquema 3.2-V).¹⁶⁹



Esquema 3.2-V: Reacció d'obtenció de la sal radicalària **97** partint de **82**.

Aquest mètode permet l'obtenció de triflats estequiomètrics altament solubles en acetonitril i CH_2Cl_2 amb rendiments excel·lents emprant (diacetoxiiodo)benzè com a oxidant en presència d'àcid triflic per desplaçar l'equilibri cap a les espècies iòniques.

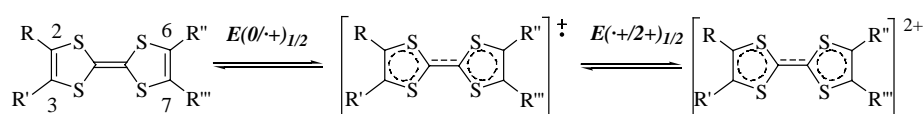
¹⁶⁸ Derivat TTF disponible al laboratori sintetitzat per anteriors doctorands per d'altres aplicacions. Veure ref. 161 per obtenir informació sobre la seva síntesi.

¹⁶⁹ Giffard, M.; Mabon, G.; Leclair, E.; Mercier, N.; Allain, M.; Gorgues, A.; Molinié, P.; Neilands, O.; Krief, P.; Khodorkovsky, V. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3852-3253.

3.3 ESTUDI ELECTROQUÍMIC PER VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA DELS DERIVATS DE TTF

Les propietats redox del cor TTF estan fortament influenciades pels substituents units a ell,^{114,149b,170} i en conseqüència això afectarà a la seva química supramolecular. En la Taula 3.3-I es recullen els potencials redox d'alguns exemples representatius dels derivats de TTF descrits en aquest capítol.

Taula 3.3-I: Potencials d'oxidació d'alguns derivats de TTF presentats en la Figura 3.1-II.



Compost	$E(0/+)$ _{1/2} / V	$E(+2/+)$ _{1/2} / V
TTF ^{ref.170c}	0.380	b
BEDT-TTF ^{ref.170c}	0.485	0.892
75 (H ₂₅ C ₁₂ S) ₂ TTF(H) ₂ ^a	0.504	0.976
81 (H ₂₅ C ₁₂ S) ₂ TTF(SC ₁₂ H ₂₅) ₂ ^a	0.568	0.917
50 (H ₂₅ C ₁₂ S) ₂ TTF(CO ₂ Me)(H) ^a	0.632	1.043
49 (H ₂₅ C ₁₂ S) ₂ TTF(CO ₂ Me) ₂ ^a	0.695	1.040
72 (H ₂₅ C ₁₂ S) ₂ TTF(SCH ₂ CH ₂ CN) ₂ ^a	0.650	1.014

^a Potencials vs. Ag/AgCl, elèctrode de treball i contra elèctrode de Pt, CH₂Cl₂ com a dissolvent; ^b Segon potencial irreversible en aquest dissolvent; ^c BEDT-TTF: bis-etilenediio-tetratiafulvalè.

Comparant els potencials redox de la família de TTFs amb grups dodeciltio en les posicions 2 i 3 de l'anell TTF i que tenen en les posicions 6 i 7 diferents substituents es veu que la introducció de substituents augmenta el primer potencial d'oxidació fent que el corresponent TTF sigui més difícil d'oxidar i en conseqüència pitjor donador d'electrons (Taula 3.3-I). Així, **75**, sense cap substituent en les posicions 6 i 7 de la unitat de TTF,

¹⁷⁰ (a) Hünig, S.; Berneth, H. *Top. Curr. Chem.* **1980**, *92*, 1-44. (b) Sakura, S.; Imai, H.; Anzai, H.; Moriya, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 3181-3186. (c) Lichtenberger, D.L.; Johnston, R.L.; Hinkelmann, K.; Suzuki, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3302-3307. (d) Sallé, M.; Jubault, M.; Gorgues, A.; Boubekeur, K.; Fourmigue, M.; Batail, P.; Canadell, E. *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1196-1198. (e) Salle, M.; Moore, A.J.; Bryce, M.R.; Jubault, M. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7475-7478. (f) Batsanov, A.S.; Bryce, M.R.; Heaton, J.N.; Moore, A.J.; Skabara, P.J.; Howard, J.A.K.; Orti, E.; Viruela, P.M.; Viruela, R. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1689-1696.

presenta un valor de $E(0/+)_1/2$ de 504 mV que a l'introduir dos grup $-SC_{12}H_{25}$ augmenta fins a 568 mV. A l'anar introduint grups electroatraïents, com el carboximetil, el valor de $E(0/+)_1/2$ augmenta fins a 695 mV. El TTF amb dos grups protectors propionitril (**72**) presenta un potencial $E(0/+)_1/2$ entre els de **50** i **49**, indicant que els seu caràcter electroatraïent és semblant als dels grups carboximetils.

3.4 ORGANITZACIONS SUPRAMOLECULARS AUTO-ASSEMBLADES SOBRE GRAFIT DE DERIVATS DE TETRATIAFULVALÈ NEUTRES

La tècnica de STM permet l'estudi de monocapes de molècules orgàniques fisisorbides en una interfase líquid-sòlid de forma molt precisa.¹⁷¹ Aquesta tècnica es basa en la dependència exponencial del corrent d'efecte túnel que flueix entre dos conductors – la punta i la superfície que s'analitza – amb la distància que els separa i proporciona la sensibilitat que dóna informació sobre la superfície estudiada (veure Annex III per una explicació més detallada de la tècnica). La preparació de la mostra consisteix en dissoldre el derivat de TTF corresponent (Figura 3.1-II) en dissolvents apolars amb un punt d'ebullició alt per tal d'evitar d'una banda el corrent iònic i per l'altra la seva evaporació durant l'experiment, respectivament. Els dissolvents més utilitzats són el 1-octanol i el 1-feniloctà. Es diposita una gota d'aquestes dissolucions sobre grafit recent exfoliat i les monocapes es formen espontàniament en la interfase dissolvent-grafit a pressió i temperatura ambient (Figura 3.1-Ib). Les monocapes així formades poden ser sistemes dinàmics; tot i que, en general, el seu moviment lateral és lent en l'escala de temps de l'experiment (típicament de l'ordre de 2 minuts). Les imatges de STM presentades aquí s'han enregistrat en mode de corrent variable (o alçada constant) amb la punta del microscopi submergida en la dissolució (Figura 3.1-Ia).

En totes les imatges el color blanc es correspon amb zones d'elevat corrent d'efecte túnel i el negre amb zones de baix corrent d'efecte túnel.

3.4.a *Derivats de TTF sense cadenes alquíliques*

Es van investigar en una interfase líquid-grafit els derivats de TTF **65**, **66** i **67** (Figura 3.1-IIa), per deposició tant a partir de 1-octanol com 1-feniloctà. Observant-se la

¹⁷¹ Frommer, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1992**, *31*, 1298-1328.

formació de monocapes estables només pel TTF disimètric **65** i únicament en la interfase 1-octanol-grafit (Figura 3.4-I).

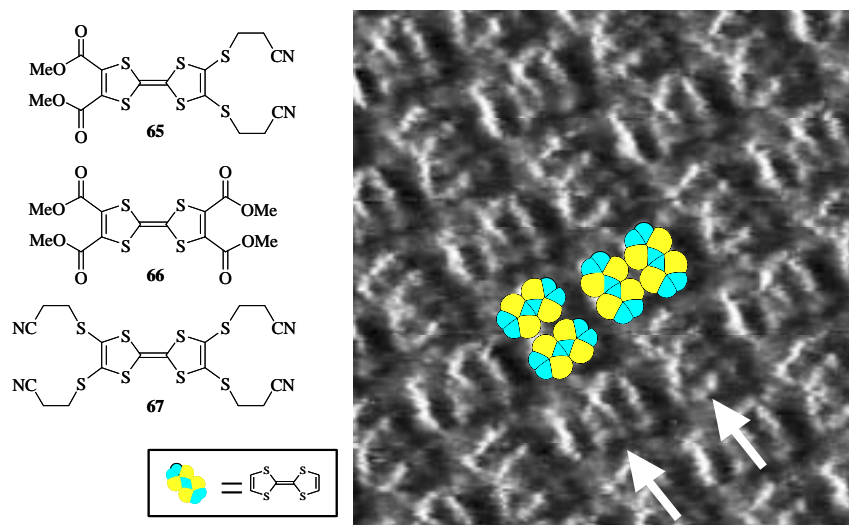


Figura 3.4-I: Derivats de TTF que no posseeixen cadenes alquíliques llargues i una imatge de STM de **65** en una interfase 1-octanol-grafi amb quatre molècules sense substituents sobreposades. Les fletxes blanques indiquen dues cintes (Dimensions 5.1 x5.1 nm, $I_{set} = 2$ nA i $V_{bias} = -0.67$ V).

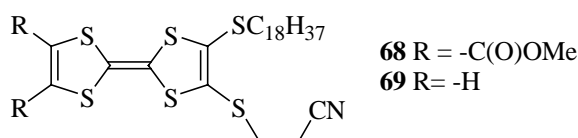
La monocapa sembla tenir un empaquetament bi-dimensional de tipus parquet (fletxes blanques, Figura 3.4-I) amb dímers de TTFs orientats alternadament paral·la i perpendicularment respecte les direccions de propagació de l'empaquetament. La distància entre dues posicions equivalents al llarg d'una columna donada dins del parquet és de 27.3 ± 0.2 Å i la distància entre dos punts equivalents sobre columnes contigües és de 16.5 ± 0.5 Å. Considerant aquests paràmetres d'empaquetament sembla que dues molècules estan adsorbides paral·lela (o antiparal·lelament) respecte elles en cada secció del parquet, amb el seu pla molecular paral·lel a la superfície del grafit, fet que s'ha volgut representar esquemàticament sobre la imatge de STM de la Figura 3.4-I sobreposant quatre molècules de **65** sense substituents. No s'observa cap disimetria clara en les imatges que pugui estar relacionada amb l'estructura de les molècules i donar alguna indicació sobre la seva orientació.

La química supramolecular dels TTFs en estat cristal·lí ve dominada per apilaments ϕ - ϕ i interaccions S...S laterals. Sobre la superfície del grafit, sembla que el primer tipus d'interacció no és possible perquè les unitats de TTF prefereixen formar apilaments ϕ - ϕ amb els sistemes ϕ del substrat. Aquesta observació ve recolzada per les interaccions

d'apilament descrites de derivats de TTF amb estructures semblants a les del grafit, els fulerens.¹⁷²

Utilitzant tant 1-octanol com 1-feniloctà, no s'observen monocapes de les molècules simètriques **55** i **67**. Sembla raonable pensar que l'absència d'adsorció prové de la manca d'interaccions favorables adsorbat-adsorbat que puguin establir aquest tipus de monocapes sobre el grafit; tot i que, el compost **65** no posseeix grups que puguin interaccionar molt fortament. El motiu exacte de l'adsorció de **65** i no de **55** i **67** roman encara sense explicació clara, però és important subratllar que existeixen molt pocs precedents d'adsorció de molècules no-amfifíliques sobre grafit sota condicions líquid-sòlid.^{154e}

3.4.b Derivats de TTF monoalquilats



Els derivats de TTF **68** i **69** incorporen ambdós una cadena octadecil i difereixen només en quant a la presència de grups ésters o àtoms d'hidrogen en un costat del cor TTF. Tot i aquesta petita diferència aparent, es formen espontàniament monocapes de **68** – a l'igual que pel derivat estructuralment relacionat **65** que conté dos grups carboximetil – per deposició a partir tant de 1-octanol com de 1-feniloctà (Figura 3.4-II), però la deposició de dissolucions de **69** en aquests dos dissolvents no resulta en l'observació de monocapes en la interfase líquid-sòlid.

