

Isabel Lucía Herrer Jiménez

Conectando moléculas: de la
síntesis orgánica a la fabricación
de dispositivos electrónicos
moleculares

Departamento
Química Física

Director/es
Serrano Ostariz, José Luis
Cea Mingueza, Pilar

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

**CONECTANDO MOLÉCULAS: DE LA SÍNTESIS
ORGÁNICA A LA FABRICACIÓN DE DISPOSITIVOS
ELECTRÓNICOS MOLECULARES**

Autor

Isabel Lucía Herrer Jiménez

Director/es

Serrano Ostariz, José Luis
Cea Mingueza, Pilar

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Física

2018

Tesis Doctoral



Universidad
Zaragoza

CONECTANDO MOLÉCULAS:

**DE LA SÍNTESIS ORGÁNICA A LA FABRICACIÓN DE
DISPOSITIVOS ELECTRÓNICOS MOLECULARES**

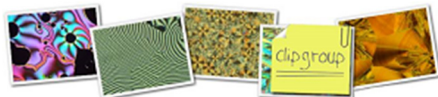
I. Lucía Herrer Jiménez

Programa de doctorado en Química Física

Directores: Pilar Cea Mingueza y José Luis Serrano Ostáriz



Universidad
Zaragoza



Universidad de Zaragoza
Departamento de Química Física
Instituto de Nanociencia de Aragón
Grupo de Investigación Platón
Grupo de Investigación
Cristales Líquidos y Polímeros

PILAR CEA MINGUEZA, Profesora titular del departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza y JOSÉ LUIS SERRANO OSTÁRIZ, Catedrático del departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza.

CERTIFICAN:

Que el trabajo presentado como Tesis Doctoral en esta memoria, para aspirar al grado de Doctora en Química, con el título “*Conectando moléculas: de la síntesis orgánica a la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares*” que presenta Dña. I. Lucía Herrero Jiménez, ha sido realizada en la Universidad de Zaragoza, bajo la dirección de ambos, autorizando la presentación de la misma para su calificación por el tribunal correspondiente.

Y para que así conste, expiden el presente documento en Zaragoza, a 20 de septiembre del 2018.

Fdo.: Pilar Cea Mingueza

Fdo.: José Luis Serrano Ostáriz

La realización de esta tesis doctoral ha sido posible gracias a la financiación aportada por los siguientes proyectos: por parte del grupo de investigación Platón, proyectos MINECO MAT2016-78257-R, CTQ2013-50187-EXP, CTQ2012-33198 y DGA-FONDOS FEDER. Por parte del grupo de investigación Cristales Líquidos y Polímeros, proyecto MINECO CTQ2012-35692.

A mi familia

Abreviaciones y acrónimos / Abridgings and acronyms

CHEMICALS

- ACN:** Acetonitrilo. Acetonitrile
- AcOEt:** Acetato de etilo. Ethyl Acetate.
- AuNPs:** Nanopartículas de oro. Gold nanoparticles, A.K.A. GNPs
- DCM:** Diclorometano. Dichloromethane.
- DMF:** Dimetilformamida. Dimethylformamide.
- DMSO:** Dimetilsulfóxido. Dimethylsulfoxide.
- DPPA:** Difenilfosforilazida. Diphenylphosphoryl azide.
- CHCl₃:** Cloroformo. Chloroform.
- EDTA:** ácido etilendiaminotetraacético. Ethylenediaminetetraacetic acid.
- EtOH:** Etanol. Ethanol.
- FcCH₂N₃:** Azidometilferroceno. Azidomethylferrocene.
- FcMeOH:** Ferrocenometanol. Ferrocenemethanole.
- MeOH:** Metanol. Methanol.
- OPE:** Oligo fenileno etinileno. Oligo phenylene ethynylene.
- PdNSs:** Nanoláminas de paladio. Palladium nanosheets.
- TBTA:** Tris((1-bencil-4-triazolil)metil)amina. Tris((1-benzyl-4-triazolyl)methyl)amine.
- TEA:** Trietilamina. Triethylamine, A.K.A. NEt₃
- THF:** Tetrahidrofurano. Tetrahydrofurane.

TECHNIQUES/EQUIPMENT

- AE:** Análisis elemental. Elemental análisis
- AFM:** Microscopia de fuerza atómica. Atomic force microscopy.
- BAM:** Microscopía de ángulo Brewster. Brewster angle microscopy.
- c-AFM:** Microscopio de fuerza atómica con punta conductora. Conductive atomic force microscope.
- TLC:** Cromatografía en capa fina (CCF). Thin-layer chromatography.
- DFT:** Teoría del Funcional de la densidad. Density Functional Theory.
- DLS:** Dispersión dinámica de luz. Dynamic light scattering.
- EM:** Espectrometría de masas. Mass spectrometry.
- LB:** Langmuir-Blodgett.
- MCBJ:** Unión por ruptura mecánicamente controlada. Mechanically controlled break-junction.
- QCM:** Microbalanza de cuarzo. Quartz crystal microbalance.
- SA:** Autoensamblaje. Self-assembly.
- SAM:** Monocapa autoensamblada. Self-assembly monolayer.

Abreviaciones y acrónimos / Abridgings and acronyms

SEM: Microscopia electrónica de barrido. Scanning electron microscopy.

STM: Microscopia de efecto túnel. Scanning tunnelling microscopy.

STEM-HAADF: Microscopio electrónico de barrido para transmisión con detector anular de alto ángulo. Scanning transmission electron microscope-High angle annular dark-field (imaging).

EDS: Detector de energía dispersiva. Energy dispersive spectrometer.

TEM: Microscopia de transmisión electrónica. Transmission electron microscopy.

TTC: Touch-to-contact.

VC: Voltametría cíclica (VC). Cyclic voltametry.

XPS: Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X. X-ray photoelectron spectroscopy.

(π -A): (Isotermas) de presión superficial versus área por molécula. Surface pressure versus area per molecule (isotherms).

(ΔV -A): (Isotermas) de potencial superficial (o potencial normalizado, ΔV_{nr}) versus área por molécula. Surface potential (or normalized potential) versus área per molecule (isotherms).

^1H -RMN: Resonancia magnética nuclear de protón. Proton nuclear magnetic resonance.

^{13}C -RMN: Resonancia magnética nuclear de carbono. Carbon nuclear magnetic resonance.

OTHERS

HER: Reacción de evolución de hidrógeno. Hydrogen evolution reaction.

HOMO: Orbital molecular ocupado de más alta energía. Highest occupied molecular orbital.

HOPG: Grafito pirolítico altamente orientado. Highly oriented pyrolytic graphite

LUMO: Orbital molecular no ocupado de más baja energía. Lowest unoccupied molecular orbital.

SMC: Conductancia de molécula individual. Single molecule conductance.

SPR: Resonancia de plasmón superficial. Surface plasmon resonance.

