

CAPÍTOL 5

PART EXPERIMENTAL

5.1 TÈCNIQUES I INSTRUMENTACIÓ

A continuació es descriuen les característiques de les tècniques i dels instruments emprats en l'enregistrament dels espectres i en l'obtenció de dades físiques, i de les tècniques de microscòpia emprades a l'hora de caracteritzar les monocapes de derivats de TTF obtingudes.

5.1.a *Espectroscòpia i espectrometria*

Á **Espectroscòpia d'infraroig de transmissió:** Els espectres s'han enregistrat en un espectrofotòmetre de transformada de Fourier Perkin Elmer, Spectrum One i són el promig de 4 escombrats. Les abreviatures emprades en els espectres d'IR són les següents: banda d'intensitat dèbil, (d); banda d'intensitat mitjana (m) i; banda d'intensitat forta, (f). Les unitats de les bandes són de cm^{-1} . Pel cas dels compostos que són olis s'han utilitzat pastilles de NaCl mentre que pels sòlids s'han preparat discs de KBr per enregistrar els espectres d'IR.

Á **Espectroscòpia d'infraroig de reflexió total atenuada (*Single Reflection Attenuated Total Reflection IR*):** Els espectres d'IR de les monocapes sobre Au(111) de *n*-alquilmonotols i dels derivats de TTF estudiats es van dur a terme utilitzant un cristall de germani amb un angle d'incidència de 65° (Harrik Scientific) en un espectròmetre Bruker IFS 66v/s. El sistema utilitza un detector refredat amb nitrogen líquid per recol·lectar la llum reflexada. Es fa servir un separador de feix de KBr per l'infraroig mig. Els espectres es van enregistrar a una pressió de buit <2 mbar i es refereixen a un blanc (substrat d'Or sense monocapa) prèviament determinat pel cristall sota les mateixes condicions. Tots els espectres van ser enregistrats a una resolució de 4 cm^{-1} sobre 1024 escombrats entre 6000 i 400 cm^{-1} .

Els substrats d'Or utilitzats com a referència van ser reconstruïts amb una flama d'hidrogen just abans de l'enregistrament del blanc.

- Á **Espectroscòpia de Ressonància Magnètica Nuclear (RMN):** Els espectres s'han enregistrat al Servei de RMN de la Universitat Autònoma de Barcelona amb un aparell Bruker Avance 250. S'ha fet servir tetrametilsilà o bé el dissolvent com a referència interna en els espectres. Les abreviatures emprades en els espectres de RMN són les següents: singlet, *s*; doblet, *d*; triplet, *t*; quadruplet, *q*; cinctuplet, *c*; multiplet, *m*; doblet de doblets, *dd*; triplet de doblets, *td*. Si no s'indica el contrari la mostra es dissol en CDCl₃. Tots els RMN-¹H han estat enregistrades a 250 MHz i els RMN-¹³C a 62.8 MHz. Les unitats dels desplaçaments químics són de ppm i les constants d'acoblament (*J*) venen donades en Hz.
- Á **Espectrometria de masses de desorció/ionització per làser a temps de vol (LDI-TOF, *Laser Desorption Ionization –Time Of Flight*):** Els espectres van ser enregistrats en els espectròmetres de masses Maldi-2 K-Probe (Kratos Analytical) i Voyager-DETM RP (PerSeptive Biosystems), operant amb extracció pulsada dels ions en mode positiu, alta potència i amb reflector en el cas del segon. Els compostos dissolts en cloroform (excepte **74** que va ser dissolt en acetona) es dipositen directament sobre la placa porta mostres d'acer inoxidable, en cap cas s'utilitza matriu. Els pesos de les espècies detectades per LDI-TOF es donen en grams i les masses exactes calculades per les molècules en g·mol⁻¹.
- Á **Espectroscopia d'UV-Vis:** S'han enregistrat amb un espectrofotòmetre UV-Vis-NIR Varian, model Cary 5.
- Á **Espectroscòpia de ressonància paramagnètica electrònica (RPE):** Tots els espectres han estat enregistrats pel Dr. José Vidal (ICMAB-CSIC) en un espectròmetre Bruker ESP 300 E equipat amb una cavitat rectangular T102 que treballa amb banda X (9.5 GHz). Les mostres dissoltes es desgasifiquen bombollejant argó per la dissolució durant 5 minuts. Els estudis a baixa temperatura es van fer amb un criostat de nitrogen líquid Bruker.
- Á **Dicroïsme Circular (CD, *Circular Dicroism*):** Els espectres de dicroïsme circular es van registrar utilitzant dissolvents de qualitat HPLC (Romil) en una cel·la de

1cm en concentracions de mostra de l'ordre de 10^{-4} M emprant un espectropolarímetre Jasco J-720 i van ser analitzats amb el programa associat J700 restant el blanc del dissolvent.

5.1.b Voltamperometria Cíclica (VC)

Les voltamperometries cícliques s'han realitzat mitjançant un potenciostat-galvanostat 263^a de EG&G Princeton Applied Research, utilitzant una cel·la estàndard de tres elèctrodes. Com a elèctrode de treball i elèctrode auxiliar s'han utilitzat fils de platí pur. L'elèctrode de referència utilitzat ha estat un elèctrode Ag/AgCl en dissolució 3M de KCl amb doble pont salí. Les mostres s'han dissolt en CH_2Cl_2 sota atmosfera d'argó o nitrogen, de manera que la concentració d'analit fos aproximadament 1 mM. Els dissolvents utilitzats contenen la quantitat necessària d'electrolit suport (hexafluorofosfat de *n*-tetrabutilamoni, TBAPF₆) per tal que la concentració tingués una força iònica 0.1M.

5.1.c Cromatografia

- À **Cromatografia en capa prima (CCP):** El control de les reaccions i de les columnes cromatogràfiques es va fer sobre cromatofolis d'alumini recoberts de sílice 60 F₂₅₄ Merck. En el compostos inestables a la sílice s'han utilitzat cromatofolis d'alumini recoberts d'òxid d'alumini 60 F₂₅₄ Merck.
- À **Cromatografia en columna:** S'utilitza sílice 60 A. C. C. 70-200 μm o 35-70 μm (sílice *flash*) subministrada per la casa comercial SDS i activada a l'estufa a 100°C. Pels compostos inestables a la sílice s'ha fet servir alúmina neutre activada (*Brockman I, STD grade, aprox. 150 mesh, 58 Å*) de la casa Aldrich.
- À **Cromatografia de permeació de gel (Gel Permeation Chromatography, GPC):** Es van dur a terme en un cromatògraf HPLC model Shimadzu SCL-10A equipat amb un detector de *diode array* Shimadzu SPD-M10AVP. Es van utilitzar dues columnes de poliestirè-vinilbenzè de la marca comercial Supelco i de tipus Progel TSK (columnes G3000-HXL i G4000-HXL, 7.8 mm diàmetre interior i 30 cm) amb una precolumna Supelco Progel (Guard column HXL-H). Com a fase mòbil s'utilitza THF de qualitat HPLC sense estabilitzants passat per Alúmina bàsica activada (per eliminar els peròxids presents en ell) i filtrat a través d'un filtre de tefló de 0.2 μm , aquest es bombeja a 1 ml/min amb una bomba Shimadzu

LC10AT. S'introdueixen injeccions de 50 μ l de dissolucions de polímer en THF (1 mg/ml).

5.1.d Microscòpia de força atòmica (Atomic force microscopy, AFM) per l'estudi de poli(isocianur)s

Les imatges d'AFM presentades en el Capítol 2 van ser enregistrades al Servei de AFM de l'ICMAB amb M^a Jesús Polo i Ángel Pérez utilitzant un microscopi PicoSPM (Molecular Imaging). Es va treballar en mode acústic a freqüències de ressonància al voltant de 60-70 kHz amb puntes de silici (Scien Tec – Nanosensors, tipus FM) de constant de força de 1.2-3.5 N/m. Totes les imatges van ser recol·lectades a temperatura ambient, en aire i en sec.

Les mostres polimèriques es van dipositar per evaporació d'una o dues gotes de dissolucions molt diluïdes del polímer sobre grafit pirolític altament orientat (*highly oriented pyrolytic graphite*, HOPG, qualitat ZYB, 12 x 12 x 2 mm, GE Advanced Ceramics) prèviament exfoliat.

5.1.e Microscòpia d'Escombrat per Efecte Túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) i Espectroscòpia d'Escombrat per Efecte Túnel (Scanning Tunneling Spectroscopy, STS) per l'estudi de derivats de TTF auto-assemblats en una interfase líquid-sòlid

Tant els experiments de STM com els de STS del Capítol 3 van ser realitzats en el grup d'Espectroscòpia i Dinàmica Molecular del Professor Frans De Schryver de la Universitat Catòlica de Lovaina (Bèlgica) amb el Dr. Mohamed M. S. Abdel-Mottaleb, Wael Mamdouh i el Dr. Hiroshi Uji-I.

Els experiments de STM s'han dut a terme utilitzant un microscopi d'escombrat per efecte túnel (Topometrix Inc., Santa Barbara, CA) junt amb un generador de pulsos extern (model HP 8111 A), aplicant potencial negatiu a la mostra. Les puntes s'esmolen per tractament electroquímic d'un fil de Pt/Ir (80%/20%, diàmetre 0.2 mm) en una dissolució aquosa KOH 2N/NaCN 6N. Abans de començar a registrar les imatges, es dissol el compost a investigar en 1-feniloctà o 1-octanol (Aldrich, 99%) a una concentració de 1 mg de mostra/1 g de dissolvent escalfant suaument quan calia. Les imatges de STM presentades han estat enregistrades en mode alçada constant a temperatura ambient. En les imatges de STM el blanc correspon al corrent d'efecte túnel més alt i el negre al corrent

més baix. Els experiments van ser repetits en diverses sessions utilitzant puntes diferents per comprovar la seva reproductibilitat i evitar anomalies degudes a la punta. Destacar que durant els experiments, la punta del STM està submergida en la dissolució sobrenedant. Es van utilitzar diferents valors inicials de corrent d'efecte túnel i de potencial aplicat. Com a calibració de cada imatge obtinguda s'enregistra una imatge del corresponent grafit que s'utilitzarà com a referència a l'hora de calcular les distàncies que serviran per fer el modelatge. Cap de les imatges de STM no ha estat subjecte a cap mena de reducció de soroll o qualsevol altre manipulació.

Els experiments de STS s'han dut a terme utilitzant un microscopi d'escombrat per efecte túnel Molecular Imaging PicoSPM controlat per un RHK SPM 1000 electrònic Rev.7 junt amb un generador de pulsos extern (Tabor Electronics Ltd. Model 8021). Les puntes es van preparar tal i com s'ha explicat en el punt anterior. Els espectres d'efecte túnel es van adquirir amb el sistema de retroalimentació (*feedback loop*) desactivat. Les dades espectroscòpiques es van adquirir amb la punta situada sobre els cors de les unitats de TTF, però també sobre la superfície del grafit sol (HOPG ZYB, GE Advanced Ceramics) i per les cadenes alquíliques de les molècules adsorbides per comprovar la fiabilitat de les corbes $I(V)$ resultants. Les corbes $I(V)$ es van mesurar en un interval de temps curt (de l'ordre de ms) per tal de minimitzar els efectes produïts per la punta o el moviment de la mostra durant l'adquisició de l'espectre d'efecte túnel. Els punts on les corbes $I(V)$ han estat obtinguts estan indicats en les imatges de STM obtingudes simultàniament. D'aquesta manera es pot identificar fàcilment l'existència de moviment en el pla x,y. Les corbes que es presenten són promitjades, però no han estat filtrades. Es van enregistrar de l'ordre de 100 corbes pel sistema que es considerava amb l'objectiu d'evitar possibles anomalies provocades per la punta. Les corbes $I(V)$ presentades són un promig d'un nombre de corbes seleccionades que produeixen la millor relació senyal-soroll. El *band gap* observat experimentalment es defineix per un corrent d'efecte túnel en l'espectre STS més petit que 10 pA, que és el límit de detecció del microscopi quan opera en mode corrent constant estàndard.

5.1.f Microscòpies i espectroscòpia d'escombrat amb sonda per l'estudi de monocapes de derivats de TTF formades per auto-assemblatge sobre Au(111)

Els experiments de STM i AFM del Capítol 4 van ser realitzats en el grup del Professor Stuart Lindsay de la Universitat Estatal d'Arizona (EUA) amb el Dr. Ganesh K. Ramachandran i el Dr. Fan Chen.

Les imatges de STM van ser enregistrades utilitzant un microscopi d'escombrat d'efecte túnel PicoSPM (Molecular Imaging) amb la mostra sota toluè utilitzant puntes comercials de Pt-Ir esmolades electroquímicament i treballant en mode de corrent constant a l'aire i a temperatura ambient. Els experiments van ser repetits en diverses sessions utilitzant puntes diferents per comprovar la seva reproductibilitat i evitar anomalies degudes a la punta. En les imatges de STM les zones de color taronja més clar corresponen al corrent d'efecte túnel més alt i les negres al corrent més baix. Es treballa a un corrent de 12 pA aplicant un potencial de -1.0 V.

En els experiments de *current sensing*-AFM es treballa en mode de contacte fent servir puntes de silici recobertes de platí amb una constant de força de 0.35 N/m (www.spmtips.com, CSC11). Les mesures es van fer amb un microscopi de força atòmica PicoSPM (Molecular Imaging) mantenint la mostra submergida en toluè recent destil·lat. El dissolvent redueix la contaminació i minimitza les forces d'adhesió entre la punta del AFM i la mostra.

5.1.g Microscòpia electrònica d'escombrat d'emissió de camp fred

Les imatges obtingudes d'una punta conductora d'AFM emprada pels estudis de conductivitat elèctric de monocapes de TTFs del Capítol 4 van ser enregistrades per Monica D. Edelstein a l'Institut d'Estàndards i Tecnologia de Gathersburg (USA) utilitzant un microscopi electrònic d'escombrat d'emissió de camp fred (CFE-SEM) model S-4700 i de la casa Hitachi

5.1.h Altres tècniques i instruments

À **Punts de fusió (P.f.):** Els punts de fusió expressats com un interval de temperatura han estat mesurats emprant un aparell Melting Point SMP10, BIBBY Stuart Scientific. Cap d'aquests punts de fusió no ha estat corregit. Els que s'expressen com un valor discret han estat obtinguts amb un calorímetre d'escombrat

diferencial Perkin Elmer DSC7 prèviament calibrat, s'utilitzen càpsules de 25 σ l i 1 mg de compost. Tots els punts de fusió s'expressen en $^{\circ}\text{C}$.

À **Rotació òptica, Ψ_{546}^{85}** : Mesurats en una cel·la de 1 cm amb un Polarímetre automàtic SC-ES, Dr. Krenchen OTIK-Electronik, Propol. Les mostres s'han dissolt en CH_2Cl_2 de forma que la seva concentració fos de l'ordre de 100 mg/5 ml de dissolvent. Els valors de rotació òptica es donen en $\text{deg}\cdot\text{cm}^2\text{g}^{-1}$.

À **Elipsometria**: El gruix de les monocapes de *n*-alquiltiols i derivats de TTF sobre Au(111) es va mesurar emprant un elipsometre Gaertner L125b equipat amb un làser de He-Ne de 632.8 nm. El feix del làser té un diàmetre de 1 mm que incideix sobre la mostra amb un angle de 70° respecte la normal de la superfície. El polaritzador està fixat a un angle de 45° . Just abans de les mesures elipsomètriques de línia base per obtenir les seves constants òptiques, es tracta amb una flama reductora d'hidrogen la superfície del substrat d'Or per tal d'eliminar les impureses orgàniques i facilitar la reconstrucció de la seva superfície en dominis Au(111).¹⁹¹ Els valors presentats són un promig de 5 repeticions sobre 5-9 punts per 2-3 mostres de cada monocapa i blanc. S'assumeix un índex de refracció (*n*) de 1.50 per les monocapes orgàniques mesurades.²⁰⁸ El gruix és només *moderadament sensible* al valor exacte de *n* escollit. Per exemple, un canvi de *n* de 1.45 a 1.55 (o del 37%) resulta en un canvi de només 32.5% en el valor de gruix calculat. L'elipsometria òptica ha estat àmpliament utilitzada per determinar el gruix promig de monocapes de *n*-alquiltiols sobre Au(111).²⁰⁸ Es va mesurar el gruix de monocapes de 1-dodecantiol (C12S) i 1-ecosantiol (C22S) abans de les monocapes de derivats de TTF com a referència. La variació del gruix mesurat va ser de ∂ 1 Å pels films de *n*-alquiltiols i de ∂ 2 Å per les monocapes de derivats de TTF.

À **Mesura de l'angle de contacte**: Es va mesurar l'angle d'avanç en aigua de les monocapes de *n*-alquiltiols i derivats de TTF sobre Au(111) fent créixer una gota molt petita d'aigua sobre la monocapa (1-3 mm de diàmetre) utilitzant un tub de sílice fosa amb un diàmetre interior de 20 σ m i una bomba per empènyer l'èmbol

²⁰⁸ (a) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, **1991**. (b) Schreiber, F. *Progr. Surf. Sci.* **2000**, 65, 151-256.

de la xeringa. Es va fer servir una càmera de vídeo Hunt CCD amb una magnificació de 7x per monitoritzar el creixement de la gota. Es considera l'angle màxim d'avanç definit per Dettre i Johnson²⁰⁹ com l'angle observat en el límit d'una gota que avança de forma quasi estàtica sobre una superfície quieta. Es va emprar aigua destil·lada, desionitzada i filtrada.

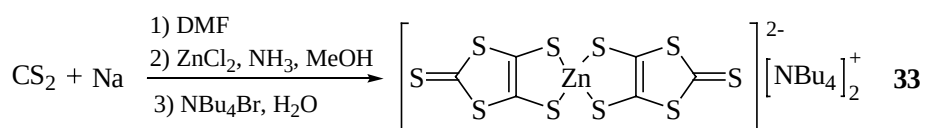
À **Anàlisis elementals:** S'han efectuat al Servei de d'Anàlisi Químic de la UAB i el Servei de Microanàlisi del Centre d'Investigació i Desenvolupament (CID-CSIC). La proporció de cada element trobada s'expressa en tant per cent en pes.

5.2 REACTIUS I DISSOLVENTS

Els dissolvents emprats en síntesi i cromatografia pertanyen a la gama “pur per síntesi” de les cases comercials SDS, Panreac, Fluka, Aldrich Chemical i Merck. Aquests dissolvents es van obtenir anhidres seguint els procediments habituals.²¹⁰ Així, clorur de metilè, cloroform i acetonitril es van destil·lar sobre pentòxid de fòsfor sota atmosfera de nitrogen; toluè, tetrahidrofuran, éter etílic i trimetilfosfit sobre sodi metàl·lic sota atmosfera inerta; acetona sobre bicarbonat potàssic sota atmosfera de nitrogen i; metanol sobre òxid de calci sota atmosfera de nitrogen. El clorur de metilè utilitzat en les voltametries cícliques es va anhidritzar sobre pentòxid de fòsfor, es va passar sobre alúmina bàsica per eliminar les restes d'àcid i es va desgasificar amb argó.

5.3 SÍNTESIS DE PRECURSORS DE 2-TIOXO I 2-OXO 1,3-DITIOLS:

5.3.a Preparació de $[Zn(dmit)]_2(NBu_4)_2$ (33)



Aquesta reacció s'ha dut a terme seguint el mètode descrit per Hartke i Steimecke amb algunes modificacions.^{115,211} La dimetilformamida (DMF) es fa passar per Alúmina per eliminar l'aigua que pugui contenir. S'addiciona al llarg de 5 hores sota atmosfera inerta

²⁰⁹ Dettre, R. H.; Johnson, R. E. . *Phys. Chem.* **1965**, 69, 1507-1515.

²¹⁰ Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* John Wiley & Sons: New York, **1972**.

²¹¹ Steimecke, G.; Sieler, H.-J.; Kirmse, R.; Hoyer, E. *Phosphorus Sulfur* **1979**, *7*, 49-55.

CS₂ (80 ml, 1.32 mol) i DMF (157 ml, 1.50 mol) sobre sodi metàl·lic (10.3 g, 0.45 mol) tallat en trocets fins i petits mantenint la temperatura a -5°C. Un cop finalitzada l'addició es deixa temperar la dissolució durant una nit després de la qual s'observa l'aparició d'un sòlid granatós púrpura.

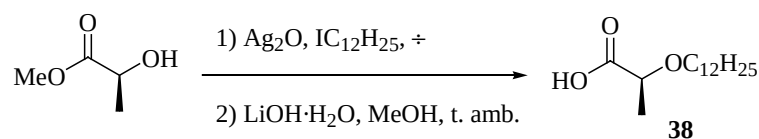
La dissolució es tracta primer amb metanol (25 ml) addicionat **lentament** i després s'addicionen uns altres 200 ml de metanol i 200 ml d'aigua, a -5°C, com a precaució (per destruir el sodi que no hagi reaccionat). A aquesta dissolució se li afegeixen ràpidament ZnCl₂ anhidre (9.0 g, 0.07 mol) dissolt en amoníac aquós (200 ml), metanol (200ml) i bromur de tetrabutilamoni (30.0 g, 0.09 mol) dissolt en aigua (100 ml).

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

El sòlid púrpura obtingut es dissol en acetona i es tracta amb carbó actiu. S'evapora el dissolvent del filtrat obtingut al separar el carbó actiu fins tenir la meitat del volum inicial de la dissolució, llavors s'afegeixen 250 ml d'isopropanol i es deixa tota la nit per tal que el producte desitjat cristal·litzi. Se separa el precipitat obtingut i es renta amb èter etílic, obtenint 41.2 g (66%) del producte com un sòlid cristal·lí de color púrpura.

P.f.: 176 (lit.¹¹⁵ 175-177); **FT-IR:** 2958 (m), 2870 (d), 1482 (d), 1472 (d), 1460 (d), 1413 (f), 1380 (d), 1176 (d), 1151 (d), 1056 (m), 1031 (f, C=S), 996 (m), 890 (d), 798 (d), 741 (d), 527 (d), 462 (m).

5.3.b Preparació de l'Àcid (S)-2-dodeciloxipropanoic(38)

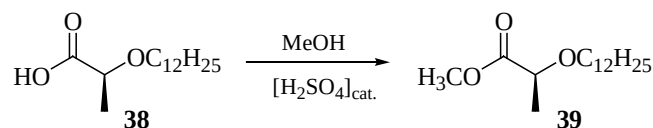


En la síntesis d'aquest compost s'ha seguit el mètode emprat per Serrano i col·laboradors¹⁰⁹ per compostos anàlegs. Així, a una dissolució de (-)-metil L-lactat (2.0 ml, 0.021 mol) i 1-iodododecà (12.0 ml, 0.049 mol) s'afegeixen òxid de plata (I) (6.53 g, 0.028 mol) (és important l'ordre de mescla dels reactius). Es sonica la mescla durant 10 minuts abans de portar-la a reflux durant 24 hores a la **fosc**. Es filtra a través de Celita per separar les restes d'òxid de plata, es renta amb abundant èter etílic. S'evapora el

dissolvent i queda un oli transparent lleugerament groc que conté (S)-2-dodeciloxipropanoat de metil (**39**) i altres subproductes (1-iodododecà, 1-dodecanol, etc.). S'afegeixen 70 ml de MeOH, 30 ml de H₂O i 2.800 g (0.067 mol) de LiO·H₂O, i es deixa agitant durant tota la nit. Després d'aquest temps, s'afegeixen 75 ml de NaOH (aq, 3.5%). Els productes orgànics secundaris s'extreuen amb èter etílic quedant d'aquesta manera l'àcid quiral a la fase aquosa. S'acidifica la fase aquosa amb HCl 2N fins tenir pH àcid, s'extreu amb CH₂Cl₂ (3x100 ml), s'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent. S'obtenen 2.93 g d'un oli transparent lleugerament groc del qual precipita en MeCN fred fins 2.60 g (50%) del producte com un sòlid blanc oliós.

Ψ_{1546}^{85} : -4.05; **FT-IR**: 3300-2500 (d, ample, OH), 2925 (f), 2855 (f), 1723 (f, C=O), 1462 (d), 1421 (d), 1371 (d), 1287 (d), 1241 (d), 1130 (m, C-O-C), 1013 (d), 932 (d), 828 (d), 721 (d), 658 (d), 561 (d), 523 (d), 489 (d); **RMN-¹H**: 9.60 (s, ample, 1H, -OH), 3.99 (q, *J*=6.8, 1H, -CH(CH₃)), 3.60 (dt, *J*=8.8, *J*=6.6, 1H, -OCH₂), 3.43 (dt, *J*=8.8, *J*=6.6, 1H, -OCH₂), 1.61 (m, *J*=6.8, 2H, -OCH₂CH₂), 1.45 (d, *J*=6.8, 3H, -CH(CH₃)), 1.40-1.20 (m, 18H, -(CH₂)₉CH₃), 0.89 (t, *J*=6.6, 3H, -(CH₂)₉CH₃); **RMN-¹³C**: 178.43 (C=O), 74.53 (-CH(CH₃)), 70.61 (-OCH₂), 31.92 (-O(CH₂)₉CH₂), 29.64 (-OCH₂CH₂), 29.58, 29.55, 29.40 i 29.34 (-O(CH₂)₃(CH₂)₆), 25.98 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.67 (-CH₂CH₃), 18.31 (-CH(CH₃)), 14.06 (-CH₂)₁₁CH₃).

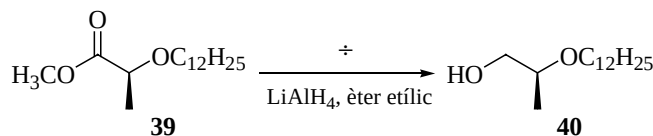
5.3.c Preparació del (S)-2-dodeciloxipropanoat de metil (**39**)



Es dissol **38** (722 mg, 2.952 mmol) en MeOH (45 ml) i s'addicionen 3 gotes d'àcid sulfúric absolut (95-98%), es porta a reflux durant aproximadament 5 hores. Passat aquest temps es deixa temperar la dissolució i s'afegeixen 5 ml de NaHCO₃ (dissolució aquosa saturada). S'evapora el MeOH i s'extreu la fase aquosa amb CH₂Cl₂ (3x20 ml). S'agrupen les fraccions orgàniques, es renta amb H₂O (3x100 ml), s'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent. Es purifica l'oli impur obtingut (0.763 g) per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:EtOAc 19:1). Se separen 687 mg (90%) del producte com un oli transparent lleugerament groc.

A. E.: calc. per $C_{16}H_{32}O_3$ C 70.54, H 11.84; exp. C 70.05, H 11.98; Ψ_{346}^{35} : -45.43; **FT-IR:** 2987 (d), 2925 (f), 2855 (f), 1758 (f, C=O), 1740 (m, C=O), 1460 (d), 1371 (d), 1330 (d), 1273 (d), 1202 (m, C-O), 1148 (m, C-O-C), 1075 (d), 982 (d), 843 (d), 754 (d), 722 (d), 656 (d); **RMN- 1H :** 4.00 (q, $J = 6.8$, 1H, $-\underline{CH}(\underline{CH}_3)$), 3.74 (s, 3H, $-\underline{CO}_2\underline{CH}_3$), 3.54 (dt, $J = 8.9$, $J = 4.4$, 1H, $-\underline{OCH}_2$), 3.35 (dt, $J = 8.9$, $J = 4.4$, 1H, $-\underline{OCH}_2$), 1.59 (c, $J = 7.0$, 2H, $-\underline{OCH}_2\underline{CH}_2$), 1.39 (d, $J = 6.9$, 3H, $-\underline{CH}(\underline{CH}_3)$), 1.40-1.20 (m, 18H, $-(\underline{CH}_2)_9\underline{CH}_3$), 0.88 (t, $J = 6.5$, 3H, $-(\underline{CH}_2)_{11}\underline{CH}_3$); **RMN- ^{13}C :** 173.94 ($\underline{C}=\underline{O}$), 74.94 ($-\underline{CH}(\underline{CH}_3)$), 70.46 ($-\underline{OCH}_2$), 51.74 ($-\underline{CO}_2\underline{CH}_3$), 31.92 ($-\underline{CH}_2\underline{CH}_2\underline{CH}_3$), 29.73 ($-\underline{OCH}_2\underline{CH}_2$), 29.66, 29.63, 29.60, 29.57, 29.43 i 29.34 ($-(\underline{CH}_2)_6(\underline{CH}_2)_2\underline{CH}_3$), 26.01 ($-(\underline{CH}_2)_2\underline{CH}_2$), 22.67 ($-\underline{CH}_2\underline{CH}_3$), 18.64 ($-\underline{CH}(\underline{CH}_3)$), 14.06 ($-\underline{O}(\underline{CH}_2)_9\underline{CH}_3$).

5.3.d Preparació del (S)-2-dodeciloxi-propan-1-ol (40)



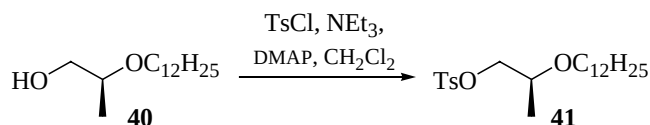
Tot el material i els reactius que es van utilitzar en aquesta reacció va ser assecat rigurosament. El muntatge de la reacció consisteix en un baló de dues boques amb un embut d'addició de pressió equilibrada i un condensador adaptats. A la part superior del condensador es col·loca un tub de CaCl_2 .

Es pesa el LiAlH_4 (39 mg, 1.028 mmol) en un baló de dues boques de 50 ml, s'afegeixen sobre aquest sòlid 15 ml d'èter etílic recent destil·lat (part del LiAlH_4 queda en suspensió). Es carrega a l'embut d'addició tancat una dissolució de **39** (288 mg, 1.114 mmol) en èter etílic (15 ml). S'addiciona gota a gota durant 15 minuts l'éster sobre la dissolució LiAlH_4 agitant suaument. Un cop finalitzada l'addició es porta a reflux durant aproximadament una hora. Es deixa temperar la dissolució i s'addicionen gota a gota 0.5 ml de H_2O per destruir el LiAlH_4 sobrant. Se separen per filtració els grumolls blancs formats que es renten amb èter etílic. S'asseca el filtrat amb MgSO_4 i s'evapora el dissolvent obtenint 240 mg (94%) del producte com un oli transparent lleugerament groc.

A. E.: calc. per $C_{15}H_{32}O_2 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$ C 72.38, H 13.16; exp. C 72.43, H 13.29; Ψ_{346}^{35} : +27.12; **FT-IR:** 3700-3200 (d, ample, OH), 2925 (f), 2855 (f), 1465 (d), 1374 (d), 1343 (d), 1147 (d), 1096 (m, C-O-C), 1048 (m), 989 (d), 915 (d), 834 (d), 721 (d); **RMN- 1H :** 3.65-3.35

(m, 5H, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2$), 2.38 (s ample, 1H, $-\text{OH}$), 1.58 (m, $J=6.9$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.45-1.20 (m, 18H, $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 1.40 (d, $J=6.1$, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$), 0.88 (t, $J=6.6$, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); **RMN- ^{13}C** : 75.77 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 68.95 ($-\text{CH}_2\text{OH}$), 66.31 ($-\text{OCH}_2$), 31.90 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 30.08 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.66, 29.60, 29.49, 29.41 i 29.33 ($-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6$), 26.19 ($-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 22.67 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 15.86 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 14.06 ($-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$).

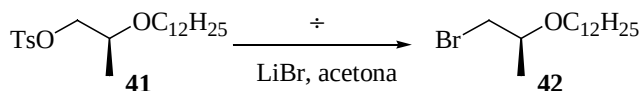
5.3.e Preparació de l'àcid toluen-4-sulfònic (S)-2-dodeciloxiopropil éster (41)



Es dissol **40** (195 mg, 0.853 mmol), NEt_3 (0.130 ml, 0.938 mmol) i una punta d'espàtula de 4-dimetilamino-piridina (DMAP) en 25 ml de CH_2Cl_2 anhidre. Es refreda la dissolució en un bany de gel i s'afegeix clorur de 4-toluensulfonil (TsCl , 179 mg, 0.938 mmol) com un sòlid **lentament**. Es deixa la dissolució en agitació durant una nit sota un tub de CaCl_2 a temperatura ambient. Passat aquest temps, es vessa la dissolució sobre gel (25 g), s'afegeixen HCl (aq. 10%, 5 ml) i 36 ml de H_2O . Un cop fos el gel, se separa la fase orgànica, es renta amb H_2O (3x50 ml), s'asseca amb MgSO_4 i s'evapora el dissolvent obtenint-se 267 mg (84%) del producte com un oli transparent lleugerament groc.

FT-IR: 2925 (f), 2855 (f), 1919 (d), 1754 (d), 1599 (d), 1496 (d), 1457 (m), 1367 (f, $-\text{SO}_2-$), 1307 (d), 1292 (d), 1210 (d), 1188 (f, $-\text{SO}_2-$), 1178 (f, $-\text{SO}_2-$), 1098 (m, C-O-C), 1020 (d), 988 (m), 820 (m), 814 (m), 792 (d), 722 (d), 706 (d), 688 (d), 667 (m), 575 (d), 555 (m); **RMN- ^1H** : 7.81 (d, $J=8.4$, 2H, $\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 7.35 (d, $J=8.4$, 2H, $\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 3.97 (dd, $J=7.68$, $J=3.28$, 1H, $-\text{CH}_2\text{OTs}$), 3.93 (dd, $J=7.68$, $J=3.28$, 1H, $-\text{CH}_2\text{OTs}$), 3.62 (sextuplet, 1H, $J=6.2$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 3.43 (dt, $J=8.8$, $J=6.6$, 1H, $-\text{OCH}_2$), 3.35 (dt, $J=8.8$, $J=6.6$, 1H, $-\text{OCH}_2$), 2.46 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 1.50-1.20 (m, 18H, $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 1.12 (d, $J=6.2$, 3H, $-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 0.89 (t, $J=6.4$, 3H, $-\text{O}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$); **RMN- ^{13}C** : 144.66 ($\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 133.14 ($\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 129.75 ($\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 127.92 ($\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 72.79 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 72.66 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$), 69.60 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 31.88 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 29.93 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 29.64, 29.61, 29.43 i 29.32 ($-(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 26.03 ($-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 22.65 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 21.57 ($\text{CH}_3\text{CCH}_{\text{ar}}\text{CH}_{\text{ar}}\text{C}-$), 16.79 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 14.06 ($-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$).

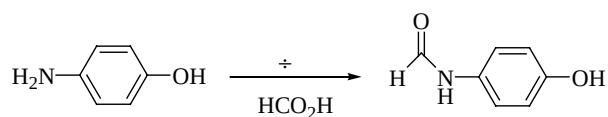
5.3.f Preparació del 1-((S)-2-bromo-1-metil-etoxi)-dodecà (42)



Es prepara una dissolució de **41** (358 mg, 1.098 mmol) i LiBr (2.3 g, 0.026 mol) en acetona recent destil·lada (10 ml), i es porta a reflux durant tot una nit. L'endemà s'evapora l'acetona, s'afegeixen 30 ml d'èter etílic i 30 ml d'aigua. Se separa la fase aquosa i es renta la fase orgànica amb aigua (2x30 ml). S'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent. Es purifica l'oli impur per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1:1.5) obtenint-se fins a 314 mg (98%) del producte com un oli transparent lleugerament groc.