¹⁷² (a) Saito, G.; Teramoto, T.; Otsuka, A.; Sugita, Y.; Ban, T.; Kusunoki, M.; Sakaguchi, K.-i. *Synth. Met.* **1994**, *64*, 359-368. (b) Llacay, J.; Tarrés, J.; Rovira, C.; Veciana, J.; Mas, M.; Molins, E. *J. Phys. Chem. Solids* **1997**, *58*, 1675-1678. (c) Konarev, D.V.; Valeev, E.F.; Yu, A.; Slovokhotov, L.; Shul'ga, M.; Roschupkina, O.S.; Lyubovskaya, R.N. *Synth. Met.* **1997**, *88*, 85-87. (d) Konarev, D.V.; Yu, A.; Kovalevsky, Coppens, P.; Lyubovskaya, R.N. *Chem. Commun.* **2000**, 2357-2358. (e) Konarev, D.V.; Lyubovskaya, R.N.; Drichko, N.V.; Yudanov, E.I.; Shul'ga, Y.M.; Litvinov, A.L.; Semkin, V.N.; Tarasov, B.P. *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 803-818. (f) Konarev, D.V.; Neretin, I.S.; Slovokhotov, Y.L.; Litvinov, A.L.; Otsuka, A.; Lyubovskaya, R.N.; Saito, G.N. *Synth. Met.* **2002**, *131*, 87-92.

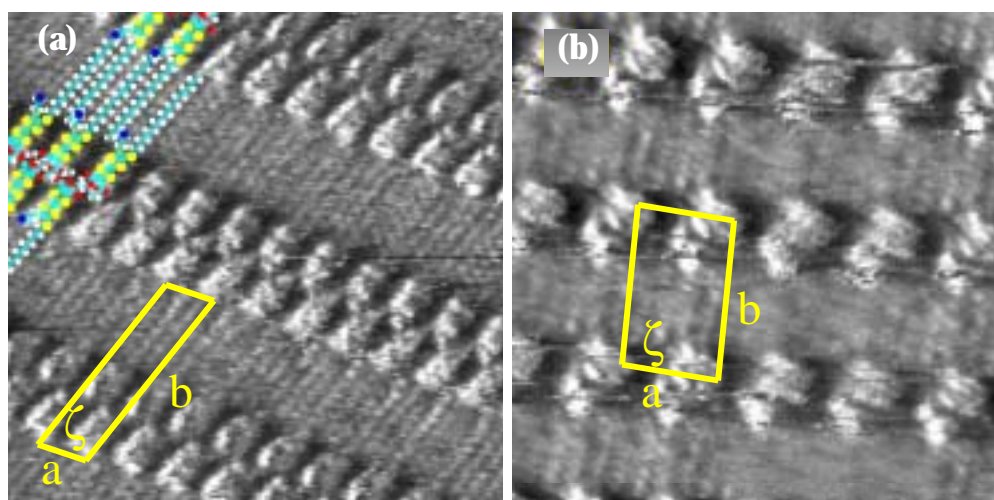


Figura 3.4-II: (a) Imatge de STM d'una monocapa de **68** en la interfase 1-octanol-grafit on és evident l'estructura de cintes i les cadenes alquílques estan interdigitades. Se sobreposen set molècules sobre la imatge com a representació esquemàtica de la seva disposició en la monocapa (Dimensions 11.9x11.9 nm. $I_{set}= 0.8$ nA; $V_{bias}= -0.616$ V). (b) Imatge de STM d'una monocapa de **68** fisisorbida en una interfase 1-feniloctà-grafit (Dimensions 5x5 nm. $I_{set}= 0.8$ nA, $V_{bias}= -0.5$ V).

Les imatges de STM d'una monocapa de **68** dipositat des de 1-octanol (Figura 3.4-IIa) revelen una estructura de cintes on les molècules estan diposades cara a cara, i les cadenes alquílques de cintes contigües s'interdigiten. La distància intermolecular entre dues molècules equivalents dintre d'una mateixa cinta (paràmetre a de la cel·la unitat) és de 13.4 ± 0.2 Å i la distància entre dos punts equivalents de cintes adjacents (paràmetre b de la cel·la unitat) és 36.4 ± 1.1 Å. Aquests paràmetres d'empaquetament suggereixen que els grups cianoetil i com a mínim un dels grups éster per unitat TTF no estiguin totalment adsorbits sobre la superfície del grafit. Hipòtesi que concorda amb l'estructura en estat sòlid del 2,3-bis(carboximetil)-tetrathiafulvalè on els seus dos grups carboximetil no són paral·lels al pla format pels anells de la unitat TTF (estan girats respecte a ell i entre ells).¹⁶⁰ Quan **68** s'adsorbeix en la interfase 1-feniloctà-grafit (Figura 3.4-IIb), la distància entre estructures brillants al llarg d'una columna és més gran que en 1-octanol ($a = 19.2 \pm 0.2$ Å). Els altres paràmetres de la cel·la unitat són $b = 35.5 \pm 0.5$ Å i $z = 85 \pm 1$. Això implica que una estructura brillant pot estar composta per més d'una unitat TTF ja que el nombre de cadenes alquílques observat sobre el substrat és més gran que el nombre d'àrees brillants: en 1-feniloctà s'observen 2 cadenes alquílques / 1 àrea brillant i en 1-octanol 3 cadenes alquílques / 2 àrees brillants. Les dificultats a l'hora de definir una estructura precisa de la monocapa es deuen a la gran variabilitat del contrast exhibit pels cors TTF (tal i com es mostrarà al llarg d'aquest capítol), però es pot concloure que en els

dos casos en les monocapes les unitats riques en electrons ϕ estan planes respecte a la superfície, orientades de costat i cap a cap en una cinta continua.

3.4.c Derivats de TTF dialquilats

Es van investigar diferents derivats de TTF dialquilats (Figura 3.4-III) per tal d'entendre l'efecte del model de substitució en l'empaquetament 2D. D'aquesta manera, es van estudiar compostos amb cadenes alquíliques en un mateix costat de la unitat TTF (posicions 2 i 3 o 6 i 7) o en costats oposats (posicions 2 i 6 o 2 i 7, per exemple).

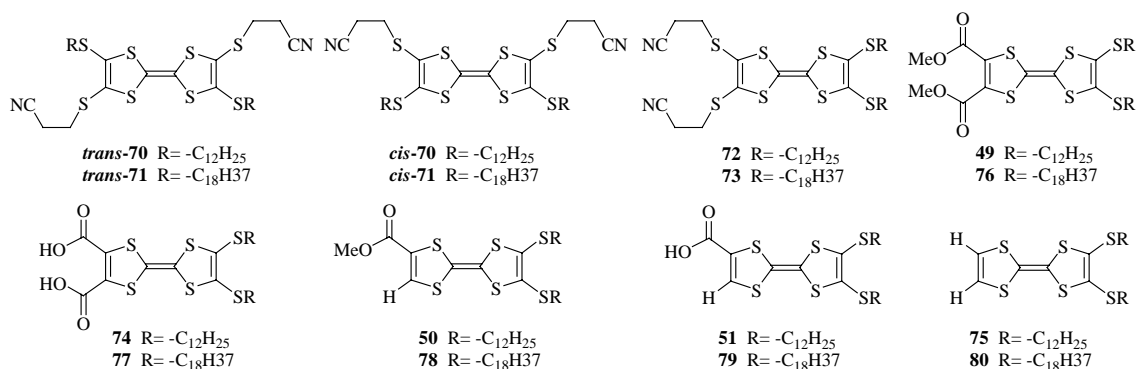


Figura 3.4-III: Derivats de TTF dialquilats.

Pel que fa al compost **71**, es va observar la formació de monocapes de l'isòmer *trans-71* en interfases 1-octanol-grafit, i no en 1-feniloctà. En la Figura 3.4-IVa es mostra una imatge d'aquestes monocapes on es pot apreciar clarament una estructura en forma de cintes amb defectes. Una ampliació d'aquesta imatge (Figura 3.4-IVb) revela resolució submolecular, especialment evident per les cadenes alquíliques on es poden apreciar els grups metilens individuals. La distància entre dues molècules successives dins d'una cinta és de 8.3 ± 0.2 Å (molt més curta que en el cas de les cintes de **68**) i la distància entre dos punts equivalents de cintes adjacents és de 36 ± 1 Å (indicat com a L en la Figura), una separació relativament gran que es deu a que no hi ha interdigitació entre cadenes alquíliques (veure molècula model sobreposada en la Figura).

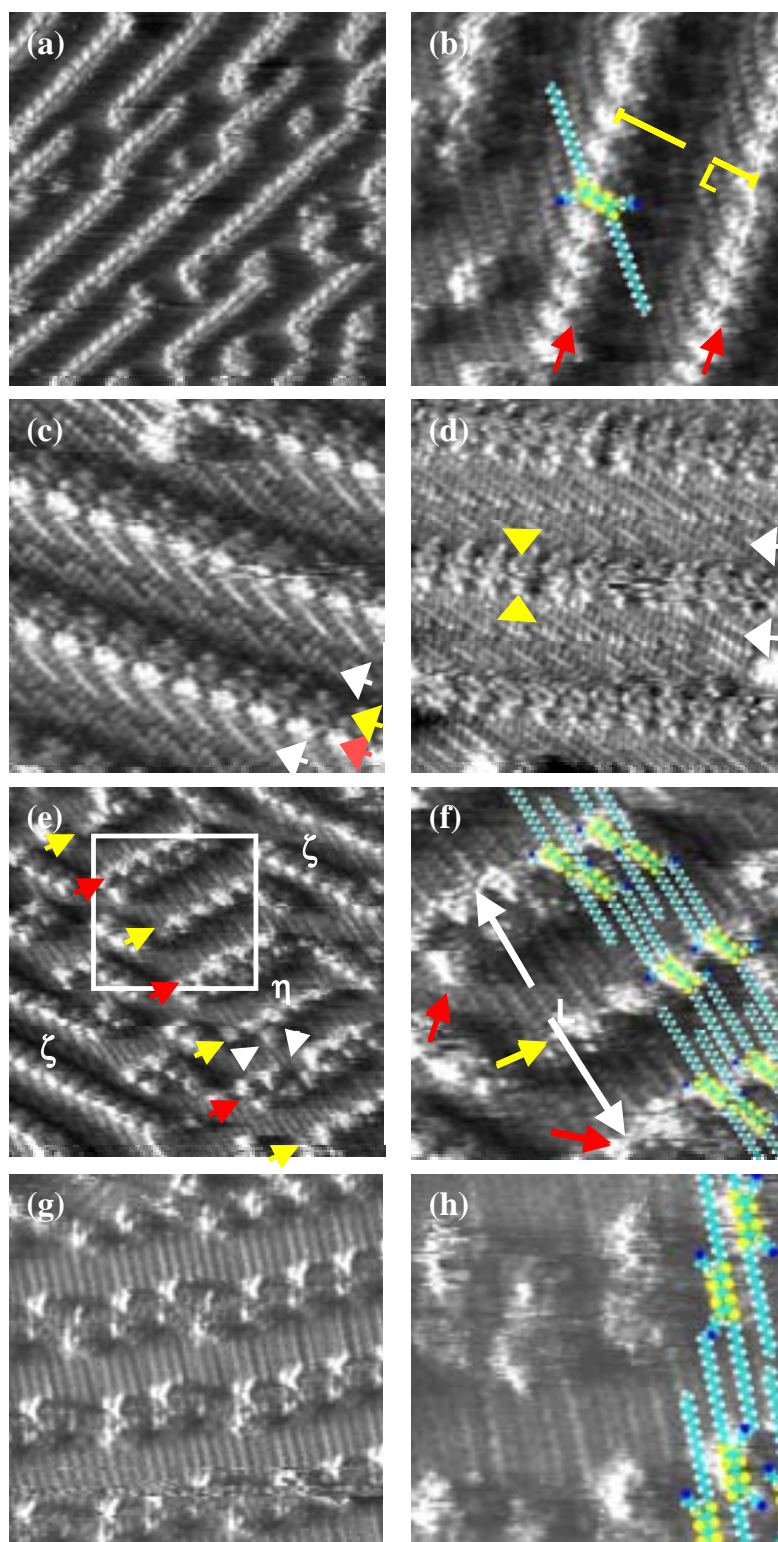


Figura 3.4-IV: Les imatges de STM de (a) a (f) corresponen a monocapes de *trans*-71 i de (g) a (h) a monocapes de *cis*-71. (a) Dimensions 24.9x24.9 nm, $I_{set}=0.5$ nA i $V_{bias}=-0.63$ V. (b) Ampliació imatge (a) de 10x10 nm. $I_{set}=0.5$ nA i $V_{bias}=-0.23$ V. (c) Dimensions 9x9 nm. $I_{set}=0.5$ nA i $V_{bias}=-0.20$ V. (d) Dimensions 11.7x11.7 nm. $I_{set}=0.5$ nA i $V_{bias}=-0.22$ V. (e) Polimorfs ζ i η . Dimensions 19.5x19.5 nm. $I_{set}=0.5$ nA i $V_{bias}=-0.29$ V. (f) Ampliació imatge (e). Dimensions 9x9 nm. $I_{set}=0.5$ nA i $V_{bias}=-0.29$ V; (g) Dimensions 13.8x13.8 nm, $I_{set}=0.9$ nA i $V_{bias}=-0.31$ V. (h) Ampliació de (g). Dimensions 6x6 nm, $I_{set}=0.8$ nA i $V_{bias}=-0.29$ V.