ÍNDICE

• Capítulo 1: Introducción	1
• Capítulo 2: Técnicas y equipos	
1. Equipos para la caracterización orgánica de los hilos moleculares	15
2. Metodología y condiciones generales de síntesis	16
2.1. Reacción de Sonogashira	16
2.2. Química Click	17
3. Técnicas y equipos utilizados para el estudio de la molécula en la interfase aire-agua y su ensamblaje en diferentes superficies	18
3.1. Técnicas de deposición en fase líquida.....	18
3.2. Caracterización en la interfase aire-agua. Películas de Langmuir.	24
3.3. Caracterización de películas ensambladas sobre sustrato sólido. Películas LB.	28
4. Técnicas y equipos utilizados para la medida de las propiedades eléctricas	37
4.1. Microscopia de efecto túnel (STM).....	37
4.2. AFM conductivo (c-AFM).....	41
5. Materiales	42
5.1. Sustratos	42
5.2. Reactivos y disolventes.....	43
6. Referencias	43

Sección A: Sistemas de anclaje simple

• Capítulo 3: Sistema TMS-OPE-Py	
1. Introducción.....	47
2. Síntesis de la molécula TMS-OPE-Py	48
3. Fabricación y caracterización de películas Langmuir y Langmuir–Blodgett	51
3.1. Películas de Langmuir	52
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett (transferencia sobre sustrato sólido)	56
3.3. Propiedades eléctricas de Películas LB sobre sustrato Au (111)	62
4. Resumen de resultados y conclusiones	66
5. Referencias	67
• Capítulo 4: Sistema HOPEH	
1. Introducción.....	71
2. Formación de las monocapas autoensambladas (SAMs)	72
3. Caracterización y estudio electroquímico de las monocapas autoensambladas	73
4. Estudio mediante STM del crecimiento de la monocapa HOPEH sobre Au (111).....	82
5. Propiedades eléctricas Au SAM HOPEH	91
6. Funcionalización del ensamblado Au SAM HOPEH.....	93
6.1. Funcionalización con nanopartículas de oro (AuNPs).....	94
6.2. Funcionalización mediante química Click.	96

ÍNDICE

7. Resumen y conclusiones.....	97
8. Referencias.....	98

Sección B: Sistemas de anclaje doble

Introducción la sección B. Sistemas de anclaje doble.....	107
---	-----

• **Capítulo 5: Sistema 2APyB**

1. Introducción	107
2. Síntesis y caracterización	108
3. Fabricación y caracterización de películas Langmuir y Langmuir–Blodgett	110
3.1. Películas de Langmuir	111
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett.....	114
3.3. Propiedades eléctricas de las películas LB.....	128
4. Estudio del comportamiento eléctrico de la molécula individual mediante STM.....	121
5. Resumen y conclusiones.....	126
6. Referencias.....	127

• **Capítulo 6. Sistema PBP**

1. Introducción	131
2. Síntesis.....	132
3. Fabricación, caracterización y propiedades eléctricas de las películas de Langmuir y Langmuir–Blodgett.....	134
3.1. Películas de Langmuir, interfase aire-agua.	135
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett.....	142
3.3. Propiedades eléctricas de películas LB.....	147
3. Fabricación de monocapas autoensambladas (SAM).....	150
4. Estudio de la molécula individual PBP.....	153
4.1. Propiedades eléctricas mediante la técnica I(s).....	153
4.2. Estudio mediante la técnica BJ.	158
4.3. Resumen de los cálculos teóricos.....	160
5. Resumen y conclusiones.....	163
6. Referencias.....	164

Sección C: Formación del electrodo superior

• **Capítulo 7. Sistema NOPEN**

1. Introducción	169
2. Síntesis del hilo molecular NOPEN	171
3. Fabricación y caracterización de la monocapa autoensamblada, Au SAM NOPEN.....	172
4. Crecimiento del electrodo superior, PdNDs.....	174
4.1. Dispositivo experimental	174

ÍNDICE

4.2. Condiciones de síntesis.....	175
4.3. Mecanismo de nucleación, rol del monóxido de carbono y caracterización en fase líquida de los PdNSs	177
5. Caracterización del dispositivo Au SAM NOPEN PdNDs.....	179
5.1. Caracterización químico-física	180
5.2. Caracterización de las propiedades eléctricas	187
6. Resumen y conclusiones	190
7. Referencias	191

- **Capítulo 8: Otras contribuciones en el marco de la tesis doctoral**

1. Introducción.....	197
2. Large area and scalable electronic devices made of highly organized monolayers sandwiched between two carbonaceous electrodes.....	197
3. Towards molecular electronic devices based on 'all-carbon' wires	200
4. Nanofabrication and electrochemical characterization of self-assembled monolayers sandwiched between metal nanoparticles and electrode surfaces	202
5. Referencias	205

- **Chapter 9: Summary and conclusions.....** 207

- **Anexos**

Anexo I. Espectros	I
Anexo II. Tablas	XIII
Anexo III.	
Propuestas de futuras publicaciones	XIX
Publicaciones	LXI

Estructura de la memoria

La memoria está dividida en 9 capítulos más anexos. El **capítulo 1** consiste en una breve introducción general al tema de investigación de esta tesis doctoral y a la presentación de los objetivos de esta misma. Aparte, cada capítulo cuenta con otra pequeña introducción en la que se comenta la temática específica tratada en cada uno de ellos.

El **capítulo 2** refleja las técnicas y equipos utilizados para el desarrollo de la actividad investigadora. Incluyendo el principio básico de funcionamiento para aquellas que se han aplicado o utilizado como usuario independiente.

Los **capítulos 3 y 4** están englobados en la **Sección A: Sistemas de anclaje simple**. En estos se describe el trabajo realizado con dos hilos moleculares diferentes donde la unión molécula-electrodo tiene lugar a través de un único punto de anclaje, también denominada como unión monodentada.

- Concretamente, el **capítulo 3** está dedicado a la obtención del compuesto TMS-OPE-Py (ver estructura en la tabla resumen de los hilos moleculares estudiados, pág. iii a continuación), y al proceso seguido hasta llegar a la medida de las propiedades eléctricas de las monocapas fabricadas con este compuesto.
- El **capítulo 4** contiene el estudio realizado sobre la formación de monocapas autoensambladas a partir del compuesto HOPEH, prestando especial atención a sus propiedades electroquímicas. Además, se incluyen las propiedades eléctricas de la misma y la funcionalización superficial realizada a través de distintas metodologías.

Los **capítulos 5 y 6** conforman la **Sección B: Sistemas de anclaje doble**. En esta sección se presentan los hilos moleculares denominados como 2APyB y PBP (estructuras en pág. iii) cuya característica diferenciadora se basa en que la unión molecular tiene lugar a través de dos puntos/posiciones integrados en un mismo grupo funcional terminal de anclaje. En ambos capítulos se describe la síntesis del compuesto, el proceso de obtención de las monocapas correspondientes y las propiedades eléctricas de ambos sistemas, así como las de cada molécula individual.

En el **capítulo 7** se presentan de manera detallada los pasos seguidos para la implementación de una nueva metodología de fabricación del electrodo superior. El hilo molecular utilizado para la consecución de este objetivo es el denominado como NOPEN (estructura en pág. iii), su síntesis y ensamblado también quedan recogidos en el capítulo.