A. E.: calc. per C₁₅H₃₁BrO C 58.62, H 10.17; exp. C 59.08, H, 10.36; Ψ_{346}^{25} : +4.09; **FT-IR:** 2925 (f), 2854 (f), 1466 (d), 1376 (d), 1326 (d), 1229 (d), 1196 (d), 1140 (d), 1099 (m, C-O-C), 920 (d), 722 (d), 671 (d); **RMN-¹H:** 3.64 (sextuplet de doblets, *J*= 6.1, *J*= 1.2, 1H, -CH(CH₃)), 3.50 (t, *J*= 6.5, 2H, -OCH₂), 3.41 (dd, *J*= 23.3, *J*= 10.2, 1H, -CH₂Br), 3.39 (dd, *J*= 23.3, *J*= 10.2, 1H, -CH₂Br), 1.70-1.20 (m, 23H, -CH(CH₃)OCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 0.91(t, *J*= 6.7, 3H, -O(CH₂)₁₁CH₃); **RMN-¹³C:** 76.55 (-CH(CH₃)), 69.48 (-OCH₂(CH₂)₁₀), 36.48 (-CH₂Br), 31.96 (-CH₂CH₂CH₃), 30.04 (-OCH₂CH₂), 29.67, 29.64, 29.49 i 29.38 (-(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.16 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.71 (-CH₂CH₃), 19.01 (-CH(CH₃)), 14.12 (-O(CH₂)₁₁CH₃).

5.3.g N-(4)-hidroxi-fenil-formamida²¹²



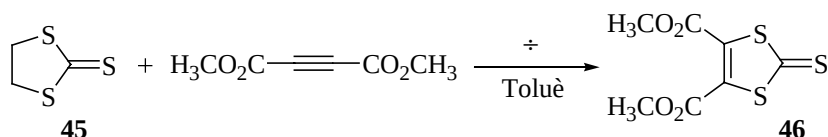
Es prepara una dissolució de 4-aminofenol (1.002 g, 9.182 mmol) en àcid fòrmic (99%, 25 ml) i es porta a reflux durant una hora i mitja. Es deixa a temperar la dissolució, s'evapora el dissolvent i el sòlid marró fosc obtingut (1.363 g) es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, CH₂:Cl₂:MeOH 9:1) obtenint-se 1.070 g (86%) d'un sòlid beige caracteritzat satisfactòriament com el producte desitjat.

²¹² Kim, M.; Euler, W. B.; Rossen, W. J. *Org. Chem.* **1997**, 62, 3766-3769.

P.f.: 138-139 (lit.²¹² 138-140°C); **FT-IR:** 3679 (d), 3309 (m), 3092 (m), 2974 (m), 2892 (m), 2796 (m), 2742 (m), 2675 (m), 2639 (m), 1877 (d), 1663 (f), 1612 (m), 1561 (m), 1509 (f), 1403 (f), 1378 (m), 1317 (m), 1254 (f), 1171 (m), 1107 (m), 1010 (d), 948 (d), 872 (d), 828 (f), 787 (f), 708 (d), 639 (d), 530 (d), 478 (d), 456 (d); **RMN-¹H (DMSO-*d*₆):** 9.90 (d, *J*= 2.2, 0.5H, -CHO en *cis* respecte -NH-), 9.85 (d, *J*=11.1, 0.5H, -CHO en *trans* respecte -NH-), 9.23 (s, ample, 1H, -OH), 8.49 (d, *J*= 11.1, 0.5H, -NH- en *trans* respecte -CHO), 8.14(d, *J*= 2.2, 0.5H, -NH- en *cis* respecte -CHO), 7.35 i 6.97 (m, 2H, -H_{orto} a -NHCOH), 6.68 i 6.42 (m, 2H, -H_{orto} a -OH).

5.4 SÍNTESIS DE 2-TIOXO I 2-OXO 1,3-DITIOLS

5.4.a Preparació de la 4,5-bis(metoxycarbonil)-1,3-ditiol-2-iona (46)^{112a}



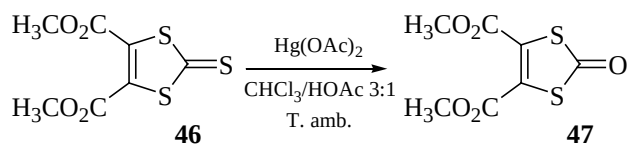
Es porta a reflux una dissolució d'etilenditiocarbonat (**45**) (10.04 g, 74 mmol) i dimetil acetilendicarboxilat (10.44 g, 73 mmol) en 50 ml de toluè anhidre, durant 22 hores, sota atmosfera inerta i **protegida de la llum**. S'observa un enfosquiment progressiu del color de la dissolució. Les aigües de reacció es concentren en calent fins un terç del seu volum i el sòlid precipitat s'aïlla per filtració, es renta amb èter etílic i es recristal·litza amb hexà:toluè 7:3, per obtenir fins a 13.44 g (73%) d'uns cristalls de color groc allargats caracteritzats com a **46**.

P.f.: 88-89 (lit.^{213 i 214} 89 i 87); **FT-IR:** 2956 (d), 1745 (f, C=O), 1720 (f, C=O), 1552 (m), 1436 (m), 1424 (m), 1242 (f, C-O), 1086 (f, C=S), 1059 (m), 1008 (m), 993(m), 921 (m), 835 (m), 776 (m), 761 (m), 744 (m), 697 (m), 509 (d), 469 (d); **RMN-¹H:** 3.94 (s, 6H, -CO₂CH₃); **RMN-¹³C:** 207.06 (C=S), 157.80 (C-O), 137.21 (C=C), 53.04 (-CH₃).

²¹³ Benitez, F. M.; Grunwell, J. R. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1978, 2917-2918.

²¹⁴ Melby, L. R.; Hartzler, H. D.; Sheppard, W. A. *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2456-2458.

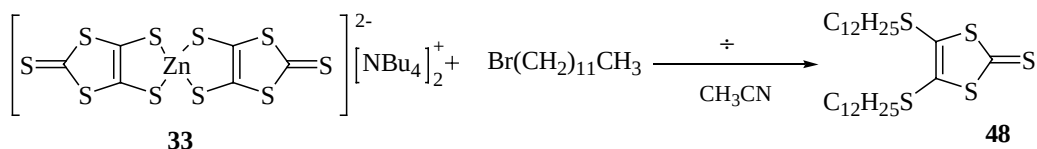
5.4.b Preparació de la 4,5-bis(metoxicarbonil)-1,3-ditiol-2-ona (47)¹¹³



Es dissol **46** (7.162 g, 0.029 mol) i el $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ (21.18 g, 0.067 mol) en 180 ml de $\text{CHCl}_3:\text{HOAc}$ 3:1 i es deixa agitant aquesta dissolució sota atmosfera inerta a temperatura ambient durant una nit. Es filtra sobre Celita per separar el $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ sobrant. S'elimina l'excés de HOAc amb NaHCO_3 (solució aquosa saturada, 3x60ml), es renta amb H_2O (3x60ml) i es tracta amb carbó actiu la dissolució resultant. Es filtra novament sobre celita per separar el carbó actiu, s'evapora el dissolvent i s'obté un sòlid de color groc pàl·lid com a residu (6.38 g). Es cristal·litza amb etanol obtenint fins a 6.03 g (90%) del producte com unes agulles blanques.

P.f.: 66-67 (lit.²¹⁵ 66-67); **FT-IR:** 2967 (d), 2956 (m), 1755 (f, C=O), 1730 (f, C=O), 1668 (f, -SC=O), 1624 (f, -SC=O), 1560 (m), 1426 (f), 1236 (f, ample, C-O), 1100 (f), 1011 (m), 1000 (f), 922 (m), 889 (m), 818 (m), 775 (d), 763 (m), 742 (m), 595 (m), 549 (m), 479 (d), 456 (d); **RMN-¹H:** 3.91 (s, 6H, -CO₂CH₃); **RMN-¹³C:** 186.60 (C=O), 159.43 (-CO₂CH₃), 129.35 (C=C), 53.72 (-CH₃).

5.4.c Preparació de la 4,5-bis(dodeciltio)-1,3-ditiol-2-iona (48)¹¹⁷

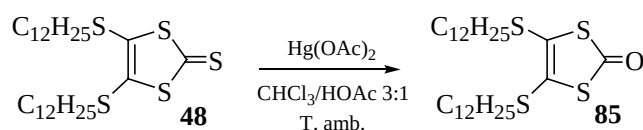


Es dissol **33** (20.7 g, 22 mmol) en 300 ml de MeCN anhidre. S'addicionen 25 ml (97 mmol) de 1-bromododecà i es porta la dissolució a reflux durant 1h sota atmosfera inerta. Quan acaba el temps de reflux la dissolució presenta un color verd-negre. Es deixa refredar fins a temperatura ambient i s'observa l'aparició d'un sòlid groc en suspensió. Es filtra, es renta el sòlid amb MeCN, aigua i MeOH. Es recrystal·litza amb EtOAc obtenint 20.02 g (86%) del producte com uns cristalls brillants allargats molt fins de color groc.

²¹⁵ O'Connor, B. R.; Jones, F. N. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2002-2005.

P.f.: 57-58 (lit. no descrit); **FT-IR:** 2954 (f), 2917 (f), 2848 (f), 1470 (m), 1414 (d), 1291 (d), 1059 (f, C=S), 1028 (m), 889 (d), 824 (d), 718 (m), 517 (d); **RMN-¹H:** 2.89 (t, $J = 7.3$, 4H, -SCH₂), 1.69 (c, $J = 7.5$, 4H, -SCH₂CH₂), 1.50-1.20 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉CH₃), 0.90 (t, $J = 6.9$, 6H, -S(CH₂)₁₁CH₃); **RMN-¹³C:** 211.42 (C=S), 136.43 (C=C), 36.84, 32.00, 29.72, 29.67, 29.59, 29.52, 29.38, 29.10 i 28.54 (-S(CH₂)₁₀), 22.71 (-CH₂CH₃), 14.14 (-CH₃).

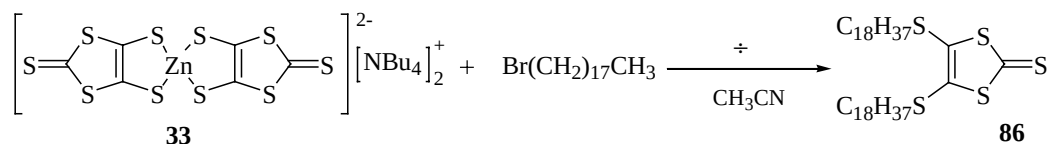
5.4.d Preparació de la 4,5-bis(dodeciltio)-1,3-ditiol-2-ona (85)¹¹⁷



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 2.254 g (4.72 mmol) de **48** i 7.68 g (24.08 mmol) d'acetat de mercuri (II) a 180 ml de CHCl₃:HOAc 3:1, obtenint-se 826 mg (34%) del producte com un sòlid blanc lleugerament rosat.

P.f.: 49-52 (lit. no descrit); **FT-IR:** 2916 (m), 2916 (f), 2872 (m), 2848 (f), 1677 (f, C=O), 1603 (f), 1603 (m), 1487 (d), 1470 (f), 1439 (m), 1426 (m), 1418 (m), 1376 (d), 1302 (d), 1269 (d), 1217 (d), 1192 (d), 1125 (d), 1098 (d), 1024 (d), 1024 (d), 1003 (d), 963 (d), 921 (d), 883 (f), 829 (m), 805 (d), 771 (d), 757 (d), 736 (m), 717 (f), 641 (d), 557 (d), 545 (d), 473 (d), 463 (d); **RMN-¹H:** 2.86 (t, $J = 7.4$, 4H, -SCH₂), 1.67 (c, $J = 7.5$, 4H, -SCH₂CH₂), 1.50-1.20 (m, 36H, -(CH₂)₉CH₃), 0.90 (t, $J = 6.5$, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C:** 191.00 (C=O), 127.23 (C=C), 36.69, 31.92, 29.64, 29.49, 29.35, 29.11 i 28.53 (-S(CH₂)₁₀), 22.68 (-CH₂CH₃), 14.09 (-CH₃).

5.4.e Preparació de la 4,5-bis(octadeciltio)-1,3-ditiol-2-ona (86)^{117,160}

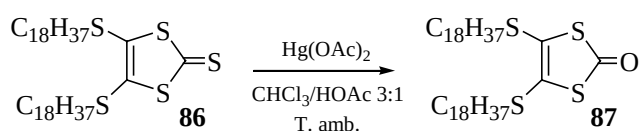


Se segueix el mètode descrit per la preparació de **48**, però en aquest cas es dissolen 10.06 g (11 mmol) de **33** i 15.79 g (47 mmol) de 1-bromooctadecà en 140 ml MeCN. De la mescla de reacció precipita un sòlid groc que se separa, es renta amb H₂O (2x20 ml) i MeOH (2x20ml); i es recristalitza en EtOAc. D'aquesta forma s'obtenen fins a 13.50 g

(90%) del producte com un sòlid cristal·lí format per petites làmines de brillantor metàl·lica de color groc.

P.f.: 78-79 (lit.¹⁶⁰ 78-79); **FT-IR:** 2956 (m), 2917 (f), 2849 (f), 1471 (m), 1414 (d), 1384 (d), 1302 (d), 1257 (d), 1220 (d), 1203 (d), 1129 (d), 1060 (m, C=S), 1030 (d), 890 (d), 717 (d), 518 (d); **RMN-¹H:** 2.89 (t, $J = 7.1$, 4H, -SCH₂), 1.75-1.20 (m, 64H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 0.91 (t, $J = 6.0$, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C:** 211.49 (C=S), 136.40 (C=C), 36.83, 31.96, 29.73, 29.67, 29.61, 29.52, 20.40, 29.11 i 28.54 (-S(CH₂)₁₆), 22.71 (-CH₂CH₃), 14.12 (-CH₃).

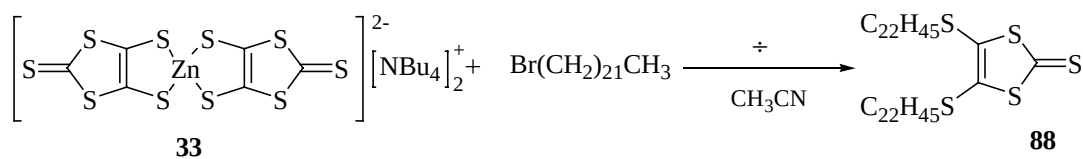
5.4.f Preparació de la 4,5-bis(octadeciltio)-1,3-ditiol-2-ona (87)¹¹⁷



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 3.52 g (5.01 mmol) de **86** i 4.03 g (12.64 mmol) de Hg(OAc)₂ a 100 ml de CHCl₃:HOAc 3:1. Obtenint-se 2.60 g (75%) del producte com un sòlid blanc polsós.

P.f.: 68 (lit. no descrit); **FT-IR:** 2954 (d), 2917 (f), 2849 (m), 1677 (m, C=O), 1471 (m), 1384 (d), 1260 (d), 1097 (d), 880 (d), 801 (d), 718 (d); **RMN-¹H:** 2.87 (t, $J = 7.3$, 4H, -SCH₂), 1.80-1.20 (m, 64H, -(CH₂)₁₆CH₃), 0.91 (t, $J = 6.5$, 6H, -CH₃).

5.4.g Preparació de la 4,5-bis(docosaniltio)-1,3-ditiol-2-iona (88)

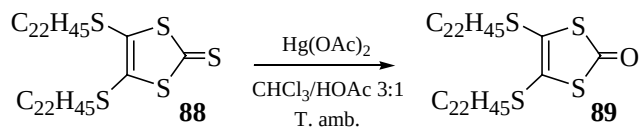


Se segueix el mètode descrit per la preparació de **48**, però en aquest cas es dissolen 1.19 g (1.27 mmol) de **33** i 2.26 g (5.79 mmol) de 1-bromodocosà en 100 ml MeCN. De la mescla de reacció precipita un beige-marró que se separa, es renta amb H₂O (2x20 ml) i MeOH (2x20ml); i es recristal·litza en EtOAc. D'aquesta forma s'obtenen fins a 1.753 g (85%) del producte com un sòlid groc caracteritzat.

P.f.: 87-88; **FT-IR:** 2956 (d), 2917 (f), 2849 (m), 1471 (m), 1060 (m, C=S), 889 (d), 717 (d), 518 (d); **RMN-¹H:** 2.89 (t, $J = 7.4$, 4H, -SCH₂), 1.75-1.20 (m, 80H, -SCH₂(CH₂)₂₀),

0.91 (t, $J = 6.3$, 6H, $-\underline{\text{CH}}_3$); **RMN- ^{13}C** : 211.50 ($\underline{\text{C}}=\text{S}$), 136.43 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$), 36.84, 31.98, 29.75, 29.54, 29.41, 29.12 i 28.56 ($-\text{S}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{20}$), 22.73 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 14.155 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

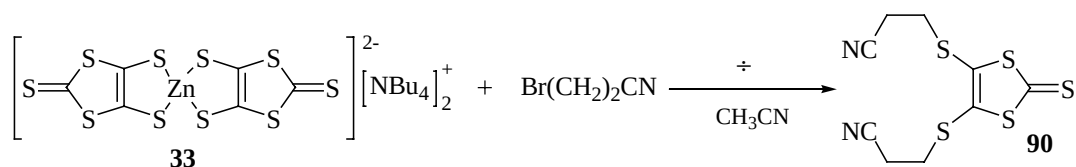
5.4.h Preparació de la 4,5-bis(docosaniltio)-1,3-ditiol-2-ona (89)



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 600 mg (0.736 mmol) de **88** i 2.50 g (7.84 mmol) de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ a 130 ml de $\text{CHCl}_3:\text{HOAc}$ 3:1. Obtenint-se 458 mg (78%) del producte com un sòlid blanc.

FT-IR: 2915 (f), 2849 (m), 1677 (m, $\text{C}=\text{O}$), 1471 (m), 886 (d), 718 (d)

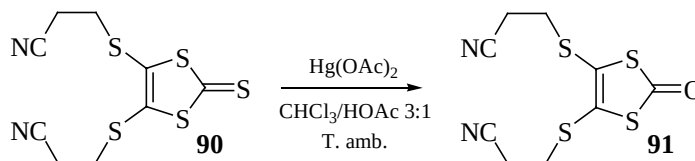
5.4.i Preparació de la 4,5-bis(2-cianoetilthio)-1,3-ditiol-2-tiona (90)^{160,162}



A una dissolució de **33** (10.1 g, 10.7 mmol) en MeCN anhidre (130 ml), s'afegeixen 4,5 ml (54.6 mmol) de 3-bromopropionitril i la dissolució resultant es porta a reflux durant 1.5 hores. Es deixa refredar la dissolució fins a temperatura ambient i la sal que precipita es filtra. El filtrat de color groc-marró es concentra i la dissolució resultant es dilueix en CH_2Cl_2 (150 ml), es renta amb aigua (4x75 ml) i s'asseca amb MgSO_4 . S'evapora de nou el dissolvent apareixent un oli de color marró que en refredar-se solidifica. Es dissol el sòlid en 70 ml de CH_2Cl_2 i es tracta amb carbó actiu. Se separa el carbó actiu amb una columna petita de celita, s'evapora tot el dissolvent i es recristalitza amb una mescla hexà:toluè 1:1 (més addició de CH_2Cl_2 fins tenir una única fase). S'obtenen 3.43 g (99%) del producte com un sòlid groc.

P.f.: 82-83 (lit.¹⁶⁰ 83); **FT-IR**: 2923 (d), 2247 (d, $\text{C}\equiv\text{N}$), 1456 (m), 1410 (f), 1323 (m), 1290 (m), 1069 (f, $\text{C}=\text{S}$), 954 (m), 893 (m), 790 (d), 554 (d), 518 (m), 464 (d); **RMN- ^1H** : 3.19 (t, $J = 6.5$, 4H, $-\text{SCH}_2$), 2.84 (t, $J = 6.9$, 4H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$); **RMN- ^{13}C** : 209.22 ($\underline{\text{C}}=\text{S}$), 135.88 ($\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$), 117.14 ($-\underline{\text{C}}\text{N}$), 31.84 ($-\text{SCH}_2$), 19.03 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$).

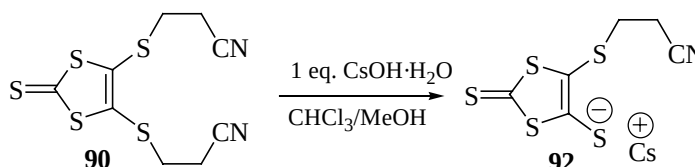
5.4.j Preparació de la 4,5-bis(2-cianoetil·tio)-1,3-ditiol-2-ona (**91**)¹⁶²



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 687mg (2.26 mmol) de **90** i 3.256g (10.22 mmol) de Hg(OAc)₂ a 30 ml de CHCl₃:HOAc 3:1. S'obté un sòlid de color groc pàl·lid com a residu (0.601g) que es recristal·litza amb hexà:toluè:CH₂Cl₂ 1:1:1 obtenint fins a 480 mg (75%) d'uns cristallets brillants blancs caracteritzats satisfactòriament com a **91**.

P.f.: 84-85 (lit.¹⁶² 83); **FT-IR:** 2950 (m), 2920 (m), 2248 (m, C≡N), 1664 (f, C=O), 1613 (f, C=O), 1478 (m), 1436 (m), 1403 (m), 1331(d), 1282 (m), 1170 (d), 1155 (d), 1023 (d), 1005 (d), 965 (m), 884 (m), 791 (d), 740 (m), 651 (d), 556 (m), 537 (m), 461 (m); **RMN-¹H:** 3.16 (t, *J*= 6.9, 4H, -SCH₂), 2.81 (t, *J*= 6.9, 4H, -CH₂CN); **RMN-¹³C:** 187.64 (C=O), 127.43 (C=C), 117.24 (-CN), 31.70 (-SCH₂), 18.98 (-CH₂CN).

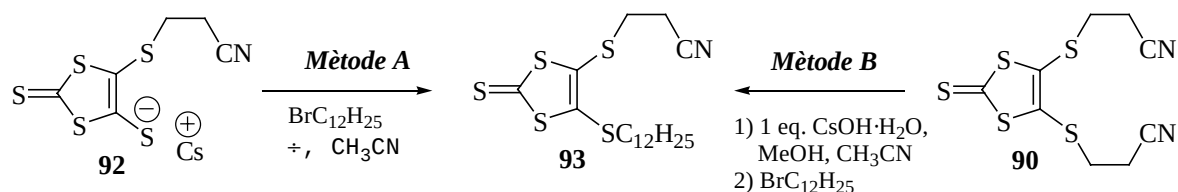
5.4.k Preparació del 5-(2-Cianoetil·tio)-2-tioxo-1,3-ditiol-4-tiolat de Cesi (**92**)¹⁶⁰



Seguint el mètode descrit per Becher i col·laboradors¹⁶⁰ es dissolen 699 mg (2.295 mmol) de **90** en CHCl₃ (20 ml). S'afegeix gota a gota durant 30 minuts una dissolució de CsOH·H₂O (383 mg, 2.281 mmol) en MeOH (2 ml) i de seguida comença a precipitar la sal de cesi de color groc. Es deixa la mescla en agitació durant una hora més. La sal es filtra i renta amb CHCl₃ (5 ml) i Et₂O (2x20ml) per donar 576 mg (66%) del producte com una pols de color groc-taronja.

P.f.: 137 (lit.¹⁶⁰ 136-138); **FT-IR:** 2969 (d), 2919 (d), 2894 (d), 2242 (d, CN), 1420 (f), 1273 (d), 1059 (m), 1032 (f, C=S), 997 (m), 904 (d), 866 (m), 528 (d), 470 (d).

5.4.1 Preparació de la 4-(2-Cianoetil)-5-dodeciltio-1,3-ditiol-2-iona (93)



Preparem **93** seguint els mètodes descrits per Becher i col.¹⁶⁰ per preparar compostos anàlegs.

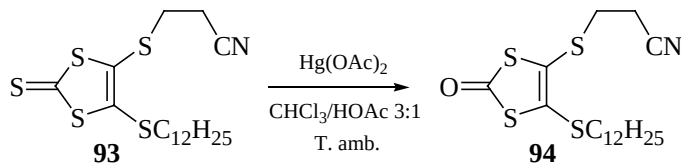
Mètode A: Es dissol **92** (100 mg, 0.261 mmol) en MeCN (10 ml) i s'afegeixen 0.1 ml (0.401 mmol) de bromododecà, es porta la dissolució a reflux sota atmosfera inerta durant aproximadament 1 hora. S'observa immediatament un canvi de color de la dissolució de vermell fort a groc clar. Es filtra en calent per separar un sòlid polsós beige que es forma al fons del baló (sal de cesi residual), en deixar refredar el filtrat apareixen uns cristalls de color groc allargats que es renten amb èter etílic. S'evapora el dissolvent de les aigües mares i queda un sòlid groc impur que es recristal·litza amb MeOH. Així s'obtenen fins a 100 mg (88% **92** → **93**, 50% **90** → **93**) del producte com un sòlid groc cristal·lí.

Mètode B: A una dissolució de **90** (1.058 g, 3.47 mmol) en MeCN (60 ml) s'afegeix una dissolució de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0.638 g, 3.80 mmol) en MeOH (6 ml) gota a gota durant aproximadament 30 minuts agitant sota atmosfera inerta. La mescla es deixa agitant durant 30 minuts més després dels quals s'afegeixen 5.2 ml (21.66 mmol) de bromododecà i es porta la dissolució resultant a reflux durant aproximadament 1 hora. Finalitzat aquest temps es filtra en calent per separar un sòlid beige (impuresa inorgànica) i s'evapora el dissolvent. Es purifica l'oli groc-marró residual per cromatografia *flash* (sílice, hexà: CH_2Cl_2 1:1), obtenint-se fins a 1.025 g (71% **90** → **93**) del producte com un sòlid groc.

P.f.: 64-66; **FT-IR:** 2950 (m), 2917 (f), 2848 (f), 2248 (d, CN), 1463 (m), 1416 (d), 1385 (d), 1323 (d), 1288 (d), 1058 (m), 1048 (f, C=S), 899 (d), 792 (d), 717 (d), 515 (d); **RMN-¹H:** 3.11 (t, $J = 7.1$, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.95 (t, $J = 7.3$, 2H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$), 2.76 (t, $J = 7.1$, 2H, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 1.71 (c, $J = 7.3$, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 1.6-1.2 (m, 18H, $-\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J = 6.6$, 3H, $-\text{CH}_3$); **RMN-¹³C:** 210.24 ($\text{C}=\text{S}$), 143.09 i 128.67 ($\text{C}=\text{C}$), 117.07 ($-\text{CN}$), 36.68, 31.90, 31.84, 29.63, 29.55, 29.47, 29.38, 29.26, 28.96 i 28.47

(-S(CH₂)₁₀CH₂CH₃ i -SCH₂CH₂CN), 22.62 (-CH₂CH₃), 18.77 (-SCH₂CH₂CN), 14.05 (-CH₃).

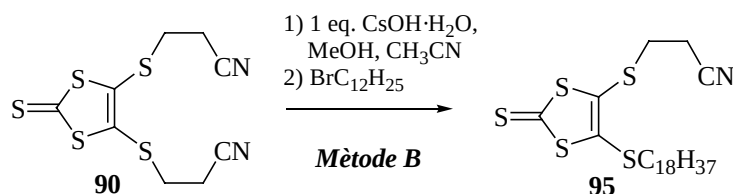
5.4.m Preparació de la 4-(2-cianoetiltilio)-5-dodeciltio-1,3-ditiol-2-ona (94)



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 500 mg (0.992 mmol) de **93** i 1.164 g (3.653 mmol) de Hg(OAc)₂ a 50 ml de CHCl₃:HOAc 3:1. S'obtenen 430 mg (89%) del producte com un sòlid blanc polsós.

P.f.: 47-48; **FT-IR:** 2954 (d), 2921 (f), 2848 (f), 2246 (d, CN), 1668 (f, C=O), 1603 (d), 1481 (d), 1460 (m), 1434 (d), 1417 (d), 1327 (d), 1295 (d), 1215 (d), 1192 (d), 1164 (d), 1124 (d), 902 (d), 883 (d), 798 (d), 757 (d), 726 (d), 644 (d), 567 (d), 555 (d), 542 (d), 500 (d), 468 (d); **RMN-¹H:** 3.10 (t, *J* = 7.0, 2H, -SCH₂CH₂CN), 2.92 (t, *J* = 7.4, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 2.75 (t, *J* = 7.0, 2H, -CH₂CN), 1.69 (c, *J* = 7.2, 2H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉CH₃), 1.5-1.2 (m, 18H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉CH₃), 0.90 (t, *J* = 6.6, 3H, -CH₃); **RMN-¹³C:** 187.83 (C=O), 133.95 i 120.54 (C=C), 117.21 (-CN), 36.77, 31.90, 31.81, 29.69, 29.61, 29.53, 29.49, 29.44, 29.32, 29.05 i 28.53 (-S(CH₂)₁₀CH₂CH₃ i -SCH₂CH₂CN), 22.68 (-CH₂CH₃), 18.75 (-SCH₂CH₂CN), 14.11 (-CH₃).

5.4.n Preparació de la 4-(2-cianoetiltilio)-5-octadeciltio-1,3-ditiol-2-ona (95)

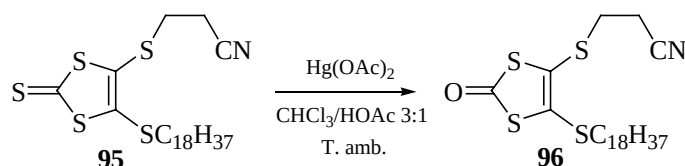


Se segueix el mètode B descrit per **93**. A una dissolució de **90** (714 mg, 2.355 mmol) en MeCN (60 ml) s'afegeix una dissolució de CsOH·H₂O (439 mg, 2.614 mmol) en MeOH (6 ml) gota a gota durant aproximadament 30 minuts agitant sota atmosfera inerta. La mescla es deixa agitant durant 30 minuts més després dels quals s'afegeixen 866 mg (2.597 mmol) de bromooctadecà i es porta la dissolució resultant a reflux durant aproximadament 1 hora. Finalitzat aquest temps es filtra en calent per separar un sòlid

beige i al deixar refredar el filtrat apareix un sòlid groc que se separa i es renta amb MeCN. D'aquesta forma s'obtenen 1.118 g (71%) del producte com un sòlid groc.

P.f.: 72; **FT-IR:** 2917 (f), 2849 (m), 2248 (d, CN), 1464 (d), 1417 (d), 1385 (d), 1288 (d), 1058 (m), (1049 (f, C=S), 954 (d), 900 (d), 717 (d), 516 (d), 463 (d); **RMN-¹H:** 3.12 (t, $J=6.9$, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.95 (t, $J=7.4$, 2H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 2.77 (t, $J=6.9$, 2H, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 1.8-1.2 (m, 32H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J=6.6$, 3H, $-\text{CH}_3$); **RMN-¹³C:** 210.30 ($\text{C}=\text{S}$), 143.50 i 128.62 ($\text{C}=\text{C}$), 117.07 ($-\text{CN}$), 36.74, 31.95, 20.67, 20.64, 29.57, 29.46, 29.37, 29.05 i 28.54 ($-\text{S}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{CH}_3$ i $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 22.70 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.82 ($-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 14.12 ($-\text{CH}_3$).

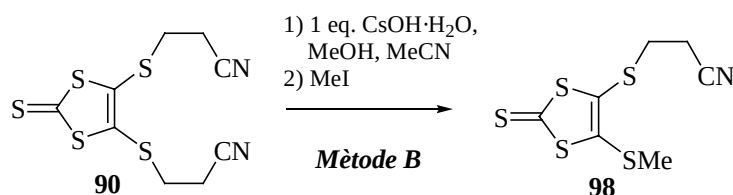
5.4.o Preparació de la 4-(2-Cianoetil)-5-octadeciltio-1,3-ditiol-2-ona (96)



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 327 mg (0.649 mmol) de **95** i 769 mg (2.413 mmol) de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ a 30 ml de $\text{CHCl}_3:\text{HOAc}$ 3:1. S'obtenen 248 mg (78%) del producte com un sòlid blanc polsós.

P.f.: 53-54; **FT-IR:** 2954 (d), 2920 (f), 2848 (f), 2247 (d, CN), 1668 ($\text{C}=\text{O}$), 1632 (d), 1602 (d), 1482 (d), 1461 (d), 1434 (d), 1327 (d), 1295 (d), 1278 (d), 1222 (d), 1165 (d), 1128 (d), 1023 (d), 957 (d), 903 (m), 883 (d), 800 (d), 751 (d), 726 (d), 644 (d), 567 (d), 555 (d), 543 (d), 476 (d), 461 (d); **RMN-¹H:** 3.10 (t, $J=7.1$, 2H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 2.92 (t, $J=7.4$, 2H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 2.75 (t, $J=7.1$, 2H, $-\text{CH}_2\text{CN}$), 1.8-1.2 (m, 32H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J=6.5$, 3H, $-\text{CH}_3$); **RMN-¹³C:** 188.83 ($\text{C}=\text{O}$), 133.96 i 120.54 ($\text{C}=\text{C}$), 117.21 ($-\text{CN}$), 36.78, 31.95, 31.82, 29.67, 29.64, 29.57, 29.47, 29.37, 29.06 i 28.54 ($-\text{S}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{CH}_3$ i $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 22.70 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 18.76 ($-\text{CH}_2\text{CN}$), 14.12 ($-\text{CH}_3$).

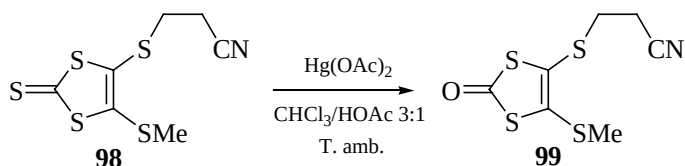
5.4.p Preparació de la 4-(2-Cianoetil·tio)-5-metiltio-1,3-ditiol-2-ona (**98**)^{160,216}



Se segueix el mètode B descrit per **93**. A una dissolució de **90** (3.62 g, 0.012 mol) en MeCN (60 ml) s'afegeix una dissolució de CsOH·H₂O (2.15 g, 0.013 mol) en MeOH (10 ml) gota a gota durant aproximadament 30 minuts agitant sota atmosfera inerta. La mescla es deixa agitant durant 30 minuts més després dels quals s'afegeixen 3 ml (0.048 mol) de iodometà i es porta la dissolució resultant a reflux durant aproximadament 1 hora. Finalitzat aquest temps es filtra en calent per separar un sòlid beige i al deixar refredar el filtrat apareix un sòlid groc que se separa i es renta amb MeCN. D'aquesta forma s'obtenen 2.92 g (93%) d'un sòlid que es caracteritza com a **98**.

P.f.: 88-89 (lit.^{160 i 216} 88-89 i 90-91); **FT-IR:** 2910 (d), 2278 (d), 2247 (d, CN), 1463 (m), 1437 (d), 1427 (m), 1408 (m), 1415 (m), 1317 (d), 1292 (d), 1275 (d), 1209 (d), 1166 (d), 1053 i 1029 (f, C=S), 976 (d), 954 (d), 900 (d), 793 (d), 645 (d), 566 (d), 520 (d), 464 (d); **RMN-¹H:** 3.11 (t, *J* = 7.1, 2H, -SCH₂), 2.78 (t, *J* = 7.1, 2H, -CH₂CN), 2.58 (s, 3H, -CH₃).

5.4.q Preparació de la 4-(2-Cianoetil·tio)-5-metiltio-1,3-ditiol-2-ona (**99**)^{217,216}



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **47**, però en aquest cas s'addicionen 1.27 g (4.85 mmol) de **98** i 3.92 mg (0.012 mol) de Hg(OAc)₂ a 60 ml de CHCl₃:HOAc 3:1. S'obtenen 846 mg (71%) del producte com un sòlid blanc polsós.