Tal i com s'havia insinuat abans, el contrast de les unitats de TTF varia degut a efectes de l'escombrat. Comparant dues imatges de l'isòmer *trans*-71 enregistrades a diferents angles de rotació¹⁷³ (Figura 3.4-IVc-d) es veuen diferències interessants. En la Figura 3.4-IVc, les unitats de TTF apareixen com àrees brillants (fletxa vermella) amb àrees grises just al costat (fletxa groga) i les cadenes alquíliques molt ben resoltes (fletxes blanques). Mentre que en la Figura 3.4-IVd, les unitats de TTF apareixen amb un altre contrast i és possible distingir els dos anells dels cors TTF (fletxes grogues); novament, les cadenes alquíliques van poder ser resoltes (fletxes blanques). Aquestes imatges mostren (i passa el mateix per la resta d'imatges enregistrades) que quan l'eix de les cintes no coincideix amb la direcció d'escombrat, la part de la unitat de TTF que "veu" primer la punta del STM apareix més brillant que la resta de la unitat. D'aquesta manera, es pensa que les diferències observades es deuen al canvi de la direcció d'escombrat respecte a la monocapa. En tots els casos, els paràmetres d'empaquetament no canvien. En la imatge mostrada en la Figura 3.4-IVd es poden apreciar també línies de soroll quan la punta passa per sobre dels cors de TTF, situació molt comú per aquest grup de compostos (evident també en una de les imatges mostrades més endavant). S'interpreta aquest efecte com una forta interacció entre la punta i el cor de les molècules.

Juntament amb aquest empaquetament (anomenat polimorf- ζ) co-existeix un segon polimorf (η) de l'isòmer *trans*-71. La Figura 3.4-IVe mostra una imatge de STM on es van observar els dos polimorfs. En els dominis formats pel polimorf- ζ , les molècules s'empaqueten tal i com s'ha comentat en l'anterior paràgraf, mentre que en el cas dels dominis de polimorf- η , les molècules s'organitzen en una estructura de cintes formades alternadament per dos cors de TTF i un únic cors de TTF (fletxes vermelles i grogues, respectivament). És interessant destacar la gran adherència d'aquest empaquetament que fins i tot en presència de defectes (fletxes blanques) no es veu interromput. En l'ampliació d'aquesta figura (Figura 3.4-IVf), es poden apreciar millor els dos tipus de cintes: cintes de doble-cor (fletxes vermelles) i cintes de cor-individual (fletxa groga). La distància intermolecular entre dos molècules equivalents en una cinta és de $15.2 \pm 0.9 \text{ \AA}$ i entre dos punts equivalents de cintes equivalents de $84 \pm 2 \text{ \AA}$ (L a la figura). La distància intermolecular no canvia (dintre de l'error experimental) per molècules adsorbides en una

¹⁷³ Angle relatiu entre la cinta i la direcció d'escombrat de la punta, que en les imatges presentades és sempre d'esquerra a dreta.

cinta de doble-cor o de cor-individual. L'alternació entre files de doble i cor-individual es pot explicar com a conseqüència de l'apropament imposat per les interaccions de les cadenes alquíliques per formar un empaquetament 2D amb interaccions de van der Waals optimitzades entre cadenes i entre elles i la superfície. No es van observar monocapes estables per l'isòmer *trans-70* –isòmer que només difereix del *trans-71* en la longitud de les cadenes alquíliques (12 *versus* 18 àtoms de carboni) – en cap dels dissolvents.

L'isòmer *cis-71* forma espontàniament monocapes en interfases líquid-sòlid tant en 1-octanol com en 1-feniloctà. En la Figura 3.4-IVg es mostra una imatge d'escala gran on es pot veure una d'aquestes monocapes que presenten estructura de cintes. La resolució submolecular, novament aconseguida, permet la identificació de les diferents parts de la molècula. Els cors de TTF apareixen amb un contrast brillant i les cadenes octadecil amb un contrast més fosc. Les cadenes alquíliques són perpendiculars a l'eix de les cintes i estan interdigitades (veure molècules model sobreposades en la imatge). No es van observar cintes de cors individuals per *cis-71* en cap dels experiments efectuats. La Figura 3.4-IVh és una ampliació de Figura 3.4-IVg on es poden distingir clarament els cors i les cadenes alquíliques de les molècules. La distància intermolecular entre dues molècules equivalents dins d'una mateixa cinta és de $17.8 \pm 0.9 \text{ \AA}$ i la distància entre dos punts equivalents de cintes adjacents és de $34.6 \pm 1.5 \text{ \AA}$. A diferència de l'isòmer *trans*, es formen monocapes estables tant per *cis-70* (cadena dodecil) com per *cis-71* (cadena octadecil) en ambdós dissolvents. L'isòmer *cis-70* presenta el mateix empaquetament que el seu anàleg octadecil en els dos dissolvents, amb un canvi en la distància entre punts equivalents de cintes adjacents que es correspon amb la diferència de longitud de les seves cadenes alquíliques en comparació amb *cis-71*.

Aquests experiments han permès distingir els isòmers de **70** i **71**; tot i que la seva identificació no és trivial degut a que el contrast de les molècules no és del tot constant i es poden observar formes diferents en les zones d'elevat corrent d'efecte túnel corresponents als cors de TTF. En aquest sentit, un factor important és l'angle amb el qual la punta passa sobre la unitat de TTF i que ja s'havia comentat abans al parlar de **68**. En la Figura 3.4-V es mostra com canvia el contrast dels cors TTF amb la direcció d'escombrat, així en la Figura 3.4-Va-c els dímers de cors TTF de *cis-71* apareixen com un gran cor individual mentre que en el cas de la Figura 3.4-Vd-f es resolent perfectament.

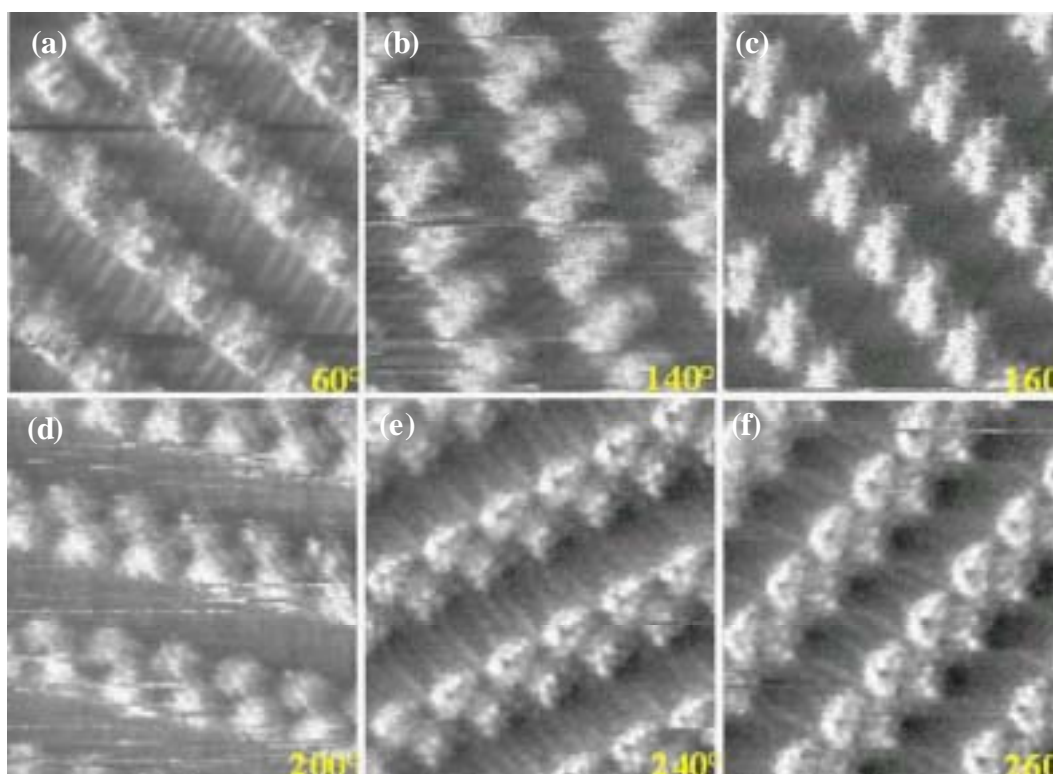


Figura 3.4-V: Sèrie d'imatges de STM de l'isòmer *cis*-**71** on s'ha canviat sistemàticament l'angle de rotació de l'escombrat de la punta. Dimensions 9.6×9.6 nm, $I_{set}=0.8$ nA i $V_{set}=-0.18$ V.

Els compostos **72** i **73**, on les dues cadenes alquíliques estan unides en el mateix extrem de la unitat de TTF, no mostren adsorció sobre la superfície del grafit en cap dels dissolvents emprats. No es va obtenir cap imatge d'aquests isòmers constitucionals dels parells *cis/trans*-**70** i *cis/trans*-**71**. El motiu que el seu auto-assemblement no es vegi afavorit es deu probablement a la impossibilitat d'un empaquetament estable de les cadenes alquíliques sobre la superfície i a l'ambivalència de la superfície vers el grup propionitril (*vide infra*).

A part dels compostos dialquilats citats fins ara, també es van investigar quatre derivats de TTF amb grups carboxílics: els àcids dicarboxílics **74** i **77** i els derivats monocarboxílics **51** i **79**. Per **74** i **77** només es van obtenir unes poques imatges de baixa resolució on les molècules semblen estar organitzades formant dímers al llarg de cintes (Figura 3.4-VI).

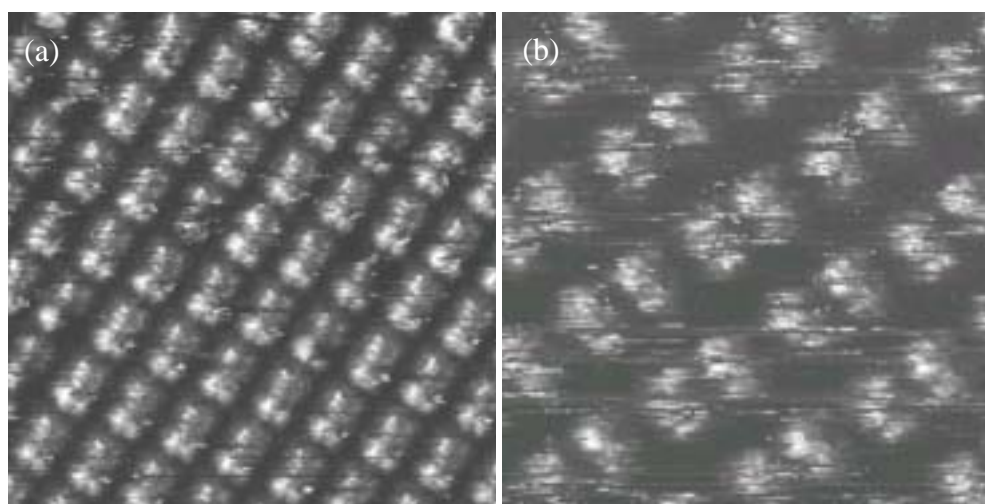


Figura 3.4-VI: (a) Imatge d'una monocapa de **77** en la interfase 1-octanol-grafit (Dimensions $22.6 \times 22.6 \text{ nm}^2$, $I_{set} = 1.0 \text{ nA}$ i $V_{set} = -0.6 \text{ V}$). (b) Imatge de la mateixa monocapa d'escala més petita (Dimensions $10.9 \times 10.9 \text{ nm}^2$, $I_{set} = 1.0 \text{ nA}$ i $V_{set} = -0.6 \text{ V}$).