El **capítulo 8** está dedicado a otras contribuciones realizadas durante la tesis doctoral. Concretamente se incluyen tres aportaciones, dos de ellas orientadas hacia la utilización de materiales carbonosos y una tercera con orientación docente.

El **capítulo 9** recoge las principales conclusiones extraídas de la investigación realizada, así como un pequeño resumen de la tesis doctoral.

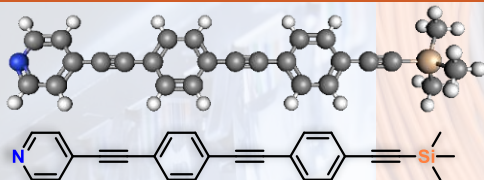
El bloque de **anexos** se ha distribuido en tres partes, cada una de ellas contiene:

Anexo I: **Caracterización** de las moléculas sintetizadas, principalmente espectros de resonancia magnética nuclear.

Anexo II: **Tablas bibliográficas** que recogen parte de los valores de conductancia molecular y voltajes de transición, previamente publicados por diferentes autores. De este modo se pretende facilitar la comparativa de los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación.

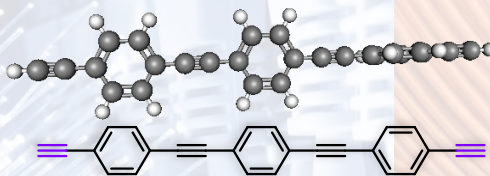
Anexo III: **Artículos publicados** durante la tesis doctoral y **propuestas** para futuras publicaciones resultado de esta tesis doctoral.

TMS-OPE-Py (Cap.3)



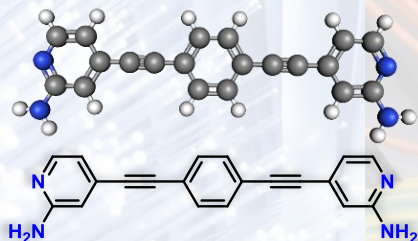
Peso molecular: 375,55 g/mol
Volumen: 437,19 Å³
 $D_{N(Py)-H(TMS)} = 2,28$ nm
 $D_{N(Py)-Si} = 2,10$ nm
Área proyectada: 0,19 nm²

HOPEH (Cap. 4)



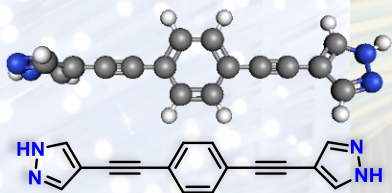
Peso molecular: 326,40 g/mol
Volumen: 382,23 Å³
 $D_{C\equiv H\equiv} = 2,28$ nm
 $D_{C\equiv C\equiv} = 2,18$ nm
Área proyectada: 0,17 nm²

2APyB (Cap. 5)



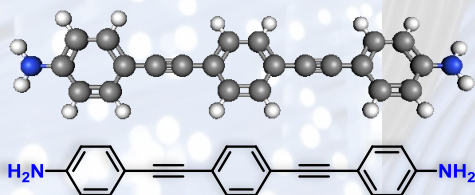
Peso molecular: 310,36 g/mol
Volumen: 336,94 Å³
 $D_{N(amina)-N(amina)} = 1,7$ nm
Área proyectada: 0,20 nm²

PBP (Cap. 6)



Peso molecular: 258,28 g/mol
Volumen: 272,62 Å³
 $D_{N-H} = 1,6$ nm
Área proyectada: 0,17 nm²

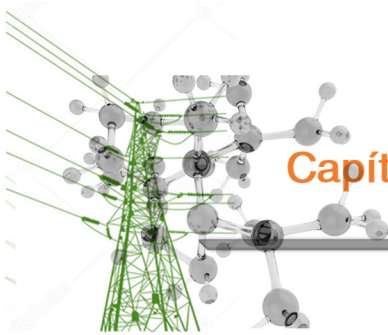
NOPEN (Cap. 7)



Peso molecular: 308,38 g/mol
Volumen: 344,93 Å³
 $D_{N-N} = 1,9$ nm
Área proyectada: 0,18 nm²

Las representaciones moleculares así como sus propiedades han sido obtenidas mediante los softwares Spartan'08 v1.2.0, ChemBioOffice® 2012 y MolView v2.4.





Capítulo 1.

Introducción y objetivos

Introducción y objetivos

Índice capítulo 1: Introducción y objetivos

1. Contexto de la investigación	1
2. Objetivos	9
3. Referencias	10

1. Contexto de la investigación

Los estudios presentados en esta memoria se enmarcan en el área de la electrónica molecular (EM), que surge como una potente alternativa a la tecnología electrónica basada en el silicio.

Hoy en día, la electrónica de consumo está totalmente integrada en nuestra vida cotidiana, hasta el punto en el que resulta difícil no estar utilizando a cada momento un dispositivo electrónico. Además de una herramienta, este sector es también un motor económico muy potente, a modo de referencia por ejemplo, se ha estimado que las ventas anuales sólo en este mercado en EE.UU., suponen un ingreso de 351\$ billones.¹

Además de la electrónica de consumo, hay otras áreas de interés social, industrial y económico donde el componente electrónico es también fundamental, como por ejemplo: el desarrollo de ciudades inteligentes, el internet de las cosas, la robótica industrial, el desarrollo de equipos de diagnóstico, la industria del automóvil, la industria aeroespacial o la biotecnología entre otros, lo que provoca que la electrónica tenga un impacto directo o indirecto sobre más del 70 % del PIB mundial.² La evolución en todos estos ámbitos pasa necesariamente por la innovación dirigida hacia la obtención de nuevos materiales, con nuevas propiedades y funcionalidades, que cumplan con la demanda actual de esta sociedad de la información. En este punto es donde juega un papel esencial la miniaturización de los dispositivos electrónicos, que sean fáciles de integrar y que proporcionen un buen rendimiento.

La microelectrónica convencional continúa basándose en el silicio, *figura 1.1.*, no obstante, hace ya unas décadas se vaticinó el fin de la famosa ley de Moore³ (que establece que aproximadamente cada dos años, se duplica el número de transistores de un circuito integrado). Lejos de ser una ley física, podría decirse que la ley de Moore es una teoría económica basada en la mejora constante de los procesos litográficos que han permitido hasta el momento la disminución del tamaño de los transistores que integran un chip.⁴

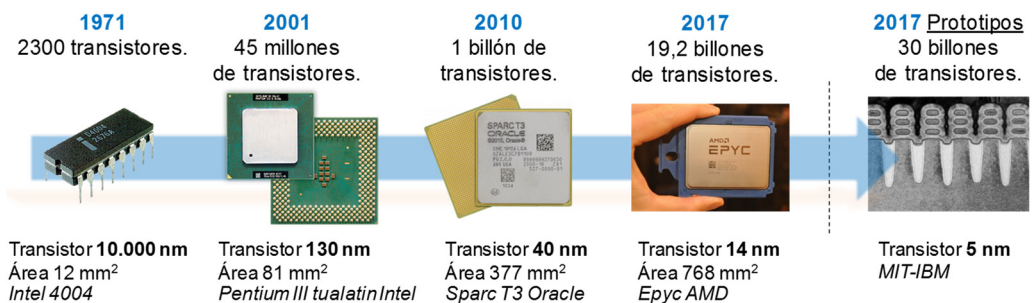


Figura 1.1. Evolución del tamaño de los transistores. Tecnología basada en el silicio.