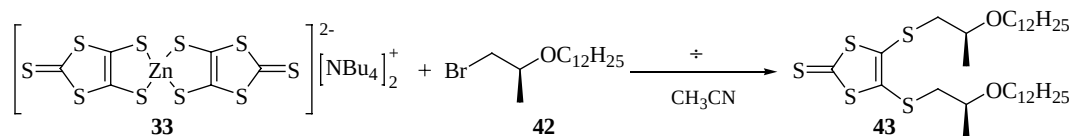
P.f.: 64-65 (lit.^{216 i 217} 51.5-58.5 i 61-62); **FT-IR:** 2921 (d), 2281 (d), 2246 (d, CN), 1777 (d), 1660 i 1615 (f, C=O), 1479 (f), 1432 (m), 1421 (m), 1413 (f), 1316 (m), 1273 (m), 1209 (m), 1162 (m), 1028 (m), 974 (m), 956 (m), 898 (f), 889 (f), 796 (m), 746 (m), 701

²¹⁶ Wang, C.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Goldenberg, L. M.; Howard, J. A. K. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1189-1197.

²¹⁷ Lau, J.; Blanchard, P.; Riou, A.; Jubault, M.; Cava, M. P.; Becher, J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4936-4942.

(d), 649 (d), 567 (d), 557 (d), 544 (d), 464 (d); **RMN-¹H**: 3.10 (t, $J = 6.9$, 2H, -SCH₂), 2.77 (t, $J = 6.9$, 2H, -CH₂CN), 2.55 (s, 3H, -CH₃).

5.4.r Preparació de la 4,5-Bis((S)-2-dodeciloxi-propanil)-1,3-ditiol-2-tiona (43)



Es dissolen **42** (187 mg, 0.642 mmol) i de **33** (147 mg, 0.147 mmol) en MeCN (5 ml) en un baló de 15 ml. Es porta a reflux durant una nit sota atmosfera inerta. La dissolució passa de violeta intens a taronja fosc. Al final de la reacció s'observen unes gotes d'un oli groc en suspensió (es tracta del producte desitjat que és immiscible en MeCN). S'extreu la dissolució de MeCN amb hexà (3x25ml) per separar aquest oli, s'agrupen les fraccions d'hexà i s'evapora el dissolvent. Es purifica l'oli groc impur mitjançant cromatografia *flash* (sílice gel, hexà: CH₂Cl₂ 1:2), se separen 152 mg (88%) del producte com un oli de color groc intens.

A. E.: calc. per C₃₃H₆₂O₂S₅ C 60.87, H 9.60; exp. C 61.39, H 9.86; **MS**⁵₃₄₆: +36.57; **LDI-TOF m/z (%)**: 877.7 (Adducte [CicleS-CH₂CH(CH₃)OC₁₂H₂₅]⁺, 100); **FT-IR**: 2925 (f), 2854 (f), 1464 (d), 1373 (d), 1328 (d), 1136 (d), 1070 (f, C=S), 829 (d), 721 (d), 515 (d); **RMN-¹H**: 3.61 (sextuplet, $J = 6.2$, 2H, -CH(CH₃)), 3.46 (dt, $J = 8.8$, $J = 6.6$, 2H, -OCH₂), 3.42 (dt, $J = 8.8$, $J = 6.6$, 2H, -OCH₂), 3.05 (dd, $J = 15.6$, $J = 13.2$, 2H, -SCH₂), 2.93 (dd, $J = 15.6$, $J = 13.2$, 2H, -SCH₂), 1.57 (c, $J = 6.4$, 4H, -CH₂(CH₂)₇CH₃), 1.40-1.20 (m, 42H, -CH(CH₃)O(CH₂)₂CH₂)₉CH₃), 0.90 (t, $J = 6.4$, 6H, -O(CH₂)₁₁CH₃); **RMN-¹³C**: 211.09 (C=S), 136.51 (C=C), 74.44 (-CH(CH₃)OC₁₂H₂₅), 69.37 (-OCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 42.70 (-CH₂CH(CH₃)OC₁₂H₂₅), 31.95 (-O(CH₂)₉CH₂CH₂CH₃), 30.05 (-OCH₂CH₂(CH₂)₁₀), (29.70, 29.66, 29.53, 29.37) (-O(CH₂)₃(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.22 (-O(CH₂)₂CH₂(CH₂)₈CH₃), 22.70 (-O(CH₂)₁₀CH₂CH₃), 19.27 (-CH(CH₃)OC₁₂H₂₅), 14.11 (-O(CH₂)₁₁CH₃).

5.5 SÍNTESIS DE DERIVATS DE TETRATIAFULVALÈ

5.5.a Preparació del 2,3-Bis(dodeciltio)-6,7-bis(metoxycarbonil)tetratiafulvalè (**49**)¹¹⁵

		RENDIMENTS			
		48 + 46	85 + 46	48 + 47	85 + C47
$ \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} - \text{C} = \text{C} - \text{X} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} \end{array} $	48 : X = S 85 : X = O	$ \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{SC}_{12}\text{H}_{25} \\ \quad \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} \quad \text{SC}_{12}\text{H}_{25} \end{array} $	10%	30%	n.a.
$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{Y} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \end{array} $	46 : Y = S 47 : Y = O	$ \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S} \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} $	14%	10%	40-45 %
		$ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \\ \\ \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{C} - \text{CO}_2\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{CO}_2\text{C} \quad \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array} $	n.a.	n.a.	n.a.

Acoblament 48+46: Es dissol **48** (4.185 g, 7.82 mmol) i **46** (2.042 g, 8.72 mmol) en 15 ml de trimetilfosfit recent destil·lat i es porta a reflux agitant sota atmosfera inerta durant aproximadament 3 hores. La dissolució passa d'un color groc inicial a vermell fosc al final de la reacció. Un cop finalitzat el temps de reflux es deixa temperar i s'observa la formació d'un sòlid vermell que es disposa al fons del baló. S'afegeix MeOH (20 ml) per acabar de precipitar el sòlid i es filtra per separar-lo. Es purifica aquest sòlid vermell mitjançant cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1.5:1) obtenint-se fins a 2.465 g (44%) del producte com un sòlid vermell. No se separa cap altre TTF com a subproducte.

Acoblament 85+46: Es dissolen 392 mg (0.731 mmol) de **85** i 206 mg (0.823 mmol) de **46** en 4 ml de trimetilfosfit, refluxem durant 3 hores. El sòlid impur obtingut es purifica de la mateixa manera que en l'acoblament anterior però en aquest cas se separen el TTF **49** amb un 14% de rendiment i **81**²¹⁸ amb un 10% de rendiment.

Acoblament 48+47: Dissolució de 352 mg (0.678 mmol) de **48** i 184 mg (0.785 mmol) de **47** en 4 ml de trimetilfosfit, reflux durant 3 hores. El sòlid impur obtingut es purifica de la mateixa manera que en els acoblaments anteriors però en aquest cas se separen el TTF **49** com a producte minoritari amb un 11% de rendiment i **81**²¹⁸ com a producte majoritari amb un 31% de rendiment.

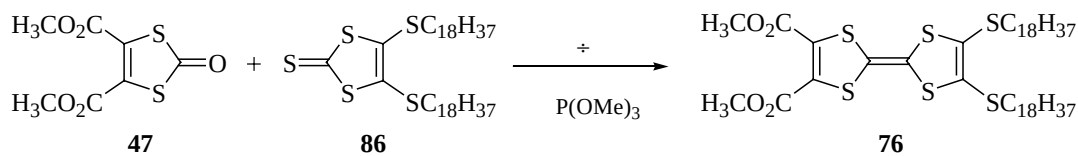
²¹⁸ L'acoblament més favorable per l'obtenció de **81** està descrit a la literatura química¹¹⁷ i seria l'acoblament de **85** amb ell mateix.

Acoblament 85+47: Dissolució de 379 mg (0.730 mmol) de **85** i 202 mg (0.810 mmol) de **47** en 4 ml de trimetilfosfit, reflux durant 3 hores. El sòlid impur obtingut es purifica de la mateixa manera que en els acoblaments anteriors però en aquest cas se separen el TTF **49** com a producte minoritari amb un 10% de rendiment i **81**²¹⁸ com a producte majoritari amb un 30% de rendiment

49: P.f.: 55-56 (lit. no descrit); **LDI-TOF m/z (%)**: 720.3 (M⁺, 100), calc. per C₃₄H₅₆O₄S₆: 720.3; **FT-IR**: 2955 (m), 2919 (f), 2850 (m), 1746 (f, C=O), 1708 (f, C=O), 1578 (m), 1469 (m), 1434 (m), 1384 (d), 1292 (f, C-O), 1245 (f, C-O), 1093 (m), 1030 (m), 940 (d), 887 (d), 802 (d), 769 (d), 759 (d), 687 (d); **RMN-¹H**: 3.85 (s, 6H, -CO₂CH₃), 2.81 (t, J= 7.2, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.63 (c, J= 7.2, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉CH₃), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉CH₃), 0.89 (t, J= 6.4, 6H, -S(CH₂)₁₁CH₃); **RMN-¹³C**: 159.83 (C=O), 131.95 (-C-CO₂CH₃), 127.97 (-CSC₁₂H₂₅), 112.91 i 107.40 (C=C central), 53.20 (-CO₂CH₃), 36.36, 31.87, 29.70, 29.60, 29.55, 29.49, 29.31, 29.08, 28.47 (-S(CH₂)₁₀), 22.64 (-CH₂CH₃), 14.06 (-CH₂CH₃).

81: P.f.: 67-68 (lit.²¹⁹ 68.5); **LDI-TOF m/z (%)**: 1004.5 (M⁺, 100), calc. per C₅₄H₁₀₀S₈: 1004.6; **FT-IR**: 2952 (m), 2914 (f), 2849 (f), 1472 (m), 1437 (d), 1411 (d), 1304 (d), 1292 (d), 1256 (d), 1027 (d), 896 (d), 823 (d), 801 (d), 768 (d), 716 (d); **RMN-¹H**: 2.83 (t, J= 7.3, 4H, -SCH₂), 1.65 (c, J= 7.3, 4H, -SCH₂CH₂), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.91 (t, J= 6.2, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C**: 127.81 (-CSC₁₀H₂₅), 110.07 (C=C central), 36.31, 31.96, 29.80, 29.69, 29.57, 29.38, 29.17 i 28.57 (-S(CH₂)₁₀), 22.71 (-CH₂CH₃), 14.12 (-CH₃).

5.5.b Preparació del 2,3-Bis(metoxycarbonil)-6,7-bis(octadeciltio)bistetratiafulvalè (**76**)¹⁶³



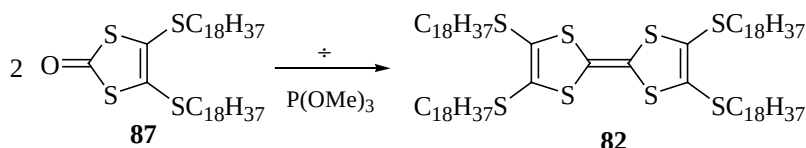
Es dissolen **86** (4.591 g, 6.527 mmol) i **47** (1.652 g, 7.052 mmol) en trimetilfosfit recent destil·lat (12 ml) i es porta a reflux agitant sota atmosfera inerta durant aproximadament 3 hores. La dissolució passa d'un color groc inicial a vermell fosc al final

²¹⁹ Shi, Z.; Enoki, T.; Imaeda, K.; Seki, K.; Wu, P.; Inokuchi, H. *J. Phys. Chem.* **1998**, 92, 5044-5048.

de la reacció. Un cop finalitzat el temps de reflux es deixa temperar, s'observa la formació d'un sòlid vermell que es diposita al fons del baló. Aquest sòlid es purifica de forma idèntica a **49**, obtenint-se 1.937 g (33 %) del producte com un sòlid taronja.

P.f.: 74 (lit.¹⁶³ 75); **LDI-TOF m/z (%)**: 888.7 (M^+ , 100), calc. per $C_{46}H_{80}O_4S_6$: 888.4; **FT-IR**: 2918 (f), 2850 (f), 1747 (f, C=O), 1709 (m, C=O), 1578 (m), 1541 (d), 1472 (m), 1435 (d), 1384 (d), 1292 (f, C-O), 1245 (m, C-O), 1093 (d), 1030 (m), 940 (d), 908 (d), 887 (d), 769 (d), 759 (d), 750 (d), 717 (d), 688 (d); **RMN-¹H**: 3.86 (s, 6H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 2.83 (t, $J=7.3$, 4H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 1.7-1.2 (m, 64H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J=6.3$, 6H, $-\text{S}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$); **RMN-¹³C**: 160.00 ($\text{C}=\text{O}$), 132.07 ($-\text{CCO}_2\text{CH}_3$), 128.07 ($-\text{CSC}_{18}\text{H}_{37}$), 113.50 i 107.54 ($\text{C}=\text{C}$ central), 53.33 ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 36.49, 31.96, 29.75, 29.64, 29.57, 29.17 i 28.56 ($-\text{S}(\text{CH}_2)_{16}$), 22.71 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.14 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

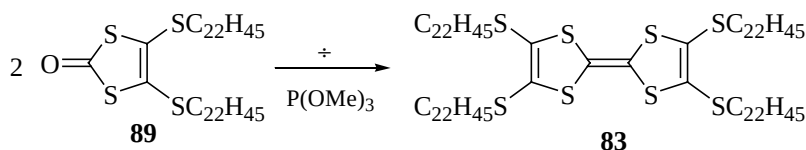
5.5.c Preparació del 2,3,6,7-Tetrakis(octadeciltio)tetratiafulvalè (**82**)¹¹⁷



Es dissol **87** (1.035 g, 1.506 mmol) en trimetilfosfit (6 ml) i es porta a reflux durant aproximadament 3 hores, s'observa que la dissolució canvia de color groc a vermell fort. Al deixar temperar la dissolució precipita un sòlid taronja que s'acaba de fer precipitar afegint MeOH (20 ml), se separa el sòlid i es renta amb MeOH. Es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà: CH_2Cl_2 1:1), obtenint-se fins a 306 mg (30%) del producte com un sòlid taronja.

P.f.: 92-93 (lit.^{117 i 219} 87.7 i 85); **LDI-TOF m/z (%)**: 1341.0 (M^+ , 100), calc. per $C_{78}H_{148}S_8$: 1341.0; **FT-IR**: 2953 (d), 2915 (f), 2849 (f), 1472 (d), 1410 (d), 1385 (d), 1303 (d), 1096 (d), 897 (d), 768 (d), 716 (d); **RMN-¹H**: 2.84 (t, $J=7.0$, 8H, $-\text{SCH}_2$), 1.7-1.2 (m, 128H, $-\text{SCH}_2(\text{CH}_2)_{16}$), 0.90 (t, $J=6.2$, 12H, $-\text{CH}_3$).

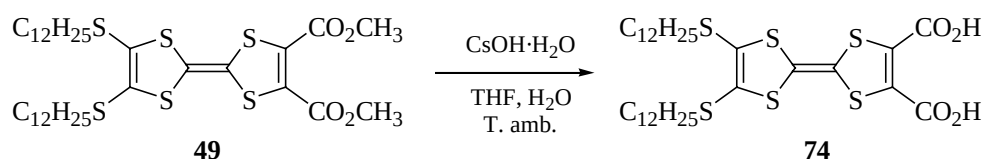
5.5.d Preparació del 2,3,6,7-Tetrakis(docosaniltio)tetratiafulvalè (**83**)



Aquest compost es prepara de la mateixa manera que **82**, però dissolent 260 mg (0.326 mmol) de **89** en 7 ml de trimetilfosfit. Es purifica per precipitació en una mescla de dissolvents MeOH:CH₂Cl₂, obtenint-se 230 mg (90%) del producte com un sòlid taronja.

P.f.: 89-90; **LDI-TOF m/z (%)**: 1565.3, calc. per C₉₄H₁₈₀S₈: 1565.2; **FT-IR**: 2956 (m), 2917 (f), 2850 (f), 1471 (m), 1416 (d), 1376 (d), 1247 (d), 1038 (m), 887 (d), 834 (d), 754 (d), 718 (d), 655 (d), 547 (d), 473 (d); **RMN-¹H**: 2.84 (t, *J*= 7.5, 4H, -SCH₂), 1.7-1.2 (m, 80H, -SCH₂(CH₂)₂₀), 0.91 (t, *J*= 6.5, 6H, -S(CH₂)₁₇CH₃).

5.5.e Preparació del 2,3-Bis(carboxi)-6,7-bis(dodeciltio)tetratiafulvalè (**74**)

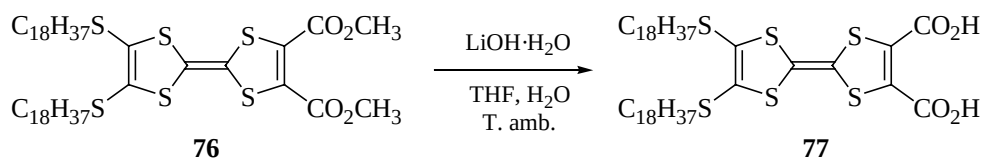


Es dissol **49** (154 mg, 0.214 mmol) en THF (15 ml), s'addiciona lentament una dissolució aquosa (5 ml) de CsOH·H₂O (450 mg, 2.6 mmol). Es deixa tota la nit agitant-se sota atmosfera inerta a temperatura ambient. S'afegeixen 25 ml d'èter etílic i tot seguit 10 ml de HCl 0.5 M ràpid. S'agita durant uns minuts i se separa la fase orgànica de l'aquosa. S'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ i s'evapora tot el dissolvent quedant un sòlid de color malva com a residu. Es purifica aquest sòlid mitjançant cromatografia *flash* (sílice gel, MeOH:CH₂Cl₂ 1.5:9) obtenint-se 18 mg (12%)²²⁰ del producte com un sòlid lila fosc.

P.f.: 98-100; **LDI-TOF m/z (%)**: 648.3 ([M-CO₂H]⁺, 35) i 604.3 ([M-2(CO₂H)]⁺, 100), calc. per C₃₂H₅₂O₄S₆: 692.2; **FT-IR**: 3437 (m, -OH), 2955 (m), 2919 (f), 2849 (f), 1669 (m, C=O), 1562 (m), 1531 (m), 1467 (m), 1422 (m), 1385 (d), 1297 (m, C-O), 1201 (d), 1045 (d), 889 (d), 773 (d), 727 (d), 673 (d), 501 (d); **RMN-¹H (acetona-*d*₆)**: 7.50 (s, 2H, -CO₂H), 2.93 (m, ample, 4H, -SCH₂), 1.7-1.2 (m, 40H, -SCH₂(CH₂)₁₀), 0.90 (t, *J*= 6.9, 6H, -CH₃).

²²⁰ Aquest baix rendiment es deu a que aquest compost és inestable en contacte amb sílice, la resta de TTFs semblants a aquest es van utilitzar en la següent reacció sense purificar i van ser recristallitzats per la seva caracterització completa.

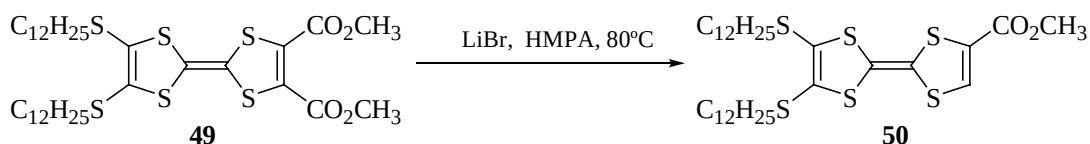
5.5.f Preparació del 2,3-Bis(carboxi)-6,7-bis(octadeciltio)tetratiafulvalè (77)



Es dissol **76** (210 mg, 0.240 mmol) en THF (20 ml). A aquesta dissolució s'addicionen lentament una dissolució aquosa de LiOH·H₂O (159 mg (3.79 mmol) en 5 ml d'aigua). Es deixa en agitació durant una nit. S'afegeixen 25 ml d'èter etílic i a continuació 10 ml de HCl 0.5 M ràpidament. Se separa la fase aquosa, s'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent obtenint 172 mg (85%) del producte com un sòlid lila fosc.

P.f.: 103-104; **LDI-TOF m/z (%)**: 816.5 ([M-CO₂H]⁺, 35) i 772.5 ([M-2(CO₂H)]⁺, 100), calc. per C₄₄H₇₆O₄S₆: 860.4; **FT-IR**: 3413 (m), 2955 (m), 2917 (f), 2849 (f), 1667 (m), 1563 (d), 1532 (m), 1470 (m), 1423 (m), 1299 (m), 1201 (d), 888 (d), 849 (d), 774 (d), 719 (d) 673 (d), 501 (d); **RMN-¹H**: 7.57 (s, 2H, -CO₂H), 3.00 (m, ample, 4H, -SCH₂), 1.7-1.2 (m, 64H, -SCH₂ (CH₂)₁₆), 1.19 (t, J= 6.9, 6H, -CH₃).

5.5.g Preparació del 2,3-Bis(dodeciltio)-6-(metoxycarbonil)tetratiafulvalè (50)

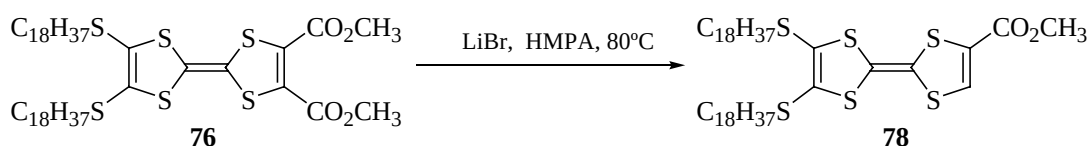


Es dissol **49** (723 mg, 1.016 mmol) i LiBr (975 mg, 11.226 mmol) en 10 ml de hexametilfosforamida (HMPA) més una gota de H₂O. S'escalfa la mescla fins a 80°C, observant-se a aquesta temperatura un despreniment de gas (CH₃Br) i un aclariment de la dissolució que indica la formació de 2,3-bis(dodeciltio)-6-(metoxycarbonil)tetratiafulvalè (**49**). Quan s'acaba el despreniment de gas s'agita durant 15 minuts més, a continuació es deixa temperar la dissolució, s'afegeixen 10 ml de H₂O i s'extreu amb hexà fins que la fase aquosa queda pràcticament incolora. S'asseca l'hexà amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent quedant un oli de color taronja que es purifica filtrant a través d'una columna d'alúmina neutra fent passar hexà, obtenint-se 504 mg (75%) del producte com un sòlid de color taronja.

P.f.: 55-58; **LDI-TOF m/z (%)**: 662.4 (M⁺, 100), calc. per C₃₂H₅₄O₂S₆: 662.4; **FT-IR**: 3098 (d), 2956 (m), 2919 (f), 2848 (f), 1726 (m, C=O), 1711 (m, C=O), 1568 (d), 1537 (d),

1466 (m), 1435 (d), 1384 (d), 1256 (f, C-O), 1200 (d), 1053 (d), 943 (d), 892 (d), 833 (d), 804 (d), 764 (d), 728 (d), 662 (d); **RMN-¹H**: 7.38 (s, 1H, C=CH), 3.84 (s, 3H, -CO₂CH₃), 2.84 (t, *J*=7.3, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₀), 2.83 (t, *J*=7.3, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₀), 1.65 (c, *J*= 7.5, 4H, -SCH₂CH₂), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.91 (t, *J*= 6.5, 6H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 159.80 (-CO₂CH₃), 131.96 (-C=CO₂CH₃), 128.42 i 128.16 (-C=SCH₂), 127.48 (-CH), 111.84 i 110.11 (C=C central), 52.74 (-CO₂CH₃), 36.39, 31.96, 29.81, 29.78, 29.70, 29.67, 29.63, 29.55, 29.38, 29.15 i 28.54 (-S(CH₂)₁₀), 22.71 (-CH₂CH₃) i 14.14 (-CH₂CH₃).

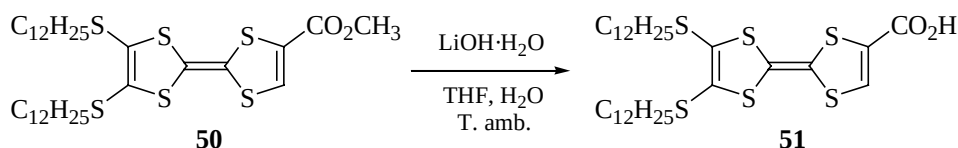
5.5.h Preparació del 2,3-Bis(octadeciltio)-6-(metoxicarbonil)tetratiafulvalè (78)



Se segueix el mètode descrit per la preparació de **50**, però en aquest es dissolen 200 mg (0.225 mmol) **76** i 219 mg (2.52 mmol) de LiBr en 5 ml de hexametilfosforamida (HMPA) més una gota de H₂O, obtenint-se 161 mg (82%) d'un sòlid de color taronja viu caracteritzat satisfactòriament com a **78**.

P.f.: 76-77; **LDI-TOF *m/z* (%)**: 830.6 (M⁺, 100), calc. per C₄₄H₇₈O₂S₆: 830.4; **FT-IR**: 3098 (d), 2956 (m), 2916 (f), 2849 (f), 1726 (m, C=O), 1711 (m, C=O), 1568 (d), 1538 (d), 1467 (m), 1435 (d), 1256 (f, C-O), 1201 (d), 1054 (d), 943 (d), 893 (d), 834 (d), 763 (d), 720 (d); **RMN-¹H**: 7.37 (s, 1H, C=CH), 3.84 (s, 3H, -CO₂CH₃), 2.84 (t, *J*=7.3, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 2.83 (t, *J*=7.3, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 1.65 (c, *J*= 7.5, 4H, -SCH₂CH₂), 1.5-1.2 (m, 60H, -S(CH₂)₂(CH₂)₁₅), 0.91 (t, *J*= 6.5, 6H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 159.82 (-CO₂CH₃), 131.98 (-C=CO₂CH₃), 128.44 i 128.18 (-C=SCH₂), 127.50 (-CH), 111.87 i 110.14 (C=C central), 52.76 (-CO₂CH₃), 36.40, 31.98, 29.83, 29.76, 29.72, 29.66, 29.57, 29.41, 29.17 i 28.56 (-S(CH₂)₁₆), 22.73 (-CH₂CH₃) i 14.15 (-CH₂CH₃).

5.5.i Preparació del 2,3-Bis(dodeciltio)-6-(carboxi)tetratiafulvalè (51)

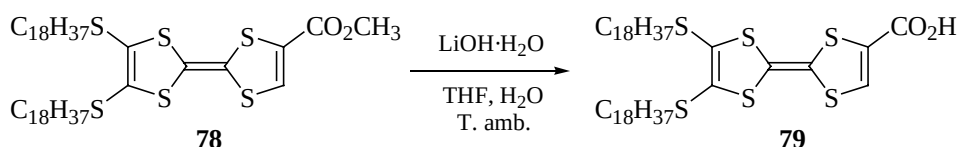


Se segueix el mètode descrit per la preparació de **77**, però en aquest es dissolen 180 mg (0.271 mmol) de **50** en 20 ml de THF i s'addicionen lentament 153 mg (3.646 mmol)

de LiOH·H₂O dissolts en 5 ml H₂O, obtenint-se 174 mg (99%) d'un sòlid lila fosc que es caracteritza satisfactòriament com a **51**.

P.f.: 96-97; **A. E.:** calc. per C₃₁H₅₂O₂S₆; 648.2 C 57.36, H 8.07, S 29.64; exp. C 57.09, H 8.44, S 29.94; **LDI-TOF m/z (%)**: 648.3 ([M]⁺, 60) i 604.3 ([M-CO₂H]⁺, 100), calc. 648.2; **FT-IR**: 3700-3200 (d, ample, OH), 2955 (m), 2920 (f), 2850 (m), 1668 (m, C=O), 1562 (d), 1531 (d), 1467 (d), 1422 (d), 1297 (d), 1201 (d), 1045 (d), 888 (d), 848 (d), 819 (d), 773 (d), 727 (d), 673 (d), 501 (d); **RMN-¹H**: 7.51 (s, 1H, -CO₂H), 7.01 (s, 1H, C=CH), 2.84 (t, ample, 4H, -SCH₂), 1.65 (c, J= 6.7, 4H, -SCH₂CH₂), 1.50-1.20 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.91 (t, J= 6.5, 6H, -CH₃).

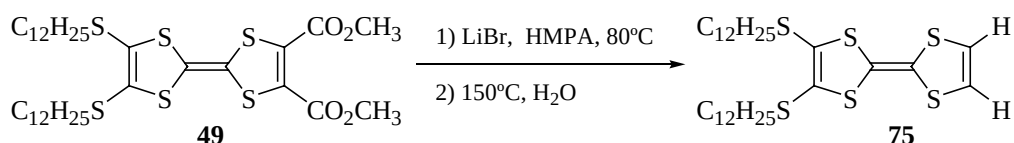
5.5.j Preparació del 2,3-Bis(octadeciltio)-6-(carboxi)tetratiafulvalè (79)



Se segueix el mètode descrit per la preparació **77**, però en aquest es dissolen 129 mg (0.147 mmol) de **78** en 20 ml de THF i s'addicionen lentament 169 mg (4.028 mmol) de LiOH·H₂O dissolts en 5 ml H₂O, obtenint-se 125 mg (99%) del producte com un sòlid lila fosc.

P.f.: 97-98; **LDI-TOF m/z (%)**: 816.4 ([M]⁺, 10), 772.4 ([M-CO₂H]⁺, 100), calc. per C₄₃H₇₆O₄S₆; 816.4; **FT-IR**: 3434 (m), 2917 (f), 2849 (f), 1669 (m), 1563 (d), 1532 (m), 1470 (m), 1423 (m), 1365 (d), 1299 (m), 1201 (d), 1045 (d), 889 (d), 849 (d), 774 (d), 719 (d), 673 (d), 500 (d); **RMN-¹H**: 7.58 (s, 1H, -CO₂H), 6.87 (s, 1H, C=CH), 3.00 (m, ample, 4H, -SCH₂), 1.7-1.2 (m, 64H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 1.19 (t, J= 6.5, 6H, -CH₃).

5.5.k Preparació del 2,3-Bis(dodeciltio)tetratiafulvalè (75)¹¹⁵

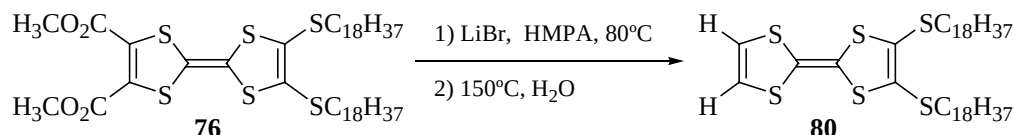


Es dissol **49** (509 mg, 0.71 mmol) i LiBr (804 mg, 9.26 mmol) en 7 ml de hexametilfosforamida (HMPA) més una gota de H₂O. S'escalfa la mescla fins a 80°C, observant-se a aquesta temperatura un despreniment de gas (CH₃Br) i un aclariment de la dissolució que indica la formació **50**. Quan el despreniment de gas finalitza, s'escalfa la

mescla fins a 150°C i es manté sota atmosfera inerta a aquesta temperatura durant 15 minuts. Aquesta vegada s'observa un enfosquiment de la dissolució. Es deixa refredar la dissolució, s'afegeixen 10 ml de H₂O, s'extreu amb hexà fins que la fase orgànica surt incolora. S'agrupen les fases orgàniques, es renta amb H₂O, s'asseca amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent obtenint un oli de color taronja fosc com a residu. Es purifica l'oli obtingut filtrant amb alúmina neutra activada fent passar hexà, se separa 180 mg (42%) del producte com un sòlid de color taronja.

P.f.: 55-57 (lit. no descrit); **LDI-TOF *m/z* (%)**: 604.3 (M⁺, 100), calc. per C₃₀H₅₂S₆: 604.2; **FT-IR**: 3051 (d), 2945 (m), 2918 (f), 2849 (f), 1557 (d), 1522 (d), 1503 (d), 1471 (m), 1463 (m), 1410 (d), 1376 (d), 1297 (d), 1269 (d), 1244 (d), 1216 (d), 1190 (d), 1087 (d), 888 (m), 793 (m), 774 (m), 724 (m), 716 (m), 658 (m), 461 (d); **RMN-¹H**: 6.35 (s, 2H, C=CH), 2.84 (t, *J*= 7.4, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₀CH₃), 1.66 (c, *J*= 7.4, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉CH₃), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉CH₃), 0.91 (t, *J*= 6.2, 6H, -S(CH₂)₁₁CH₃); **RMN-¹³C**: 127.89 i 118.92 (C=C laterals), 114.30 i 106.42 (C=C centrals), 36.28, 31.95, 29.77, 29.67, 29.55, 29.38, 29.14 i 28.54 (-S(CH₂)₁₀), 22.71 (-CH₂CH₃) i 14.14 (-CH₂CH₃).

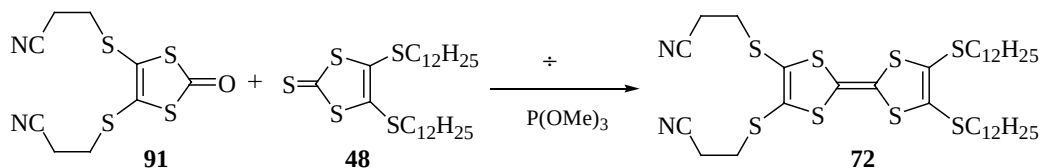
5.5.1 Preparació del 2,3-Bis(octadeciltio)tetratiafulalè (80)



Es dissol **76** (512 mg, 0.576 mmol) i LiBr (714 mg, 8.221 mmol) en 7 ml de hexametilfosforamida (HMPA) més una gota de H₂O. La reacció i el tractament posterior es fan de la mateixa manera que en el cas de la síntesis de **75**. Se separen 170 mg (40%) del producte com un sòlid de color taronja.

P.f.: 75-76; **LDI-TOF *m/z* (%)**: 772.6 (M⁺, 30), calc. per C₄₂H₇₆S₆: 772.4; **FT-IR**: 3064 (d), 2954 (d), 2916 (d), 2850 (f), 1470 (d), 1411 (d), 1296 (d), 1257 (d), 1084 (d), 890 (d), 793 (d), 774 (d), 758 (d), 720 (d), 646 (d), 640 (d); **RMN-¹H**: 6.34 (s, 2H, C=CH), 2.84 (t, *J*= 7.3, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 1.65 (c, *J*= 7.0, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₁₅CH₃), 1.5-1.2 (m, 60H, -S(CH₂)₂(CH₂)₁₅CH₃), 0.91 (t, *J*= 6.2, 6H, -S(CH₂)₁₇CH₃); **RMN-¹³C**: 127.95 i 118.95 (C=C laterals), 114.31 i 106.50 (C=C centrals), 36.33, 31.98, 29.81, 29.75, 29.70, 29.66, 29.57, 29.40, 29.17 i 28.57 (-S(CH₂)₁₆), 22.73 (-CH₂CH₃) i 14.14 (-CH₂CH₃).

5.5.m Preparació del 2,3-Bis(2-cianoetil·tio)-6,7-bis(dodeciltio)tetratiafulvalè (72)



Es dissolen **48** (738 mg, 1.34 mmol) i **91** (356 mg, 1.26 mmol) en trimetilfosfit (8 ml) recent destil·lat i es porta a reflux aquesta dissolució agitant sota atmosfera inerta durant aproximadament 3 h. La dissolució, que presenta un color vermell intens passat aquest temps, es deixa temperar i precipita un sòlid de color taronja, s'afegeixen 20 ml de MeOH per fer-lo acabar de precipitar. Es filtra per separar aquest sòlid, es renta amb abundant MeOH per intentar eliminar el trimetilfosfit. Es purifica el sòlid mitjançant cromatografia *flash* (sílice gel, CH₂Cl₂:hexà 2:1). Finalment, s'obtenen 556 mg (54%) del producte com un sòlid taronja viu. S'obté com a subproducte **67** (3%).²²¹

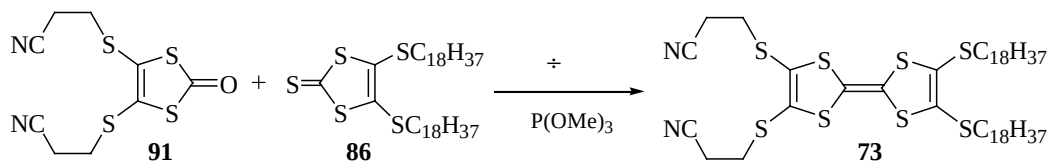
72: P.f.: 111; **LDI-TOF m/z (%)**: 774.4 (M⁺, 100), calc. per C₃₆H₅₈N₂S₈: 774.2; **FT-IR**: 2929 (f), 2850 (m), 2246 (d, C≡N), 1469 (m), 1416 (m), 1159 (d), 889 (d), 718 (d); **RMN-¹H**: 3.11 (t, J= 7.1, 4H, -SCH₂CH₂CN), 2.85 (t, J= 7.3, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₀), 2.80 (t, J= 7.1, 4H, -CH₂CN), 1.66 (c, J= 7.6, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.91 (t, J= 6.4, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C**: 128.04 i 127.92 (C=C laterals), 117.39 (-CN), 114.77 i 106.30 (C=C centrals), 36.40, 31.93, 31.29, 29.66, 29.37, 29.15 i 28.53 (-S(CH₂)₁₀ i -SCH₂CH₂CN), 22.70 (-CH₂CH₃), 18.93 (-CH₂CN), 14.11 (-CH₃).