Pels àcids monocarboxílics **51** i **79**, tot i que és possible la formació de dímers units per enllaços d'hidrogen a través dels grups àcids,¹⁷⁴ no es va observar la formació de monocapes estables en la interfase líquid-sòlid per cap dels dos dissolvents. Una possible explicació a aquest comportament seria que l'àcid dicarboxílic formés dímers cap-cua capaços d'adsorbir-se, mentre que els àcids monocarboxílics formarien dímers cap-cap que no es podrien empaquetar de forma eficient sobre la superfície.

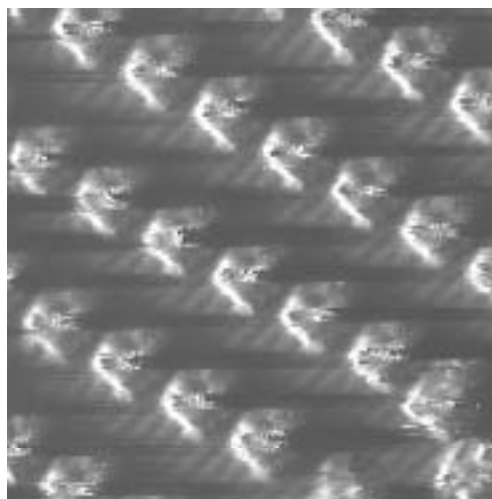
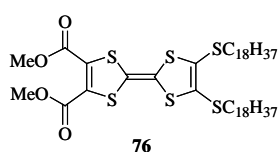


Figura 3.4-VII: Estructura i imatge de STM del dièster **76** (Dimensions $11 \times 11 \text{ nm}$, $I_{set} = 0.9 \text{ nA}$, $V_{set} = -0.5 \text{ V}$).

¹⁷⁴ D. Hadži, S. Detoni *The Chemistry of Acid Derivatives Part 1*, Ed. S. Patai, J. Wiley & Sons, New York, **1992**.

El monoéster **50** – amb dues cadenes dodecil – tant en 1-feniloctà com en 1-octanol i, el diéster **76** – amb dues cadenes octadecil – en 1-feniloctà, formen monocapes clarament diferents a les del diàcid **77**. La distància entre dues àrees d'alt corrent d'efecte túnel pel diéster **76** és de 17.7 Å mentre que la distància entre files adjacents és d'aproximadament 28.8 Å (Figura 3.4-VII).

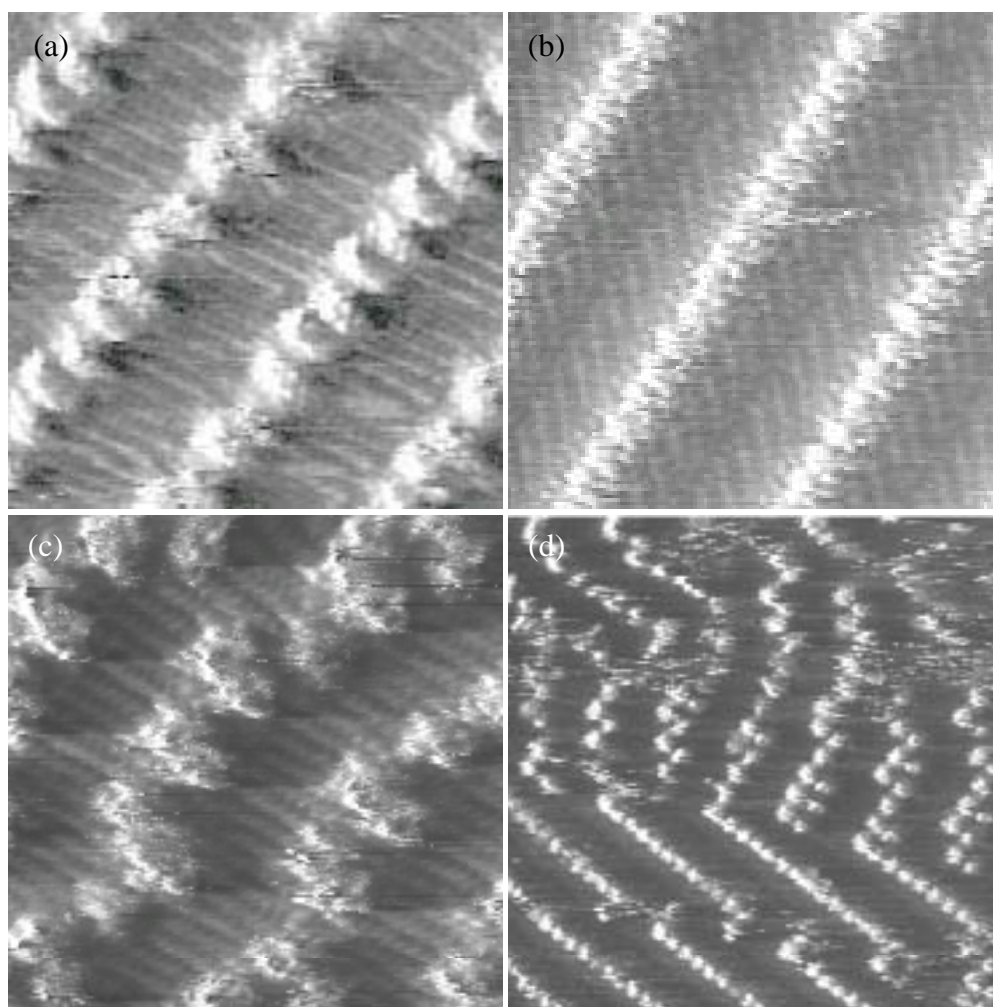


Figura 3.4-VIII: Imatges de STM del monoéster **50**: (a) Polimorf- ζ . (~9x9 nm); (b) Polimorf- η (~14x14 nm). (c) Polimorf- ι (~10x10 nm). (d) Polimorf- ν (~23x23 nm).

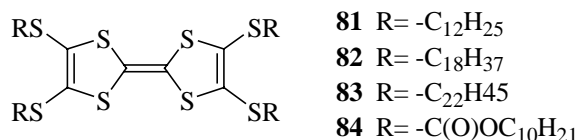
Això contrasta amb la majoria d'imatges obtingudes pel monoéster **50**, pel qual s'observen nombroses estructures polimòrfiques on les cadenes alquíliques estan orientades de forma diferent (Figura 3.4-VIIIa-d). En 1-feniloctà s'aprecien dos polimorfos diferents: ζ i η . En el polimorf ζ (Figura 3.4-VIIIa), les cadenes alquíliques són quasi perpendiculars a l'eix d'empaquetament de les molècules, mentre que pel polimorf η (Figura 3.4-VIIIb), les cadenes alquíliques estan orientades formant un cert angle respecte

a aquest eix. La distància entre dues files és de 32 i 36 Å pels polimorf ζ i η , respectivament. Notar que la distància entre cintes és més gran pel polimorf η perquè en aquest cas no tenim interdigitació de cadenes entre fils adjacents. La distància entre dues zones brillants és d'aproximadament 9.5 Å pel polimorf ζ i 8.2 Å per η , que és quasi la meitat que la corresponent distància en el cas de **76**. Això indica que una àrea brillant en les imatges de **76** probablement conté dos grups TTF. S'observen dos polimorf més (θ i δ) per **50** en 1-octanol (Figura 3.4-VIIIc-d). El polimorf δ és molt semblant a l'estructura del diéster **76** (en quant a la distància entre àrees brillants dins d'una mateixa cinta, Figura 3.4-VIIIc). Per altra banda, el polimorf θ , que es pot veure en el centre de la Figura 3.4-VIII d, mostra una dimerització aparent de les unitats de TTF, una característica que també va ser observada per *trans*-**71**.

Els compostos **75** i **80** – on les dues cadenes alquíliques són en un mateix costat de la unitat TTF i es tenen àtoms d'hidrogen en l'altre extrem – no s'organitzen en monocapes estables en la interfase líquid-sòlid per cap dels dissolvents. De nou, es pensa que la raó seria la manca d'interaccions molècula-molècula i molècula-substrat. La presència de grups carboxilat en aquests compostos sembla que porta a la formació de monocapes auto-assemblades.

3.4.d Derivats de TTF tetralquilats

Es van investigar els derivats de TTF **81**, **82**, **83** i **84** en interfases líquid-sòlid perquè les monocapes d'aquests derivats podrien tenir els cors de TTF aïllats els uns respecte els altres – degut a la presència de les quatre cadenes alquíliques llargues – donant l'oportunitat d'estudiar les propietats electròniques del sistema ric en electrons- ϕ aïllat dels seus companys sobre la superfície del grafit.



Aquestes molècules formen espontàniament per auto-assemblatge monocapes en la interfase líquid-sòlid tant en 1-octanol com en 1-feniloctà sobre grafit, amb empaquetaments idèntics en els dos dissolvents. Es presentaran en primer lloc els estudis fets amb **82**, a continuació se seguirà amb **81** i **83** i, s'acabarà amb **84**.

En la Figura 3.4-IX es presenten imatges de resolució submolecular dels dos polimorfs observats per **82** (quatre cadenes octadecil). Els cors TTF apareixen, novament, com a àrees brillants d'elevat corrent d'efecte túnel i les cadenes alquíliques, que normalment poden ser visualitzades en aquest tipus de monocapes, deuen estar en les àrees fosques al voltant de les unitats de TTF. No van poder ser resoltes. En el primer polimorf (Figura 3.4-IXa), les molècules s'empaqueten formant cintes amb una distància intermolecular entre dues molècules equivalents dins d'una mateixa cinta de $18.5 \pm 0.4 \text{ \AA}$ (paràmetre a) i una distància entre punts equivalents de cintes contigües de $28.4 \pm 0.6 \text{ \AA}$ (paràmetre b). L'angle de la cel·la unitat (ζ és $\approx 62^\circ$, amb signe positiu o negatiu perquè existeixen dominis quirals en els seus empaquetaments, o el que és el mateix, orientats amb un angle de signe oposat respecte als eixos principals del grafit. En aquesta estructura compacta no és possible tenir les quatre cadenes alquíliques completament esteses sobre la superfície, situació amb precedents en compostos aromàtics altament substituïts.^{156b} La imatge interior de la Figura 3.4-IXa mostra un possible model de la disposició de les molècules dins de la monocapa. Coexistent amb aquest empaquetament hi ha un segon polimorf on a és de $29.7 \pm 0.9 \text{ \AA}$, b $33.1 \pm 1.0 \text{ \AA}$ i $\zeta \approx 3^\circ$ (Figura 3.4-IXb). Basant-se en aquests paràmetres s'assumeix que les quatre cadenes alquíliques estan completament adsorbides sobre la superfície del grafit. En la imatge interior de la Figura 3.4-IXb es pot veure una frontera entre un domini de polimorf compacte (esquerra) i un de polimorf menys compacte (dreta). Se sobreposen dues molècules model per més claredat. L'orientació de les cadenes octadecil és merament arbitrària però té en compte les restriccions conformacionals dels grups tioalquil. L'empaquetament menys compacte, basant-se en les dades de STM, podria implicar la co-adsorció de molècules de dissolvent, que no haurien pogut ser resoltes.

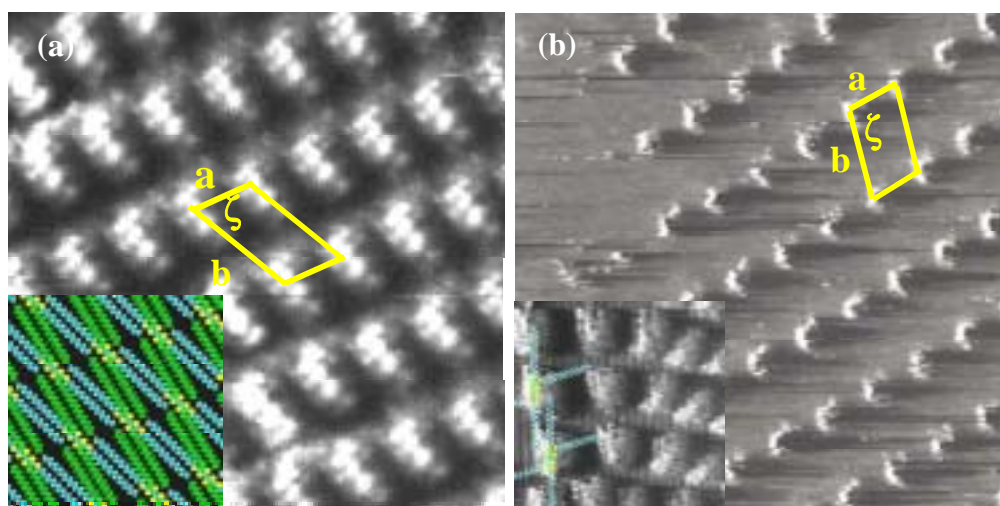


Figura 3.4-IX: Imatges de STM de **82**: (a) empaquetament compacte en una interfase 1-octanol-grafit (13.6×13.6 nm, $I_{set}=0.4$ nA, $V_{set}=-0.92$), la figura interior mostra un possible model; (b) empaquetament menys compacte (17.4×17.4 nm, $I_{set}=0.2$ nA, $V_{set}=-0.51$), la figura interior mostra una zona on coexisteixen els dos tipus d'empaquetament, se sobreposen dues molècules per claredat (10.4×10.4 nm, $I_{set}=0.5$ nA, $V_{set}=-0.56$).