El problema reside en que desde el punto de vista tecnológico actual no se puede continuar con la disminución del tamaño de los transistores de manera indefinida.

Principalmente, esto se debe a las limitaciones de las técnicas fotolitográficas y a la propia naturaleza del silicio.⁵ También hay otro factor que no se debe olvidar y es el hecho de que cada nueva generación de chips que se produce, requiere la construcción de una nueva línea de fabricación industrial, que conlleva unos costes de producción insostenibles para muchas de las empresas del sector.⁶ Si bien es cierto que se continúa investigando sobre la tecnología del silicio, la aproximación actual está basada fundamentalmente en la elaboración de nuevas arquitecturas en la fabricación de los transistores,^{7,8} intentando sortear de esta forma las limitaciones comentadas anteriormente. Por lo tanto, la era del silicio tiene ya pocas opciones de mejora y la continuidad de la ley de Moore se da prácticamente por finalizada, en consecuencia, se está prestando mayor atención a otras opciones o posibilidades de desarrollo en el ámbito de la electrónica.⁹⁻¹²

En este contexto, como alternativa, surge la electrónica molecular, que no es un concepto nuevo, sino que cuenta ya con aproximadamente 60 años de historia. Este campo de investigación comenzó como una colaboración entre distintas instituciones con un interés común: desarrollar nuevas aproximaciones para avanzar en ingeniería electrónica. Los principales participantes en esta primera incursión fueron:

- Arthur R. von Hippel, físico alemán que tras su doctorado formó parte del MIT (*Massachusetts Institute of Technology*) como profesor asociado en el departamento de ingeniería eléctrica, hasta que en 1940 fundó el LIR (*Laboratory for Insulation Research*) dentro del mismo instituto y cuyo interés científico se centraba en el estudio de las propiedades eléctricas de los materiales.¹³
- La compañía *Westinghouse Electric Corporation*, desde su centro de investigación.
- Las Fuerzas Aéreas de los EE.UU. a través del ARDC (*Air Research and Development Command*) cuyo departamento de electrónica estaba dirigido por el Coronel C.H. Lewis.¹⁴

Tras aproximadamente dos años de acercamiento entre las distintas entidades, en noviembre del 1958, el ARDC junto con la Asociación Nacional de Seguridad Industrial (NSIA, *National Security Industrial Association*) organizaron una conferencia sobre Electrónica Molecular, en la que participaron alrededor de 300 científicos e ingenieros del ámbito militar y del ámbito de la investigación privada en el que estaban incluidas la *Westinghouse*, la *RCA (Radio Corporation of America)* y la *GE (General Electric)*. En ella, el Coronel C.H. Lewis pronunció el siguiente texto como parte de una conferencia:¹⁵

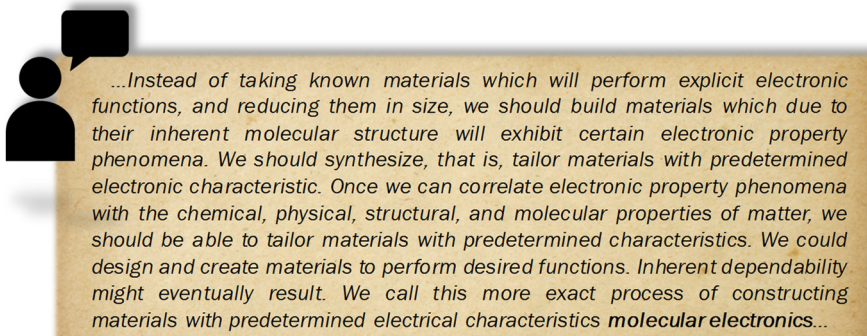


Figura 1.2. Reproducción del discurso del Coronel C.H. Lewis en la conferencia de 1958.

Es decir: *...en lugar de utilizar materiales conocidos que realicen funciones electrónicas explícitas y reducirlos en tamaño, debemos construir materiales que debido a su inherente estructura molecular, exhiban ciertas propiedades electrónicas. Deberíamos sintetizar, es decir, adaptar materiales con características electrónicas predeterminadas. Una vez que podamos relacionar las propiedades electrónicas con las propiedades químicas, físicas, estructurales y moleculares de la materia, deberíamos poder adaptar materiales con características predeterminadas. Podríamos diseñar y crear materiales que realicen las funciones deseadas. Concretamente a este proceso de construcción de materiales con características eléctricas predeterminadas le llamaremos **electrónica molecular**...*

Posteriormente, desde mediados del 1960, el término Electrónica Molecular prácticamente desapareció en su significado original y la tecnología en desarrollo estaba basada principalmente en el silicio, hasta que sobre el año 1970, A. Aviram, quien trabajaba como químico sintético en la compañía IBM, realizó sus estudios de doctorado bajo la supervisión de M. Ratner, químico teórico en la Universidad de Nueva York. Producto de esta investigación se publicó en 1974 el hoy ampliamente conocido artículo científico titulado '*Molecular Rectifiers*'.¹⁶ En él se describe cómo una sal compuesta por dos unidades diferenciadas, una electrónicamente pobre y la otra electrónicamente rica, podría teóricamente actuar como un diodo en un circuito eléctrico. Realmente Aviram y Ratner no utilizaron las palabras "electrónica molecular", aunque este artículo está considerado como el origen de lo que hoy se conoce como tal.

Pese a que se realizaron otros trabajos muy relevantes dentro de ámbito, como por ejemplo el desarrollo de películas delgadas de Langmuir-Blodgett entre dos electrodos metálicos,^{16,17} no fue hasta después de la invención del STM (microscopio de efecto túnel) en 1981 (G. Binnig y H. Rohrer),^{18,19} cuando tuvo lugar un cambio real en el concepto de la electrónica basada en moléculas, ya que se había desarrollado la herramienta con la se podía ver y trabajar con resolución atómica.