67: P.f.: 186-187 (lit.^{162 i 222} 186-187 i 209-210); **LDI-TOF m/z (%)**: 544.0 (M⁺, 100), calc. per C₁₈H₁₆N₄S₈: 543.9¹; **FT-IR**: 2955 (d), 2250 (m, CN), 1415 (f), 1317 (d), 1276 (d), 1232 (d), 1198 (d), 958 (d), 889 (f), 773 (f), 730 (m); **RMN-¹H (250 MHz, acetona-d₆)**: 3.16 (t, J= 6.5, 8H, -SCH₂), 2.88 3.16 (t, J= 6.5, 8H, -CH₂CN).

²²¹ L'acoblament més favorable per l'obtenció de **67** està descrit a la literatura química¹⁶² i seria l'acoblament de **90** amb ell mateix.

²²² Abashev, G. G.; Russkikh, V. S.; Shklyayeva, E. V.; Vladykin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **1995**, *31*, 1533-1537.

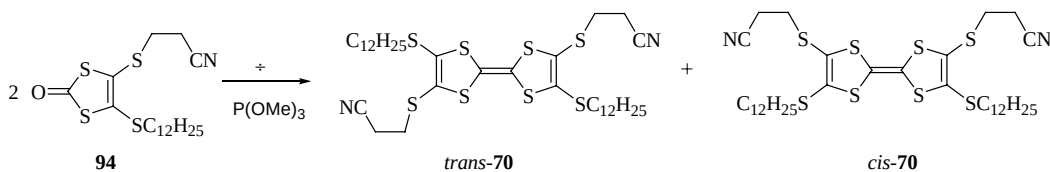
5.5.n Preparació del 2,3-Bis(2-cianoetil·tio)-6,7-bis(octadeciltio)tetratiafulvalè(73)^{160,223}



Es dissolen **86** (625 mg, 0.889 mmol) i **91** (251 mg, 0.870 mmol) en trimetilfosfit (5 ml) recent destil·lat i es porta a reflux agitant sota atmosfera inerta durant aproximadament 4 hores. La dissolució, que presenta un color vermell intens passat aquest temps, es deixa temperar i precipita un sòlid de color taronja, s'afegeixen 20 ml de MeOH per fer-lo acabar de precipitar. Es filtra per separar aquest sòlid, es renta amb abundant MeOH per intentar eliminar les restes de trimetilfosfit. Es purifica el sòlid mitjançant cromatografia *flash* (sílice gel, CHCl₃). Finalment, s'obtenen 431mg (45%) del producte com un sòlid taronja viu.

P.f.: 114 (lit.^{160 i 223} 107 i 118-119); **LDI-TOF m/z (%)**: 942.5 (M⁺, 100), calc. per C₄₈H₈₂N₂S₈: 942.4; **FT-IR**: 2918 (f), 2849 (f), 2250 (d, CN), 1471 (d), 1416 (d), 1276 (d), 1028 (d), 889 (d), 771 (d), 717 (d), 553 (d); **RMN-¹H**: 3.11 (t, *J*= 7.0, 4H, -SCH₂CH₂CN), 2.85 (t, *J*= 7.3, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 2.77 (t, *J*= 7.0, 4H, -CH₂CN), 1.8-1.2 (m, 64H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 0.91 (t, *J*= 6.6, 6H, -CH₃).

5.5.o Preparació del 2,6(7)-Bis(2-cianoetil·tio)-3,7(6)-bis(dodeciltio)tetratiafulvalè (70)



Es dissol **94** (341 mg, 0.849 mmol) en trimetilfosfit (5 ml) i es porta a reflux durant aproximadament 4 hores, s'observa que la dissolució passa de color groc a vermell fosc. Al deixar temperar la dissolució precipita un sòlid taronja, s'afegeixen 20 ml de MeOH per fer acabar de precipitar aquest sòlid que se separa per filtració i es renta amb MeOH.

²²³ Binet, L.; Fabre, J.-M. *Synthesis* **1997**, 10, 1179-1184.

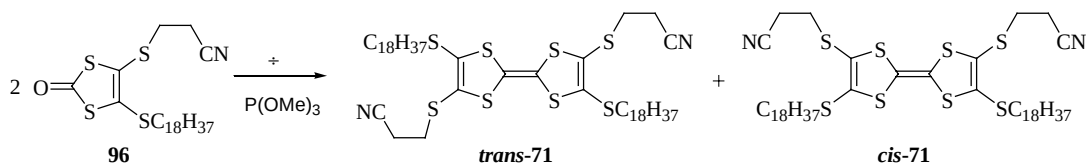
Purificació per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1:1).²²⁴ Se separen 78 mg (25%) d'un primer sòlid taronja que si ens guiem per la diferència de polaritat existent entre els dos isòmers possibles a obtenir en aquest acoblament seria l'isòmer **trans-70**, que al ser menys polar baixaria més ràpidament per la columna cromatogràfica que l'isòmer **cis-70**, sòlid taronja (103 mg, 30%).

Trans-70: P.f.: 113-114; **A. E.:** calc. per C₃₆H₅₈N₂S₈ C 55.76, H 7.54, N 3.61, S 33.08; exp. C 55.69, H 7.69, N 3.56, S 32.77; **LDI-TOF m/z (%):** 774.4 ([M]⁺, 100), calc.: 774.2; **FT-IR:** 2951(d), 2920 (f), 2851 (m), 2250 (d, CN), 1493 (d), 1469 (d), 1422 (d), 1410 (d), 1384 (d), 1318 (d), 1277 (d), 1246 (d), 1230 (d), 1078 (d), 891 (d), 774 (d), 744 (d), 719 (d), 733 (d); **RMN-¹H:** 3.06 (t, J= 7.3, 4H, -SCH₂CH₂CN), 2.90 (t, J= 7.3, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₀), 2.72 (t, J= 7.3, 4H, -CH₂CN), 1.67 (c, J= 7.3, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.90 (t, J= 6.6, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C:** 134.05 i 121.70 (C=C laterals), 117.50 (-CN), 110.54 (C=C central), 36.45, 31.92, 31.34, 29.79, 29.70, 29.64, 29.58, 29.49, 29.35, 29.09 i 28.51 (-S(CH₂)₁₀ i -SCH₂CH₂CN), 22.70 (-S(CH₂)₁₀CH₂CH₃), 18.75 (-SCH₂CH₂CN), 14.12 (-S(CH₂)₁₁CH₃).

Cis-70: P.f.: 93-94; **A. E.:** calc. per C₃₆H₅₈N₂S₈ C 55.76, H 7.54, N 3.61, S 33.08; exp. C 55.74, H 7.63, N 3.55, S 32.61; **LDI-TOF m/z (%):** 774.4 ([M]⁺, 100) : calc.: 774.2; **FT-IR:** 2950(d), 2920 (f), 2851 (m), 2250 (d, CN), 1493 (d), 1469 (d), 1422 (d), 1410 (d), 1384 (d), 1318 (d), 1277 (d), 1246 (d), 1230 (d), 1078 (d), 889 (d), 772 (d), 744 (d), 719 (d), 733 (d). **RMN-¹H:** 3.06 (t, J= 7.3, 4H, -SCH₂CH₂CN), 2.89 (t, J= 7.3, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₀), 2.72 (t, J= 7.3 4H, -CH₂CN), 1.67 (c, J= 7.3, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₉), 1.5-1.2 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.90 (t, J= 6.6, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C:** 133.73 i 122.05 (C=C laterals), 117.47 (-CN), 110.59 (C=C centrals), 36.41, 31.90, 31.31, 29.76, 29.67, 29.61, 29.55, 29.47, 29.32, 29.06 i 28.50 (-S(CH₂)₁₀ i -SCH₂CH₂CN), 22.67 (-S(CH₂)₁₀CH₂CH₃), 18.73 (-SCH₂CH₂CN), 14.09 (-S(CH₂)₁₁CH₃).

²²⁴ Es passa el CH₂Cl₂ per Alúmina bàsica activada just abans de columnar per tal d'eliminar les traces d'àcid present en ell que afavoririen l'equilibri de conversió entre isòmers. Igualment, es procura deixar la mostra a purificar el menor temps possible dins de la columna.

5.5.p Preparació del 2,6(7)-Bis(2-cianoetil·tio)-3,7(6)-bis(octadeciltio)tetratiafulvalè (71)



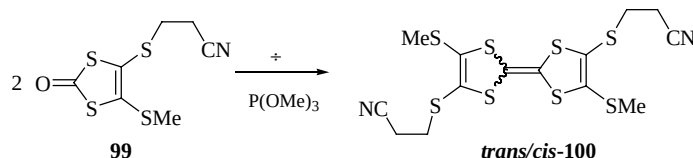
Es dissol **96** (154 mg, 0.316 mmol) en trimetilfosfit (4 ml) i es porta a reflux durant aproximadament 3 hores, s'observa que la dissolució passa de color groc a vermell fosc. Al deixar temperar la dissolució precipita un sòlid taronja, s'afegeixen 20 ml de MeOH per fer acabar de precipitar aquest sòlid que se separa per filtració i es renta amb MeOH. Purificació per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1:1).²²⁴ S'obtenen 80 mg (50%) d'un primer sòlid taronja que si ens guiem per la diferència de polaritat existent entre els dos isòmers possibles a obtenir en aquest acoblament seria l'isòmer **trans-71**, que al ser menys polar baixaria més ràpidament per la columna cromatogràfica que l'isòmer **cis-71**, sòlid taronja (50 mg, 30%).

Trans-71: P.f.: 116-117; **A. E.:** calc. per C₄₈H₈₂N₂S₈ C 61.09, H 8.76, N 2.97, S 27.18; exp. C 60.66, H 9.26, N 2.88, S 27.09; **LDI-TOF m/z (%)**: 942.2 (M⁺, 100), calc.: 942.4; **FT-IR**: 2957 (m), 2920 (f), 2850 (f), 2251 (d, CN), 1491 (d), 1465 (d), 1421 (d), 1384 (d), 1273 (d), 1273 (d), 1230 (d), 1122 (d), 1073 (d), 1040 (d), 895 (d), 799 (d), 773 (d), 729 (d), 465 (d); **RMN-¹H**: 3.06 (t, J= 7.2, 4H, -SCH₂CH₂CN), 2.90 (t, J= 7.4, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 2.73 (t, J= 7.2, 4H, -CH₂CN), 1.67 (c, J= 7.4, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₁₅), 1.5-1.2 (m, 60H, -(CH₂)₁₅CH₃), 0.91 (t, J= 6.5, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C**: 134.08 i 121.70 (C=C laterals), 117.50 (-CN), 110.56 (C=C centrals), 36.46, 31.95, 31.34, 29.81, 29.72, 29.67, 29.61, 29.52, 29.38, 29.11 i 28.53 (-S(CH₂)₁₆ i -SCH₂CH₂CN), 22.70 (-CH₂CH₃), 18.77 (-CH₂CN), 14.12 (-CH₃).

Cis-71: P.f.: 92-93; **A. E.:** calc. per C₄₈H₈₂N₂S₈ C 61.09, H 8.76, N 2.97, S 27.18; exp. C 60.39, H 9.23, N 2.88, S 26.97; **LDI-TOF m/z (%)**: 942.2 (M⁺, 100), calc.: 942.4; **FT-IR**: 2957 (m), 2920 (f), 2850 (f), 2251 (d, CN), 1491 (d), 1465 (d), 1421 (d), 1384 (d), 1273 (d), 1273 (d), 1230 (d), 1122 (d), 1073 (d), 1040 (d), 895 (d), 799 (d), 773 (d), 729 (d), 465 (d); **RMN-¹H**: 3.06 (t, J= 7.2, 4H, -SCH₂CH₂CN), 2.89 (t, J= 7.4, 4H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 2.73 (t, J= 7.2, 4H, -CH₂CN), 1.67 (c, J= 7.4, 4H, -SCH₂CH₂(CH₂)₁₅), 1.5-1.2 (m, 60H, -(CH₂)₁₅CH₃), 0.91 (t, J= 6.5, 6H, -CH₃); **RMN-¹³C**: 133.81 i 122.06 (C=C laterals),

117.50 ($-\underline{\text{C}}\text{N}$), 110.63 (central $\underline{\text{C}}=\underline{\text{C}}$), 36.46, 31.95, 31.34, 29.81, 29.72, 29.67, 29.61, 29.52, 29.38, 29.11 i 28.53 ($-\text{S}(\underline{\text{C}}\text{H}_2)_{16}$ i $-\text{S}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2\text{CN}$), 22.70 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 18.77 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 14.12 ($-\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

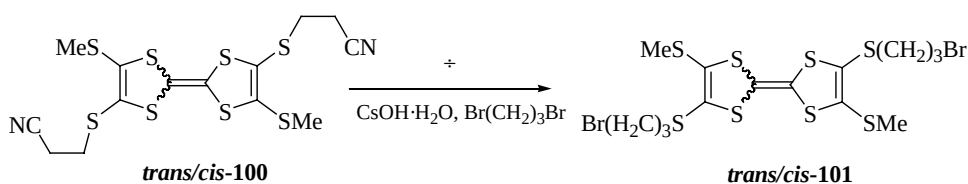
5.5.q Preparació del 2,6(7)-Bis(2-cianoetiltio)-3,7(6)-bis(metiltio)tetratiafulvalè(100)¹⁶⁴



Es prepara de la mateixa manera que **70** i **71**, però en aquest cas es dissolen 806 mg (3.232 mmol) de **99** en 6 mol de trimetilfosfit recent destil·lat. El sòlid taronja que s'obté es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, CHCl_3) separant-se fins a 706 mg (93%) del producte com un sòlid taronja, no es van poder separar per cromatografia els dos isòmers que es formen en la reacció d'acoblament.

LDI-TOF m/z (%): 465.9, calc. per $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_8$: 465.9; **FT-IR**: 2921 (f), 2852 (f), 2245 (d), 1493 (m), 1415 (f), 1321 (m), 1279 (m), 1229 (d), 1202 (d), 954 (d), 889 (f), 767 (m), 723.46 (d), 464 (d), 412 (d); **RMN- ^1H** : 3.03 (t, $J = 7.2$, 4H, $-\text{SCH}_2$), 2.71 (t, $J = 7.2$, 4H, $-\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CN}$), 2.48 (s, 6H, $-\text{CH}_3$).

5.5.r Preparació del 2,6(7)-Bis(2-cianoetiltio)-3,7(6)-bis(3-bromopropiltio)tetratiafulvalè (101)

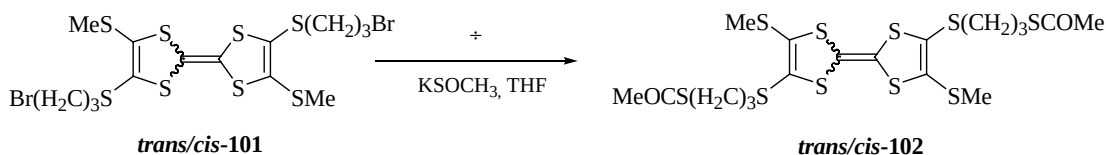


Es dissolen **100** (257 mg, 550 mmol) i 1,3-dibromopropà (300 μl , 2.96 mmol) en THF (40 ml) i es porta la dissolució a reflux. Sobre el refrigerant es col·loca un embut d'addició amb un tub de CaCl_2 en la part superior i carregat amb una dissolució de $\text{CsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (187 mg, 1.113 mmol) en MeOH (5 ml) que s'addiciona gota a gota durant 30 minuts. Un cop finalitzada l'addició es renta el refrigerant amb 2 ml de MeOH i es deixa refluxant durant una hora més. Es deixa temperar la dissolució, es filtra per separar un precipitat de partícules fines de color blanc i s'evapora un dissolvent. L'oli taronja que queda es redissol en calent en una mescla de dissolvents hexà:MeOH 1:1 i al refredar

precipita un sòlid taronja (200 mg, 60%) que és caracteritzat satisfactòriament com una mescla d'isòmers de **101**.

LDI-TOF m/z (%): 599.7, calc. per $C_{14}H_{18}Br_2S_8$: 599.8; **FT-IR**: 2916 (m), 1559 (d), 1422 (f), 1347 (d), 1301 (d), 1237 (f), 1252 (f), 1071 (d), 945 (d), 888 (m), 843 (d), 768 (f), 645 (d), 558 (m), 466 (d), 407 (d); **RMN- 1H** : 3.60 (t, $J=6.4$, 2H, $-\underline{CH_2}Br$), 3.59 (t, $J=6.4$, 2H, $-\underline{CH_2}Br$), 2.99 (t, $J=6.7$, 4H, $-\underline{SCH_2}$), 2.47 (s, 6H, $-\underline{CH_3}$), 2.19 (c, $J=6.7$, 4H, $-\underline{SCH_2CH_2}$); **RMN- ^{13}C** : 131.83, 131.69, 123.95 i 123.79 ($\underline{C}=\underline{C}$ laterals), 110.68 ($\underline{C}=\underline{C}$ centrals), 34.36, 32.13 i 31.46 ($-\underline{S}(\underline{CH_2})_3$), 19.67 ($-\underline{CH_3}$).

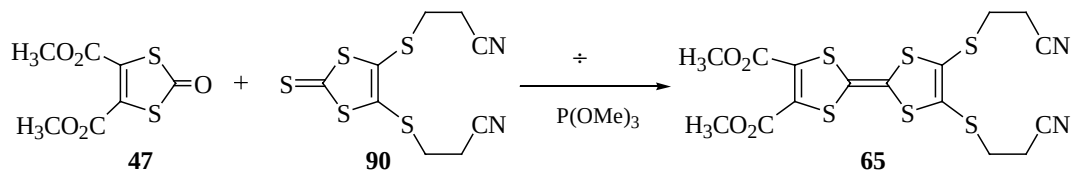
5.5.s Preparació del 2,6(7)-Bis(2-cianoetiltio)-3,7(6)-bis(3-tioacetatpropiltio)tetratiafulalè (**102**)



Es dissolen **101** (166 mg, 275 mmol) i tioacetat de potassi (135 mg, 1.182 mmol) en THF (20 ml) i es porta a reflux durant 12 hores. La dissolució passa de color taronja a marró i precipita un sòlid de color blanc. Es deixa temperar la dissolució, es filtra per separar el sòlid blanc i s'evapora el dissolvent quedant un oli de color taronja (175 mg) que es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1:3), obtenint-se fins a 143 mg (85%) d'un sòlid taronja caracteritzat satisfactòriament com una mescla d'isòmers de **102**.

LDI-TOF m/z (%): 591.9, calc. per $C_{18}H_{24}O_2S_{10}$: 591.9; **FT-IR**: 2920 (m), 2848 (d), 1689 (f, C=O), 1487 (d), 1425 (m), 1351 (d), 1296 (d), 1252 (d), 1132 (m), 1104 (m), 1005 (d), 953 (m), 887 (d), 831 (d), 772 (d), 623 (m), 488 (d); **RMN- 1H** : 2.98 (t, $J=7.0$, 4H, $-\underline{CH_2}SCOCH_3$), 2.83 (t, $J=7.0$, 4H, $-\underline{SCH_2}(\underline{CH_2})_2SCOCH_3$), 2.40 (s, 6H, $-\underline{COCH_3}$), 2.31 (s, 6H, $-\underline{SCH_3}$), 1.88 (c, $J=7.0$, 4H, $-\underline{SCH_2CH_2}$); **RMN- ^{13}C** : 195.21 ($\underline{C}=\underline{O}$), 130.97, 130.87, 124.53 i 124.21 ($\underline{C}=\underline{C}$ laterals), 110.50 ($\underline{C}=\underline{C}$ centrals), 34.77, 34.36, 30.54, 29.55, 29.32 ($-\underline{S}(\underline{CH_2})_3$), 27.54 ($-\underline{OCH_3}$), 19.13 ($-\underline{CH_3}$).

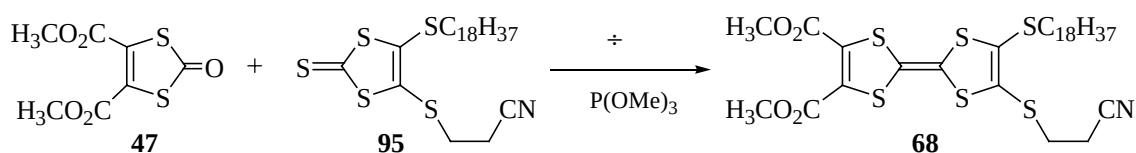
5.5.t Preparació del 2,3-(2-Cianoetil·tio)-6,7-bis(metoxicarbonil)tetratiafulvalè (65)¹⁶⁰



Es dissolen **47** (400 mg, 1.708 mmol) i **90** (528 mg, 1.734 mmol) en trimetilfosfit (5 ml) recent destil·lat i es porta a reflux aquesta dissolució agitant sota atmosfera inerta durant aproximadament 3 hores. Es deixa temperar la dissolució i s'afegeix MeOH (20 ml) però en aquest cas no precipita el sòlid vermell desitjat, s'evapora el dissolvent i queda un oli de color vermell fosc. S'afegeixen 10 ml de toluè i s'evapora per acabar-nos d'emportar les restes de trimetilfosfit. Es purifica l'oli impur per cromatografia *flash* (sílice gel, CH₂Cl₂:EtOAc 50:1) i es recristal·litza amb MeOH per obtenir 42 mg (5%)²²⁵ del producte com un sòlid vermell fort.

P.f.: 101 (lit.¹⁶⁰ 103-104); **LDI-TOF *m/z* (%)**: 489.9 (M⁺, 100), calc. per C₁₆H₁₄N₂O₄S₆: 489.9; **RMN-¹H**: 3.88 (s, 2H, -CO₂CH₃), 3.11 (t, *J* = 7.1, 4H, -SCH₂), 2.77 (t, *J* = 6.9, 4H, -CH₂CN); **RMN-¹³C**: 159.55 (C=O), 131.75 i 128.13 (C=C laterals), 117.36 (-CN), 111.84 i 109.52 (C=C centrals), 53.38 (-CH₃), 31.29 (-SCH₂) i 18.79 (-CH₂CN).

5.5.u Preparació del 2-(2-Cianoetil·tio)-6,7-bis(metoxicarbonil)-3-octadeciltiotetratiafulvalè (68)



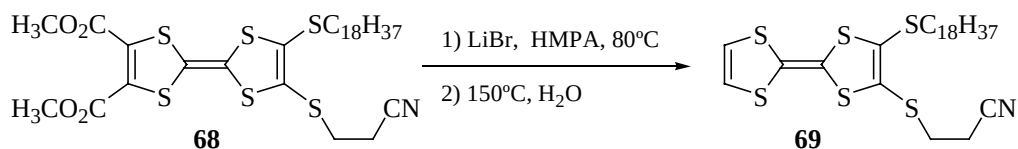
Es dissolen **47** (142 mg, 0.606 mmol) i **95** (227 mg, 0.450 mmol) en trimetilfosfit (4 ml) recent destil·lat i es porta a reflux aquesta dissolució agitant sota atmosfera inerta durant aproximadament 3 h. La dissolució passa d'un color groc inicial a vermell fosc. Un cop finalitzat aquest temps es deixa temperar i s'observa la formació d'un sòlid vermell que es diposita al fons del baló. S'addiciona MeOH (20 ml) per acabar de precipitar el producte i es filtra per separar el sòlid. Es purifica el sòlid obtingut mitjançant cromatografia *flash*

²²⁵ En cap cas s'ha pogut reproduir el 47% de rendiment descrit per Becher i col·laboradors per la síntesis d'aquest compost.

(sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1:1), obtenint-se 123 mg (40 %) del producte com un sòlid vermell.

P.f.: 82-83; **LDI-TOF *m/z* (%)**: 689.2 (M⁺, 100), calc. per C₃₁H₄₇NO₄S₆: 689.2; **FT-IR**: 2952 (d), 2919 (f), 2850 (m), 2246 (d, CN), 1745 (m, C=O), 1708 (m, C=O), 1578 (d), 1434 (m), 1291 (f, C-O), 1093 (d), 1031 (m), 938 (d), 888 (d), 717 (d), 689 (d); **RMN-¹H**: 3.88 (s, 6H, -CO₂CH₃), 3.05 (t, *J*= 7.1, 2H, -SCH₂CH₂CN), 2.89 (t, *J*= 7.2, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 2.71 (t, *J*= 7.1, 2H, -SCH₂CH₂CN), 1.8-1.2 (m, 32H, -SCH₂(CH₂)₁₆CH₃), 0.91 (t, *J*= 6.9, 3H, -S(CH₂)₁₁CH₃).

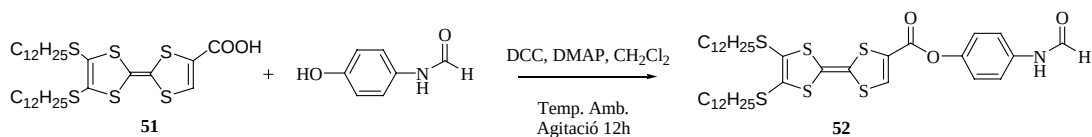
5.5.v Preparació del 2-(2-Cianoetiltio)-3-octadeciltiotetratiafulvalè (69)



Es dissolen **68** (113 mg, 0.164 mmol) i LiBr (173 mg, 0.173 mmol) en 3 ml de hexametilfosforamida (HMPA) més una gota de H₂O. S'escalfa la mescla fins a 80°C, observant-se a aquesta temperatura un despreniment de gas (CH₃Br) i un aclariment de la dissolució que indica la formació de 2-(2-cianoetiltio)-6-metoxycarbonil-3-octadeciltiotetratiafulvalè. Quan el despreniment de gas finalitza, s'escalfa la mescla fins a 150°C i es manté sota atmosfera inerta a aquesta temperatura durant 15 minuts. S'observa un enfosquiment de la dissolució. Es deixa refredar, s'afegeixen 10 ml de H₂O i s'extreu amb hexà fins que la fase orgànica surt incolora. S'agrupen les fases orgàniques, es renta amb H₂O, s'asseca amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent obtenint un oli de color taronja fosc com a residu. Es purifica l'oli obtingut mitjançant per filtració amb alúmina neutra activada fent passar hexà:CH₂Cl₂ 3:1 i a continuació es recristal·litza amb MeOH, obtenint 3 mg (3%) del producte com un sòlid marró claret.

FT-IR: 3070 (d), 2919 (f), 2851 (m), 2253 (d, CN), 1470 (d), 1377 (d), 1377 (d), 1277 (d), 115 (d), 893 (d), 775 (d), 718 (d), 645 (d); **RMN-¹H**: 6.37 (s, 2H, C=CH), 3.06 (t, *J*= 7.2, 2H, -SCH₂CH₂CN), 2.89 (t, *J*= 7.2, 2H, -SCH₂(CH₂)₁₆), 2.72 (t, *J*= 7.4, -SCH₂CH₂CN), 1.7-1.2 (m, 32H, -(CH₂)₁₆CH₃), 0.91 (t, *J*= 6.6, -CH₃).

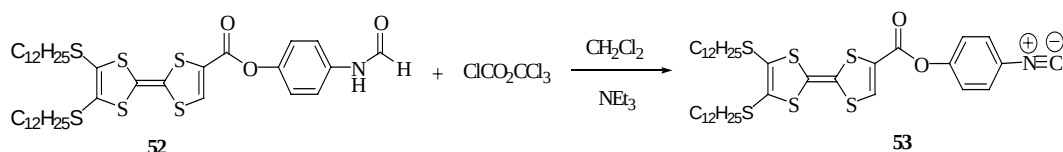
5.5.w Preparació del (2,3-bis(dodeciltio)-5-(carboxi)tetratiafulavèl)-4'-(formilamino)fenil (52)



Es dissolen **51** (200 mg, 0.308 mmol), la *N*-(4)-hidroxi-fenil-formamida (59 mg, 0.43 mmol) i 1,3-diciclohexilcarboiimida (DCC, 102 mg, 0.494 mmol) en CH_2Cl_2 anhidre (6 ml). A aquesta dissolució se li afegeix una punta d'espàtula de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), es col·loca un tub de CaCl_2 en la boca del baló i es deixa en agitació durant 12 hores. La dissolució passa de un color vermellós a taronja amb un precipitat de partícules molt fines de color blanc en suspensió. Es filtra per separar aquest sòlid que és rentat amb CH_2Cl_2 . S'extreu el filtrat amb NaOH (aq, 2%, 2x50 ml) i H_2O (2x50 ml). S'asseca la fase orgànica amb NaSO_4 i s'evapora el dissolvent quedant un sòlid taronja (297 mg) que es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, CH_2Cl_2 :EtOAc 19:1), obtenint-se fins a 162 mg (70%) del producte com un sòlid taronja.

P.f.: 96-97; **A. E.:** calc. per $\text{C}_{38}\text{H}_{57}\text{NO}_3\text{S}_6$ C 59.41, H 7.48, N 1.82, S 25.04; exp. C 58.94, H 7.56, N 1.76, S 25.07; **LDI-TOF *m/z* (%)**: 767.3 (M^+ , 100), calc.: 767.2; **FT-IR**: 3346 (m, NH), 2919 (f), 2848 (m), 1743 (f, C=O), 1664 (f, C=O), 1567 (d), 1526 (m), 1464 (m), 1407 (d), 1232 (f), 1194 (d), 1151 (d), 849 (d), 718 (d); **RMN- ^1H** : 8.64 (d, $J = 11.2$, 0.5H, -CHO en *trans* respecte -NH-), 8.34 (d, $J = 1.7$, 0.5H, CHO en *cis* respecte -NH-), 8.12 (d, $J = 11.2$, 0.5H, -NH- en *trans* respecte -CHO), 7.40-7.60 (m, 3.5H, -NH- en *cis* respecte -CHO, -H_{orto} a -NHCHO i C=CH), 7.06-7.17 (m, 2H, -H_{orto} a -OR), 2.82 (t, $J = 7.3$, 4H, -SCH₂), 1.63 (c, $J = 7.2$, 4H, -SCH₂CH₂), 1.50-1.10 (m, 36H, -S(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.88 (t, $J = 6.5$, -CH₃). **RMN- ^{13}C** : 162.42 (-CO₂R-), 158.94 i 157.77 (*cis* i *trans* -NHCHO), 147.51, 146.69, 135.03, 134.82, 134.53, 134.28, 128.45, 127.51, 127.45, 127.31, 122.75, 121.94, 120.98, 120.05, 111.27, 111.08, 111.01 i 110.82 (C=C), 36.39, 31.93, 29.78, 29.75, 29.70, 29.67, 29.61, 29.53, 29.37, 29.14 i 28.53 (-S(CH₂)₁₀), 22.70 (-CH₂CH₃), 14.12 (-CH₃).

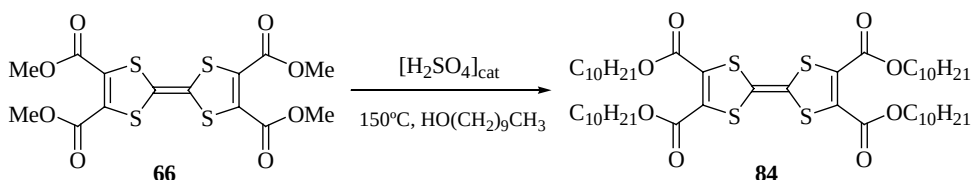
5.5.x Preparació del (2,3-bis(dodeciltio)-5-(carboxi)tetratiafulavè)-4'-isocianur benzè (53)



Es dissol **52** (80 mg, 0.104 mmol) i NEt_3 (0.040 ml, 287 mmol) en CH_2Cl_2 anhidre (4 ml) i es refreda la dissolució resultant fins a -5°C amb un bany de gel i aigua. Es prepara una dissolució de difosgè (**14**) (0.014 ml, 0.116 mmol) en CH_2Cl_2 anhidre (1 ml) i s'afegeix gota a gota a la dissolució anterior. El color de la dissolució de seguida passa de taronja a vermell. Un cop finalitzada l'addició es deixa la dissolució agitant-se durant aproximadament 1h. Seguidament, s'afegeixen NaHCO_3 (aq, 10%, 10 ml) i CH_2Cl_2 (20 ml), se separa la fase orgànica que es renta amb NaHCO_3 (aq, 10%, 10 ml, 2 x 20 ml) i H_2O (2 x 20 ml) i s'asseca amb NaSO_4 . A l'evaporar el dissolvent, el sòlid vermell resultant (89 mg) és purificat per cromatografia *flash* (sílice gel, CH_2Cl_2), obtenint-se 56 mg (75%) del producte com un sòlid vermell.

FT-IR: 2918 (f), 2849 (m), 2121 (m, Cf N), 1703 (f, C=O), 1561 (d), 1528 (d), 1496 (m), 1469 (d), 1300 (d), 1270 (m), 1201 (d), 1220 (d), 1100 (m), 840 (d), 819 (d), 718 (m), 520 (d); **RMN- ^1H :** 7.60 (s, 1H, C=CH), 7.43 (m, 2H, H_{orto} respecte -OR), 7.21 (m, 2H, H_{orto} respecte -NC), 2.82 (t, $J = 7.2$, 4H, -SCH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 1.63 (c, $J = 7.2$, 4H, -SCH $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_2$), 1.50-1.10 (m, 36H, -S(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$) $_2$ (CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$) $_9$), 0.88 (t, $J = 6.5$, -CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$); **RMN- ^{13}C :** 165.24 (-CO $\underline{\text{C}}\text{O}_2\text{R}$), 156.94 (-CN), 150.37, 135.14, 128.49, 127.75, 127.52, 126.96, 124.53, 122.64 i 111.69 (C=C), 36.40, 31.95, 29.76, 29.67, 29.55, 29.38, 29.14 i 28.54 (-S(CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2$) $_{10}$), 22.70 (-CH $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{CH}_3$), 14.12 (-CH $\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

5.5.y Preparació del 2,3,6,7- Tetrakis(deciloxicarbonil)tetratiafulvalè (84)

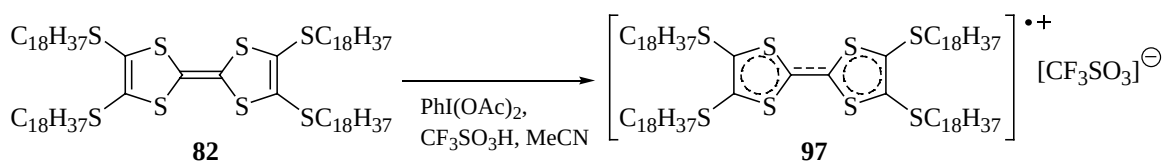


Es dissol **66** (110 mg, 252 mmol) en 1-decanol (3 ml) amb 1 gota de H_2SO_4 concentrat, s'escalfa la dissolució fins a 150°C i es deixa tota la nit. Es purifica la mescla

de reacció per cromatografia *flash* (sílice, hexà:CH₂Cl₂ 2:1), obtenint-se 102 mg (43%) del producte com un sòlid vermell oliós.