Sorprenentment, després de cert temps, la monocapa de **82** es trenca en clústers i apareixen àrees brillants aïllades (Figura 3.4-X) quan el dissolvent encara és present. Aquest fenomen va ser observat en nombroses sessions d'experiments i per diverses concentracions inicials de **82** en els diferents dissolvents. Imatges de gran escala dels clústers moleculars revelen l'estabilitat d'aquests nanoclústers aparentment aïllats (Figura 3.4-Xa). En alguns casos les molècules apareixen adsorbides molt a prop les unes de les altres, tal i com s'indica amb fletxes negres, i d'altres vegades adsorbides individualment sobre la superfície (fletxes blanques). La Figura 3.4-Xb és una ampliació de l'àrea indicada en Figura 3.4-Xa. Aquestes molècules adsorbides aïlladament no poden interaccionar directament amb altres molècules de TTF coadsorbides perquè la distància entre una molècula individual adsorbida i la seva veïna més pròxima és de ~ 4.1 nm, distància més llarga que una cadena octadecil completament estesa (~ 2 nm).

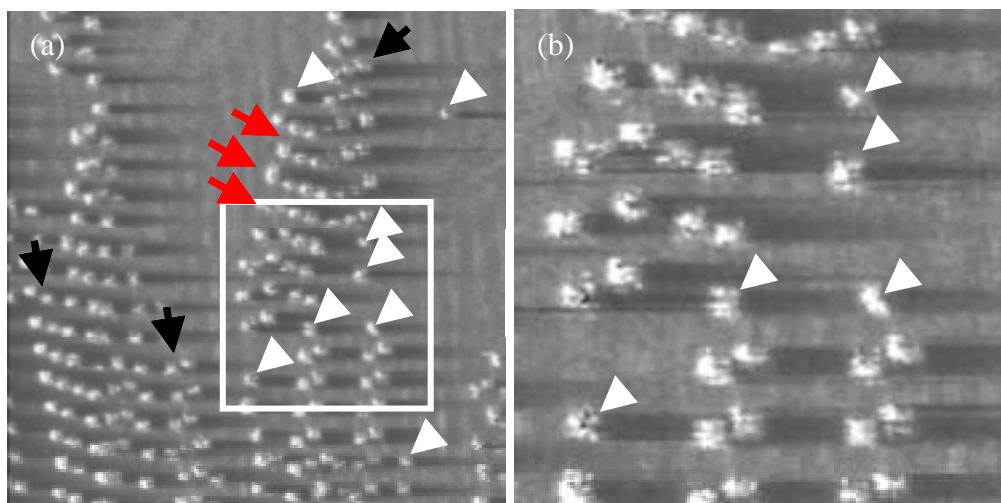


Figura 3.4-X: Imatges de STM de **82**: (a) Molècules individualment adsorbides assenyalades mitjançant fletxes. Les fletxes vermelles indiquen una àrea d'empaquetament poc compacte i les negres àrees on les molècules estan properes les unes amb les altres (55.0 x 55.0 nm, $I_{set}=0.5nA$, $V_{set}=-0.37$ V); (b) Ampliació de la zona indicada en (a) que mostra clústers de C58. Les fletxes blanques indiquen molècules individualment adsorbides (23.1 x 23.1nm, $I_{set}=0.5$ nA, $V_{set}=-0.30$ V).

Si s'observen amb deteniment les imatges es veu que sovint apareixen línies contínues paral·leles de baix contrast, que no es poden atribuir al grafit. Aquestes línies apareixen tant en interfases 1-feniloctà/grafit com en 1-octanol/grafit. Les imatges de STM d'alta resolució de molècules sobre una superfície requereixen que aquestes estiguin immobilitzades durant l'adquisició de dades ja que una freqüència típica d'escombrat de l'ordre de 30 Hz (30 línies/segon) no permet "congelar" molècules que s'estiguin difonent.¹⁷⁵ La cristallització 2D limita la mobilitat lateral de les molècules i esdevé un factor clau per la visualització amb èxit de molècules amb resolució submolecular en la interfase líquid/sòlid, on les interaccions entre adsorbat i substrat són típicament dèbils. D'aquesta manera, és molt sorprenent que s'observin molècules aïllades. Una interacció forta inesperada entre el cor del TTF amb el grafit no és únicament l'origen d'aquest fenomen perquè aquest és l'únic derivat de TTF (entre més de 20) estudiat que presenta aquest comportament. A més, els clústers i les àrees brillants "aïllades" només apareixen en un determinat moment, després d'haver-se format i visualitzat monocapes. Les línies paral·leles són una característica típica de difusió en una direcció de molècules en una superfície.^{154g} No s'havia observat abans ni en 1-feniloctà, ni en 1-octanol aquest fenomen

¹⁷⁵ Berner, S.; Brunner, M.; Ramoino, L.; Suzuki, H.; Güntherodt, H.-J.; Jung, T. A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 175-181.

a gran escala. Samorí et al. van mostrar que derivats ftalocianina es poden adsorbir perpendiculars a la superfície o amb el pla aromàtic paral·lel al substrat de grafit en un estat gel, on la difusió és més baixa que en el present cas.¹⁷⁶

La fisisorció d'una dissolució de **82** i 1-triacontanol porta a la formació d'una monocapa del TTF sobre una monocapa de l'alcohol (Figura 3.4-XI). L'empaquetament de **82** és semblant al que s'observa quan aquest s'empaqueta sobre grafit pel seu compte. No es va visualitzar en cap cas adsorció de molècules individuals o clústers d'empaquetament poc compacte.¹⁷⁷ Aquesta observació reafirma la importància de les interaccions adsorbat-substrat en la formació d'empaquetaments auto-assemblats, clústers i molècules aïllades observades per aquest compost.

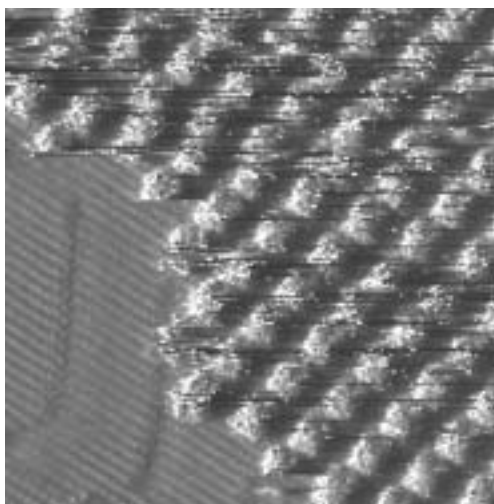


Figura 3.4-XI: Monocapa de **82** (adsorbit amb un empaquetament compacte) sobre una monocapa de 1-triacontanol (18.5x18.5 nm, $I_{set}=0.04$ nA, $V_{set}=-0.36$ V).

A l'igual que per **82** (quatre cadenes octadecil), pel compost **81** (quatre cadenes dodecil) s'observen dos polimorfs diferents. La Figura 3.4-XII mostra dues imatges de resolució submolecular d'aquestes monocapes on es poden reconèixer clarament les unitats de TTF (àrees brillants assenyalades amb fletxes vermelles), se sobreposen molècules model per clarificar l'explicació. En aquest cas tampoc es va poder visualitzar les cadenes alquíliques. Pels dos polimorfs observats, es va trobar que els paràmetres de cel·la unitat

¹⁷⁶ Samorí, P.; Engelkamp, H.; de Witte, P.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M.; Rabe, J.P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2348-2350.

¹⁷⁷ Xu, B.; Yin, S.; Wang, C.; Qiu, X.; Zeng, Q.; Bai, C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10502-10505.

(a , b i ζ) són idèntics, tenint en compte l'error experimental. Únicament es diferencien en l'orientació de les unitats de TTF respecte la direcció d'empaquetament que en el polimorf- ζ coincideix amb la direcció d'empaquetament mentre que en el polimorf- η és de 36° . El fet que els dos empaquetaments es van observar en sessions diferents i que els paràmetres de la cel·la unitat són idèntics suggereix que l'energia d'adsorció d'ambdós empaquetaments és molt propera en energia. Basant-se en el valor dels paràmetres de la cel·la unitat és fa evident que només dues cadenes alquíliques per unitat de TTF estan adsorbides sobre el pla del grafit.^{156b} Aquesta assumpció està recolzada per l'observació que b augmenta amb la longitud de la cadena alquílica.

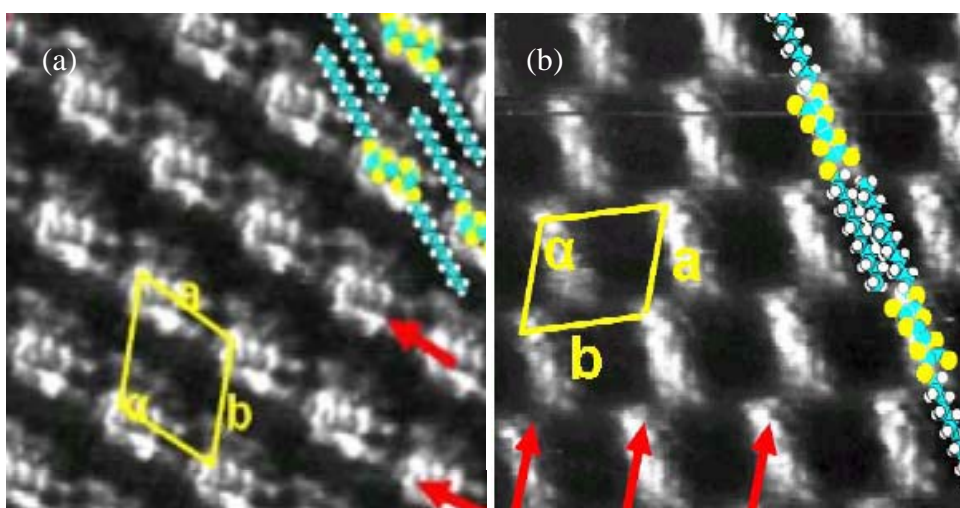


Figura 3.4-XII: Imatges de STM de **81**: (a) Polimorf- ζ en una interfase 1-feniloctà-grafit amb quatre molècules exemple sobreposades. Les fletxes vermelles indiquen direcció empaquetament unitats TTF. Paràmetres cel·la unitat: a $17.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$, b $21.5 \pm 0.7 \text{ \AA}$ i ζ $110.3 \pm 0.3^\circ$ (Dimensions $10.1 \times 10.1 \text{ nm}$, $I_{set}=0.4 \text{ nA}$ i $V_{set}= -0.56 \text{ V}$). (b) Polimorf- η en una interfase 1-feniloctà-grafit quatre molècules exemple sobre posades. Les fletxes vermelles indiquen la direcció d'empaquetament. Mateixos paràmtres de la cel·la unitat que en (a) dins de l'error experimental (Dimensions $9.4 \times 9.4 \text{ nm}$, $I_{set}=0.6 \text{ nA}$ i $V_{set}= -0.19 \text{ V}$).

En la majoria d'imatges de STM de TTFs tetralquilats les cadenes alquíliques no són visibles: no s'observen en cap cas per **81** i poques vegades per **82**. Per al derivat **83** (quatre cadenes docosanyl), les cadenes s'observen més sovint. La Figura 3.4-XIII mostra dues imatges de STM d'aquest compost en 1-feniloctà-grafit on es pot veure que forma ordenaments cristal·lins 2D ben definits.