Actualmente, bajo el nombre de electrónica molecular hay un amplio campo interdisciplinario en el que se utilizan moléculas como elementos integrados en un circuito eléctrico, en la que se pueden distinguir dos aproximaciones: i) la que se refiere a la utilización y estudio de las propiedades de una sola molécula o molécula individual, denominada como "*single molecule devices*",²⁰ "*single "molecule junctions"*" o "*unimolecular electronics*".²¹ ii) Aquella en la que se utilizan conjuntos de moléculas organizadas mediante diferentes técnicas generalmente en forma de monocapas, denominada como *large-area*.²² En ambos casos, los dispositivos basados en EM presentan importantes ventajas frente a los dispositivos basados en el silicio:^{23,24}

1. El tamaño de las moléculas está alrededor de unos pocos nanómetros. Este hecho conlleva varios beneficios; por un lado, los mecanismos de transporte en la nanoescala son fundamentalmente diferentes y pueden presentar ventajas en términos de velocidad y consumo energético, proporcionando un mayor rendimiento.²⁵ Por otro lado, el pequeño tamaño de las moléculas permitiría superar el límite actual en la integración de los

circuitos convencionales de silicio y además, puede marcar la diferencia en cuanto al tamaño de los dispositivos.

2. Existe una gran diversidad de estructuras moleculares disponibles y lo que es más importante aún, se pueden diseñar y se pueden modificar. Esta propiedad puede dar lugar al descubrimiento de nuevos efectos, nuevas capacidades y nuevos fenómenos físicos fundamentales que no son accesibles utilizando materiales tradicionales. Además, es posible sacar provecho de las interacciones específicas que se dan entre moléculas o átomos.
3. A nivel de investigación básica generalmente la síntesis de estos compuestos es costosa, pero una vez establecida la ruta sintética la obtención de estos materiales puede abarataarse industrializando la producción.

Aparte de estas ventajas directas, otro punto de reflexión se encuentra en el impacto ambiental que produce la industria de los semiconductores, aunado con el gasto quizá abusivo por parte de nuestra sociedad. Este mercado obliga al consumo de recursos naturales que son escasos y que principalmente se encuentran en algunas de las regiones más deprimidas social y económicamente a nivel global. Sin olvidarnos de la contaminación derivada de las emisiones al aire y de la gestión de los residuos. En conciencia, ha empezado a desarrollarse lo que se ha denominado como "electrónica verde", que representa un área emergente de investigación cuyo propósito es el desarrollo de materiales de origen natural o sintético con aplicación en el campo de la electrónica, que supongan un impacto menor o nulo sobre el medio ambiente, tanto en el proceso de producción de los dispositivos electrónicos como en su reciclaje.²⁶⁻²⁹

Por estos motivos existe a día de hoy un gran interés en desarrollar esta tecnología. Algunos de los ejemplos que podrían representar el relieve que está adquiriendo este campo de investigación son por ejemplo; el proyecto *MEKIMI* lanzado desde la Comunidad Europea, que intenta conectar la electrónica convencional con la molecular,^{30,31} el hecho de que ya exista algún producto comercial como el ilustrado en la [figura 1.3. a](#), que es un componente de los pedales analógicos para guitarras eléctricas que controla la distorsión del sonido^{25,32} y los ChiropticenesTM,³³ tecnología patentada por la empresa CALMEC (*California Molecular Electronics Corporation*) que consiste en la utilización de moléculas quirales como interruptores, o también que una empresa como IBM esté participando y ya tenga resultados, en el desarrollo de esta tecnología desde su centro de investigación, imagen [b](#)) de la [figura 1.3.](#)³⁴

Aun así, la electrónica molecular presenta dificultades y muchos retos que abordar hasta que realmente esté considerada como una tecnología competitiva en el mercado actual.

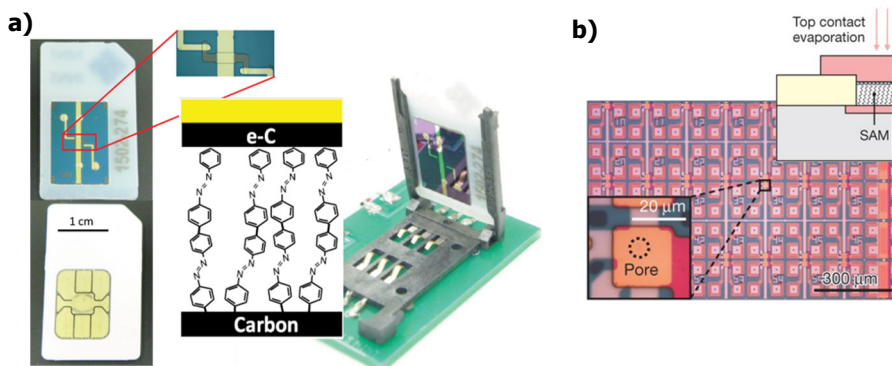


Figura 1.3. a) Esquema del dispositivo molecular fabricado y su montaje en formato tarjeta SIM. Adaptado de la referencia 32. **b)** Imagen óptica de una oblea con varios dispositivos que integran SAMs. Adaptado de la referencia 33.

Dentro de la utilización de moléculas como parte integrada en un circuito, se buscan distintas funcionalidades asociadas como pueden ser:³⁵ moléculas que presenten propiedades de rectificación para funcionar como diodos,^{36,37} moléculas con propiedades de modulación para utilizarlas a modo de transistores,³⁸ moléculas que puedan funcionar como transductores en el campo de los sensores^{39,40} o bien moléculas que sirvan de cableado en la elaboración de nanocircuitos.⁴¹ Concretamente esta tesis doctoral está centrada en esta última, es decir, en la utilización de compuestos orgánicos a modo de cables moleculares, donde los principales retos a afrontar, ilustrados en la [figura 1.4.](#), pueden resumirse en:

- Desarrollar nuevos grupos de anclaje con mejores propiedades: eléctricas, de transferencia de carga, con interacciones específicas, que generen una unión molécula-electrodo más robusta y estable. Además de ampliar el conocimiento sobre la naturaleza y factores influyentes en esta unión molecular. (fig.1.4.(a))
- Elaborar nuevas metodologías para la fabricación del electrodo superior sin dañar la película subyacente y sin penetración del material utilizado posibilitando la formación de cortocircuitos. (fig.1.4.(b))
- Obtención de protocolos adecuados para el ensamblaje molecular con el fin de localizar el material (moléculas o monocapas orgánicas en este caso) en una posición concreta dentro del dispositivo, creando superficies inteligentes o andamiajes moleculares. (fig.1.4.(d))
- Ampliar la variedad de materiales utilizados como electrodo superior o inferior, en busca de nuevas propiedades avanzadas o mejoras ambientales. (fig.1.4.(e))
- Explorar la influencia de la modificación del esqueleto molecular, como por ejemplo en la modulación del paso de la corriente. (fig.1.4.(f))
- Mejorar la comprensión que se tiene acerca de los mecanismos de transferencia que tienen lugar a través del sistema electrodo|molécula o monocapa|electrodo. (fig.1.4.(c))

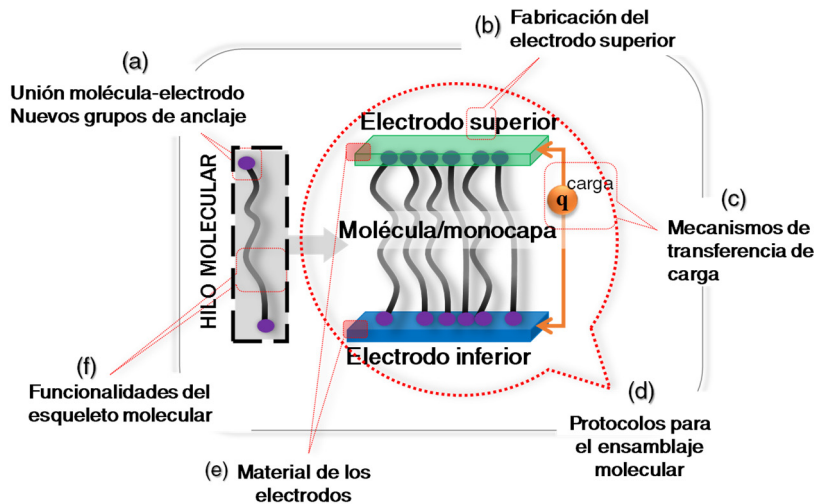


Figura 1.4. Retos presentes en el desarrollo de sistemas tipo sándwich para aplicaciones en electrónica molecular.