LDI-TOF *m/z* (%): 941.4 (M⁺, 100), calc. per C₅₀H₈₄O₈S₄: 940.5; **FT-IR**: 2925 (f), 2855 (f), 1732 (m, C=O), 1574 (m), 1464 (d), 1248 (f, C-O), 1094 (d), 1016 (d), 761 (d), 434 (d); **RMN-¹H**: 4.24 (t, *J* = 6.7, 8H, -OCH₂), 1.70 (c, *J* = 6.7, 8H, -OCH₂CH₂), 1.4-1.2 (m, 56H, -OCH₂CH₂(CH₂)₇), 0.91 (t, 12H, -CH₃).

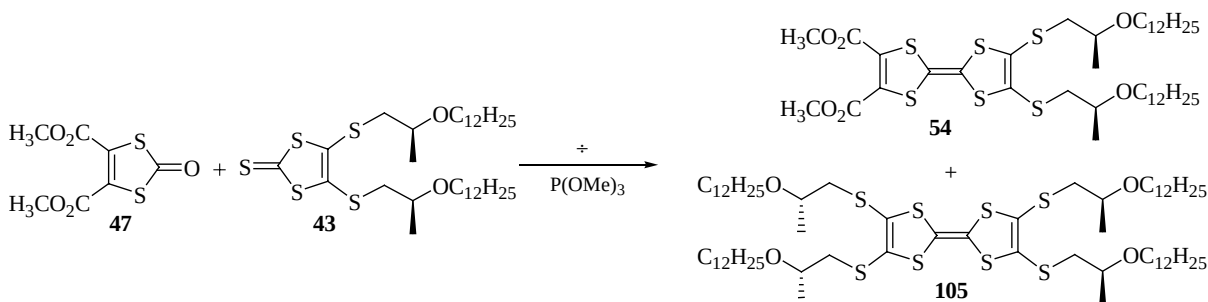
5.5.z Preparació de la sal 97



Es va seguir el mètode per la síntesi de triflats estequiomètriques descrit per Khodorkovsky i col.¹⁶⁹ Es dissolen successivament en MeCN (15ml), PhI(OAc)₂ (11.7 mg, 0.036 mmol), CF₃SO₃H (13 σl, 0.145 mmol) i **82** (9.8 mg, 0.072 mmol). De seguida que el derivat de TTF **82** (sòlid taronja) toca la dissolució apareix un precipitat de color verd. Es deixa la suspensió en agitació durant 1h i 30 min i s'afegeix èter (20 ml). Es filtra per separar el sòlid format que es renta amb abundant èter i s'asseca, obtenint-se així fins a 90 mg (82%) del producte com un sòlid de color verd.

UV/Vis/NIR (CHCl₃), **ζ_{màx.}(κ)**: 335 (9135), 397 (petita espatlla banda 456, 4795), 456 (5530), 565 (petita espatlla banda 456, 1435), 849 (ample, 4305); **FT-IR**: 2915 (f), 2849 (f), 1472 (d), 1271 (d), 1029 (d), 716 (d), 638 (d).

5.5.aa Preparació del 2,3-Bis((S)-2-dodeciloxi-propanil)-6,7-bis(metoxicarbonil)-tetratiafulvalè (**54**)

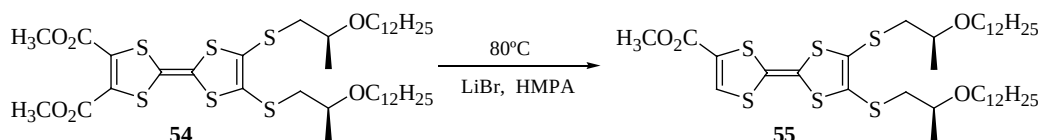


Es dissolen de **47** (163 mg, 0.295 mmol) i **43** (90 mg, 0.384 mmol) en trimetilfosfit (3 ml) recent destil·lat i es porta a reflux durant aproximadament unes 3 hores. La dissolució passa de taronja a vermell fosc. Es deixa temperar, s'afegeix MeOH (20 ml) i apareix un oli vermell fosc flotant en la dissolució. S'evapora tot el dissolvent, s'afegeixen 10 ml de toluè i s'evapora per acabar d'arrossegar les últimes restes de trimetilfosfit. Es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, hexà:CH₂Cl₂ 1:2) obtenint-se 89 mg (38%) del producte com un oli vermell fosc. A part del producte desitjat es va aïllar com a subproducte **105** (oli vermell, 18 mg, 8%).

54: LDI-TOF *m/z* (%): 836.2 (M⁺, 100), calc. per C₄₀H₆₈O₆S₆: 836.3; **FT-IR**: 2924 (f), 2853 (m), 1733 (m, C=O), 1579 (d), 1434 (d), 1375 (d), 1255 (m, C-O), 1135 (d), 1091 (d, C-O-C), 1027 (d), 765 (d), 470 (d); **RMN-¹H**: 3.86 (s, 6H, -CO₂CH₃), 3.57 (sextuplet, *J*= 6.1, 2H, -CH(CH₃)), 3.50 (dt, 2H, -OCH₂), 3.44 (dt, 2H, -OCH₂), 3.03 (dd, *J*= 13.2, *J*= 6.0, 2H, -SCH₂), 2.83 (dd, *J*= 13.2, *J*= 6.0, 2H, -SCH₂), 1.57 (c, *J*= 6.5, 4H, -OCH₂CH₂), 1.40-1.20 (m, 42H, -CH(CH₃)O(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.90(t, *J*= 6.6, 6H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 159.89 (-CO₂CH₃), 132.01 i 128.10 (C=C laterals), 112.50 i 108.16 (C=C centrals), 74.60 (-CH(CH₃)), 69.33 (-OCH₂), 53.29 (-CO₂CH₃), 42.18 (-SCH₂), 31.93 (-CH₂CH₂CH₃), 30.08 (-OCH₂CH₂), 29.70, 29.66, 29.54 i 29.37 (-O(CH₂)₃(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.21 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.68 (-CH₂CH₃), 19.33 (-CH(CH₃)), 14.09 (-CH₂CH₃).

105: LDI-TOF *m/z* (%): 1236.7 (M⁺, 100), calc. per C₆₆H₁₂₄O₄S₈: 136.7; **FT-IR**: 2924 (f), 2854 (f), 1455 (d), 1373 (d), 1136 (d), 1099 (d), 805 (d); **RMN-¹H**: 3.58 (sextuplet, *J*= 6.0, 4H, -CH(CH₃)), 3.51 (dt, 4H, -OCH₂), 3.50 (dt, 4H, -OCH₂), 3.04 (dd, *J*= 13.1, *J*= 7.0, 4H, -SCH₂), 2.84 (dd, *J*= 13.1, *J*= 7.0, 4H, -SCH₂), 1.57 (c, 8H, -OCH₂CH₂), 1.40-1.20 (m, 84H, -CH(CH₃)O(CH₂)₂(CH₂)₉), 0.90(t, *J*= 6.7, 12H, -CH₂CH₃).

5.5.bb Preparació del 2,3-Bis((S)-2-dodeciloxi-propanil)-6-metoxycarboniltetratiafulvà (55)

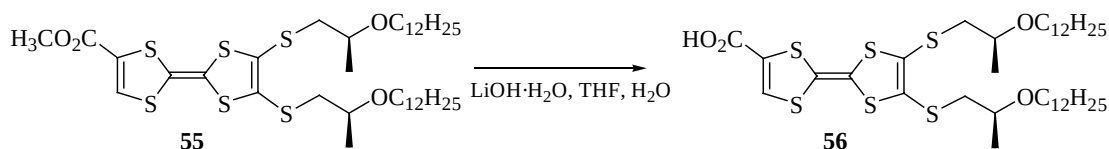


Es dissolen **54** (194 mg, 0.262 mmol) i LiBr (289 mg, 3.327 mmol) en 3 ml de hexametilfosforamida (HMPA) més una gota de H₂O. S'escalfa la mescla fins a 80°C, observant-se a aquesta temperatura un despreniment de gas (CH₃Br) i un aclariment de la

dissolució. Quan s'acaba el despreniment de gas s'agita durant 15 minuts més, a continuació es deixa temperar la dissolució, s'afegeixen 10 ml de H₂O i s'extreu amb hexà fins que la fase aquosa queda pràcticament incolora. S'asseca l'hexà amb MgSO₄ i s'evapora el dissolvent quedant un oli de color taronja que es purifica filtrant a través d'una columna d'Alúmina neutra fent passar hexà:CH₂Cl₂ 1:1, obtenint-se 134 mg (75%) del producte com un oli de color taronja.

LDI-TOF *m/z* (%): 778.4 (M⁺, 100), calc. per C₃₈H₆₆O₄S₆: 778.3; **FT-IR**: 2925 (f), 2854 (f), 1716 (m, C=O), 1566 (d), 1538 (d), 1456 (d), 1374 (d), 1327 (d), 1284 (m, C-O), 1251 (m, C-O), 1199 (d), 1095 (m, C-O-C), 1060 (d, C-O-O), 890 (d), 761 (d), 727 (d); **RMN-¹H**: 7.38 (s, 1H, C=CH), 3.84 (s, 3H, -CO₂CH₃), 3.58 (sextuplet, *J*= 6.0, 1H, -CH(CH₃)), 3.57 (sextuplet, *J*= 6.0, 1H, -CH(CH₃)), 3.51-3.44 (m, 4H, -OCH₂), 3.04 (dd, *J*= 13.2, *J*= 6.0, 2H, -SCH₂), 2.85 (dd, *J*= 13.2, *J*= 7.1, 1H, -SCH₂), 2.83 (dd, *J*= 13.2, *J*= 7.1, 1H, -SCH₂), 1.58 (c, *J*= 7.0, 4H, -OCH₂CH₂) 1.40-1.20 (m, 42H, -CH(CH₃)OCH₂CH₂(CH₂)₉), 0.91(t, *J*= 6.6, 6H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 159.77 (C=O), 131.84, 128.44, 128.21 i 127.57 (C=C laterals), 112.60 i 109.69 (C=C centrals), 74.65 (-CH(CH₃)), 69.34 (-OCH₂), 52.74 (-CO₂CH₃), 42.09 (-SCH₂), 32.05, 30.45, 30.28, 30.13, 29.91, 29.73, 29.70, 29.58 i 29.40 (-O(CH₂)₃(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.26 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.73 (-CH₂CH₃), 19.39 (-CH(CH₃)), 14.12 (-CH₂CH₃).

5.5.cc Preparació del 2,3-bis((*S*)-2-dodeciloxi-propanil)-6-(carboxi)tetratiafulvalè (56)

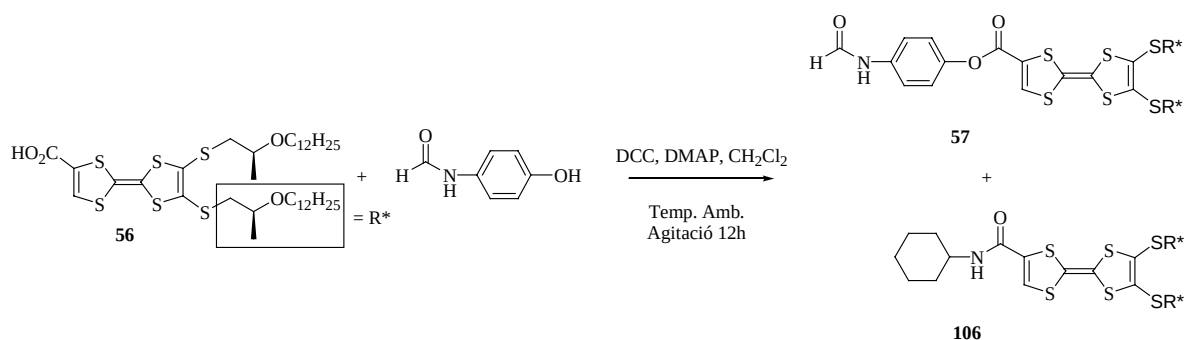


Se segueix el mètode descrit per la preparació de **77**, però en aquest es dissolen 617 mg (0.792 mmol) de **55** en 60 ml de THF i s'addicionen lentament 500 mg (0.012 mol) de LiOH·H₂O dissolts en 5 ml H₂O, obtenint-se 543 mg (88%) del producte com un sòlid lila fosc oliós.

LDI-TOF *m/z* (%): 764.4 ([M]⁺, 40) i 720.3 ([M-CO₂H]⁺, 10), calc. per C₃₇H₆₄O₄S₆: 764.3; **FT-IR**: 2924 (f), 2854 (f), 1712 (m, C=O lliure), 1682 (m, C=O associat), 1564 (m), 1531 (m), 1455 (m), 1417 (m), 1373 (m), 1289 (m), 1199 (d), 1135 (m), 1094 (m), 891 (d), 775 (d), 729 (m), 662 (d), 496 (d); **RMN-¹H**: 7.48 (s, ample, 1H, C=CH), 4.8 (s, ample, -OH), 3.60 (m, 2H, -CH(CH₃)), 3.49 (m, 4H, -OCH₂), 3.60 (dd, *J*= 12.9, *J*= 7.0, 2H,

-SCH₂), 2.85 (m, 2H, -SCH₂), 1.58 (m, 4H, -OCH₂CH₂) 1.40-1.20 (m, 19H, -CH(CH₃)OCH₂(CH₂)₁₀), 0.91 (t, *J* = 6.5, 3H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 163.21 (C=O), 134.39, 128.52, 127.98 i 127.52 (C=C laterals), 112.14 i 110.31 (C=C centrals), 74.71 (-CH(CH₃)), 69.40 (-OCH₂), 42.05 (-SCH₂), 31.97, 30.08, 29.70, 29.58 i 29.41 (-O(CH₂)₃(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.22 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.73 (-CH₂CH₃), 19.36 (-CH(CH₃)), 14.15 (-CH₂CH₃).

5.5.dd Preparació del (2,3-bis((*S*)-2-dodeciloxi-propanil)-5-(carboxi)tetratiafulavèl)-4'-(formilamino)fenil (57)



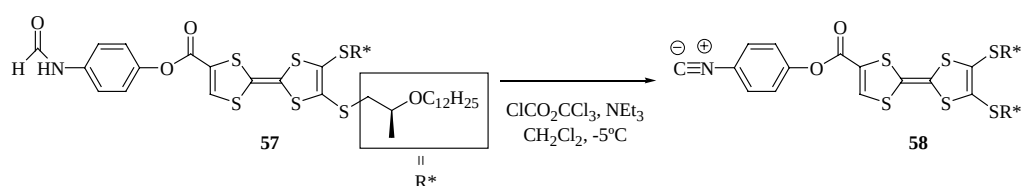
Se segueix el mètode descrit per la preparació de **52**, però en aquest cas es dissolen 305 mg (0.390 mmol) de **56**, 75 mg de *N*-(4)-hidroxi-fenil-formamida (0.547 mmol), 127 mg de 1,3-diciclohexilcarboiimida (DCC, 0.616 mmol) i una punta d'espàtula de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) en 6 ml CH₂Cl₂ anhidre. Es purifica per cromatografia *flash* (sílice gel, CH₂Cl₂:EtOAc 10:1), obtenint-se fins a 174 mg (50%) del producte com un oli taronja. S'obté **106** com a subproducte (oli taronja, 115 mg, 30% TTF de partida).

57: LDI-TOF *m/z* (%): 883.9 (*M*⁺, 100), calc. per C₄₄H₆₉NO₅S₆: 883.3; **FT-IR**: 3280 (d, ample), 2925 (f), 2854 (f), 1727 (m), 1694 (m), 1611 (d), 1532 (d), 1507 (m), 1465 (d), 1411 (d), 1375 (d), 1327 (d), 1269 (n), 1232 (m), 1193 (f), 1136 (m), 1097 (m), 1017 (d), 891 (d), 838 (d), 772 (d), 751 (d), 528 (d); **RMN-¹H**: 8.61 (d, *J* = 11.2, 0.5H, -CHO en *trans* respecte -NH-), 8.40 (d, *J* = 1.5, 0.5H, -CHO en *cis* respecte -NH-), 7.63-7.50 (m, 3H, -NH- *cis* respecte -CHO, -NH- *trans* respecte -CHO, -H_{orto} a -OR), 7.37 (s, ample, 1H, -C=CH), 7.20-7.10 (m, 2H, -H_{orto} a -NHCHO), 3.62 (sextuplet, *J* = 6.2, 1H, -CH(CH₃)), 3.60 (sextuplet, *J* = 6.2, 1H, -CH(CH₃)), 3.54-3.40 (m, 4H, -OCH₂), 3.05 (dd, *J* = 13.2, *J* = 7.3, 1H, -SCH₂), 3.05 (dd, *J* = 13.2, *J* = 7.3, 1H, -SCH₂), 2.86 (dd, *J* = 13.2, *J* = 7.2, 1H, -SCH₂), 2.85 (dd, *J* = 13.2, *J* = 7.2, 1H, -SCH₂), 1.58 (c, *J* = 6.7, 4H, -OCH₂CH₂), 1.40-1.20 (m, 42H, -CH(CH₃)OCH₂CH₂(CH₂)₉), 0.91(t, *J* = 6.5, 6H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 162.50

(-CO₂R-), 159.08 i 157.70 (*cis* i *trans* -NHCHO), 147.42, 146.57, 135.15, 134.89, 134.41, 134.16, 128.40, 127.52, 127.48, 127.30, 122.67, 121.83, 120.95, 119.93, 111.69, 111.52, 110.74 i 110.53 (C=C), 74.59 i 74.56 (-CH(CH₃)), 69.30 (-OCH₂), 42.3 (-SCH₂), 33.88, 31.90, 30.05, 30.05, 29.67, 29.63, 29.50 i 29.34 (-O(CH₂)₃(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.17 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.70 (-CH₂CH₃), 19.33 (-CH(CH₃)), 14.09 (-CH₂CH₃).

106: LDI-TOF *m/z* (%): 844.4 (M⁺, 100), calc. per: C₄₃H₇₅NO₃S₆: 845.4.

5.5.ee Preparació del (2,3-bis(2,3-bis((S)-2-dodeciloxi-propanil)-5-(carboxi)tetratiafulavèl)-4'-isocianur benzè (58)

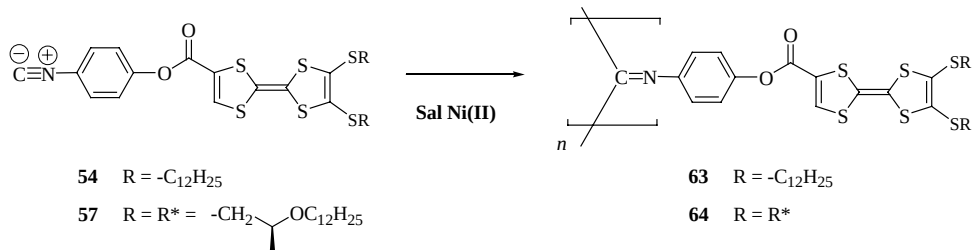


Se segueix el mètode descrit per la preparació de **53**, però en aquest cas es dissolen 174 mg (197 mmol) de **57** i 90 μ l (645 mmol) de NEt₃ en 6 ml CH₂Cl₂ als quals s'addiciona una dissolució de 36 μ l (298 mmol) de difosgè en 1 ml CH₂Cl₂. Es purifica per cromatografia *flash* (CH₂Cl₂:hexà 3:1), obtenint-se 59 mg (35%) del producte com un oli vermell.

FT-IR: 2956 (m), 2920 (f), 2851 (f), 2124 (d, CN), 1703 (m, C=O), 1561 (d), 1529 (d), 1499 (m), 1467 (m), 1420 (d), 1375 (d), 1331 (d), 1297 (d), 1270 (m), 1220 (m), 1181 (d), 1163 (d), 1136 (d), 1094 (m), 1021 (d), 873 (d), 841 (d), 777 (d), 719 (d), 523 (d); **RMN-¹H**: 7.59 (s, 1H, C=CH), 7.50-7.40 (m, 2H, H_{orto} respecte -OR), 7.26-7.2 (m, 2H, H_{orto} respecte -NC), 3.59 (sextuplet, *J*= 6.1, 1H, -CH(CH₃)), 3.57 (sextuplet, *J*= 6.1, 1H, -CH(CH₃)), 3.54-3.40 (m, 4H, -OCH₂), 3.05 (dd, *J*= 13.2, *J*= 7.2, 1H, -SCH₂), 3.05 (dd, *J*= 13.2, *J*= 7.2, 1H, -SCH₂), 2.86 (dd, *J*= 13.2, *J*= 7.2, 1H, -SCH₂), 2.85 (dd, *J*= 13.2, *J*= 7.2, 1H, -SCH₂), 1.56 (c, *J*= 6.5, 4H, -OCH₂CH₂), 1.40-1.20 (m, 42H, -CH(CH₃)OCH₂CH₂(CH₂)₉), 0.90 (t, *J*= 6.5, 6H, -CH₂CH₃); **RMN-¹³C**: 165.23 ((-CO₂R), 156.90 (-CN), 150.35, 135.05, 128.82, 128.49, 127.75, 127.60, 126.94, 122.63, 111.26 i 111.14 (C=C), 74.64 (-CH(CH₃)), 69.34 (-OCH₂), 42.11 (-SCH₂), 31.95, 30.40, 30.10, 29.72, 29.69, 29.57, 29.38 i 28.96 (-O(CH₂)₃(CH₂)₆(CH₂)₂CH₃), 26.38 (-O(CH₂)₂CH₂), 22.71 (-CH₂CH₃), 19.36 (-CH(CH₃)), 14.12 (-CH₂CH₃).

5.6 SÍNTESI DE POL(ISOCIANUR)S AQUIRALS I QUIRALS AMB DERIVATS DE TTF A LES CADENES LATERALS

5.6.a Procediment general



Es dissol el monòmer en CH_2Cl_2 anhidre (50 mg/ml) i s'addiciona 1% molar respecte als mols de monòmer emprats de sal de Ni(II) dissolta en MeOH (0.04 mol catalitzador/l). Es deixa en agitació 12h sota atmosfera d'aire. Passat aquest temps s'afegeix MeOH per precipitar el polímer que se separa i es renta amb abundant MeOH per treure les restes de sal de Ni(II).

5.6.b Poli(isocianur) 63

En Capítol 2 estan descrits els catalitzadors i rendiments de les polimeritzacions dutes a terme per aquest monòmer, així com la distribució dels seus pesos moleculars. A continuació es detalla la caracterització general de **63**.

FT-IR: 2953 (m), 2922 (f), 2851 (f), 1720 (m, C=O), 1642 (d, $>\text{C}=\text{NR}$), 1562 (m), 1493 (m), 1562 (m), 1532 (d), 1493 (m), 1465 (m), 1415 (d), 1376 (d), 1267 (f), 1229 (f), 1184 (f), 1098 (d), 1013 (m), 882 (m), 850 (d), 833 (d), 772 (d), 719 (d), 525 (d); **RMN- ^1H :** 7.60-5.00 (senyal ample, 5H, $\text{C}=\text{CH}$ i $-\text{H}_{\text{aromàtics}}$), 2.86 (senyal ample, 4H, $-\text{SCH}_2$), 1.66 (senyal ample, 4H, $-\text{SCH}_2\text{CH}_2$), 1.50-1.10 (senyal ample, 36H, $-\text{S}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_9$), 0.88 (senyal ample, 6H, $-\text{CH}_3$); **RMN- ^{13}C :** 160-165 (senyal ample, $-\text{CO}_2\text{R}$ i $>\text{C}=\text{NR}$), 158-155, 150-145, 138-132, 129-127, 124-117 i 113-108 (senyals amples, $\text{C}=\text{C}$), 36.4-36.60, 32.02, 30.00-29.500 i 28.90-28.55 ($-\text{S}(\text{CH}_2)_{10}$), 22.77 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 14.20-14.17 ($-\text{CH}_3$).

5.6.c Poli(isocianur) 64

Catalitzador: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; **Rendiment (%):** 80; **FT-IR:** 2924 (f), 2853 (f), 1722 (m, C=O), 1642 (d, $>\text{C}=\text{NR}$), 1564 (d), 1494 (m), 1456 (d), 1374 (d), 1267 (m), 1231 (m), 1185 (f), 1136 (d), 1096 (m), 1014 (d), 882 (d), 774 (d), 720 (d), 526 (d); **RMN- ^1H :** 7.58-7.54 ($\text{C}=\text{CH}$), 7.00-5.40 (senyal ample, $-\text{H}_{\text{aromàtics}}$), 3.70-3.50 (senyal ample, $-\text{CH}(\text{CH}_3)$),

3.50-3.35 (senyal ample, $-\text{OCH}_2$), 3.20-2.80 (senyal ample, $-\text{SCH}_2$), 1.65-1.45 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2$), 1.40-1.20 (senyal ample, $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}$), 0.91 (senyal ample, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$); **RMN- ^{13}C** : 160-165 (senyal ample, $-\text{CO}_2\text{R}$ i $>\text{C}=\text{NR}$), 158-156, 149-144, 136-133, 132-130, 129-127, 123-117 i 113-108 (senyals amples, $\text{C}=\text{C}$), 74.60 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 69.33 ($-\text{OCH}_2$), 42.47 ($-\text{SCH}_2$), 31.97, 30.27, 29.76 i 29.44 ($-\text{O}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 26.38 ($-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$), 22.73 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 19.68 ($-\text{CH}(\text{CH}_3)$), 14.15 ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$).

5.7 OXIDACIONS DE DERIVATS DE TTF I DE POLI(ISOCIANUR)S QUE CONTENEN DERIVATS DE TTF A LES CADENES LATERALS

5.7.a Procediment general

Es prepara una dissolució del compost a oxidar de concentració $31.5 \cdot 10^{-3}$ M i una dissolució d'oxidant de concentració 10^{-3} - 10^{-2} M en el dissolvent (o mescla de dissolvents) escollits recent destil·lats. Per fer el seguiment per UV-Vis, EPR i dicroïsme circular (en el cas dels compostos quirals), es preparen fraccions de compost amb diferent grau d'oxidació per enràs amb el dissolvent (o mescla de dissolvents) d'un matràs de 5 ml²²⁶ on haurem afegit 0.5 ml²²⁶ de la dissolució de compost més el volum de dissolució d'oxidant necessari per assolir el grau d'oxidació desitjat i, s'enregistren els corresponents espectres per cadascuna d'aquestes fraccions.

5.7.b Oxidacions amb $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$

Es va utilitzar $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ de la casa Aldrich (ref. 32,634-8) i es va comprovar la quantitat present de Fe(III) en ell per valoració espectrofotomètica com a complex d'acetat fèrric en aigua.²²⁷ El $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ no és soluble en CH_2Cl_2 i tant els derivats de TTF com els poli(isocianur)s estudiats no són solubles en MeCN, motiu pel qual es va optar per una situació de compromís entre aquests dos dissolvents que va resultar ser adequada amb una proporció de CH_2Cl_2 :MeCN 7:3. És important l'ordre de mescla dels dissolvents a l'hora de preparar les dissolucions, cal primer dissoldre el reactiu en el bon dissolvent i després afegir el mal dissolvent per assegurar-se una completa solubilització

²²⁶ Volums adequat si es fan servir cubetes de 1 cm de camí òptic, ja que, la seva capacitat és d'aproximadament 3 ml i la concentració òptima de compost a oxidar en la dissolució ha de ser de l'ordre de 10^{-4} M.

²²⁷ Perrin, D. D. *J. Chem. Soc.* **1959**, 31, 1181-1182.

d'aquest. L'absorció del $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ es pot considerar despreciable en els espectres UV-Vis a les concentracions en les que es treballa utilitzant el dissolvent pur com a blanc.

5.7.c Oxidacions amb Br_2 i I_2

S'utilitza Br_2 de puresa 99% de la casa Aldrich (ref. 20,788-8), és un líquid de color marró-groc molt volàtil i soluble en CH_2Cl_2 .²²⁸ Es preparen per dilució consecutiva tres dissolucions de concentracions 3.9 , $7.05 \cdot 10^{-2}$ i $7.05 \cdot 10^{-3}$ mol Br_2/l en CH_2Cl_2 . És important preparar per cada sessió noves dissolucions de brom perquè aquest desapareix lentament per evaporació (per exemple, a l'obrir i tancar el recipient on es mantenen). Si es guarden a dins de la nevera el procés de desaparició d'aquest es veu molt minvat. El brom absorbeix a 444 nm en CH_2Cl_2 i en determinades proporcions, tal i com es comenta en la discussió de resultats, influeix en la forma de les bandes presents en aquesta zona quan s'utilitza el dissolvent pur com a blanc.

Es va emprar I_2 de puresa 99% de la casa Panreac (ref. 141771) i també es va utilitzar CH_2Cl_2 per preparar les seves dissolucions.

5.8 AUTO-ASSEMBLATGE DE DERIVATS DE TTF SOBRE OR(111)

Tot el material de vidre es va netejar utilitzant dissolució de pirhana (mescla d'àcid sulfúric:peròxid d'hidrogen 3:1) i va esbandir amb aigua 18.3 MT cm^{-1} . Per tal d'eliminar les impureses orgàniques i facilitar la reconstrucció de la superfície d'Or (Au(111) epitaxial sobre mica, Molecular Imaging) aquest s'alinea utilitzant una flama reductora d'hidrogen.¹⁹¹

5.8.a Inserció dels Derivats de TTF en SAMs de C8S

Els derivats de TTF **100** i **102** se sintetitzen tal i com es descriu anteriorment. Les mostres es preparen submergint el substrat prèviament reconstruït amb flama reductora d'hidrogen en una dissolució 1 mM de 1-octantiol (97%, Aldrich) en toluè recent destil·lat durant el temps de deposició escollit. Aquest procés forma una monocapa del alquitiol sobre Au(111).

Es col·loca una dissolució 0.5-1 mM del derivat de TTF escollit (**100** o **102**) en THF recent destil·lat i desgasificat en un baló de dues boques sota atmosfera d'argó. La

²²⁸ No es pot utilitzar toluè com a dissolvent del Br_2 perquè aquest reacciona amb ell en presència de llum.

immersió del substrat d'or amb la SAM de 1-octantiol incorporada en aquesta dissolució es fa abans o després de la desprotecció segons l'experiment (veure Capítol 4). La desprotecció es duu a terme addicionant gota a gota els equivalents de base necessaris dissolts en etanol absolut sobre una zona de la dissolució del derivat de TTF on es bombolleja argó per homogenitzar i facilitar la reacció. Es deixa la dissolució del derivat de TTF desprotegit en contacte amb el substrat durant el temps de deposició escollit. S'esbandeix la mostra així formada primer amb THF i després en toluè just abans de la seva utilització.

5.8.b Monocapes de Derivats de TTF

Es va dur a terme la síntesi dels derivats de TTF **72** i **73** tal i com es descriu anteriorment. Un cop realitzat l'alineat del substrat, aquest és immediatament transferit a un baló de tres boques sota atmosfera d'argó que porta adaptat un embut d'addició on es carrega una dissolució 0.6 σ M del derivat de TTF bisprotegit escollit (**72** o **73**). Just abans de la deposició, es duu a terme la desprotecció dels grups tiolats del derivat de TTF en l'embut d'addició afegint 8 equivalents d'hidròxid de cesi monohidratat dissolt en etanol absolut desgasificat i s'agita bombollejant argó durant 10 minuts. Passat aquest temps, es deixa que la dissolució cobreixi el substrat d'or durant unes 12 hores. Les mostres així preparades s'esbandeixen amb THF i toluè recent destil·lats i són utilitzades immediatament.

Conclusions

POLI(ISOCIANUR)S QUIRALS I AQUIRALS AMB DERIVATS DE TTF A LES CADENES LATERALS

- Ç S'ha dissenyat i optimitzat una ruta sintètica per l'obtenció d'un isocianur quiral que incorpora la unitat de TTF com a part del espaiador entre aquest grup i el centre estereogènic.
- Ç La oxidació parcial dels polímers aquiral i quiral preparats dona lloc a macromolècules de valència mixta que mostren indicis de moviment de carrega entre els residus de TTF en les cadenes laterals.
- Ç Les macromolècules preparades presenten cinc estats de valència (0, 0/·+, ·+, ·+/2+, 2+) que els fan molt atractius en el camp de la electrònica molecular i com a materials electrocròmics.
- Ç Al polimeritzar el monòmer existeix una transferència de quiralitat a llarg abast fins a l'esquelet del poli(isocianur).
- Ç El canvi en les propietats òptiques del polímer seguit per CD és degut tant als centres quirals dels substituents TTFs com a la quiralitat de la cadena polimèrica.

ORGANITZACIONS SUPRAMOLECULARS DE DERIVATS DE TETRATIAFULVALÈ AUTO-ASSEMBLADES SOBRE GRAFIT

- Ç 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.
- Ç 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.
- Ç El paper del dissolvent és crític, donant lloc a canvis en els espaiats dins dels cristalls 2D i a diferents estabilitats de les monocapes.
- Ç L'estudi del derivat 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.
- Ç Els estudis de STS de **81** i **82** revelen que les corbes $I(V)$ enregistrades sobre els cors de les unitats de TTF de molècules individuals en la interfase líquid-grafit una forta asimetria (hi ha un salt de corrent a potencials positius). És el primer cop que s'observa aquest fenomen en molècules derivades de TTF i és característic d'un sistema que actuiï com a rectificador.
- Ç El fet que les corbes $I(V)$ enregistrades sobre molècules de **82** adsorbides sobre el grafit formant part de monocapes organitzades o com a molècules aïllades siguin pràcticament iguals indica que molècules d'aquest derivat de TTF estan aïllades electrònicament de les altres molècules que formen part de monocapes.

AUTO-ASSEMBLATGE DE DERIVATS TETRATIAFULVALÈ SOBRE OR METÀL·LIC

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

Annex I

Cromatografia de Permeació de Gel

INTRODUCCIÓ

La cromatografia de permeació de gel (*Gel Permeation Chromatography*, GPC, o bé *Size Exclusion Chromatography*, SEC) és una tècnica que permet separar macromolècules en funció de la seva grandària.

FUNCIONAMENT

En aquesta tècnica es fa passar un dissolvent (o mescla de dissolvents) a través d'una columna empaquetada amb un material porós (normalment sílice o poli(estirè) entrecreuat), s'injecta en el flux de dissolvent la mostra dissolta en el mateix dissolvent emprat com a eluent i un detector (en el nostre cas d'absorció) monitoritza el que surt per la columna (Figura 1).

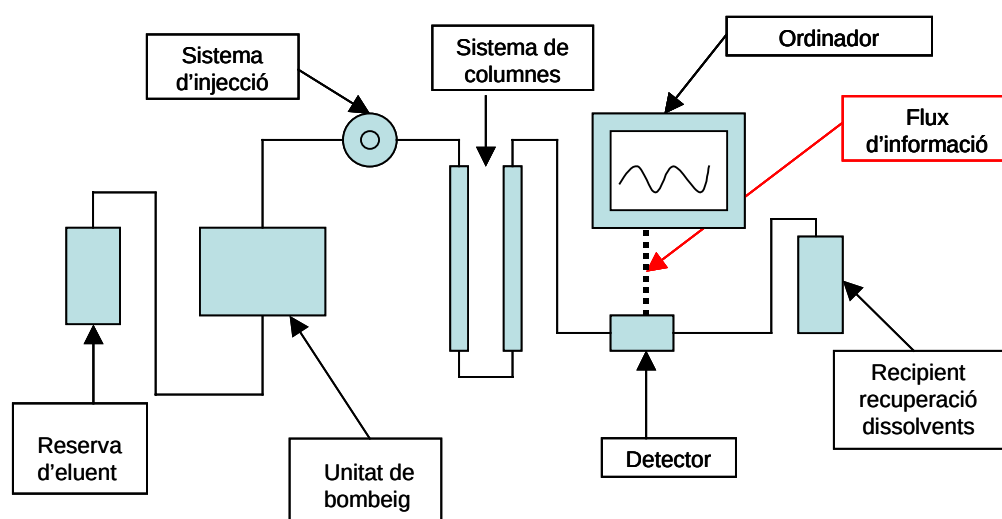


Figura 1: Esquema del funcionament d'un GPC.