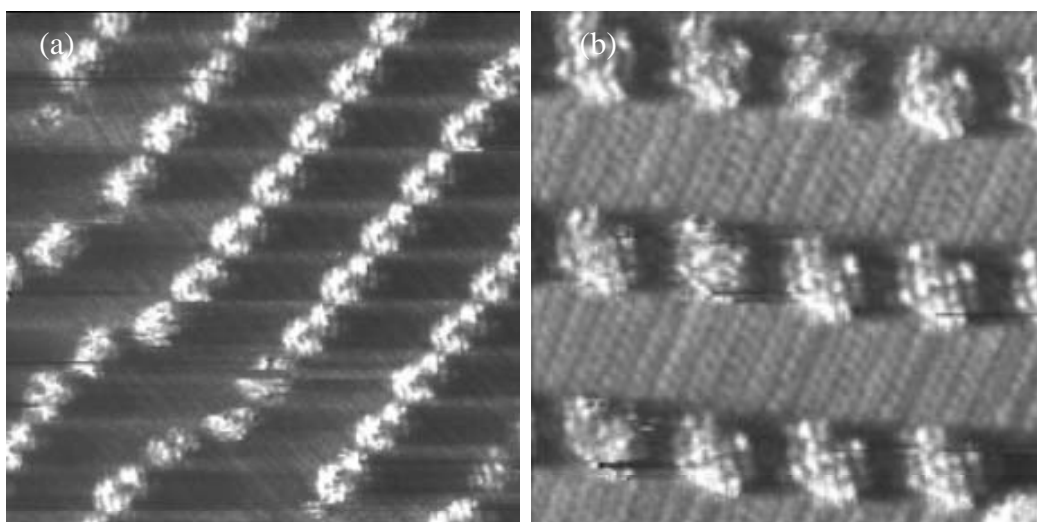


Figura 3.4-XIII: Imatge de STM de **83**: (a) Dimensions $14.0 \times 14.0 \text{ nm}^2$, $I_{set} = 0.6 \text{ nA}$, $V_{set} = -0.38 \text{ V}$. (b) Dimensions $8.4 \times 8.4 \text{ nm}^2$, $I_{set} = 0.6 \text{ nA}$, $V_{set} = -0.37 \text{ V}$.

La distància entre àrees brillants dins d'una mateixa cinta és de 18 \AA i la distància entre files de l'ordre de 36 \AA . L'augment d'aquest paràmetre està d'acord amb l'increment de la cadena alquílica si es compara amb **81** i **82**. D'aquesta manera, es pot dir que la probabilitat de visualitzar les cadenes alquílques esdevé més alta com més llargues siguin les cadenes alquílques. En els casos en que les cadenes alquílques són visibles estan orientades perpendicularment respecte les files de TTFs. La dificultat a l'hora de resoldre les cadenes alquílques es pot deure a: 1) la mobilitat de les cadenes sobre la superfície; 2) la formació de multicapes, on les molècules de TTF actuarien com a motlle per l'adsorció d'una segona capa. El canvi de l'alçada de la punta respecte la mostra no dóna lloc a una clara tendència en el contrast de la imatge, fet que podria haver indicat la formació de multicapes. En línia amb els resultats descrits per Bai i col·laboradors¹⁷⁸, experiments recents han revelat que molècules de TTFs podrien estar adsorbides sobre la primera monocapa, tot i que aquests autors operen en sec i no en dissolució. Per tant, no existeix un equilibri com en el nostre cas. La Figura 3.4-XIVa es mostra una imatge on alguns cors TTF de **83** apareixen més brillants en determinats punts de la monocapa i sempre molt propers a la fila de TTFs. Això es pot atribuir al solapament d'un segon o més cors de TTF immediatament per sobre del cor que estaria adsorbit al substrat. També s'observen àrees brillants sobre les cadenes alquílques entre les files de TTF (Figura 3.4-XIVa). Aquest

¹⁷⁸ Mesures de STM de **82** paral·leles a les nostres sota condicions (presumiblement) de sequedat han revelat aparentment apilaments de TTFs: Lu, J.; Zeng, Q.-d.; Wang, C.; Wan, L.-J.; Bai, C.-L. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 856-857.

tipus de comportament és diferent del mostrat en les imatges de la Figura 3.4-X on apareixen molècules aïllades directament adsorbides sobre el grafit, probablement estabilitzades degut a la presència de dissolvent. No es va observar en cap cas formació de multicapes per **81** i **83**.

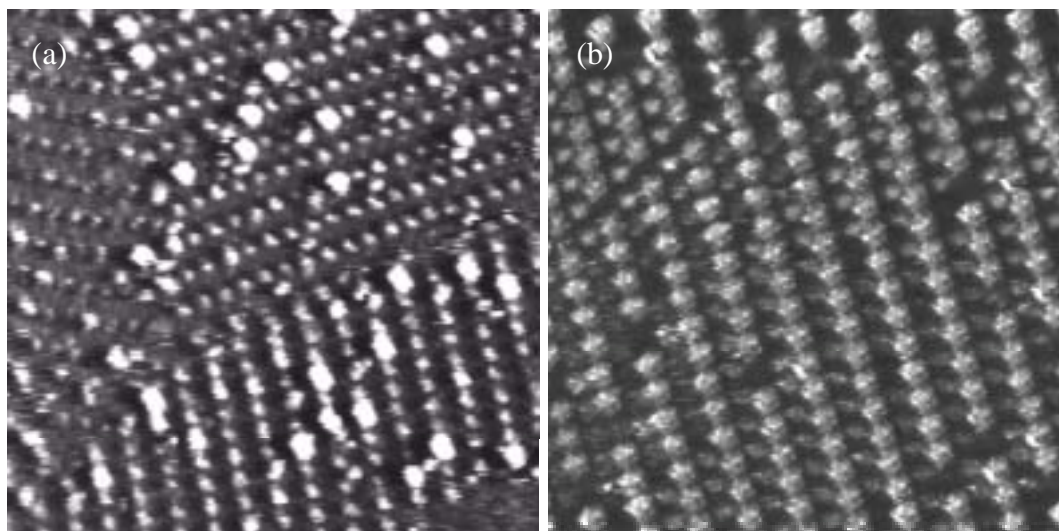


Figura 3.4-XIV: Imatges de gran escala (30×30 nm) de **82** que revelen la formació de multicapes: (a) Solapament de molècules sobre les unitats TTF de la monocapa inferior. (b) Formació d'una segona monocapa en l'espai entre unitats TTF de la monocapa inferior.

D'aquesta manera, es pot veure que l'ordenament de molècules de TTF tetraalquilades sota aquestes condicions d'equilibri és molt complex. La formació de diferents polimorfs per un mateix compost podria indicar la manca d'una geometria d'adsorció afavorida fortament en quant a energia. L'observació d'apilaments de TTFs no és d'estranyar donat la seva facilitat d'establir interaccions ϕ - ϕ favorables.

També es va estudiar la formació de monocapes pel compost **84** (Figura 3.4-XVa) per veure l'efecte que provoca la presència d'un grup éster entre la unitat de TTF i cadascuna de les quatre cadenes alquílques (en comparació amb **81**, **82** i **83** on es tenen àtoms de sofre en aquestes posicions). S'observa la ràpida formació de grans dominis d'un mateix empaquetament format per cintes (Figura 3.4-XVa). La distància entre cintes veïnes és de 21 Å i entre àrees brillants dins d'una mateixa cinta de 14 Å (Figura 3.4-XVc). Les dimensions de les àrees brillants i la separació existent entre elles, novament, fan pensar que estan formades per més d'una unitat de TTF. No es resolen en cap cas les cadenes alquílques, tal i com passava per **81**. La presència de grups ésters en lloc d'àtoms de sofre

provoca un efecte molt semblant en l'empaquetament de les molècules sobre la superfície de grafit.

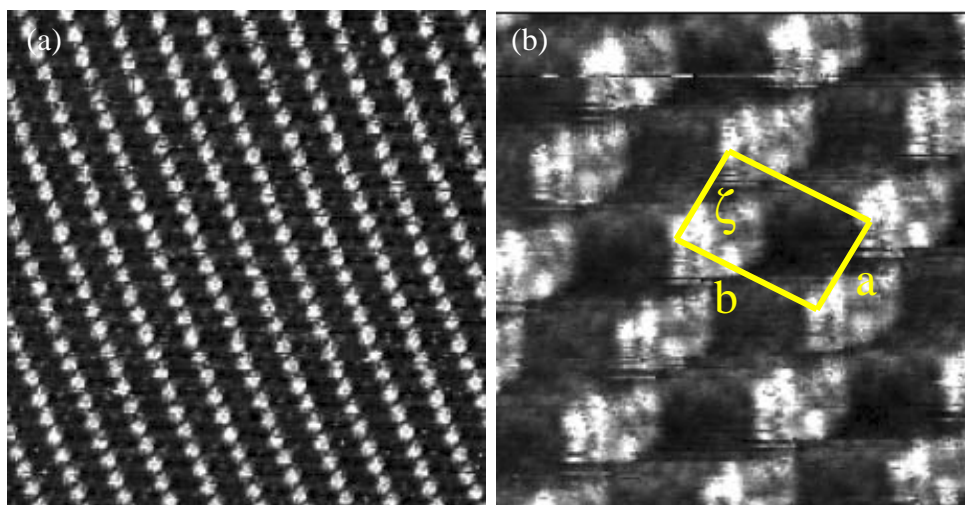


Figura 3.4-XV: (a) Imatge de STM d'una monocapa de **84** en la interfase 1-feniloctà-grafit (Dimensions 35x35 nm, $I_{set} = 0.7$ nA, $V_{set} = -0.26$ V). (b) Imatges de la mateixa monocapa d'escala més petita. Paràmetres de la cel·la unitat (a , b i ζ) són 14.4 \pm 0.3 Å, 20.5 \pm 0.7 Å i $\sim 90^\circ$, respectivament (Dimensions 6x6 nm, $I_{set} = 0.7$ nA, $V_{set} = -0.26$ V).

De forma més general, l'estudi de l'ordenament bidimensionals dels derivats de TTF presentats en la Figura 3.1-II en una interfase líquid-grafit permet concloure que:

- š Canviant els substituents i/o la connectivitat d'aquests en la molècula s'obtenen diferents empaquetaments que van des de molècules aïllades, dímers, cintes i un ordenaments de parquet en el cas del derivat no-amfifílic.
- š La distància lateral entre unitats de TTF en les monocapes de les diferents molècules varia amb la forma d'empaquetament degut a la seva diferent substitució, fent possible el control d'aquesta separació.
- š El paper del dissolvent és crític, donant lloc a canvis en els espaiats dins dels cristalls 2D i a diferents estabilitats de les monocapes.
- š L'estudi del derivat de TTF **82** (quatre cadenes octadecil) va revelar molècules aïllades adsorbides en la interfase líquid-sòlid, un fenomen observat per primera en aquest tipus de monocapes.

3.5 PROPIETATS ELECTRONIQUES DE DERIVATS DE TTF NEUTRES ADSORBITS EN UNA INTERFASE LÍQUID-GRAFIT

Motivats per les interessant propietats electròniques dels derivats de TTF,^{1c,179} es van explorar les propietats de **82** en una interfase líquid-sòlid. Així, es van enregistrar corbes locals de corrent-voltatge – $I(V)$ s – sobre unitats TTF tant de molècules que formen part d'una monocapa (corba negra i promig de 25 espectres) com per molècules individualment adsorbides (corba vermella i promig de 3 espectres) (Figura 3.5-I). En el cas de molècules “aïllades” adsorbides sobre la superfície, només es van considerar les corbes obtingudes sobre una molècula que després de l'adquisició de dades va romandre adsorbida, per aquest motiu no es van incloure en l'anàlisi 25 corbes que mostraven les mateixes característiques que el promig presentat en la Figura 3.5-Ib. En ambdós corbes promig s'observa una marcada asimetria. Aquest comportament rectificador,⁸⁷ presenta un salt molt brusc de la intensitat del corrent d'efecte túnel a un potencial aplicat positiu que es pot correlacionar amb el primer potencial d'oxidació de la molècula en dissolució (veure Taula 3.3-I). El corrent d'efecte túnel es manté després de l'escombrat a aquest potencial, indicant que la molècula encara és present després de l'augment del corrent. Escombrats de voltatge successius sobre la mateixa molècula resulten en corbes $I(V)$ similars, sempre mostrant l'increment sobtat de corrent a potencials positius (veure figura presentada més endavant per **81**). Les corbes obtingudes sobre les parts alquilades de la molècula (no mostrades) són només lleugerament asimètriques i reflecteixen l'asimetria intrínseca de la barrera aïllant (dissolvent entre la punta i la monocapa) de la junció on es pensa que les molècules estan més properes al substrat que no a la punta. En la gràfica interior de la Figura 3.5-Ib es mostra una corba (promig de 25 espectres) obtinguda sobre el grafit situat sota una gota de 1-feniloctà.