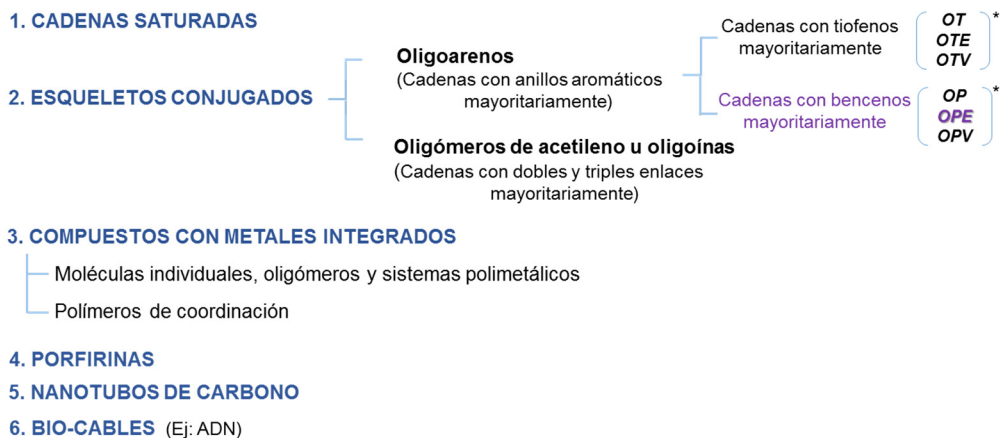
Los compuestos utilizados en este trabajo de investigación están integrados en lo que se conoce como estructura tipo sándwich debido al posicionamiento de la/las moléculas entre dos electrodos, lo que da lugar a sistemas electrodo|molécula|electrodo o electrodo|monocapa|electrodo.

Generalmente, las moléculas que se emplean como hilos moleculares poseen una estructura compuesta por dos unidades fundamentales:

- El esqueleto molecular, a través del que tiene lugar el transporte de carga.
- Los grupos de anclaje, que son la conexión entre la cadena y los electrodos que se posicionan a ambos lados de la molécula y gracias a los cuales la corriente o carga pasa de un lado a otro.

De acuerdo a la naturaleza del esqueleto molecular (también denominado cadena), los cables moleculares se pueden clasificar de la siguiente forma, [figura 1.5](#).²³

Las moléculas que se presentan en este trabajo (pág. iii), poseen un **esqueleto molecular** lineal basado en oligofenilenoetnileno, *OPE*, o muy similar. Estos compuestos son sistemas π -conjugados que resultan muy interesantes a consecuencia de su fluorescencia y propiedades electrónicas, por lo que son una familia ampliamente estudiada en electrónica molecular y supramolecular.^{42,43,44,45} Las propiedades asociadas a la estructura de los OPEs han sido estudiadas en gran variedad de ámbitos como por ejemplo: la fotoluminiscencia o tecnología láser de películas delgadas,⁴⁶ la flexibilidad y morfología en disolución,^{47,48} o su integración en nanopartículas⁴⁹ entre otros.



* OT: Oligotiofeno OP: Oligofenileno
 OTE: Oligotiofeno etilileno OPE: Oligofenileno etilileno
 OTV: Oligotiofeno vinilileno OPV: Oligofenileno vinilileno

Figura 1.5. Clasificación de los cables moleculares de acuerdo al esqueleto molecular. Adaptado de la referencia 23.

La interacción entre el grupo de anclaje y el electrodo se denomina **unión molecular** y es la conexión que finalmente permite la transferencia de carga de un electrodo al otro a través del esqueleto molecular.

En cuanto a los **grupos funcionales** que sirven como puntos de anclaje al electrodo, su elección está principalmente ligada a la fortaleza del enlace o interacción específica que tenga lugar con los materiales escogidos como electrodos superior e inferior. Representan un factor muy influyente en la conductancia molecular, así como un campo de intensa investigación, como queda demostrado en la gran variedad de grupos funcionales estudiados a este respecto en la literatura y que se irán comentando a lo largo de esta memoria.⁵⁰⁻⁵⁴ Idealmente, el grupo de anclaje debe aportar:⁵⁴

- Una geometría de unión al electrodo estable y reproducible para no dar lugar a cambios en la conductancia.
- Una interacción fuerte con el electrodo que asegure una alta probabilidad de formación de la unión molecular.
- Que sea electrónicamente transparente, es decir, que proporcione una conductividad alta.

Gracias a muchos de los estudios realizados hasta el momento, se sabe que la "calidad" de la conexión molécula-electrodo depende de numerosos **factores** como pueden ser: la estructura del esqueleto molecular,^{55,56,57,58} el medio y potencial electroquímico utilizado en las medidas de propiedades eléctricas,⁵⁹ el material del electrodo y su estructura superficial, así como de la naturaleza químico-física de la interacción entre el grupo de anclaje y el electrodo.^{51,60,61,62,63, 64} Es por esto que el estudio sobre cómo mejorar la unión molecular

abarca una gran cantidad de variables y parámetros influyentes, generando un amplio, interesante y en algunos ámbitos inexplorado, campo de investigación.

En cuanto a los materiales utilizados desde el punto de vista del **electrodo**, estos deben presentar muy buenas propiedades en cuatro aspectos fundamentales, como son:²³

- Buena conductividad eléctrica y que esta se mantenga, aunque se miniaturicen las dimensiones del electrodo.
- Buena estabilidad en cuanto a composición y configuración del material. Es necesario que sean resistentes a perturbaciones externas o posibles oxidaciones sin que esto afecte a la probabilidad de formación de uniones moleculares.
- Que sea accesible, es decir que haya una buena disponibilidad del material.
- Que sea fácilmente procesable y compatible con las técnicas de micro/nanofabricación industriales.

Además de las propiedades comentadas para cada uno de los elementos presentes en un dispositivo, en el caso de la fabricación del electrodo superior sobre monocapas orgánicas, el interés se encuentra no sólo en el material a utilizar sino en el desarrollo de técnicas de fabricación que permitan mantener la monocapa intacta, ya que es un material blando y de pocos nanómetros de espesor.²² En este aspecto se han presentado varias aproximaciones,⁶⁵⁻⁶⁸ si bien queda pendiente mejorar el nivel de recubrimiento.