FONAMENTS

El mecanisme de separació en la GPC es basa en que el volum de porus del farcit de la columna es més accessible per a les molècules d'analit petites (en el nostre cas polímers més curts) que per les molècules més voluminoses (polímers més llargs) de manera que sota el flux de la fase mòbil les molècules més voluminoses tenen menys probabilitat de quedar-se retingudes i s'elueixen ràpid que les més petites. Per tant, en un pic cromatogràfic determinat, els temps de retenció més petits correspondran a les cadenes de polímer més llargues i els temps de retenció més grans a les cadenes de polímer més petites, existint una relació entre el temps del màxim del pic i el pes molecular mig del polímer. L'amplada de pic donarà doncs informació sobre la polidispersitat del polímer – pics més amples es corresponen amb una polidispersitat més elevada que els més estrets. S'ha de dir, però, que per determinar el pes molecular promig i la polidispersitat d'un polímer, amb la tècnica de GPC, és necessari, donat que es tracta d'una tècnica de mesura relativa, realitzar calibracions amb un polímer patró de naturalesa i estructura semblant al polímer que es vol estudiar i operar amb condicions experimentals (dissolvent, temperatura, etc.) també molt semblants.

Així doncs, estudiant les propietats del polímer en un dissolvent en particular i calibrant cada columna amb mostres de pes molecular conegut, és possible obtenir una distribució relativa de pesos moleculars per una determinada mostra polimèrica. Utilitzant aquesta dada, es poden calcular el pes molecular promig numeral ($\overline{M}_n$), el pes molecular promig ponderal ($\overline{M}_w$), el pes molecular promig Z ($\overline{M}_z$), donats per

$$\overline{M}_n = \sum w_i / (\sum w_i / M_i) = \sum n_i M_i / \sum n_i \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \sum w_i M_i / \sum w_i = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i \quad (2)$$

$$\overline{M}_z = \sum w_i M_i^2 / \sum w_i M_i = \sum n_i M_i^3 / \sum n_i M_i^2 \quad (3)$$

On n_i i w_i són el número de mols i el pes, respectivament, de les molècules components de la mostra polimèrica que tenen un pes molecular M_i .

De la cromatograma, també es pot calcular la polidispersitat (Q) del polímer, que dóna idea de l'amplitud de la distribució de pesos moleculars, com:

$$Q = M_w/M_n \quad (4)$$

Un polímer monodispers presentarà un valor de Q igual a 1.

La determinació dels diferents pesos moleculars promig es realitza per interpolació dels temps de retenció observats pel polímer en un polinomi de calibració de segon grau en el qual el logaritme decimal del pes molecular és funció del temps de retenció. Aquest polinomi de calibració es determina prèviament mitjançant els temps de retenció i els pesos cromatogràfics coneguts d'una sèrie de polímers patrons analitzats en les mateixes condicions cromatogràfiques que el polímer sota estudi i que tenen una naturalesa el més semblant possible a aquest.

En el nostre cas, i seguint aquest procediment, com a patrons de calibració per aquestes determinacions vam utilitzar mostres de poli(estirè) lineal atàctic amb una baixa polidispersitat, de pesos moleculars coneguts i compresos en el rang de 760-1.600.000 Daltons. El temps de retenció, t_r , obtinguts amb aquesta sèrie de patrons dissolts amb tetrahidrofur i sota condicions anàlogues a les del poli(isocianur)s sintetitzats, es van correlacionar amb els logaritmes en base 10 dels seus pesos moleculars $\overline{M}_n$ nominals, segons una corba de segon grau, la qual es va utilitzar posteriorment com a corba de calibració de les mostres a estudiar. Donat que els patrons emprats no tenen les mateixes característiques estructurals que els poli(isocianur)s estudiats, els valors obtinguts de $\overline{M}_n$ per aquests últims s'han de prendre només com a valors relatius. Per tant, els valors obtinguts són aptes només per a fer comparacions entre ells però no es poden considerar valors absoluts de mesura.

En la Taula 1 es recullen els temps de retenció determinats per patrons de poli(estirè) de pes conegut emprats i en la Figura 2 la corresponent corba de calibració.

Taula 1: Temps de retenció de les mostres patró de poli(estirè) emprades en els experiments de GPC.

Pes molecular del poli(estirè) (g/mol)	Temps de retenció (min)
1600000	10.42
573400	10.68
207700	11.22
90000	12.06
50000	12.98
30000	13.70
22000	14.27
10100	15.68
7500	16.06
4000	17.00
2500	17.98
760	19.81

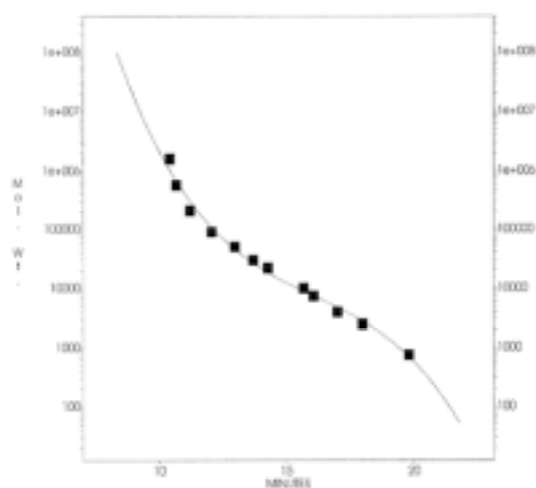


Figura 2: Corba de calibració obtinguda a partir els temps de retenció determinats per les mostres patró de poliestirè recollides Taula 1.

Annex II

Dicroïsme Circular

INTRODUCCIÓ

L'espectroscòpia de dicroïsme circular (*Circular Dichroism*, CD) pertany, conjuntament a la polarimetria i la dispersió òptica rotatòria (ORD, *Optical Rotational Dispersion*), a les tècniques anomenades quiròptiques, és a dir, a aquelles tècniques que permeten la diferenciació entre dos enantiòmers per mètodes òptics. El CD és però, la més interessant de les tres tècniques, ja que és molt sensible i dóna un espectre on queda reflectida l'activitat òptica de cada cromófor.

La polarimetria i l'ORD determinen la rotació que es produeix en un feix de llum polaritzada linealment, en transmetre's a través d'un medi que conté la mostra quiral. La diferència entre les dues tècniques resideix en què la dispersió òptica rotatòria dóna una resposta espectral, mentre que la polarimetria està restringida a una o a un nombre limitat de longituds d'ona. Cal recordar que la rotació del pla de la llum polaritzada per una mostra qualsevol depèn del poder rotatori de la molècula quiral de la mostra estudiada, així com de la concentració d'aquestes molècules quirals en ella i del camí òptic que travessa la llum.

A continuació s'explicarà el fonament de la tècnica de CD en comparació amb l'ORD.

FONAMENTS DEL DICROÏSME CIRCULAR

Si s'irradia una mostra amb llum polaritzada en un pla (Figura A1). El vector elèctric $\mathbf{E}$ oscil·la sinusoidalment en un pla on $\mathbf{E} = \hat{\mathbf{i}} \cdot E_0 \cdot \sin(\omega \cdot t)$, on $\hat{\mathbf{i}}$ és el vector unitari en la direcció x i $\omega = 2\pi\tau$ és la freqüència de la llum.

Després de passar per la mostra òpticament activa, la llum canvia en dos aspectes. En primer lloc, el pla de vibració de la llum ara traça una el·lipse (Figura 1). D'aquesta manera, l'el·lipticitat de la llum permet mesurar l'activitat òptica de la mostra que travessa. L'orientació d'aquesta el·lipse és el segon indicador d'activitat òptica. L'eix principal de l'el·lipse no coincideix amb el pla de polarització del feix incident, essent l'orientació de l'el·lipse la rotació òptica. L'espectre de rotació òptica en funció de la longitud d'ona es denomina dispersió rotatòria òptica (ORD).

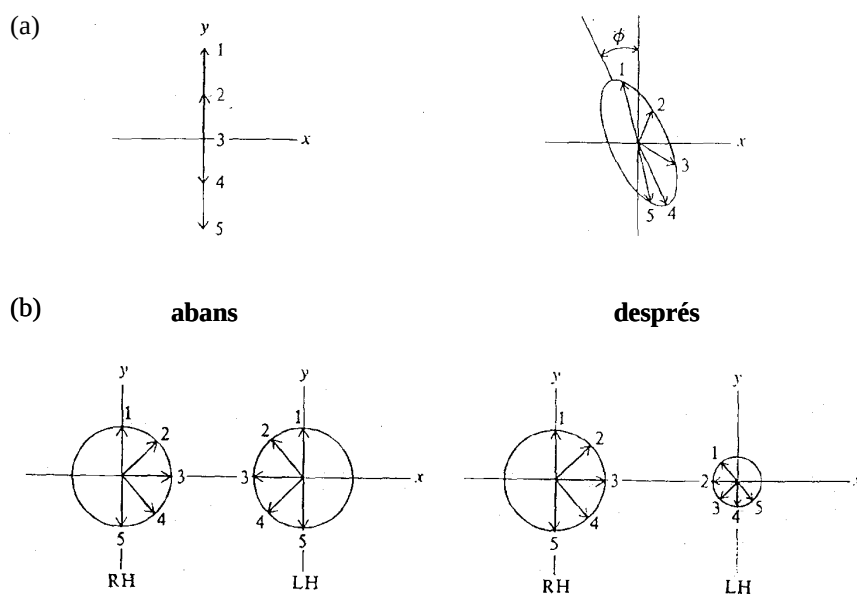


Figura 1: Il·lustració de l'efecte d'una mostra òpticament activa al fer passar a través d'ella llum polaritzada: (a) linealment i, (b) circularment en dos sentits.

Si enlloc de considerar la llum polaritzada plana, fem que $\mathbf{E}$ sigui la suma de dues ones polaritzades circularment, amb sentit contrari i de la mateixa amplitud, la resposta de la mostra serà diferent per cada una d'aquestes ones. Si aquestes dues ones se sumen en cada moment la resultant és llum polaritzada plana. En un medi òpticament actiu l'absorbància de la llum polaritzada en sentit dreta és diferent de la de la llum polaritzada a l'esquerra (Figura 1). Després de passar a través de la mostra, cada component encara està

polaritzat circularment, però l'amplitud del vector elèctric és diferent. Aquest fenomen s'anomena dicroïsme circular (*circular dichroism*, CD).

A partir de la diferència d'absorbàncies s'obté l'el·lipticitat, χ , que es defineix com el quocient entre la longitud dels eixos major i menor de l'el·lipse i que segueix la següent equació:

$$\chi = 2.303(A_E - A_D)180/4\phi \quad (1)$$

on A_E i A_D són les absorbàncies de la llum polaritzada a l'esquerra i a la dreta respectivament. Si es volen comparar resultats de mostres diferents, és necessari expressar l'activitat òptica per mol de substància, segons l'equació:

$$[\chi] = (100 \cdot \chi) / (C \cdot l) \quad (2)$$

on C és la concentració de l'espècie òpticament activa en mols per litre i l la longitud de la cel·la, en cm.

Normalment el dicroïsme circular s'expressa en $\Delta\epsilon = \epsilon_R - \epsilon_L$, enlloc de mitjançant χ , doncs es pot demostrar a partir de la llei de Lambert-Beer que $[\chi] = 3300 \Delta\epsilon$

Annex III

Microscòpies de Sonda Atòmica

INTRODUCCIÓ

La invenció del microscopi d'escombrat d'efecte túnel (*Scanning Tunnelling Microscope*, STM) al 1982 per Binnig i Rohrer,²²⁹ que van ser guardonats amb el premi Nobel al 1986 per aquest descobriment, va portar al desenvolupament d'un gran nombre de microscòpies de sonda atòmica (*Scanning Probe Microscopies*, SPM). Entre aquests nous dispositius el microscopi de força atòmica (*Atomic Force Microscopy*, AFM)²³⁰ és un dels que ha tingut més èxit. Els microscopis de sonda atòmica proporcionen informació estructural complementària i inaccessible mitjançant altres tècniques com els microscopis electrònics o la difracció de raigs-X i es basen en el moviment d'una sonda de mida nanomètrica sobre una superfície que en funció del tipus de sensor i el mode d'operació, proporciona informació sobre l'estructura electrònica, la topografia o les propietats mecàniques de la mostra.

²²⁹ Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 42, 57-61.

²³⁰ Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930-933.

MICROSCÒPIA DE FORÇA ATÒMICA (AFM)¹⁸⁹

En l'AFM, una sonda que consisteix en una punta molt esmolada (preparada per litografia) localitzada al final d'una palanca rastreja la superfície de la mostra utilitzant un escanner piezoelectrònic (Figura 1). Els canvis de la interacció punta-mostra normalment són monitoritzats utilitzant un sistema de detecció òptic, on un raig de làser és reflectit sobre la palanca a un fotodiode sensible a la posició d'impacte del raig de làser. Durant l'escombrat, un determinat paràmetre d'operació es manté constant i les imatges són generades mitjançant un sistema de retroalimentació entre el sistema de detecció òptic i l'escanner piezoelectrònic.

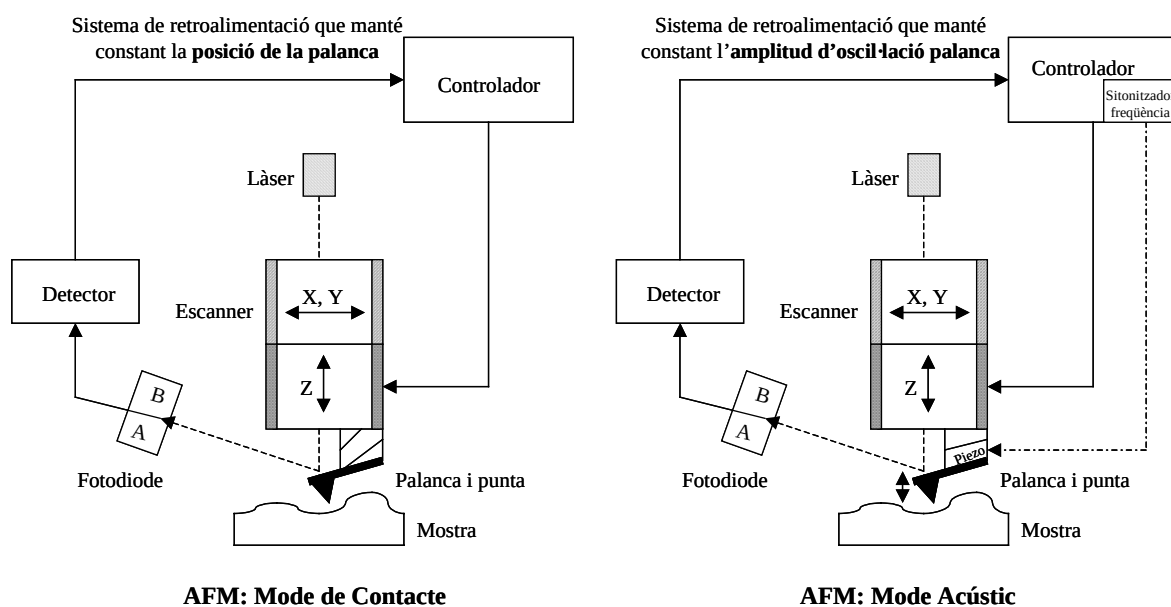


Figura 1: Representació esquemàtica del funcionament d'un AFM en mode de contacte o en mode acústic.

L'AFM pot operar en tres modes bàsics: mode de contacte (*contact mode*), mode acústic (*acoustic mode*) i mode de no-contacte (*non-contact mode*).

Mode de contacte

En el mode de contacte, l'AFM rastreja la superfície de la mostra amb la punta unida al final d'una palanca mentre es monitoritza el canvi en la posició de la palanca respecte la mostra (*cantilever deflection*) amb un detector de fotodiode partit (*split photodiode detector*) (Figura 1). La punta toca la superfície a través de la pel·lícula de gas adsorbida sobre la superfície de la mostra. El sistema de retroalimentació manté constant la posició de la palanca respecte la mostra movent verticalment l'escanner en cada punt (x,y) per mantenir el valor fixat per aquest paràmetre. Al mantenir constant aquesta distància, la força que s'aplica entre la punta i la mostra també es manté constant i pot ser calculada aplicant la llei de Hooke: $F = -kx$, on F és la força, k la constant de força i x la posició de la palanca respecte la mostra. D'aquesta manera, per cada punt (x,y) s'enregistra la variació d'alçada de l'escanner per tal de mantenir la posició de la palanca constant obtenint-se una imatge topogràfica de la superfície de la mostra. Es pot treballar tant sota líquid com a l'aire.

Les avantatges d'aquest mode respecte els altres són que permet velocitats d'escombrat molt altes, estudiar fàcilment mostres amb canvis extrems de topografia vertical i és l'únic amb el qual s'obtenen imatges de resolució atòmica. Pel que fa a les desavantatges, les forces laterals poden distorsionar característiques de les imatges, les forces normals a la interacció punta-mostra poden ser altes en aire degut a les forces de capil·laritat entre la pel·lícula adsorbida sobre la mostra i la seva superfície i, per últim, la combinació d'aquests dos tipus de forces pot resultar en una disminució de la resolució espacial i podria danyar mostres toves (p.e. mostres orgàniques, biològiques o polímers).

Mode acústic

En el mode acústic, l'AFM rastreja la superfície de la mostra amb la punta unida al final d'una palanca que oscil·la a una freqüència igual o propera (per sobre o per sota) a la seva freqüència de ressonància amb una amplitud, típicament, entre 20-100 nm (Figura 1). La punta colpeja suaument la superfície de la mostra durant l'escombrat, tocant la superfície en el punt baix de la seva oscil·lació. El sistema de retroalimentació manté constant l'amplitud d'oscil·lació. La posició vertical de l'escanner en cada punt (x,y) per tal de mantenir el valor fixat d'oscil·lació de la palanca serveix per formar una imatge topogràfica de la superfície de la mostra. Al mantenir l'amplitud d'oscil·lació constant, es

mantenen constants les interaccions mostra-punta durant l'escombrat. Es pot treballar sota líquid, a l'aire o sota buit.

Aquest mode presenta una elevada resolució lateral en la majoria de mostres (de 1 a 5 nm), s'aplica una força inferior fent-lo ideal per l'enregistrament de mostres toves en aire i s'eliminen les forces laterals. Per contra, la velocitat d'escombrat és lleugerament inferior a la que es pot aplicar en el mode de contacte.

Mode de no-contacte

En aquest cas, es fa oscil·lar la palanca a una freqüència lleugerament per sobre de la seva freqüència de ressonància típicament amb una amplitud d'uns pocs nanòmetres (<10 nm) (no mostrat en la Figura 1). La punta no toca la superfície de la mostra, oscil·la per sobre la pel·lícula de líquid adsorbida sobre la superfície. Les forces de van der Waals, que s'estenen des de 1 nm a 10 nm per sobre la pel·lícula, i altres forces de llarg abast disminueixen la freqüència de ressonància fent disminuir l'amplitud de l'oscil·lació. El sistema de retroalimentació manté constant l'amplitud d'oscil·lació o la freqüència movent-se verticalment en cada punt (x,y) fins que es té el valor de paràmetre fixat inicialment i serveix per construir una imatge topogràfica de la superfície.

Amb aquest mode no s'aplica cap força sobre la superfície però presenta nombroses desavantatges com la disminució de la resolució lateral (limitada per la separació entre la mostra i la punta), la velocitat d'escombrat és inferior que en els altres dos modes per evitar que la punta quedi retinguda en la pel·lícula de líquid adsorbida sobre la superfície de la mostra i aquest mode normalment només serveix per mostres extremadament hidrofòbiques, on es té una pel·lícula líquida molt prima.

MICROSCÒPIA D'ESCOMBRAT D'EFFECTE TÚNEL (STM)¹⁸⁹

La STM es basa en el fet que la intensitat de corrent d'efecte túnel entre una punta i una mostra conductores depèn de la seva separació segons l'equació,

$$I \propto V \exp.(c \cdot d)$$

On I és la intensitat de corrent d'efecte túnel, V el potencial aplicat, c una constant i d la separació entre punta i mostra.

La resolució de la tècnica depèn fortament de la forma de l'apex de la punta perquè condiciona el gruix del feix d'electrons que passen entre ella i la superfície per efecte túnel. Generalment, les puntes es preparen tallant obliquament un fil metàl·lic amb unes alicates, o bé, per electròlisi en dissolucions de NaOH o KOH quan es volen obtenir puntes més esmolades. Normalment són d'un metall dur, com el tungstè o mesclures de platí/iridi o, fins i tot, un nanotub de carboni pot actuar com a tal.

Un STM pot treballar en dos modes d'operació: de corrent constant i d'alçada constant (Figura 2).

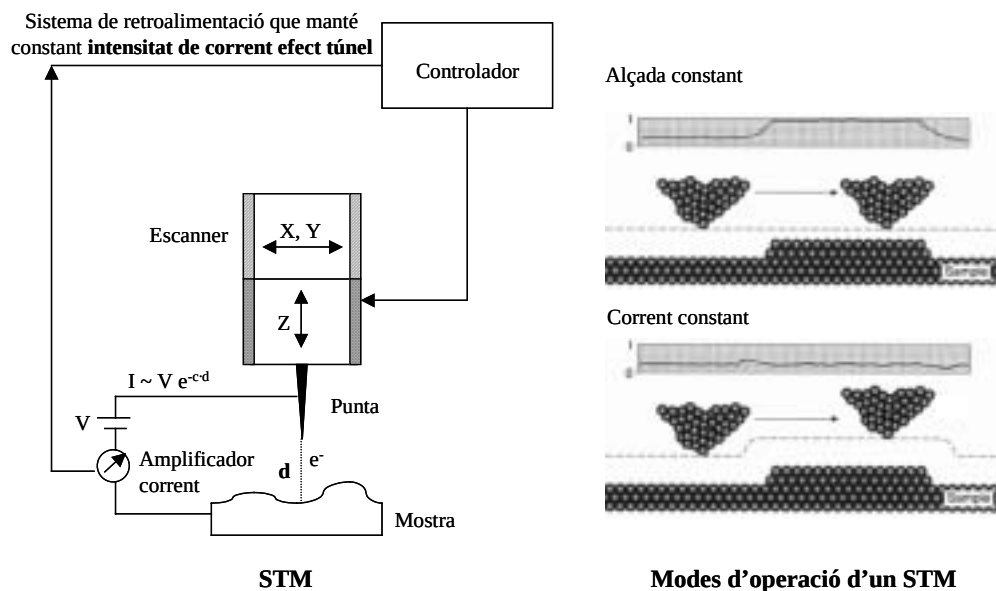


Figura 2: Representació esquemàtica del funcionament d'un STM i dels modes amb els quals pot operar.

Mode de corrent constant

En el mode de corrent constant, es manté constant la intensitat de corrent d'efecte túnel entre els dos elèctrodes mentre es rastreja la mostra amb la punta. Això s'aconsegueix variant l'alçada de la punta. Un sistema de retroalimentació monitoritza la intensitat de corrent d'efecte túnel. Quan la punta s'aproxima a una protuberància la distància entre la punta i la mostra disminueix i la intensitat de corrent augmenta. Tant punt la intensitat augmenta, el sistema de retroalimentació enretira la punta fins que es torna a tenir la intensitat de corrent inicial. D'aquesta manera, s'obté una imatge topogràfica de la mostra representant els canvis d'alçada de la punta *versus* la seva posició (x,y) lateral. Aquesta imatge topogràfica obtinguda no és una imatge topogràfica sinó que es tracta d'una imatge topogràfica electrònica, ja que la resistència al pas del corrent d'efecte túnel depèn de la naturalesa química de la superfície, i no tant de les característiques mecàniques (com es el cas de la AFM). L'electró de tuneleig segueix la ruta de menys resistència, que seria entre l'extrem de la punta i el punt més pròxim de la superfície. D'aquesta manera, la resolució del STM és habitualment molt superior al de l'AFM.

Mode d'alçada constant

En el mode d'alçada constant, la mostra és rastrejada mantenint l'alçada de la punta pràcticament constant mentre es monitoritza la intensitat de corrent. En aquest cas, el sistema de retroalimentació respon més lentament i només manté la intensitat de corrent d'efecte túnel promig constant. En aquest cas, una imatge és la representació de la intensitat de corrent d'efecte túnel *versus* (x,y). La interpretació d'imatges enregistrades en mode de corrent constant és més simple que la de les imatges de mode d'alçada constant perquè no es té tant en compte la densitat electrònica de la superfície estudiada. Quan les propietats electròniques de la mostra són homogènies i el sistema de retroalimentació es comporta de forma ideal, els dos modes d'operació donen informació molt semblant.

Aplicacions de la STM

La STM està típicament limitada a superfícies conductores i semiconductores. Les seves aplicacions inclouen: (a) capacitat d'enregistrar imatges de resolució atòmica (actualment és l'única tècnica que permet detectar defectes d'escala atòmica), (b) electroquímica de STM, (c) espectroscòpia d'escombrat d'efecte túnel (STS) i, (d) enregistrament d'imatges de baix corrent de mostres poc conductores.

Referències

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.
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. (d) Yamada, J-i.; Sugimoto, T. (Eds.) *TTF Chemistry: Fundamentals and Applications of Tetrathiafulvalene*, Springer-Verlag, Berlin, 2004. (e) 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.
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.
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.
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.
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.
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.; Lauhkin, 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.; Lauhkin, V. *Nature* **2000**, *408*, 447-449.
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.
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.
33. Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandoná, 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. *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. (i) 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.
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.
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**.
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.
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.
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.
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.
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.
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.
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.; 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.; Marenco, 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.
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. Fraysse, 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.
- 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.
- 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 Chabiniy 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.
- 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.
- 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.; Reifenger, R. *Science* **1996**, *272*, 1323-1325.
- 91 Gittins, D. I.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *Nature* **2000**, *408*, 67-69.
- 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.; Mantooth, 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.
- 97 Per revisions sobre polímers quirals i helicoidals, 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) Fujiki, M.; Koe, J.R.; Terao, K.; Sato, T.; Teramoto, A.; Watanabe, J. *Polym. J.* **2003**, *35*, 297-344.
- 98 Per revisions sobre poli(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, 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.
- 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.
- 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.
- 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. 1* **1997**, 3173-3177. (e) Horley, G. A.; Ozturk, T.; Turksoy, F.; Wallis, J. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 3225-3231. (f) Ozturk, T.; Saygili, N.; Ozkara, S.; Pilkington, M.; Rice, C. R.; Tranter, D. A.; Turksoy, F.; Wallis, J. D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **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.
- 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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 116 Veure part experimental per síntesi d'aquest intermedi.
- 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.
- 121 (a) van Beijnen, A.J.M.; Nolte, R.J.M.; Drenth, W.; Hezemans, A.M.F. *Tetrahedron* **1976**, 32, 2017-2019. (b) Kamer, P.C.J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6818-6825.
- 122 Deming, T. J.; Novak, B. *Macromolecules* **1991**, 24, 326-328.
- 123 Drenth, W.; Nolte, R.J.M. *Acc. Chem. Rev.* **1979**, 12, 30-35.
- 124 Nolte, R. J. M., Drenth, W. *New Methods for Polymer Synthesis*, ed. W. J. Mijs, Plenum Press, New York, **1992**, pàg. 273.
- 125 Campbell, I. M. *Introduction to Synthetic Polymers*, Oxford University Press Inc., New York, **1994**, pàgs 24-32.
- 126 Sheiko, S. S.; Möller, M. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4099-4123.
- 127 Colton, R. J.; Engel, A.; Frommer, J. E.; Gaub, H. E.; Gewirth, A. A.; Guckengerger, R.; Rabe, J.; Heckl, W. M.; Parkinson, B., Eds.; *Procedures in scanning probe microscopies*; John Wiley & Sons: Chichester, **1998**.
- 128 Concentració molar referida a mols de monòmer.
- 129 La deconvolució de la forma de la punta amb les macromolècules i les possibles deformacions induïdes per aquesta a les macromolècules no s'han tingut en

- compte en la mesura de les seves dimensions (alçada, amplada i allargada). Per tant, només es tindran en compte de forma qualitativa.
- 130 (a) Wegner, G. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 253-262. (b) Ober, C.K. *Science* **2000**, *288*, 448-449.
- 131 (a) Cornelissen, J.J.L.M.; Donners, J.J.J.M.; de Gelder, R.; Graswinckel, W.S.; Metselaar, G.A.; Rowan, A.E.; Sommerdijk, N.A.J.M.; Nolte, R.J.M. *Science* **2001**, *293*, 676-680. (b) Samorí, P.; Ecker, C.; Gössl, I.; de Witte, P.A.J.; Cornelissen, J.J.L.M.; Metselaar, G.A.; Otten, M.B.J.; Rowan, A.E.; Nolte, R.J.M.; Rabe, J.P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5290-5294.
- 132 Hu, D.; Yu, J.; Wong, K.; Bagchi, B.; Rossky, P.J.; Barbara, P.F. *Nature* **2000**, *405*, 1030-1033.
- 133 Sheiko, S. S.; Prokhorova, S. A.; Beers, K. L.; Matyjasezewski, K.; Potemkin, I. I.; Khohklov, A. R.; Möller, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8384-8360.
- 134 Es compara l'espectre CD del polímer amb el de la formamida precursora en lloc de amb el del corresponent isocianur precursor perquè els isocianurs són relativament inestables.
- 135 (a) Kramer, P. C. J.; Nolte, R. J. M.; Drenth, W. *J. Am. Chem.* **1988**, *110*, 6818-6825. (b) Kramer, P. C. J.; Cleij, M. C.; Nolte, R. J. M.; Harada, T.; Hezemans, A. M. F.; Drenth, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *110*, 1581-1587.
- 136 L'espectre CD en CH_2Cl_2 pur presenta un límit inferior més petit que els altres dos dissolvents emprats perquè per sota de 330 nm el senyal enregistrat presenta molt de soroll.
- 137 Nakashima, H.; Fujiki, M.; Koe, J. R.; Motonaga, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1963-1969; i referències 12 i 13 d'aquest article.
- 138 Torrance, J. B. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 79-86.
- 139 De nou s'ha fet servir la formamida en lloc del isocianur perquè aquest és relativament inestable.
- 140 Heinze, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 83-85.
- 141 L'absorció del $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ en $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{CH}_3\text{CN}$ 7:3 és despreciable en les proporcions que s'afegeix a les dissolucions de les espècies a oxidar.
- 142 Torrance, J.B.; Scott, B.A.; Welber, B.; Kaufman, F.B.; Seiden, P.E. *Phys. Rev. B* **1979**, *19*, 730-740.
- 143 Chou, L.-K.; Quijada, M.A.; Clevenger, M. B.; de Oliveira, G.F.; Abboud, K. A.; Tanner, D.B.; Talham, D.R. *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 530-534.
- 144 Khodorkovsky, V.; Shapiro, L.; Krief, P.; Shames, A.; Mabon, G.; Gorgues, A.; Giffard, M. *Chem. Commun.* **2001**, 2736-2737.

- 145 Sugano, T.; Yakushi, D.; Kuroda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 1041-1046.
- 146 Ziganshina, A. Y.; Ko, H. Y.; Jeon, W. S.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2004**, 806-807.
- 147 La banda d'absorció del brom a ~420 nm deixa de ser despreciable a partir de ~7 equivalents, això provoca que les bandes corresponents a cations radicals aïllats presents en la mateixa zona continuïn augmentant quan s'esperaria la seva disminució.
- 148 Connelly, N. G.; Geiger, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877-910.
- 149 (a) Cavara, L.; Gerson, F.; Cowan, D. O.; Lerstrup, K. *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 141-151. (b) Rovira, C.; Veciana, J. Santaló, N.; Tarrés, J.; Cirujeda, J.; Molins, E.; Llorca, J.; Espinosa, E. *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 3307-3313.
- 150 Harima, Y.; Kunugui, Y.; Yamashita, K.; Shiotani, M.; Oshita, J.; Kunai, A. *Synth. Met.* **2000**, 113, 173-183.
- 151 Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R. *Chem. Commun.* **2004**, 578-579.
- 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.; Johannsen, 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, 20, 3739-3746.
- 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.; Zorinants, 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.
- 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.
- 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.; Roullia, M.; Bourgoin, J. P.; Barraud, A.; Gionis, V.; Kakoussis, V. C.; Mousdis, G. A.; Morand, J.-P.; Noel, O. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 246-251.
- 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.
- 166 Souizi, A.; Robert, A. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1610-1611.
- 167 (a) Fanghänel, E.; van Hinh, L.; Schukat, G.; Patzsch, J. *J. Prakt. Chem.* **1989**, *331*, 479-485. (b) Salle, M.; Gorgues, A.; Jubault, M.; Boubekur, K.; Batail, P. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3081-3090. (c) Formigué, M.; Uzelmeier, C.E.; Boubekur, K.; Bartley, S.L.; Dunbar, K.R. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 343-

350. (c) Ballardini, R.; Balzani, V.; Becher, J.; Di Fabio, A.; Gandolfi, M.T.; Mattersteig, G.; Nielsen, M.B.; Raymo, F.M.; Rowan, S.J.; Stoddart, J.F.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 4120-4126.
- 168 Derivat TTF disponible al laboratori sintetitzat per anteriors doctorands per d'altres aplicacions. Veure ref. **¡Error! Marcador no definido.** 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.
- 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.; Boubekur, 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.
- 171 Frommer, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1992**, 31, 1298-1328.
- 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.
- 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.
- 174 D. Hadži, S. Detoni *The Chemistry of Acid Derivatives* Part 1, Ed. S. Patai, J. Wiley & Sons, New York, **1992**.
- 175 Berner, S.; Brunner, M.; Ramoino, L.; Suzuki, H.; Güntherodt, H.-J.; Jung, T. A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 348, 175-181.
- 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.

- 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.
- 179 Nalwa, N. S. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Vol. 1, Ed. John Wiley & Sons: New York, **1997**.
- 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 Schmickler, W.; Widrig, C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 336, 213-221.
- 184 Mazur, U.; Hipps, K.W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9721-9727.
- 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.
- 186 Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E. *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 4354-4363.
- 187 Fan, F.-R.; Yang, Y.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5550-5560.
- 188 (a) Armstrong, F. A.; Wilson, G. S. *Electrochim. Acta* **2000**, 45, 2623-2645. (b) Zhang, J.; Grubb, M.; Hansen, A.; Kuznetsov, A. M.; Boisen, A.; Wackerbarth, H.; Ulstrup, J. *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, 15, S1873-S1890.
- 189 Bhushan, B. (Ed.) *Springer Handbook of Nanotechnology*, Springer-Verlag, Berlin, **2004**.
- 190 Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, 294, 571-574.
- 191 Poirier, G. E. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1117-1127.
- 192 Sellers, H.; Ulman, A.; Shnidman, Y.; Eilers, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9389-9401.
- 193 Bumm, L. A.; Arnold, J. J.; Charles, L. F.; Dunbar, T. D.; Allara, D. L.; Weiss, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8017-8021.
- 194 Notar que si la profunditat d'aquests defectes és corresponen amb un àtom d'Or vol dir que estan recoberts de SAM de C8S.
- 195 Calculada respecte les zones on es tenen dominis lliures de defectes de la SAM de C8S.