D'aquesta manera, les dades de $I(V)$ recol·lectades sobre molècules “aïllades” de **82** són idèntiques (dintre de l'error experimental) a les obtingudes sobre molècules individuals dins de monocapes d'empaquetament compacte i il·lustren que els cors TTF auto-assemblats en monocapes **no** interaccionen electrònicament entre ells.

¹⁷⁹ Nalwa, N. S. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Vol. 1, Ed. John Wiley & Sons: New York, 1997.

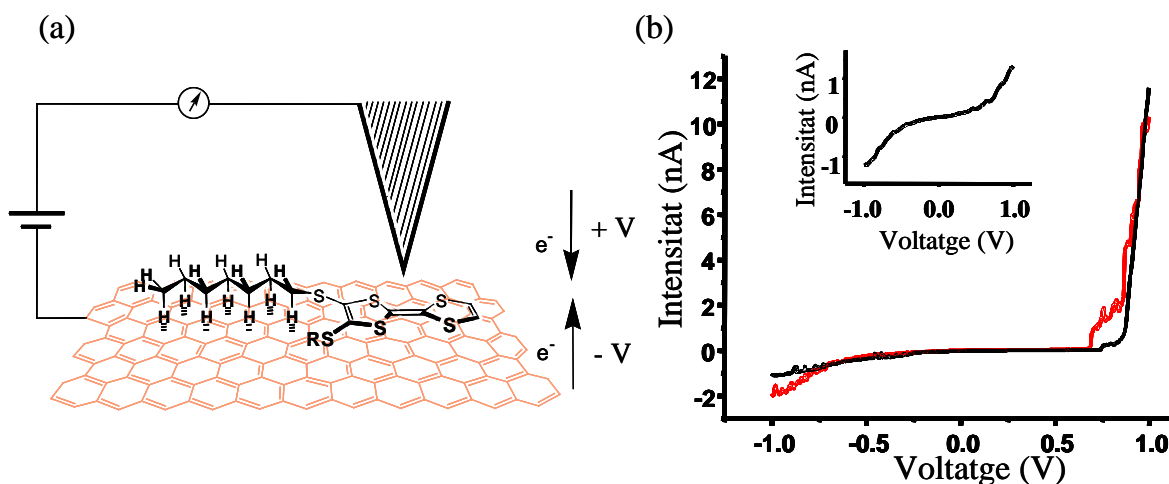


Figura 3.5-I: (a) Representació esquemàtica de la localització de la punta quan s'enregistren corbes de STS sobre les unitats TTF de **82**. (b) Corbes de STS adquirides amb la punta sobre unitats TTF de **82** en una monocapa (negre, la present corba és el promig de 35 espectres) i sobre molècules individualment adsorbides (vermell, la present corba és el promig de 3 espectres). La figura interior és el promig de 25 $I(V)$ s enregistrades sobre grafit sota de líquid.

Pel cas de **81** s'enregistren corbes del mateix tipus on el salt de corrent d'efecte túnel és produït al mateix potencial (dins de l'error experimental), comprensible si es té en compte que les propietats redox dels dos compostos seran pràcticament idèntiques perquè només difereixen en la longitud de les cadenes (Figura 3.5-IIa). En la Figura 3.5-IIb es mostren dues corbes no promitjades enregistrades successivament sobre la mateixa unitat de TTF d'una molècula de **81**. No es pot determinar el valor exacte del salt de corrent degut a la saturació del preamplificador. S'observa un desplaçament de 0.2 V en l'aparició del salt de corrent entre el primer (línia negra) i el segon (línia vermella) escombrat de potencial. De forma similar, es va detectar variació en l'aparició del salt entre corbes $I(V)$ individuals obtingudes en diferents escombrats no successius sobre la mateixa molècula o bé entre corbes obtingudes sobre diferents molècules de la monocapa. Destacar que el salt de corrent no es produeix mai a un potencial inferior a 0.5 V. Alguns factors que podrien explicar aquestes variacions són: (i) la dificultat de posicionar la punta sobre el mateix punt de la unitat de TTF i, (ii) la presència de la capa de líquid. Si es compara la forma de la corba promig (Figura 3.5-IIa) amb la de les corbes individuals (Figura 3.5-IIb), es veu que el pendent del salt de corrent és més gran per les últimes. Aquesta diferència és fruit del promitjat de corbes.

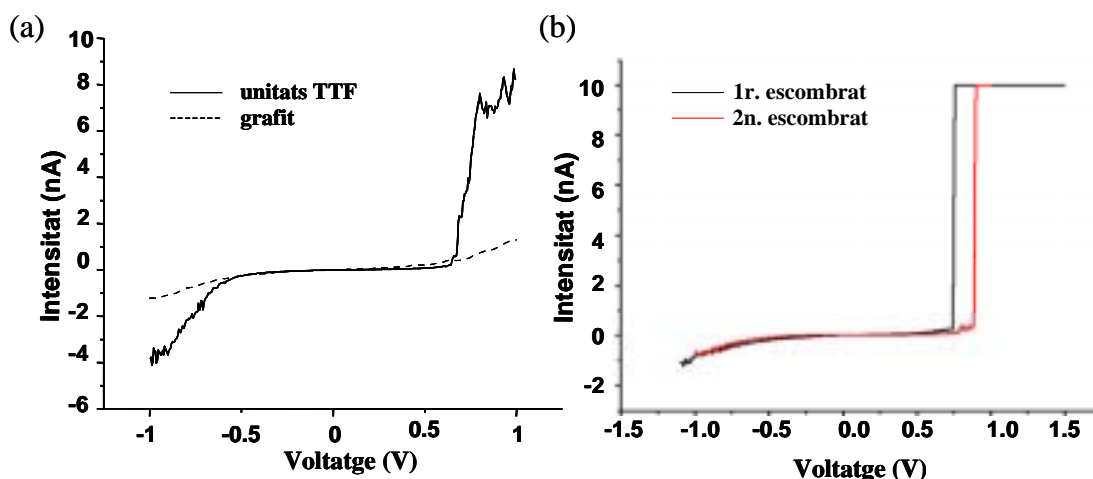


Figura 3.5-II: (a) Corbes de STS adquirides amb la punta localitzada sobre unitats TTF en una monocapa de 8I (línia contínua) i sobre grafit (línia discontinua). La corba contínua és el promig de 34 espectres i mostra una clara asimetria, amb intensitat de corrent d'efecte túnel més grans a potencials positius. La corba discontinua és el promig de 25 espectres i és simètrica. (b) Corbes STS obtingudes fent dos escombrats successius sobre la mateixa unitat TTF (primer escombrat corba negra i segon corba vermella). El salt de corrent és detectat en ambdues corbes indicant la reproduïbilitat de la mesura. S'observa un desplaçament de 0.2V de l'aparició del salt de corrent entre les dues corbes. No es pot determinar la intensitat de corrent màxima del salt perquè el preamplificador se satura.

El potencial de ionització lliurar – determinada per espectroscòpia fotoelectrònica i corresponent a la localització del HOMO – del tetradeciltio-TTF en els seus cristalls és 34.9 eV (on els cors TTF estan apilats)¹⁸⁰ i del BEDT-TTF en fase gas és de 6.7 eV,^{170c,181} d'aquesta manera, els potencials d'ionització són clarament sensibles als substituents units al cor TTF. El nivell de Fermi del grafit és de l'ordre de 4.4 eV.¹⁸² L'encreuament del HOMO de la molècula amb el nivell de Fermi del substat obré la possibilitat de tuneleig ressonant (*resonant tunneling*), que provoca asimetria en les corbes $I(V)$. Schimckler i col·laboradors¹⁸³ van investigar aquest fenomen sobre una base teòrica i van demostrar que el salt es dona a un potencial corresponent al nivell d'energia dels estats oxidats de les molècules adsorbides. Els seus càlculs mostren que el corrent d'aquest procés és més gran que el degut a tuneleig directe sense interacció amb els estats oxidats. La primera evidència experimental per aquest mecanisme va ser descrita per Hipps i col·laboradors¹⁸⁴ on es van

¹⁸⁰ Inokuchi, H.; Saito, G.; Wu, P.; Seki, K.; Tang, T. B.; Mori, T.; Imaeda, K.; Enoki, T.; Higuchi, Y.; Inaka, K.; Yasuoka, N. *Chem. Lett.* **1986**, 1263-1266.

¹⁸¹ Gleiter, R.; Kobayashi, M.; Spanget-Larsen, J.; Ferraris, J.P.; Bloch, A.N.; Bechgaard, K.; Cowan, D.O. *Ber. Bunsen-Gesellschaft* **1975**, 79, 1218-1223.

¹⁸² Lide, D. R. (Ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Ed., CRC Press, **2003**.

¹⁸³ Schimckler, W.; Widrig, C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 336, 213-221.

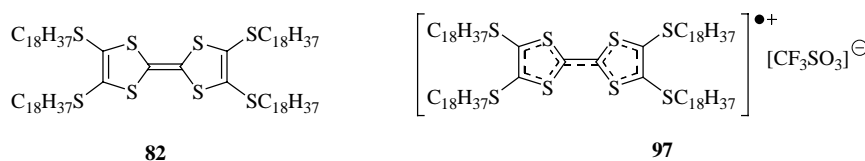
¹⁸⁴ Mazur, U.; Hipps, K.W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9721-9727.

detectar augments del corrent d'efecte túnel a potencials corresponents als primers potencials de reducció i d'oxidació de les molècules. El mecanisme es va anomenar "tuneleig mediat per orbitals" (*Orbital Mediated Tunneling*). En el nostre cas, l'increment del corrent és extremadament abrupte, per la qual cosa la implicació d'únicament tuneleig ressonant sembla improbable, el seu origen podria romandre en un moviment reversible de l'ordenament local de la molècula a la superfície.

Aquest comportament rectificador, observat tant per **81** com per **82**, és la primera vegada que s'observa per derivats de TTF en aquest tipus de sistemes.

3.6 ORGANITZACIONS SUPRAMOLECULARS AUTO-ASSEMBLADES SOBRE GRAFIT D'UNA SAL RADICALÀRIA BASADA EN UN DERIVAT DE TETRATIAFULVALÈ

Després dels interessants resultats obtinguts amb derivats de TTF neutres es va decidir estudiar la formació de monocapes en interfases líquid-grafit d'una salt catiònica radicalària del derivat de TTF **82**, la sal **97**, que al tenir una diferent densitat ϕ electrònica sobre la unitat TTF (que ara estaria en forma de catió radical), s'hauria d'esperar que tingués unes propietats electròniques diferents del corresponent derivat neutre en les mateixes condicions.



3.6.a Estabilitat de la sal catiònica radicalària en els dissolvents emprats en STM

Per tal d'assegurar l'estabilitat de la sal catiònica radicalària **97** durant la realització dels experiments de STM, es va estudiar per espectroscòpia de UV-Vis la seva estabilitat en els dissolvents normalment emprats (1-octanol i 1-fenilòctà). En la Figura 3.6-Ia es presenten l'espectre UV-Vis de **82** (línia negra) i de la sal **97** (línia vermella) dissolts en CHCl_3 pur. El derivat de TTF neutre presenta una única banda característica a 385 nm mentre que la seva sal **97** presenta dues bandes intenses a 456 i 849 nm característiques del catió radical o d'oligòmers d'aquest.¹⁴⁴ Es veu que la sal **97** és altament estable dissolta en CHCl_3 pur ja que la intensitat de les seves bandes pràcticament no varia al llarg de 1 h 30

min (Figura 3.6-Ia). Al dissoldre la sal tant en 1-octanol com 1-feniloctà sense tractament previ (comercials, Aldrich 99%) l'espectre de UV-Vis de la dissolució (línia negra, Figura 3.6-Ib) és molt semblant al del derivat de TTF neutre i el color de la dissolució és idèntic al de l'espècie neutre. Quan es dissol la sal en una mescla de dissolvents CHCl_3 :1-feniloctà 1:1 la desaparició del catió radical es més lenta i és pràcticament completa al cap d'una hora (Figura 3.6-Ib). D'aquesta manera, era evident la presència d'impureses reductores en el 1-octanol i el 1-feniloctà comercials que converteixen ràpidament el catió radical en la seva forma neutre. Abans de considerar cap mena de tractament previ per eliminar aquestes impureses es va optar per comprovar l'estabilitat en altres dissolvents comercials també emprats en estudis de STM en interfases líquid-sòlid.