Como se ha intentado dejar plasmado en esta breve introducción, el abanico de posibilidades que abarca la electrónica molecular es inmenso, y la gran mayoría de ellas requieren del trabajo de investigación a nivel básico antes de poder ser adaptados a niveles de funcionamiento macroscópico. En el caso de esta tesis doctoral la investigación se ha dirigido hacia la ampliación del conocimiento respecto a los grupos de anclaje, poniendo especial atención sobre el desarrollo de grupos de anclaje bidentados en nuevos hilos moleculares y a sus propiedades, a la fabricación del electrodo superior a través de nuevas metodologías y en menor medida, a la utilización de materiales carbonosos como electrodo o como hilo molecular en dispositivos tipo sándwich.

2. Objetivos

Esta tesis doctoral posee un marcado carácter interdisciplinar en la que el objetivo principal es diseñar, sintetizar, ensamblar y estudiar las propiedades eléctricas de compuestos orgánicos que puedan ser integrados posteriormente como hilos moleculares en dispositivos con aplicaciones dirigidas a la electrónica molecular.

Para alcanzar el objetivo principal es necesario plantear diferentes objetivos parciales que son abordados en los distintos capítulos de la memoria:

- Síntesis de un derivado de oligofenilenoetnileno (OPE) con grupos de anclaje monodentados que proporcionan una unión electrodo-molécula robusta a través de un anillo piridínico y la posible funcionalización del sistema por desprotección del grupo trimetilsilano.
- Síntesis de compuestos con nuevos grupos de anclaje bidentados no explorados en el ámbito de la electrónica molecular.
- Optimización de los procesos de ensamblaje para la fabricación de monocapas orgánicas de alta calidad.
- Desarrollar una alternativa para la fabricación del electrodo superior en sistemas tipo sándwich, sin dañar la monocapa orgánica y con un alto nivel de recubrimiento.
- Determinar las propiedades eléctricas de las moléculas a nivel individual y de los ensamblados moleculares fabricados, a fin de conocer y contrastar la viabilidad de los mismos.

Además, el doctorado conlleva otros objetivos formativos y de adquisición de competencias como son:

- Realización de actividades transversales y específicas de acuerdo a lo establecido por el programa de doctorado RD 99/2011.
- La ampliación de conocimientos respecto al manejo de técnicas y equipos necesarios para el desarrollo de la investigación en sus diferentes ámbitos de aplicación.
- Potenciar la capacidad de desarrollar ideas, analizarlas, gestionarlas e implementar el método científico con éxito.
- Trabajo en equipo en un entorno multidisciplinar y ocasionalmente internacional.
- Consolidar competencias de comunicación científica oral y escrita.

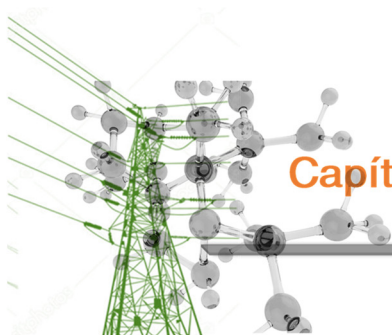
3. Referencias

- (1) Bringing Innovators Together. Consumer Technology Association Corporate Report. 2018.
- (2) Villar, E. *La Revolución Electrónica*; Universidad de Cantabria, **2017**.
- (3) Moore, G. E. Cramming More Components onto Integrated Circuits. *Electronics* **1965**, *38*, 114–117.
- (4) Shalf, J. M.; Leland, R. Computing beyond Moore's Law. *Computer (Long. Beach. Calif.)* **2015**, *48*, 14–23.
- (5) Jeong, M.; Doris, B.; Kedzierski, J.; Rim, K.; Yang, M. Silicon Device Scaling to the Sub-10-Nm Regime. *Science* **2004**, *306*, 2057–2060.
- (6) Sicard, E. Introducing 14-Nm FinFET Technology in Microwind. **2017**, *hal-015587*.
- (7) Iannaccone, G.; Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Fiori, G. Quantum Engineering of Transistors Based on 2D Materials Heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 183–191.
- (8) Thompson, S. E.; Parthasarathy, S. Moore's Law: The Future of Si Microelectronics. *Mater. Today* **2006**, *9*, 20–25.
- (9) DeBenedictis, E. P. It's Time to Redefine Moore's Law Again. *Computer (Long. Beach. Calif.)* **2017**, *50*, 72–75.
- (10) Williams, R. S. What's Next? *Comput. Sci. Eng.* **2017**, *19*, 7–13.
- (11) Theis, T. N.; Wong, H.-S. P. The End of Moore's Law: A New Beginning for Information Technology. *Comput. Sci. Eng.* **2016**, *19*, 41–50.
- (12) Waldrop, M. M. The Chips Are down for Moore's Law. *Nature* **2016**, *530*, 144–147.
- (13) MIT Professor von Hippel dies at 105; was leader in materials research. <http://news.mit.edu/2004/vonhippel>.
- (14) Choi, H.; Mody, C. C. M. The Long History of Molecular Electronics: Microelectronics Origins of Nanotechnology. *Soc. Stud. Sci.* **2009**, *39*, 11–50.
- (15) Choi, H. Manufacturing Knowledge in Transit: Technical Practice, Organizational Change, and the Rise of the Semiconductor Industry in the United States and Japan, 1948–1960. Thesis., The Johns Hopkins University, Baltimore, Maryland, **2007**.
- (16) Aviram, A.; Ratner, M. A. Molecular Rectifiers. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- (17) Polymeropoulos, E. E.; Möbius, D.; Kuhn, H. Monolayer Assemblies with Functional Units of Sensitizing and Conducting Molecular Components: Photovoltage, Dark Conduction and Photoconduction in Systems with Aluminium and Barium Electrodes. *Thin Solid Films* **1980**, *68*, 173–190.
- (18) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- (19) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Vacuum Tunneling. *Phys. B+C* **1982**, *109–110*, 2075–2077.
- (20) Mukherjee, B.; Ray, A. K.; Sharma, A. K.; Huang, D. Single-Molecule Devices: Materials, Structures and Characteristics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 3936–3954.
- (21) Metzger, R. M. Quo Vadis, Unimolecular Electronics? *Nanoscale* **2018**, *10*, 10316–10332.
- (22) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248–4286.
- (23) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318–4440.