- 196 Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A.; Nagahara, L. A.; Primak, A.; Lindsay, S. M. *Science* **2003**, *300*, 1413-1416.
- 197 Donhauser, Z. J.; Mantooth, B. A.; Pearl, T. P.; Kelly, K. F.; Nanayakkara, S. U.; Weiss, P. S. *J. Appl. Phys., Part 1* **2002**, *41*, 4871-4877.
- 198 Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559-3568.
- 199 Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D. *Langmuir* **1988**, *4*, 365-385.
- 200 Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321-335.
- 201 Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R., G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152-7167.
- 202 Burnham, N. A.; Colton, R. J. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, *7*, 2906-2913.
- 203 Weihs, T. P.; Nawaz, Z.; Jarvis, S. P.; Pethica, J. B. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 3536-3538.
- 204 Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Nagahara, L. A.; Lindsay, S. M. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 8609-8614.
- 205 Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S.M. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 5-14.
- 206 Ramachandran, G.K.; Tomfohr, J.K.; Li, J.; Sankey, O.F.; Zarate, X.; Primak, A.; Terazano, Y.; Moore, T.A.; Moore, A.L.; Gust, D.; Nagahara, L. A.; Lindsay, S.M. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 6162-6169.
- 207 Wold, D.J.; Haag, R.; Rampi, M.A.; Frisbie, C.D. *J. Phys. Chem. B.* **2002**, *106*, 2813-2816.
- 208 (a) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, New York, **1991**. (b) Schreiber, F. *Progr. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151-256.
- 209 Dettre, R. H.; Johnson, R. E. . *Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1507-1515.
- 210 Gordon, A. J.; Ford, R. A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References* John Wiley & Sons: New York, **1972**.
- 211 Steimecke, G.; Sieler, H.-J.; Kirmse, R.; Hoyer, E. *Phosphorus Sulfur* **1979**, *7*, 49-55.
- 212 Kim, M.; Euler, W. B.; Rossen, W. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3766-3769.

- 213 Benitez, F. M.; Grunwell, J. R. *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 1978, 2917-2918.
- 214 Melby, L. R.; Hartzler, H. D.; Sheppard, W. A. *J. Org. Chem.* 1974, 39, 2456-2458.
- 215 O'Connor, B. R.; Jones, F. N. *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 2002-2005.
- 216 Wang, C.; Bryce, M. R.; Batsanov, A. S.; Goldenberg, L. M.; Howard, J. A. K. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 1189-1197.
- 217 Lau, J.; Blanchard, P.; Riou, A.; Jubault, M.; Cava, M. P.; Becher, J. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 4936-4942.
- 218 L'acoblament més favorable per l'obtenció de **81** està descrit a la literatura química¹¹⁷ i seria l'acoblament de **85** amb ell mateix.
- 219 Shi, Z.; Enoki, T.; Imaeda, K.; Seki, K.; Wu, P.; Inokuchi, H. *J. Phys. Chem.* **1998**, 92, 5044-5048.
- 220 Aquest baix rendiment es deu a que aquest compost és inestable en contacte amb sílice, la resta de TTFs semblants a aquest es van utilitzar en la següent reacció sense purificar i van ser recristallitzats per la seva caracterització completa.
- 221 L'acoblament més favorable per l'obtenció de **67** està descrit a la literatura química¹⁶² i seria l'acoblament de **90** amb ell mateix.
- 222 Abashev, G. G.; Russkikh, V. S.; Shklyayeva, E. V.; Vladykin, V. I. *Russ. J. Org. Chem.* **1995**, 31, 1533-1537.
- 223 Binet, L.; Fabre, J.-M. *Synthesis* **1997**, 10, 1179-1184.
- 224 Es passa el CH₂Cl₂ per Alúmina bàsica activada just abans de columnar per tal d'eliminar les traces d'àcid present en ell que afavoririen l'equilibri de conversió entre isòmers. Igualment, es procura deixar la mostra a purificar el menor temps possible dins de la columna.
- 225 En cap cas s'ha pogut reproduir el 47% de rendiment descrit per Becher i col·laboradors per la síntesis d'aquest compost.
- 226 Volums adequat si es fan servir cubetes de 1 cm de camí òptic, ja que, la seva capacitat és d'aproximadament 3 ml i la concentració òptima de compost a oxidar en la dissolució ha de ser de l'ordre de 10⁻⁴M.
- 227 Perrin, D. D. *J. Chem. Soc.* **1959**, 31, 1181-1182.
- 228 No es pot utilitzar toluè com a dissolvent del Br₂ perquè aquest reacciona amb ell en presència de llum.
- 229 Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 42, 57-61.
- 230 Binning, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930-933.

Publicacions

- Á E. Gomar-Nadal, M. M. S. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino, and F. C. De Schryver. Isomer-dependent packing of a TTF derivative in two dimensions detected by scanning tunnelling microscopy. *Chem. Commun.* **2003**, 906-907.
- Á M. M. S. Abdel-Mottaleb, E. Gomar-Nadal, S. De Feyter, M. Zdanowska, J. Veciana, C. Rovira, D. B. Amabilino and F. C. De Schryver. Adlayers and Low-Dimensional Assemblies of a TTF Derivative at a Liquid-solid Interface. *Nano Letters* **2003**, 3, 1375-1378.
- Á E. Gomar-Nadal, G. K. Ramachandran, F. Chen, T. Burgin, C. Rovira, D. B. Amabilino and S. M. Lindsay. Self-Assembled Monolayers of Tetrathiafulvalene Derivatives on Au(111): Organization and Electrical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 7213-7218.

Synthesis, separation, and isomer-dependent packing in two dimensions—detected by scanning tunnelling microscopy—of a TTF derivative

Elba Gomar-Nadal†,^a Mohamed M. S. Abdel-Mottaleb†,^b Steven De Feyter,^b Jaume Veciana,^a Concepció Rovira,^a David B. Amabilino*^a and Frans C. De Schryver*^b

^a Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Catalonia, Spain. E-mail: amabilino@icmab.es; Fax: 34 93 5805729; Tel: 34 93 580 1853

^b University of Leuven (KULeuven), Department of Chemistry, Laboratory of Molecular Dynamics and Spectroscopy, Celestijnenlaan 200 F, B-3001 Leuven, Belgium.

E-mail: frans.deschryver@chem.kuleuven.ac.be; Fax: +32 16 32 79 89

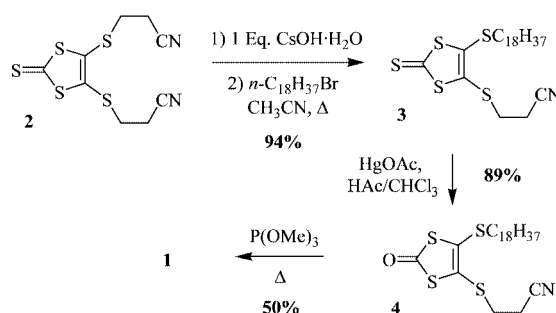
Received (in Cambridge, UK) 17th January 2003, Accepted 20th February 2003

First published as an Advance Article on the web 10th March 2003

The synthesis, isolation and STM imaging on graphite of the *cis* and *trans* isomers of a TTF reveal isomer-dependent packing, and constitutes a way to study the non-covalent interactions at play in these systems.

The packing of molecules in three dimensions has profound influences on their properties,¹ and the design and control of the arrangement of molecules in solids is an important and challenging area of research.² In principle, control over the packing of molecules in two dimensions is simpler.³ This challenge is particularly motivating when considering the importance of molecules and nanometre-scale aggregates of them in the area of molecular electronics.⁴ In this respect, we are interested in the self-assembly of derivatives of tetrathiafulvalene (TTF) on graphite, their visualization by scanning tunnelling microscopy (STM),⁵ and the effects of the substitution of these compounds on the interactions between them. Here, we report synthesis and separation of the *cis* and *trans* isomers of **1** (Figure 1) and show that the use of one or the other leads to very different two-dimensional packing because of the substitution pattern on the TTF moiety.

Synthesis of **1** was achieved through the route shown in Scheme 1. Starting from the known bis(2-cyanoethyl)-1,3-dithiol-2-one (**2**)⁶ and using the mono-deprotection strategy established by Becher and colleagues,⁷ followed by alkylation of the intermediate caesium salt⁸ with octadecyl bromide, the thione **3** was isolated. After conversion of this compound to the corresponding ketone **4** and coupling in trimethyl phosphite the mixture of isomers of **1** was isolated. The chromatographic separation of this type of *cis/trans* isomers of TTFs is not at all trivial,⁹ but on this occasion we were able to isolate the two by flash column chromatography on silica gel. Great care has to be taken with the solvents to avoid any traces of acid that can catalyse isomerisation.¹⁰ The isomers were clearly distinguished by NMR spectroscopy, although they give the same number of resonances because of their *C*_{2v} and *C*_{2h} symmetries (Fig. 1), while other spectroscopic characteristics are identical for the two compounds. Their assignment was made appealing



Scheme 1 Synthesis of the mixture of isomers of **1**.

to polarity arguments, the first-eluted material from the column was therefore supposed to be the *trans* isomer. STM experiments support this assignment. Prior to imaging, *trans*-**1** and *cis*-**1** were dissolved in 1-octanol or 1-phenyloctane (Aldrich, 99%), and a drop of solution was placed on freshly-cleaved graphite. STM images were acquired in the variable current mode (constant height) under ambient conditions. In the STM images, white corresponds to the highest and black to the lowest tunnelling current.†

A monolayer of *trans*-**1** in 1-octanol spontaneously physisorbs at the liquid–graphite interface (Fig. 2a–c) as STM imaging reveals. Two polymorphs are observed, nominated α and β , and in both the molecules are organized in a lamellar (or tape-like) structure. The TTF moieties (cores) in the middle of the lamellae (red arrows in 2a) appear as bright bands corresponding to high tunnelling current, in accord with their π -electron rich nature. Packing analysis of the α polymorph indicates that the cores are lying flat on the surface, forming an angle of $31 \pm 1^\circ$ with respect to the lamellar axis. The octadecyl chains appear with a darker contrast than the TTF moieties and form an angle of $60 \pm 2^\circ$ with respect to the lamellar axis. The difference in contrast observed for the octadecyl chains located on the left and those located on the right of the TTF moieties is a scanning artefact. The intermolecular distance within lamellae is 8.3 ± 0.2 Å and the distance between equivalent points in abutting lamellae is 36 ± 1 Å. The β polymorph (Fig. 2b and c) has the molecules organized in alternating double-core (red arrows) single-core (yellow arrows) lamellae. In addition, the octadecyl chains are perpendicular with respect to the lamellar axes and are interdigitating. The TTF cores form an angle of $27 \pm 2^\circ$ with respect to the lamellar axis. The intermolecular distance between equivalent molecules in a lamella is 15.2 ± 0.9 Å and the distance between equivalent points on two equivalent lamellae is 84 ± 2 Å. The intermolecular distance did not change (within the experimental error) for molecules in a double-core or a single-core lamella. The alternation between double and single rows can be explained as a result of the constraints imposed by the alkyl chains in order to form a dense 2D packing

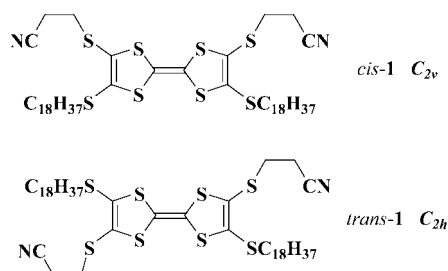


Fig. 1 The isomers of **1** and their symmetries.

† These authors contributed equally to the work described in this paper.

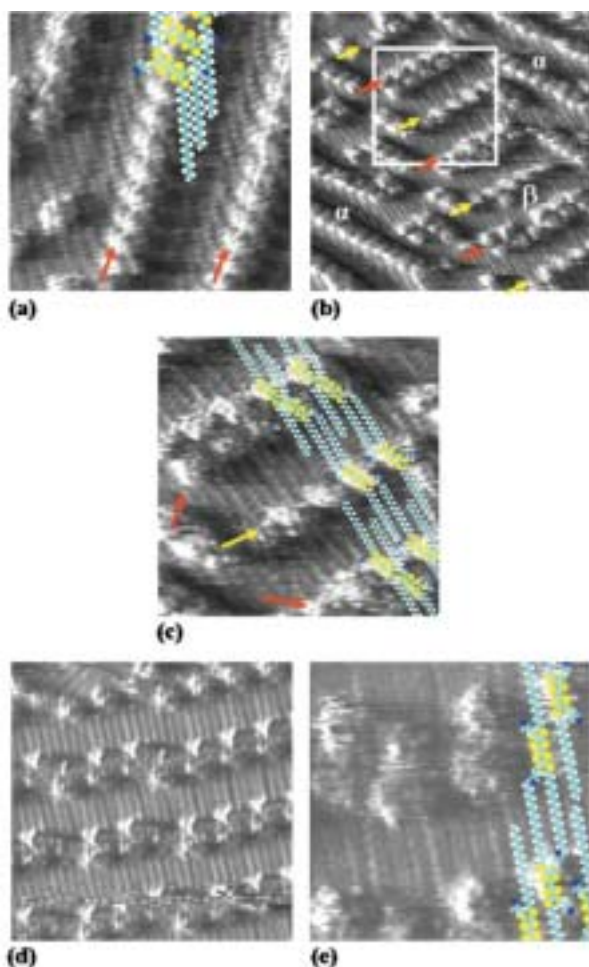


Fig. 2 STM images at the liquid–graphite interface. **(a)** A monolayer of α *trans*-**1** deposited from 1-octanol. ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 0.5 \text{ nA}$, $V_+ = -0.226 \text{ V}$), **(b)** the same, but $19.5 \times 19.5 \text{ nm}^2$ ($I_{\text{set}} = 0.5 \text{ nA}$, $V_{\text{set}} = -0.294 \text{ V}$) showing the two different polymorphs. Red arrows indicate double-core lamellae, while yellow arrows indicate single-core lamellae. **(c)** Zoom-in on the area indicated in **(b)**. Red and yellow arrows indicate double-core and single-lamellae respectively. Nine molecules are superimposed on the image for clarity ($9 \times 9 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 0.5 \text{ nA}$, $V_+ = -0.294 \text{ V}$). **(d)** A monolayer of *cis*-**1** ($13.8 \times 13.8 \text{ nm}^2$, $I_+ = 0.9 \text{ nA}$, $V_- = -0.31 \text{ V}$). No single-core lamellae are observed. Alkyl chains are interdigitating. **(e)** Monolayer of *cis*-**1** with superimposed molecules for clarity. ($6.9 \times 6.9 \text{ nm}^2$, $I_{\text{set}} = 0.8 \text{ nA}$, $V_{\text{set}} = -0.288 \text{ V}$).

with optimised van der Waals interactions between the alkyl chains. In a double-core lamella (as is the case with the first polymorph) the cyanoethyl groups cannot fully adsorb on the surface. Solvent molecules are probably coadsorbed in the empty spaces available in between the molecules especially in the case of single-core lamella. Thus the solvent is expected to have a strong impact on the formation of the monolayer. When 1-phenyloctane is used as a solvent, no monolayers were observed by STM at the liquid–solid interface. This observation supports the aforementioned assumption of solvent effect.

Upon applying a drop of *cis*-**1** in either 1-octanol or 1-phenyloctane a monolayer is spontaneously formed at the liquid–solid interface (Fig. 2d). A lamellar structure is evident. Images—with similar contrast to the *trans* isomer—are again submolecularly resolved, allowing the identification of the different parts of the molecules. The alkyl chains are perpendicular to the lamella axis and are interdigitating. No single-core lamellae were observed for monolayers of *cis*-**1**. Fig. 2e shows an image of a monolayer of *cis*-**1**, where the cores and the alkyl chains can be clearly distinguished. The intermolecular distance between equivalent molecules in a lamella is $17.8 \pm 0.9 \text{ \AA}$ and

the distance between equivalent points in abutting lamellae is $34.6 \pm 1.5 \text{ \AA}$. Modelling shows that in the case of the *trans* isomer, if the molecules pack in abutting double rows (as in case of the *cis* isomer) the distance between such double rows would be larger compared to that of the *cis* isomer packing, which would lead to less optimised van der Waals interactions between the alkyl chains. It must be stressed that for both isomers, the alkyl chains observed in the STM images have a 1:1 ratio with respect to the number of cores. Thus, all the alkyl chains are fully adsorbed onto the graphite surface in a fully extended *anti* conformation.

The separation of *cis* and *trans* isomers of **1** has allowed their definitive identification at the liquid–solid interface by their characteristic packing patterns. While TTFs in crystals have packing dominated by π – π stacking and S...S side-on interactions,¹¹ on the surface of graphite, the former is ruled out because of the preferential π – π stacking of the TTF moieties with the π system of the substrate, aided and abetted by C–H– π interactions between the aliphatic substituents and graphite's aromatic rings. The solvent plays an important role in stabilizing the monolayers. We also note the interest in modifying the cyanoethyl protecting group to incorporate hydrogen bonding moieties which could help in the organisation at the surface. The information obtained from this study will be important in the design of related systems for molecular electronics.

This work was supported by the DGI (Spain, Project BQU2000–1157), DGR (Catalonia, Project 2001SGR00362), the DWTC, through IUAP-V-03, ESF SMARTON, and COST working group D19/004/01. E.G.-N. thanks the Generalitat de Catalunya (predoctoral grant), and the CSIC (travel grant “Marina Bueno”). S.D.F. thanks the Fund for Scientific Research-Flanders for financial support.

Notes and references

† STM experiments were performed as described in ref. 5, with negative sample bias. Different settings for the tunneling current and the bias voltage were used. The experiments were repeated in several sessions using different tips to check for reproducibility and to avoid artifacts. All STM images contain raw data and are not subjected to any manipulation or image processing.

- 1 J. Bernstein, R. J. Davey and J.-O. Henck, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1999, **38**, 3440.
- 2 For recent commentaries and references cited therein, see: (a) G. R. Desiraju, *Nature materials*, 2002, **1**, 77; (b) R. J. Davey, K. Allen, N. Blagden, W. I. Cross, H. F. Lieberman, M. J. Quayle, S. Righini, L. Seton and G. J. T. Tiddy, *CrystEngComm*, 2002, **4**, 257.
- 3 C. J. Eckhardt, N. M. Peachey, J. M. Takacs and R. A. Uphaus, *Thin Solid Films*, 1994, **242**, 67.
- 4 R. L. Carroll and C. B. Gorman, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 4378.
- 5 S. De Feyter, A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil and K. Müllen, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 520–531 and references cited therein.
- 6 N. Svenstrup, K. M. Rasmussen, T. K. Hansen and J. Becher, *Synthesis*, 1994, 809.
- 7 K. B. Simonsen, N. Svenstrup, J. Lau, O. Simonsen, P. Mørk, G. J. Kristensen and J. Becher, *Synthesis*, 1996, 407.
- 8 J. Becher, J. Lau, P. Leriche, P. Mørk and N. Svenstrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2715.
- 9 See, for example: E. Fanghänel, L. van Hinh, G. Schukat and J. Patzsch, *J. Prakt. Chem.*, 1989, **331**, 479; M. Salle, A. Gorgues, M. Jubault, K. Boubekour and P. Batail, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 3081; M. Formigué, C. E. Uzelmeier, K. Boubekour, S. L. Bartley and K. R. Dunbar, *J. Organomet. Chem.*, 1997, **529**, 343; R. Ballardini, V. Balzani, J. Becher, A. Di Fabio, M. T. Gandolfi, G. Mattersteig, M. B. Nielsen, F. M. Raymo, S. J. Rowan, J. F. Stoddart, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, 2000, **65**, 4120.
- 10 For a possible mechanism see: M. Giffard, P. Alonso, J. Garin, A. Gorgues, T. P. Nguyen, P. Richomme, A. Robert, J. Roncali and S. Uriel, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 298.
- 11 J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana and J. Tarrés, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 233.

Adlayers and Low-Dimensional Assemblies of a TTF Derivative at a Liquid–Solid Interface

Mohamed M. S. Abdel-Mottaleb,^{†,§} Elba Gomar-Nadal,[‡] Steven De Feyter,^{*,†} Magdalena Zdanowska,[†] Jaume Veciana,[‡] Concepció Rovira,[‡] David B. Amabilino,^{*,‡} and Frans C. De Schryver[†]

University of Leuven (KULeuven), Department of Chemistry, Laboratory of Molecular Dynamics and Spectroscopy, Celestijnenlaan 200-F, 3001 Leuven, Belgium and Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus Universitari, 08193 Bellaterra, Spain

Received July 14, 2003; Revised Manuscript Received August 1, 2003

ABSTRACT

Scanning tunneling microscopy has been employed to investigate the ordering of a tetrathiafulvalene derivative at a liquid–solid interface at room temperature. Surprisingly, in addition to the observation of polymorphous two-dimensional pseudocrystals, lower-dimensional assemblies are observed. Scanning tunneling spectroscopy at the individual molecule level reveals rectifying behavior, independent of the molecular ordering.

Scanning tunneling microscopy (STM) investigations of individual molecules have underscored the exciting diversity of physical, chemical, mechanical, and electronic phenomena occurring at the single molecule level.¹ The study of the conducting properties of single molecules and molecular systems is often associated with ultrahigh vacuum and low temperatures.² These conditions are a serious limitation for any possible application since the fabrication of real devices based on these components and their operation is likely to be carried out at room temperature under an ambient atmosphere.³ The use of “self-assembly” under ambient conditions has been proposed as a possible paradigm for generating ordered arrays of molecular components.³ Recently, for instance, Donhauser et al.⁴ have demonstrated the possibility of trapping single molecules at defect sites in a host matrix of self-assembled monolayer (SAM) on Au surface under ambient conditions and studied their electronic properties. Physisorbed molecules at the graphite surface have also been shown to display rectifying phenomena,^{5a} and an aggregation state-dependent gap.^{5b}

A main focus of our current research is directed toward the self-assembly of novel redox-active components through physisorption at surfaces and the study of their properties

both as single molecules and ensembles. In this regard, we have targeted tetrathiafulvalene (TTF) derivatives because of their reversible and specific redox properties as well as their rich supramolecular chemistry.⁶ In this letter, we report an STM study of the self-assembly of a TTF derivative physisorbed on graphite from solution under ambient conditions. In addition to full adlayer formation, molecules are observed as being essentially isolated on the surface (at room temperature at the liquid–solid interface). By means of scanning tunneling spectroscopy, the electronic properties of the TTF derivative in both the full adlayer and as the more isolated molecule are explored, revealing a very pronounced rectifying behavior in both.

Adsorption of tetrakis-(octadecylthio)-tetrathiafulvalene (**1**)⁷ onto graphite from solution in either 1-octanol or 1-phenyloctane gives physisorbed monolayers spontaneously at the liquid–solid interface. The structures are identical for the two solvents. STM images (Figure 1a) can be submolecularly resolved and enable the identification of the TTF moieties as bright structures, corresponding to high tunneling current in accord with the π -electron rich nature of these units.⁸ The black areas around these bright structures correspond to low tunneling current in the STM image. The alkyl chains, which can usually be observed in this type of monolayer⁹ and are presumably in the dark areas around the TTF moieties, cannot be imaged directly. The molecules pack in tapes with a repeat distance of (a) 18.5 ± 0.4 Å, which corresponds to the center-to-center TTF group distance, and

* E-mail: steven.defeyter@chem.kuleuven.ac.be (fax: +32 16 32 79 89) and amabilino@icmab.es (fax: +34 93–58 05 729).

[†] University of Leuven.

[‡] Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

[§] Current address: Abteilung Organische Chemie II der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Germany.

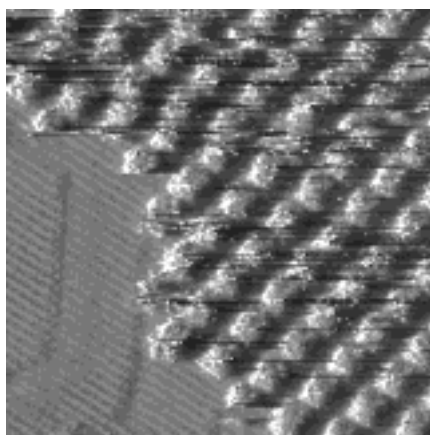


Figure 3. Mixed monolayer of **1** (adsorbed in a close packed pattern) on top of a monolayer of 1-triacontanol ($18.5 \times 18.5 \text{ nm}^2$; $I_{\text{set}} = 0.4 \text{ nA}$, $V_{\text{set}} = -0.36 \text{ V}$).

cannot interact directly with coadsorbed TTF-derived molecules. The distance between one individually adsorbed molecule and the closest neighbor is $\sim 4.1 \text{ nm}$, a distance longer than a fully extended octadecyl chain ($\sim 2 \text{ nm}$). In addition to the clusters or isolated molecules, careful investigation of the images often reveals the presence of continuous parallel long low-contrast lines, which cannot be attributed to graphite. These lines appear both at the 1-phenyloctane/graphite and 1-octanol/graphite interface.

High-resolution STM imaging of molecules on a surface requires that they are immobilized during the acquisition of the data, as a typical scanning frequency on the order of 30 Hz (30 lines/second) does not allow to ‘freeze out’ diffusing molecules.¹¹ 2D crystallization limits the molecules’ lateral mobility and is therefore observed to be a key factor in the successful imaging of molecules with (sub)molecular resolution at the liquid–solid interface, where the interaction between adsorbate and substrate is typically weak. Therefore, it is all the more surprising that molecules appear as being isolated. An unexpectedly strong interaction of the TTF core with graphite alone is not the origin of this phenomenon. This compound is the only TTF derivate (out of 20) studied so far by us that shows this behavior (for an example, see ref 12). Moreover, the clusters and ‘isolated’ bright spots only appear in time, after the formation and imaging of monolayers. The parallel low-contrast lines are a typical feature for directional diffusing molecules on a surface.¹³ Neither 1-phenyloctane nor 1-octanol have been observed in the past to express this phenomenon on such a large scale. Therefore, we attribute these lines to diffusing TTF molecules on graphite. Samori et al. showed that phthalocyanine derivatives can adsorb both edge-on or with the aromatic plane parallel to the graphite substrate in a gel state, where diffusion is lower than in the present case.¹⁴

Physisorption of a solution of **1** and 1-triacontanol leads to the formation of a monolayer of **1** on top of a 1-triacontanol layer (Figure 3). The packing pattern of **1** is similar to that observed when adsorbed onto the graphite surface on its own. Adsorption of individual molecules or loosely packed clusters on top of the triacontanol monolayer was never observed.¹⁵ This observation further indicates the

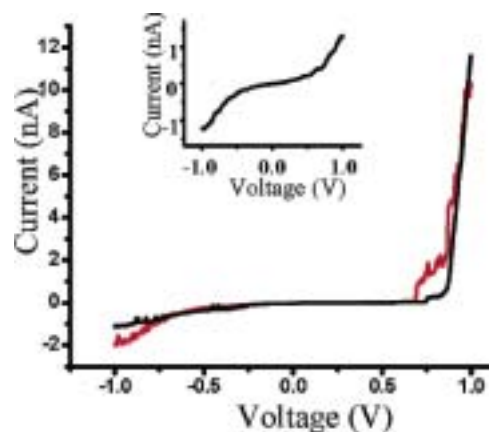


Figure 4. STS curves acquired with the tip located above the TTF moieties of **1** in the monolayer (black, the presented curve is averaged over 35 spectra) and above individually adsorbed molecules of **1** (red, the presented curve is averaged over 3 spectra). Inset: average of 25 $I(V)$ curves on graphite obtained under liquid.

importance of adsorbate–substrate interactions on the formation of the self-assembled patterns, clusters, and isolated compounds observed for this compound.

Motivated by the interesting electronic properties of TTFs, we have explored the properties of **1** by scanning tunneling spectroscopy (STS) at the liquid–solid interface.¹⁶ Local current–voltage $I(V)$ curves were collected on top of the TTF moieties both within the monolayers (black curve) and for the individually adsorbed molecules (red curve) (Figure 4). In the case of ‘isolated’ adsorbed molecules, care was taken that only those curves obtained over a molecule that remains adsorbed after the collection of the $I(V)$ curve were included in the analysis, which is the reason for the low number of $I(V)$ curves. More than 25 curves displaying the same characteristics were collected but are not included in the presented average because the targeted molecule was not observed at the same location in a subsequent scan. The obtained curve averaged over 35 spectra in the case of molecules adsorbed in the monolayer (black curve), and over 3 spectra in case of individually adsorbed molecules (red curve), displays a strong asymmetry. This rectifying behavior,^{5a} has a sharp rise in the detected tunneling current at a positive applied voltage (V) that is strongly correlated with the first oxidation potential of the TTF derivative in solution. The current is maintained when sweeping past this potential, indicating that the TTF molecule is still present after the current rise. Successive sweeping the voltage on the same molecule resulted in similar $I(V)$ curves, always showing the sharp increase in current at positive bias voltages. $I(V)$ curves obtained over the alkylated parts of the molecules (not shown) are only slightly asymmetric and reflect the intrinsic asymmetry of the tunneling gap where molecules are thought to be closer to the substrate than to the tip.

An $I(V)$ curve of graphite (averaged over 25 spectra) obtained under a drop of 1-phenyloctane is shown as an inset in Figure 4. The ionization threshold (corresponding to the location of the HOMO) of tetradecanylthio-TTF is $\sim 4.9 \text{ eV}$ in its crystals (in which the TTF cores are π -stacked)^{17a} and that of BEDT-TTF (bis-ethylenedithio-tetrathiafulvalene) is

6.7 eV in the gas phase^{17b,c} as determined by photoelectron spectroscopy, so the ionization potentials are clearly sensitive to the environment of the TTF cores. The Fermi level of graphite lies at ~ 4.7 eV. The crossing of the HOMO with the Fermi level of the substrate opens up the possibility for resonant tunneling, which adds to the asymmetry of the $I(V)$ curves. Schmickler et al. have investigated such phenomena on a theoretical basis.¹⁸ They demonstrated that the jump will occur at a potential corresponding to the energy level of the oxidized state of the adsorbed molecules. Their calculations showed that the current from this process is larger than that due to direct tunneling without interaction with the oxidized state. Experimental evidence for this mechanism was first provided by Hipps et al.¹⁹ Enhanced tunneling signals were detected at potentials corresponding to the first reduction and first oxidation potentials of the molecules. The mechanism was labeled “Orbital Mediated Tunneling”. In our case, the rise in the rectifying current is extremely abrupt, so much so that implication of a resonant tunneling phenomenon alone seems unlikely, but the origin could additionally lie in some minor and reversible local rearrangement of the molecule at the surface. We are currently exploring this possibility both experimentally and theoretically. The $I(V)$ data obtained on the isolated spots are identical (within experimental error) to those obtained over individual molecules within a closely packed monolayer. This illustrates that both in the 2D assemblies and in the low-dimensional structures (‘isolated’ molecules) the curves were obtained on top of the TTF core, confirming that the TTF cores in the self-assembled monolayers are electronically noninteracting with their nearest neighbors.

The kind of structural reorganization observed here at the interface in a solution-physisorbed monolayer-surface system to generate essentially single electroactive components is, to our knowledge, a new and intriguing effect. The dramatic rectifying effect seen in this system also raises hopes that we may be able to employ this type of system in nanoscale electronic molecular devices.

Acknowledgment. This work was supported by grants from the DGI, Spain (Project no. BQU2000-1157), DGR, Catalonia (Project 2001SGR00362). The authors thank the DWTC, through IUAP-V-03, and ESF SMARTON for financial support. E.G.-N. is grateful to the Generalitat de Catalunya for a predoctoral grant, and to the CSIC for a travel grant under the “Marina Bueno” call. S.D.F. thanks the Fund for Scientific Research-Flanders for financial support. The research is also supported by a working group from the COST program (D19/004/01). M.M.S.A. is grateful to Dr. A. Gesquière for fruitful discussions.

Supporting Information Available: STM and STS experimental details and $I(V)$ curves for individually adsorbed

molecules. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

References

- (1) Gimzewski, J. K.; Joachim, C. *Science* **1999**, *283*, 1683. (b) Carroll, R. L.; Gorman, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378. (c) Chabiniy, 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. (d) Metzger, R. M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 950. (e) Bachtold, A.; Hadley, P.; Nakanishi, T.; Dekker, C. *Science* **2001**, *294*, 1317.
- (2) Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541, and references therein.
- (3) Luo, Y.; Collier, C. P.; Jeppesen, J. O.; Nielsen, K. A.; Delonno, E.; Ho, G.; Perkins, J.; Tseng, H. R.; Yamamoto, T.; Stoddart, J. F.; Heath, J. R. *Chem. Phys. Chem.* **2002**, *3*, 519, and references therein.
- (4) Donhauser, Z. J.; Mantooth, B. A.; Kelly, K. F.; Bumm, L. A.; Monnell, J. D.; Stapleton, J. J.; Price, D. W., Jr.; Rawlett, A. M.; Allara, D. L.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. *Science* **2001**, *292*, 2303.
- (5) (a) Stabel, A.; Herwig, M.; Müllen, K.; Rabe, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1609. (b) Gesquière, A.; De Feyter, S.; De Schryver, F. C.; Schoonbeek, F.; van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Nano Lett.* **2001**, *1*, 201.
- (6) Nielsen, M. B.; Lomholt, C.; Becher, J. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153. Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
- (7) Wu, W. P.; Saito, G.; Imaeda, K.; Shi, Z.; Mori, T.; Enoki, T.; Inokuchi, H. *Chem. Lett.* **1986**, 441.
- (8) (a) Foster, J.; Frommer, J. *Nature* **1988**, *333*, 542. Smith, D. P. E.; Heckl, W. M. *Nature* **1990**, *346*, 616. (b) Rabe, J. P.; Buchholz, S.; Askadskaya, L. *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339. (c) Magonov, S. N.; Wawkuszewski, A.; Cantow, H.-J.; Liang, W.; Whangbo, M.-H. *Appl. Phys.* **1994**, *59*, 119. (d) Smith, D.; Hörber, H.; Gerber, C.; Binning, G. *Science* **1989**, *245*, 43. (e) Stable, A.; Heinz, R.; De Schryver, F. C.; Rabe, J. P. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 505.
- (9) (a) 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. (b) Giancarlo, L. C.; Flynn, G. W. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 297.
- (10) Kaneda, Y.; Stawasz, M. E.; Sampson, D. L.; Parkinson, B. A. *Langmuir* **2001**, *17*, 6185, and references therein.
- (11) Berner, S.; Brunner, M.; Ramoino, L.; Suzuki, H.; Güntherodt, H.-J.; Jung, T. A. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *348*, 175.
- (12) Gomar-Nadal, E.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; De Feyter, S.; Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D. B.; De Schryver, F. C. *Chem. Commun.* **2003**, 906.
- (13) De Feyter, S.; Larsson, M.; Schuurmans, N.; Verkuijl, B.; Zorinants, G.; Gesquière, A.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; van Esch, J.; Feringa, B. L.; van Stam, J.; De Schryver, F. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1198.
- (14) Samorí, P.; Engelkamp, H.; de Witte, P.; Rowan, A. E.; Nolte, R. J. M.; Rabe, J. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2348.
- (15) Xu, B.; Yin, S.; Wang, C.; Qiu, X.; Zeng, Q.; Bai, C. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10502.
- (16) (a) Strosio, J. A.; Feenstra, R. M.; Fein, A. P. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *57*, 2579. (b) Binning, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120.
- (17) (a) 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. (b) Lichtenberger, D. L.; Johnston, R. L.; Hinkelmann, K.; Suzuki, T.; Wudl, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3302. (c) See also Gleiter, R.; Kobayashi, M.; Spanget-Larsen, J.; Ferraris, J. P.; Bloch, A. N.; Bechgaard, K.; Cowan, D. O. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1218.
- (18) Schmickler, W.; Widrig, C. *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *336*, 213.
- (19) Mazur, U.; Hipps, K. W. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9721.