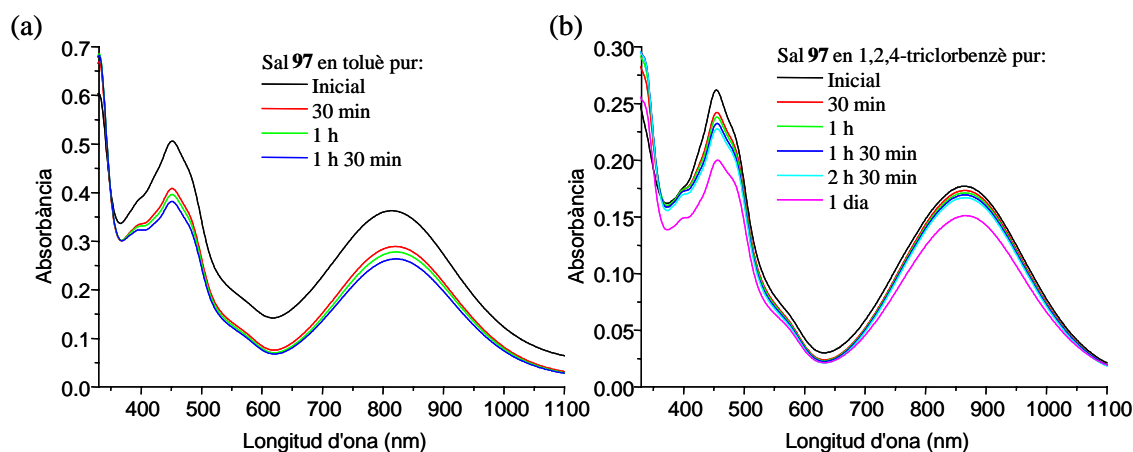


Figura 3.6-I: Espectres UV-Vis que mostren: (a) L'espectre UV-Vis del derivat de TTF neutre 82 en CHCl_3 pur (línia negra) i el seguiment de l'estabilitat de la sal 97 en CHCl_3 pur durant 1h 30 min cada 30 min (línies vermella, verda, blava i magenta). (b) L'espectre UV-Vis d'una dissolució recent preparada de la sal 97 en 1-feniloctà pur (línia negra) i el seguiment de l'estabilitat de la sal 97 en una mescla 1-feniloctà: CHCl_3 1:1 durant 1h cada 30 min (línies vermella, verda i blava).

En dissoldre la sal 97 en toluè de grau espectroscòpic (sense cap tractament previ) s'observa que la intensitat de les bandes característiques de la sal disminueix entre un 20-30% al cap d'una hora i mitja (Figura 3.6-IIa). En canvi, quan es fa servir 1,2,4-triclorbenzè (99%, Aldrich) com a dissolvent aquesta disminució és més lenta (5-15%) i passat un dia encara es té una concentració de sal en dissolució molt elevada (Figura 3.6-IIb).

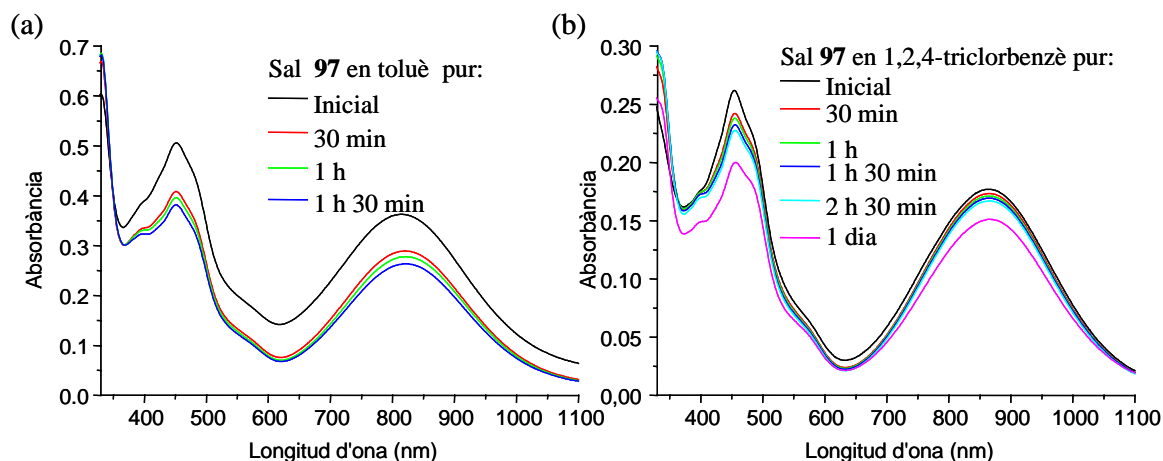


Figura 3.6-II: Espectres UV-Vis que mostren: (a) El seguiment de l'estabilitat de la sal **97** en toluè pur durant 1 h 30 min cada 30 min (línies negra, vermella, verda i blava). (b) El seguiment de l'estabilitat de la sal **97** en 1,2,4-triclorbenzè pur durant 1 h 30 min cada 30 min (línies negra, vermella, verda i blava), al cap de dues hores (línia magenta) i al cap d'un dia (línia rosa).

Així, comparant els resultats de l'estudi de l'estabilitat de la sal en diferents dissolvents (recollits en la Taula 3.6-I) es va decidir que la millor opció era la utilització de 1,2,3-triclorbenzè com a dissolvent en els experiments de STM amb la sal **97**.

Taula 3.6-I: Estabilitat de la sal catiònica radicalària **97** durant 2 hores en diferents dissolvents (sense tractament previ).

Dissolvent	Qualitat Dissolvent	Estabilitat Sal C89 en 1 h 30 min	Color Dissolució
CHCl ₃	grau espectroscòpic	molt alta	Taronja
1,2,4-Triclorbenzè	99%, Aldrich	alta	taronja
Toluè	grau espectroscòpic	moderadament baixa	taronja ↓ groc
CHCl ₃ :1-feniloctà 1:1	veure dissolvents purs	baixa	taronja ↓ groc
1-Feniloctà	99%, Aldrich	molt baixa	groc
1-Octanol	99%, Aldrich	molt baixa	groc

3.6.b Experiments de STM amb la sal **97**

Abans de l'estudi de la formació de monocapes de la sal **97** es van realitzar experiments del derivat de TTF neutre **82** amb 1,2,4-triclorbenzè - el dissolvent en el qual la sal es més estable - per determinar si es mantenia el tipus d'empaquetament sobre grafit que en les interfases amb 1-octanol i 1-feniloctà. En aquest cas, només s'observa la

formació d'un únic polimorf (Figura 3.6-IIIa) que coincideix amb el polimorf ζ trobat en els altres dissolvents (Taula 3.6-II).

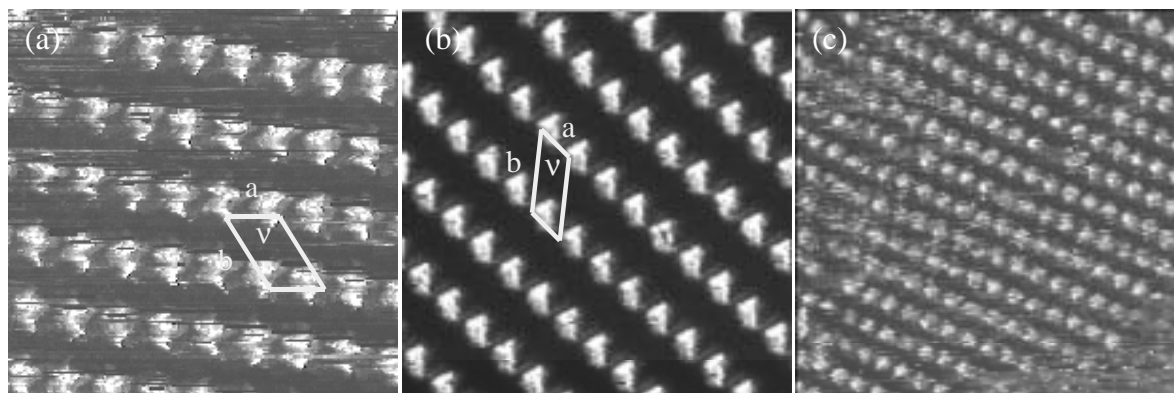


Figura 3.6-III: Imatges de STM en la interfase 1,2,4-triclorbenzè-grafit de monocapes a partir de dissolucions de: (a) Derivat de TTF neutre **82**. Dimensions 157 x 157 nm, $I_{set} = 0.9$ nA, $V_{set} = -0.13$ V. (b) Sal **97**. Dimensions 172 x 172 nm, $I_{set} = 0.6$ nA, $V_{set} = -0.17$ V. (c) Mescla de proporció 1:1 en **82:97**. Dimensions 330 x 330 nm, $I_{set} = 0.9$ nA, $V_{set} = -0.77$ V.

Quan es duen a terme el mateix tipus d'experiments amb la sal **97**, novament, s'observa la formació d'un únic empaquetament que presenta paràmetres de cel·la unitat idèntics – dintre de l'error de l'experiment - als de **82** (Taula 3.6-II). Basant-se en el contrast de les imatges de STM de la sal de **97** (Figura 3.6-IIIb) és difícil assegurar que el que veiem en la interfase líquid-sòlid són unitats de TTF que pertanyent a la sal **97**, i no a molècules de derivat de TTF neutre, perquè el seu contrast depèn dels paràmetres que s'hagin fixat a l'hora d'enregistrar la imatge o simplement del contrast amb que s'edita la imatge. Per aquest motiu es va decidir estudiar la formació de monocapes a partir d'una mescla de **82:97** 1:1 en 1,2,4-triclorbenzè. En cap cas s'observen dominis formats per dos tipus de cors de TTF (Figura 3.6-IIIc) o dominis contigus clarament diferenciats formats per un únic cor de TTF.

Taula 3.6-II: Paràmetre de cel·la unitat dels empaquetaments de **82** en 1-feniloctà, 1-octanol i 1,2,4-triclorbenzè i de **97** en 1,2,4-triclorbenzè.

Compost	Dissolvent	<i>a</i>	<i>b</i>	ζ
TTF neutre 82	1-feniloctà/1-octanol	18.5 \pm 0.4 ^a	28.4 \pm 0.6 ^a	62 \pm 2 ^a
		29.7 \pm 0.9 ^b	33.1 \pm 1.0 ^b	74 \pm 3 ^b
	1,2,4-triclorbenzè	18.2 \pm 0.4	30.0 \pm 0.2	67 \pm 1
Sal 97	1,2,4-triclorbenzè	17.9 \pm 0.3	30.0 \pm 0.1	67 \pm 2

^a Paràmetres de la cel·la unitat del polimorf ζ . ^b Paràmetres de la cel·la unitat del polimorf η .

Així doncs, tot i que, en principi, l'HOMO del TTF neutre i el SOMO del catió radical són lleugerament diferents¹⁸⁵ i podrien haver provocat una gran diferència en l'empaquetament o la naturalesa del contrast de les imatges. O bé, que la presència del contranió en la sal podria haver ajudat en la diferenciació entre aquestes dos compostos. Les dades recollides fins ara no permeten distingir entre la sal i el derivat TTF neutre i no es pot excloure cap possibilitat, com per exemple, que el catió radical es redueix en contacte amb el grafit. L'espectroscòpia de RPE no pot ajudar en aquest sentit perquè s'ha comprovat que el grafit dona senyal en el mateix camp que el catió radical. En experiments futurs s'intentarà fer servir un anió de cadena alquímica llarga per discernir la presència de la sal.

¹⁸⁵ Wartelle, C.; Viruela, R.; Viruela, P.M.; Sauvage, F.X.; Sallé, M.; Ortí, E.; Levillain, E.; Le Derf, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4672-4679.