NL034515A

Self-Assembled Monolayers of Tetrathiafulvalene Derivatives on Au(111): Organization and Electrical Properties[†]

Elba Gomar-Nadal,[‡] Ganesh K. Ramachandran,^{||,⊥} Fan Chen,^{||} Timothy Burgin,^{||} Concepció Rovira,[‡] David B. Amabilino,^{*,‡} and Stuart M. Lindsay^{*,||}

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC), Campus de la UAB, 08193-Bellaterra, Spain, and Department of Physics and Astronomy, Arizona State University, Tempe, Arizona 85287

Received: January 29, 2004; In Final Form: March 18, 2004

Self-assembled monolayers (SAMs) formed by dissymmetric tetrathiafulvalene (TTF) derivatives on gold (111) are prepared, and the structural and electrical properties have been studied. The TTFs are united to the metal through two S–Au bonds while the other “end” bears two long alkyl chains. Observations based on a combination of surface characterization techniques including ellipsometry, FTIR, contact angle, STM, and AFM suggest that these monolayers are disordered or at least loosely packed in the lateral dimensions. Conduction through these molecular SAMs is remarkably high given that the length of the “insulating” alkyl chains attached to the TTF unit is on the order of 15–20 Å, a situation that arises in part from the tilted orientation of the molecules with respect to the surface and the loosely packed structure of the alkyl chains. Currents rivaling those in conjugated candidate “molecular wires” such as carotene dithiols and oligo-phenylene-ethynylenes are observed. The resistance of a single molecule in a SAM, determined in a two-terminal geometry using c-AFM, is estimated to be $25.7 \pm 0.3 \text{ G}\Omega$.

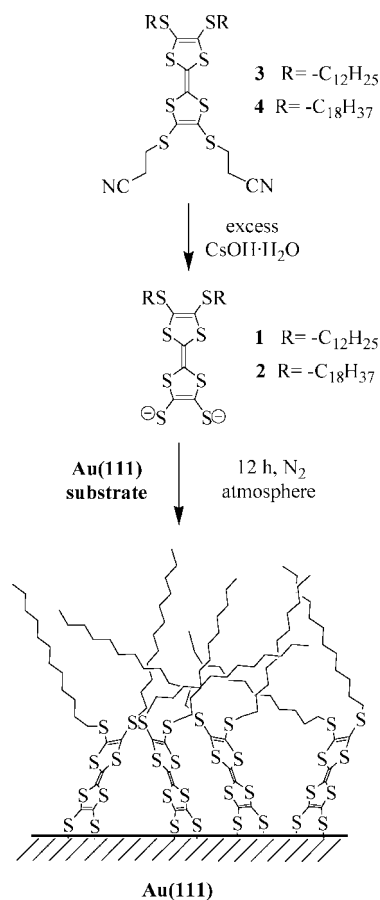
Introduction

The understanding of electronic conduction through and between organic molecules is of fundamental importance in molecular electronics,^{1–4} electrochemistry,⁵ and biochemistry.^{6–7} To address and access the electronic properties of these molecules, a suitable organization method is necessary. Self-assembly of appropriately substituted molecules on metals is a general technique to deposit molecules in a monolayer.^{8,9} One of our objectives is to adsorb and address redox-active organic molecules on surfaces, and to self-assemble systems comprised of these molecules. Tetrathiafulvalene (TTF) derivatives are ideally suited as components in this type of system because they are reversible and stable electron donors.^{10,11} Their cation mixed valence radical salts represent an important class of conducting molecular materials,^{12,13} and they have been incorporated as units in molecular machines.^{14–15}

In this work, we report a new self-assembled monolayer (SAM) formed by tethering TTF derivatives through two thiolate groups directly to a gold surface (Scheme 1). The chemistry is tailored such that the Au–S– bond is linked directly to the TTF group, rather than being connected as a terminal group to an alkanethiol bonded to the gold surface. This indirect linkage was most common in previous studies on the self-assembly of molecules incorporating TTF units on metals.^{16–23} We have employed a wide range of characterization techniques including ellipsometry, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), contact angle, scanning tunneling microscopy (STM), and atomic force microscopy (AFM) to characterize these monolayers. Electron transport measurements through the TTF molecules have been carried out at controlled forces in a two-

terminal geometry using a metal-coated conducting atomic force microscope (c-AFM).

SCHEME 1: Preparation of Dithiolates 1 and 2, a Schematic Description of the SAM Formation Process, and a Cartoon of the SAM Structure of the SAM of 1



[†] In memory of Dr. Norma Agnes Stoddart.

^{*} To whom correspondence should be addressed. E-mail: amabilino@icmab.es (D.B.A.); stuart.lindsay@ASU.edu (S.M.L.).

[‡] Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

^{||} Arizona State University.

[⊥] Present address: National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD 20899.

Experimental Section

Synthesis. The TTF derivatives **1** and **2** were prepared as thiolates by deprotecting **3** and **4** (Scheme 1) in situ following the method developed by Becher and co-workers^{24,25} by the addition of an excess of cesium hydroxide monohydrate (Aldrich) dissolved in degassed absolute ethanol and stirring for 10 min prior to the substrate immersion (Scheme 1). The intermediates **3**²⁶ and **4**²⁵ are known compounds and were prepared according to procedures described in the literature.

Monolayer Preparation. All glassware was cleaned using piranha solution (1:3 hydrogen peroxide/sulfuric acid) and was washed with 18.3 MΩ cm water. Epitaxial Au(111) on mica (Molecular Imaging, Phoenix, AZ) was annealed using a reducing H₂ flame to both remove organic contaminants and facilitate reconstruction of the Au(111) surface. Postannealing, the Au(111) surface was immediately transferred to an inert atmosphere where SAMs of the TTF derivatives **1** and **2** were formed by placing the substrate in a 0.6 μM solution of **3** and **4** in particle-free, distilled tetrahydrofuran (THF). Just prior to deposition, **3** and **4** were completely deprotected²⁴ as described above. The substrate samples were rinsed with fresh THF and toluene and were used immediately.

Ellipsometry. The thickness of the SAMs was measured using a Gaertner L125b Ellipsometer equipped with a 632.8 nm He–Ne laser. The laser beam was 1 mm in diameter impinging on the sample at an incident angle of 70° with respect to the surface normal. The polarizer was set at 45°. The gold substrate was hydrogen flame annealed to produce a contaminant-free reconstructed Au(111) surface immediately prior to ellipsometric baseline measurements to obtain accurate optical constants of the bare gold substrate. The values reported are an average of five repetitions on five to nine spots from two to three samples for each monolayer/blank sample. A refractive index (*n*) of 1.50 was assumed for the organic films measured.^{8,9} The thickness is only *moderately sensitive* to the exact value of *n* chosen. For example, a change in *n* from 1.45 to 1.55 (or a change of ~7%) results in a change of only ~2.5% in the calculated thickness. Optical ellipsometry has been widely used to determine the average monolayer thickness of films of *n*-alkylthiols.^{8,9} We measured the thickness of dodecanethiol (C12S) and eicosanethiol (C20S) SAMs as references prior to our sample data acquisition. The variation of measured thickness was ±1 Å for the *n*-alkylthiol SAMs and ±2 Å for the TTF derivative SAMs.

IR Spectroscopy. Bulk IR spectra of the compounds **3** and **4** in KBr were acquired from the average of four scans using a standard transmission infrared spectrometer (Fourier Perkin-Elmer, Spectrum one) with a resolution of 4 cm⁻¹. Single reflection ATR (attenuated total reflection) IR spectra for the *n*-alkylmonothiol and compounds **1** and **2** SAMs were obtained using a 65° incidence Ge ATR crystal (Harrick Scientific GATR) in a Bruker IFS 66v/s spectrometer. This system uses an MCT detector cooled with liquid nitrogen to collect the reflected light. A KBr beam splitter was used for mid-IR. Spectra were run in a vacuum at <2 mbar pressure and referenced to background spectra previously determined for the crystal under the same conditions. All spectra were collected at a resolution of 4 cm⁻¹ over 1024 scans in the 6000–400 cm⁻¹ range. The reference gold substrates were H₂ flame annealed immediately prior to the background collection.

Contact Angle Measurements. Advancing water contact angles were measured by growing small sessile drops on the monolayer surface (1–3 mm diameter) from a fused-silica tubing with an inner diameter of 20 μm and driven with a push–pull syringe pump. A Hunt CCD camera with a 7× magnifica-

TABLE 1: Ellipsometric Thickness and Advancing Contact Angles for TTF Derivatives SAMs of **1 and **2** on Au(111)**

SAM		extended molecular length (Å)	obsd thickness ^a (Å)	θ(H ₂ O) ^b
(-S) ₂ TTF(SC ₁₂ H ₂₅) ₂	1	25.0 ^c	10.5 ± 2.3	92.6 ± 1.3
(-S) ₂ TTF(SC ₁₈ H ₃₇) ₂	2	32.5 ^c	21.1 ± 1.7	94.5 ± 2.0
HS(CH ₂) ₁₁ CH ₃ ^d	C ₁₂ S	14.4 ^e	15.4 ± 1.2	100.8 ± 1.2
HS(CH ₂) ₁₉ CH ₃ ^d	C ₂₀ S	21.9 ^e	22.8 ± 1.3	103.4 ± 1.1

^a Observed ellipsometric thickness. ^b Advancing water contact angle. ^c Calculated length derived from assumption of fully extended all-anti alkyl chain conformation and TTF molecule perpendicular to the gold surface using Hyperchem program. ^d SAMs used as a reference. ^e Calculated length considering an all-anti alkyl chain conformation tilt of 30°. ²⁸

tion was used to monitor and record the data. We considered the maximum advancing contact angle defined by Dettre and Johnson²⁷ as the angle observed in the limit that the drop is advanced quasistatically over a motionless surface. Water used for contact angles was distilled, deionized, and filtered.

Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. All STM images were obtained using a PicoSPM with the sample under toluene with electrochemically etched Pt–Ir tips. The operating set point was 12 pA with a tip bias of –1.0 V. For c-AFM experiments, microfabricated Pt-coated silicon cantilevers with a spring constant of 0.35 N/m (www.spmtools.com, CSC11) were used in the contact mode. Measurements were made with a PicoSPM conducting atomic force microscope (Molecular Imaging, Phoenix, AZ), keeping the sample submerged in freshly distilled toluene during measurements. The solvent reduces contamination and minimizes the adhesion between the AFM tip and the sample.

Results and Discussion

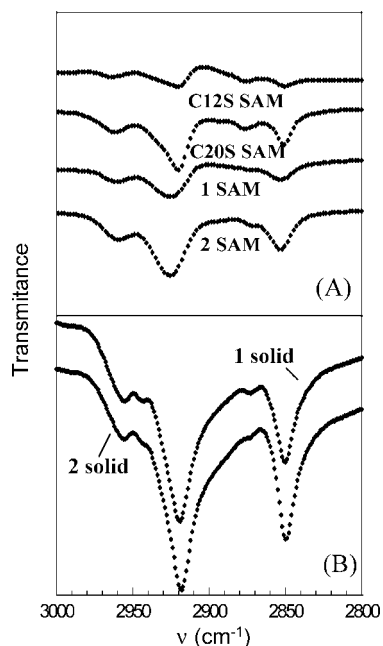
Ellipsometric Thickness Measurements. The thickness of dodecanethiol and eicosanethiol SAMs were measured prior to the sample data acquisition, and the values obtained for these samples are in excellent agreement with the literature data (Table 1).²⁸ The thickness of the SAMs formed by TTF derivatives **1** and **2** were found to be 10.5 and 21.1 Å, respectively (Table 1). These thicknesses are smaller than those expected for a completely extended molecular all-anti alkyl chain conformation directed perpendicularly away from the gold surface. Indeed, the measured thickness for **1** (of 10.5 Å) is actually less than that of the fully extended alkyl chain component, i.e., dodecanethiol whose SAM has a measured thickness of about 15 Å. Because the measured thicknesses for our calibrants match those expected remarkably well, we rule out any underestimation of the SAM thickness. The shorter measured lengths can be understood as the molecules in the assembly being tilted with respect to the gold substrate. Consideration of molecular models gives a likely scenario for the arrangement of **1** and **2** in the SAMs in which the TTF moiety extends away from the surface at an angle (a parallel arrangement is disfavored by the anchor geometry of the disulfide and goes against other evidence presented here) and the alkyl chains attached to the TTF extend away following approximately the same angle so as to prevent void space. We will discuss the packing of the chains in the next section.

IR Measurements. In Table 2 we present the peak positions for C–H stretching modes in HS(CH₂)_{*n*}CH₃ and in the TTF derivatives in crystalline, solid, and liquid states and in an adsorbed state on gold. The location of the peak frequencies of the ν(CH₂) modes provides information about the intermolecular

TABLE 2: Peak Positions for HS(CH₂)_nCH₃ and TTF Derivatives C–H Stretching Modes in Crystalline, Solid, and Liquid States and Adsorbed at Gold

mode									
struct group	C–H str mode	3 (in KBr) ^{a,b}	4 (in KBr) ^{a,b}	1 SAM ^b	2 SAM ^b	C ₈ S liquid ^c	C ₂₂ S crystalline ^c	C ₁₂ S SAM ^{b,d}	C ₂₀ S SAM ^{b,d}
–CH ₂ –	ν_a	2918	2919	2925	2925	2924	2918	2920	2919
	ν_s	2849	2850	2852	2852	2855	2851	2850	2850
–CH ₃ –	$\nu_a(\text{ip})$	^e	^e	2960	2960	^e	^e	2964	2962
	$\nu_a(\text{op})$	^e	^e	^e	^e	2957	2956	^e	^e
	$\nu_s(\text{FR})$	^e	^e	^e	^e	^e	^e	^e	^e
	$\nu_s(\text{FR})$	^e	^e	2872	2871	^e	^e	2875	2875

^a We present solid-state IR data of compounds **3** and **4** instead of compounds **1** and **2** because they are unstable in air.²⁵ ^b Peak positions are determined as the average of two independent spectra with standard deviation of ± 1 cm^{−1}. ^c Values reported in ref 28 for 1-docosanethiol (C₂₂S) and 1-octanethiol (C₈S). ^d SAMs used as a reference. ^e These bands are masked by the $\nu(\text{CH}_2)$ bands.

**Figure 1.** Infrared spectra of (A) self-assembled HS(CH₂)_nCH₃ and TTF derivatives on gold and (B) solid TTF derivatives without baseline correction.

environment of the alkyl chains in the SAMs. Porter et al.²⁸ showed that the locations of these peaks are sensitive to the extent of the lateral van der Waals interactions between long *n*-alkyl chains of *n*-alkylmonothiol monolayers on gold. The peak positions for assemblies of *n*-alkylmonothiol with long alkyl chains (longer than decanethiol) corresponded to those of the bulk crystalline phase, whereas the peak position for *n*-alkylmonothiol with shorter alkyl chains approached that for the pure liquid as a result of a more disordered structure in the monolayers. Our infrared measurements of *n*-alkylmonothiol monolayers reproduce these results, and the TTF derivative SAMs show a similar trend for these peak frequencies (Figure 1). The peak position for the $\nu_a(\text{CH}_2)$ mode of monolayers of compounds **1** and **2** are higher than the values obtained for the corresponding solid state spectra of the compounds and lie closer to the value obtained for liquid state *n*-alkylmonothiols. We observe the same tendency for the $\nu_s(\text{CH}_2)$ stretching. These data suggest a disordered or liquidlike packing environment in the monolayer¹⁶ and are consistent with the ellipsometric results, and they give the idea of a disordered packing of the alkyl chains which cannot adopt coparallel arrangements because of the steric constraints at the dithio unit at the head of the TTF core. The peak assignment of the other bands in the infrared spectra of monolayers of **1** and **2** are in excellent agreement with previous reports.¹⁶

Contact Angle Measurements. Table 1 contains the results of advancing contact angle measurements for C₁₂S and C₂₀S monolayers on gold using water as a contacting medium. The measured advancing water contact angles for these *n*-alkylmonothiol monolayers are 100.8° and 103.4°, respectively. These values are somewhat smaller than those reported in the literature.^{29–31} The discrepancy between the two could be due to the differences between sample preparation and the difficulties in interpreting advancing contact angles. However, we broadly observe the expected trends. Bain et al.³⁰ observed consistent advancing water contact angles of $\sim 110^\circ$ for *n*-alkanethiol monolayers (CH₃(CH₂)_nSH) with *n* > 5 and they noted a marked dropoff in the contact angles when *n* < 5, indicating either that the probe liquid sensed the underlying gold or that an increased disorder was present in the short-chain monolayers. In the case of the monolayers **1** and **2**, we observe advancing water contact angles of 92.6° and 94.5°, respectively. These lower values relative to those for the alkanethiol monolayers are a further indication of a disordered or liquidlike packing of the alkyl chains in the TTF SAMs.

Scanning Probe Microscopy. Both STM and AFM can provide a direct image of the structure of monolayers at the molecular or even atomic scale. In the common with the monolayers formed by *n*-alkanethiols, single Au atom deep terraces and pitlike defects were found for the SAMs of compounds **1** (Figure 2 A–C) and **2** (not shown). Terraces are decorated with a large number of pitlike defects (also called vacancy islands). These pits are typically one Au atom deep but are of variable widths and shapes (Figure 2A–C). The pits observed in alkanethiol SAMs display similar characteristics: depths are sharply centered on 2.5 Å (1 Au atom is 2.88 Å), while the variation in the pit diameters is large, and the shape is typically circular. The irregularity in shape of the pits in the TTF SAMs has been observed in TTF SAMs before¹⁸ and attributed to the liquidlike packing of the chemisorbed molecules.¹⁸ It should be noted that the high density of defects is proportional to the number of molecular domains³² and is further proof of the disorder (although these defects constitute disorder of a different kind). Figure 2C shows a constant-current STM image of 25 × 50 nm² area of a monolayer of **1** in which bright points are observed with dimensions consistent with individual molecules.

Conducting AFM images obtained for monolayers of **1** are consistent with the STM images (Figure 3). While the topography shows the relatively poor resolution expected for contact mode measurements and the kind of tip employed, current images show a conducting monolayer with an electronic morphology very similar to that observed for this monolayer by STM, with a grainy texture.

Scanning Probe Spectroscopy. The interpretation of measurements of currents through SAMs of the type described here

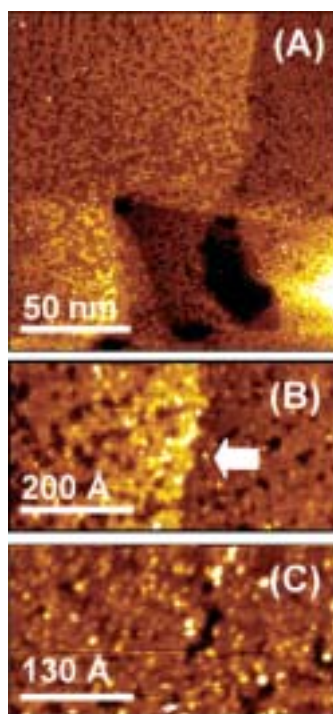


Figure 2. (A) Constant-current $200 \times 200 \text{ nm}^2$ area STM images (tunneling current = 12 pA, sample bias voltage = -1.0 V) of a SAM of **1**. (B) A $40 \times 75 \text{ nm}^2$ zoom-in from (A) that shows one Au atom step (white arrow). (C) A $25 \times 50 \text{ nm}^2$ zoom showing higher resolution.

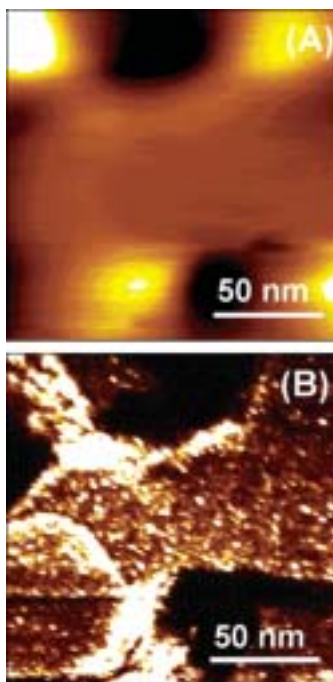


Figure 3. Constant-force $200 \times 200 \text{ nm}^2$ area showing simultaneously acquired (A) topography and (B) current measured on a SAM of **1** using a Pt-coated AFM tip.

are generally more complex when compared with measurements on single molecules (for example by attaching nanoparticles to dithiols as described by Cui et al.³³) This complexity is in part due to the lack of knowledge of the exact number of molecules of the SAM contacted by the tip, and also because of the role of stress in the measured currents. Both these effects are generally correlated, and a careful measurement (especially of the latter effect) is important for meaningful interpretation of data. The contact force dependence of the measured current has

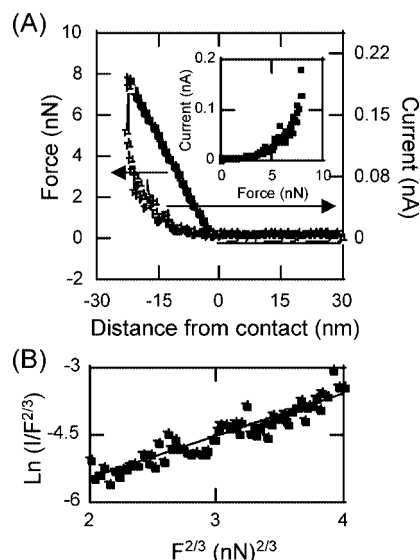


Figure 4. (A) Current and force measured as a conducting AFM cantilever is moved toward a SAM of **1** formed on the Au(111) surface. Nominal contact is achieved at zero distance (0 nm). Negative values imply continued motion toward the Au(111) interface (increasing force). The inset shows the direct relation between current and force. (B) Plot that shows the linear relation between $\ln(I/F^{2/3})$ and $F^{2/3}$, where I is current and F is force.

been studied for monolayers of compound **1**, and we describe the procedure and the analysis below. Currents were recorded simultaneously and independently along with tip displacement as the tip was pushed into a monolayer of **1** on Au(111). Data were taken at a fixed bias with the samples in toluene under argon. In AFM, the deflection of the tip is a direct measure of the contact force. The measured deflection was converted to a force using the spring constant of the cantilever and the deflection signal (Figure 4A). The force “curve” has the typical shape: zero force experienced between the tip and the sample at large separations, a sudden discontinuous “snapping” at contact, followed by a linear region where the probe is pushed rigidly up with the sample. The slope in this region is essentially unity (tip displacement = sample displacement), but there is a small (subnanometer) change in the film thickness as it deforms under the applied stress. The deformation of a film under a contact force can be characterized using the Hertzian model³⁴ that describes a spherical tip of radius R indenting into a uniform elastic film. The contact radius, r , depends on the force, F , according to

$$r = [FR/K]^{1/3} \quad (1)$$

where K is an effective modulus given by

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

E_1 is the Young’s modulus for the monolayer (10^{10} N/m^2)³⁵ and E_2 is the modulus for the tip ($1.7 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$).³⁴ ν_1 and ν_2 are the Poisson ratios for the materials, and we assume them to be 0.33. This leads to a value of $K = 1.4 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$. The effective spring constant of the film is given by Kr so that deformation, δz , is given by $F/(Kr)$ or

$$\delta z = F^{2/3}/(K^{2/3}R^{1/3}) \quad (3)$$

The tunneling current (I) is proportional to the contact area multiplied by $\exp(-\beta(z - \delta z))$ so that its force dependence is given by

$$I \propto F^{2/3} \exp(CF^{2/3}) \quad (4)$$

where

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

Thus, the slope from a plot of $\ln(I/F^{2/3})$ and $F^{2/3}$ should be a direct measure of C in this model. A measure of C enables us to determine β_s , which represents the change in tunnel current with change in the dimension of a compressible gap filled with the molecular material. (This number is *not* the same as the electronic decay constant for through-bond tunneling.) Fits to the data for the monolayer of **1** are shown in Figure 4B showing a linear regression ($R_{\text{fit}} = 0.94$) in agreement with the theory described in this paragraph resulting in a value of $C = 0.96 \text{ (nN)}^{-2/3}$. The β_s calculated from this value of C considering a tip radius (R) of $\sim 20 \text{ nm}$ is $1.5 \text{ \AA}^{-1}$. This value is larger than those for SAMs formed by alkanethiols, probably as a result of both the mechanical and electrical properties of the monolayers discussed here which incorporate both rigid aromatic sections and alkyl chains.

We have also measured the current–voltage curves by lowering the platinum-coated c-AFM probe onto different spots of the monolayer **1**, and recording the current as the probe bias was swept (typically at a rate of 1 V/s). Both the sweep rate and the range of the sweep were varied to ensure that reproducible data were obtained and that the data were free from hysteresis. A maximum bias of slightly over $\pm 1 \text{ V}$ could be applied without bias-dependent changes of the current–voltage characteristics from sweep to sweep, and measurements were made only up to $\pm 1 \text{ V}$. All the $I(V)$ curves recorded in different spots for forces between 4 and 5 nN have essentially the same shape, although the variations in the absolute magnitude of the currents were relatively large and lead to large standard deviations. It is important to appreciate that because $I(V)$ data are collected from a combination of several tips on different spots on the sample, and although the forces are controlled, small force instabilities (for example, due to charging during a bias sweep) are inevitable. The resulting variability is difficult to control or monitor and typically results in a large standard deviation, especially when SAMs are touched with the AFM tip (Figure 5).

A readily observable feature of the conductance spectra is the smooth asymmetry (Figure 5) which arises from (a) the inherent asymmetry of the junction because the metals contacting the molecule at the ends are different—covalent gold at the substrate side and a platinum tip contacting noncovalently at the other end—and (b) the junction contains regions that are thinner or wider than the average thickness ($10.5 \text{ \AA}$) due to “disorder” or “fluidity” in the SAM formed from **1**, as highlighted earlier.

The $I(V)$ curve presented in Figure 5A is the average of 55 measurements in different areas of the monolayers in the range of force between 4 and 5 nN. Below, we describe how we calculate the resistance through a single molecule in a SAM of **1**. Considering an average contact force of 4 nN and a tip radius (R) of $\sim 20 \text{ nm}$ (a conservative estimate according to electron microscopy measurements), we can determine a contact radius (r) of 1.8 nm using eq 1. This value corresponds to a tip area of 10.1 nm^2 . The distance between the two thiol groups attached to the TTF unit is 0.33 nm , corresponding to an area per molecule of 0.34 nm^2 . Using these values for the tip area and area per molecule and assuming close packing (to give a lower limit for the conductance), we then would have approximately 30 molecules under the tip. Dividing the averaged curve (Figure

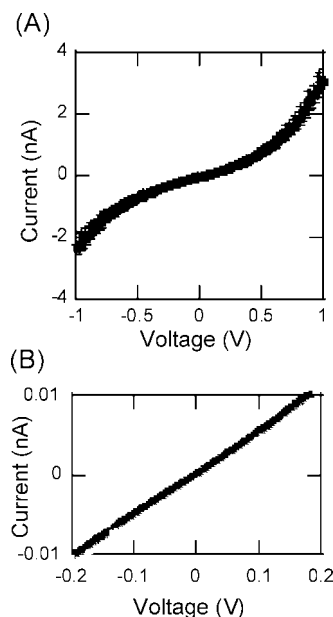


Figure 5. (A) The curve shown is 4% of the points of an average of 55 $I(V)$'s recorded with the tip contacting different spots of SAMs of **1** for two samples (the standard error is shown). (B) From the ohmic region, low-bias region, the resistance of a molecule of **1** is determined to be $25.7 \pm 0.3 \text{ GW}$.

5A) by 30, we obtain a new curve with an ohmic region ($R_{\text{fit}} = 0.999$) with a resistance of $(25.7 \pm 0.3) \times 10^9 \Omega$ (Figure 5B). This corresponds to the resistance of a single molecule in a SAM of **1**. This estimate contrasts with measurements where the resistances are determined on single molecules.³³

TTF SAMs vs “Molecular Wires”. Before analyzing how the TTF molecules compare both with other candidate molecular wires and with an ideal quantum wire, it is important to appreciate a few different methodologies by which measurements are typically made. With the two-terminal geometry possible with the c-AFM, there are two different routes to address the electrical characteristics of individual molecules. The first, as we have described here, measures the properties of an ensemble of molecules with a clear dependence of current on the force; this is described as a “mechanical contact”. Alternately, isolating or inserting a dithiol in an insulating SAM and chemically attaching a nanoparticle to the free thiol end of the dithiol species results in a large area contact pad with which the molecule can be addressed.³³ Because the area of the dithiol plus nanoparticle system is relatively large (compared with a single molecule in a SAM), and because a metal–metal bond can be formed between the c-AFM tip and the nanoparticle, these experiments tend to selectively measure the electrical characteristic of a single (or a few) molecules at one time.³³ In general, the measured current is independent of the applied force as well. c-AFM measurements on dithiols with nanoparticles attached are thus described as measurements with “covalent or chemical contacts”. An important difference between measurements made with mechanical and covalent contacts is that the measured currents are much larger in the latter, underlining the pivotal role played by the interface in electron transport at the nanoscale (contact resistance is an important parameter in the bulk as well). As an example, the resistance of octanedithiol is $900 \pm 50 \text{ M}\Omega$,³⁶ which is at least 4 orders of magnitude less resistive than the analogous octane monothiol.³⁷ Resistances measured with covalent contacts for carotenedithiol³⁸ and 2,5-di(phenylethynyl-4'-thioacetyl)benzene (TPE)³⁹ are 4.9 ± 0.2 and $52 \pm 18 \text{ G}\Omega$, respectively.⁴⁰ The conjugated carotenedithiol (28 carbons atoms) is nearly as long as the TTF molecule **1**,

whereas the TPE molecule contains 16 carbon atoms along its length. First, it is remarkable that the resistance of the TTF molecule **1**, $25.7 \pm 0.3 \text{ G}\Omega$, is between these two values despite its hypothetical molecular length (25 Å). This value represents a very large conductance, especially for a molecule with mechanical contacts. All data presented indicate that the molecules of **1** are loosely packed in the SAM and that both the alkanethiol chains attached to the main TTF skeleton and the aromatic cores themselves are not perpendicular but tilted with respect to the normal to the Au(111) surface, and there is an essentially fluidlike and nonuniform alkyl chain coating. Thus, the metal-coated c-AFM tip may almost directly contact the bulk of the TTF unit, which in any case is not perpendicular to the surface, resulting in the large currents observed.

Conclusions

The monolayers of molecules of **1** and **2** which are linked to a Au(111) surface through a 1,2-ethylene dithiolate residue pack spontaneously on Au(111), although the packing in lateral dimensions is not dense because of the lack of favorable interactions between the alkyl chains. This is the first time, to our knowledge, that this type of moiety has been used as a binding unit for a gold surface. c-AFM measurements allowed us to estimate the resistance of a single molecule of **1** as $25.7 \pm 0.3 \text{ G}\Omega$, which is remarkably conductive for an organic molecule with mechanical contacts. The TTF unit itself is relatively short and is comparable to the length of 1-octanethiol or $\sim 11 \text{ Å}$. The measured resistance through 1-octanethiol monolayers is $\gg 100 \text{ G}\Omega$,³⁷ with an exact determination limited at very low currents by noise; this clearly indicates that the TTF unit itself is an excellent medium for electron transport. On the basis of these observations, we suggest that the dithiol variants of **1** would be ideal as candidate molecular wires,⁴¹ in the type of SAMs described here, or in other self-assembled systems.^{42,43}

Acknowledgment. This work was supported by grants from the DGI, Spain (Project No. BQU 2003-00760), DGR, Catalonia (Project No. 2001SGR00362), and the NSF NIRT (ECS 01101175). E.G.-N. thanks the Generalitat de Catalunya for a predoctoral and travel grant, and Timothy Karcher, Shawn Whaley, and Brian Ashcroft for their kind help in ellipsometric, infrared, and contact angle measurements, respectively.

References and Notes

- Joachim, C.; Gimzewski, J. K.; Aviram, A. *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- Tour, J. *Acc. Chem. Rev.* **2000**, *33*, 791–804.
- Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4354–4363.
- Carroll, R. L.; Gorman, C. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4378–4400.
- Fan, F.-R.; Yang, J.; Cai, L.; Price, D. W.; Shawn, J.; Dirk, M.; Kosynkin, D. V.; Yao, Y.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5550–5560.
- Armstrong, F. A.; Wilson, G. S. *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2623–2645.
- Zhang, J.; Grubb, M.; Hansen, A.; Kuznetsov, A. M.; Boisen, A.; Wackerbarth, H.; Ulstrup, J. J. *Phys.: Condens. Matter* **2003**, *15*, S1873–S1890.
- Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press: New York, 1991.
- Schreiber, F. *Prog. Surf. Sci.* **2000**, *65*, 151–256.
- Nielsen, M. B.; Lomholt, C.; Becher, J. *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 153–164.
- Segura, J. L.; Martín, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372–1409.
- Farges, J.-F. *Organic Conductors: Fundamentals and Applications*; Marcel Dekker: New York, 1994.
- 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) Synthesis, Structure, Properties, and Theory*; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1992.
- 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.
- Tseng, H.-R.; Vignon, S.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 1491–1495.
- Yip, C.; Ward, M. D. *Langmuir* **1994**, *10*, 549–556.
- Moore, A. J.; Goldenberg, L. M.; Bryce, M. R.; Petty, M. C.; Monkman, A. P.; Marenco, C.; Yarwood, J.; Joyce, M. J.; Port, S. N. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 395–398.
- Ryota, Y.; Akira, M.; Toshiaki, E.; Eisuke, I.; Fumio, N.; Masahiko, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2001**, *370*, 273–276.
- Liu, S.-G.; Liu, H.; Bandyopadhyay, K.; Gao, Z.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3292–3298.
- Fibbioli, M.; Bandyopadhyay, K.; 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.
- Campuzano, S.; Gálvez, R.; Pedrero, M.; Manuel de Villena, F. J.; Pingarrón, J. M. *J. Electroanal. Chem.* **2002**, *526*, 92–100.
- Herranz, M. A.; Yu, L.; Martín, N.; Echegoyen, L. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379–8385.
- Dahlstedt, E.; Hellberg, J.; Petoral, R. M.; Uvdal, K. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 81–85.
- Svenstrup, N.; Rasmussen, K. M.; Hansen, T. K.; Becher, J. *Synthesis* **1994**, 809–812.
- Simonsen, K.; Svenstrup, N.; Lau, J.; Simonsen, O.; Mork, P.; Kristensen, G. J.; Becher, J. *Synthesis* **1996**, 407–418.
- Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Gomar-Nadal, E.; De Feyter, S.; Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D. B.; De Schryver, F. Manuscript in preparation.
- Dettre, R. H.; Johnson, R. E. *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 1507–1515.
- Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- Troughton, E. B.; Bain, C. D.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G.; Allara, D. L.; Porter, M. D. *Langmuir* **1988**, *4*, 365–385.
- Bain, C. D.; Troughton, E. B.; Tao, Y.-T.; Evall, J.; Whitesides, G. M.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 321–335.
- Laibinis, P. E.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Tao, Y.-T.; Parikh, A. N.; Nuzzo, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7152–7167.
- Poirer, G. E. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1117–1128.
- Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Science* **2001**, *294*, 571–574.
- Burnham, N. A.; Colton, R. J. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1993**, *7*, 2906–2913.
- Weihls, T. P.; Nawaz, Z.; Jarvis, S. P.; Pethica, J. B. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 3536–3538.
- Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Nagahara, L. A.; Lindsay, S. M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8609–8614.
- Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. *Nanotechnology* **2002**, *13*, 5–14.
- Ramchandran, G. K.; Tomfohr, J. K.; Li, J.; Sankey, O. F.; Zarate, X.; Primak, A.; Terazano, Y.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Gust, D.; Nagahara, L. A.; Lindsay, S. M. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6162–6169.
- Wold, D. J.; Haag, R.; Rampi, M. A.; Frisbie, C. D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2813–2816.
- For a review giving comparisons of conduction through molecules, see: Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881–1890.
- Gautier, N.; Dumur, F.; Lloveras, V.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C.; Hudhomme, P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2765–2768.
- Gomar-Nadal, E.; Abdel-Mottaleb, M. M. S.; De Feyter, S.; Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D. B.; De Schryver, F. C. *Chem. Commun.* **2003**, 906–907.
- Abdel-Mottaleb, M. M. S.; Gomar-Nadal, E.; De Feyter, S.; Zdanowska, M.; Veciana, J.; Rovira, C.; Amabilino, D. B.; De Schryver, F. C. *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1375–1378.