- (24) Zhang, Y.; Qiu, X.; Gordiichuk, P.; Soni, S.; Krijger, T. L.; Herrmann, A.; Chiechi, R. C. Mechanically and Electrically Robust Self-Assembled Monolayers for Large-Area Tunneling Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 14920–14928.
- (25) Mccreery, R. Manufacturing Molecular Devices. *Int. Innov.* **2006**, *magazine*, 65–67.
- (26) Irimia-Vladu, M.; Glowacki, E. D.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. *Green Materials for Electronics*; Wiley-VCH, **2018**.
- (27) Zhu, H.; Luo, W.; Ciesielski, P. N.; Fang, Z.; Zhu, J. Y.; Henriksson, G.; Himmel, M. E.; Hu, L. Wood-Derived Materials for Green Electronics, Biological Devices, and Energy Applications. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 9305–9374.
- (28) Jung, Y. H.; Chang, T. H.; Zhang, H.; Yao, C.; Zheng, Q.; Yang, V. W.; Mi, H.; Kim, M.; Cho, S. J.; Park, D. W.; et al. High-Performance Green Flexible Electronics Based on Biodegradable Cellulose Nanofibril Paper. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–11.
- (29) Irimia-Vladu, M. 'Green' electronics: Biodegradable and Biocompatible Materials and Devices for Sustainable Future. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 588–610.
- (30) European Commission. *CORDIS. MEKIMI Report Summary*, United Kingdom, **2018**.
- (31) European Commission. *CORDIS. MEKIMI-Result In Brief. Bridging the Gap between Conventional and Molecular Electronics*; United Kingdom, **2018**.
- (32) Bergren, A. J.; Zeer-Wanklyn, L.; Semple, M.; Pekas, N.; Szeto, B.; McCreery, R. L. Musical Molecules: The Molecular Junction as an Active Component in Audio Distortion Circuits. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*.
- (33) Parakka, J. P.; Schumaker, R. R.; Thoburn, J. D.; Kesler, B. S.; Branz, S. E. Optical Switching in Chiroptices. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *1006*, 94–103.
- (34) Puebla-Hellmann, G.; Venkatesan, K.; Mayor, M.; Lörtscher, E. Metallic Nanoparticle Contacts for High-Yield, Ambient-Stable Molecular-Monolayer Devices. *Nature* **2018**, *559*, 232–235.
- (35) Marqués-González, S.; Low, P. J. Molecular Electronics: History and Fundamentals. *Aust. J. Chem.* **2016**, *69*, 244–253.
- (36) Lörtscher, E.; Gotsmann, B.; Lee, Y.; Yu, L.; Rettner, C.; Riel, H. Transport Properties of a Single-Molecule Diode. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4931–4939.
- (37) Metzger, R. M. Unimolecular Electrical Rectifiers. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3803–3834.
- (38) Perrin, M. L.; Burzurí, E.; van der Zant, H. S. J. Single-Molecule Transistors. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 902–919.
- (39) Hu, L.; Hu, S.; Guo, L.; Shen, C.; Yang, M.; Rasooly, A. DNA Generated Electric Current Biosensor. *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 2547–2552.
- (40) Lu, X.; Nicovich, P. R.; Gaus, K.; Gooding, J. J. Towards Single Molecule Biosensors Using Super-Resolution Fluorescence Microscopy. *Biosens. Bioelectron.* **2017**, *93*, 1–8.
- (41) Robertson, N.; McGowan, C. A. A Comparison of Potential Molecular Wires as Components for Molecular Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 96–103.
- (42) Gopal, A.; Varghese, R.; Ajayaghosh, A. Oligo(p-Phenylene-Ethynylene)-Derived Super- π -Gelators with Tunable Emission and Self-Assembled Polymorphic Structures. *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 2061–2067.
- (43) Jenny, N. M.; Mayor, M.; Eaton, T. R. Phenyl-Acetylene Bond Assembly: A Powerful Tool for the Construction of Nanoscale Architectures. *European J. Org. Chem.* **2011**, *26*, 4965–4983.
- (44) Kaliginedi, V.; Moreno-García, P.; Valkenier, H.; Hong, W.; García-Suárez, V. M.; Buitter, P.; Otten, J. L. H.; Hummelen, J. C.; Lambert, C. J.; Wandlowski, T. Correlations between Molecular Structure and Single-Junction Conductance: A Case Study with Oligo(phenylene-Ethynylene)-Type Wires. *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2012**, *134*, 5262–5275.
- (45) James, D. K.; Tour, J. M. Molecular Wires. In *Molecular Wires and Electronics. Topics in Current Chemistry*, vol 257. Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**; pp 33–62.
- (46) Maillou, B. T.; Moigne, J. Le; Dumarcher, V.; Rocha, L.; Geffroy, B.; Nunzi, J. Photoluminescence Quantum Yield Material and Its Distributed Feedback Laser Emission in Thin Films. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1297–1301.
- (47) Godt, A.; Schulte, M.; Zimmermann, H.; Jeschke, G. How Flexible Are Poly(paraphenyleneethynylene)s? *Angew. Chemie Int. Ed.* **2006**, *45*, 7560–7564.
- (48) Jeschke, G.; Sajid, M.; Schulte, M.; Ramezani, N.; Volkov, A.; Zimmermann, H.; Godt, A. Flexibility of Shape-Persistent Molecular Building Blocks Composed of P-Phenylene and Ethynylene Units. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10107–10117.
- (49) Hintze, C.; Schütze, F.; Drescher, M.; Mecking, S. Probing of Chain Conformations in Conjugated Polymer Nanoparticles by Electron Spin Resonance Spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 32289–32296.
- (50) Lindner, M.; Valášek, M.; Homberg, J.; Edelmann, K.; Gerhard, L.; Wulfhekel, W.; Fuhr, O.; Wächter, T.; Zharnikov, M.; Koliwoška, V.; et al. Importance of the Anchor Group Position (Para versus Meta) in Tetraphenylmethane Tripods: Synthesis and Self-Assembly Features. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13218–13235.
- (51) Leary, E.; La Rosa, A.; Gonzalez, M. T.; Rubio-Bollinger, G.; Agrait, N.; Martin, N. Incorporating Single Molecules into Electrical Circuits. The Role of the Chemical Anchoring Group. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 920–942.
- (52) Gronbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W. Thiols and Disulfides on the Au (111) Surface: The Headgroup - Gold Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839–3842.
- (53) Obersteiner, V.; Egger, D. A.; Zojer, E. Impact of Anchoring Groups on Ballistic Transport: Single Molecule vs Monolayer Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 21198–21208.
- (54) Kaliginedi, V.; Rudnev, A. V.; Moreno-garci, P.; Moreno-García, P.; Baghernejad, M.; Huang, C.; Hong, W.; Wandlowski, T. Promising Anchoring Groups for Single-Molecule Conductance Measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 23529–23539.
- (55) Mao, J. C.; Peng, L. L.; Li, W. Q.; Chen, F.; Wang, H. G.; Shao, Y.; Zhou, X. S.; Zhao, X. Q.; Xie, H. J.; Niu, Z. J. Influence of Molecular Structure on Contact Interaction between Thiophene Anchoring Group and Au Electrode. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 1472–1476.
- (56) Huang, D.; Yao, H.; Cui, Y.; Zou, Y.; Zhang, F.; Wang, C.; Shen, H.; Jin, W.; Zhu, J.; Diao, Y.; et al. Conjugated-Backbone Effect of Organic Small Molecules for N-Type Thermoelectric Materials with ZT over 0.2. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13013–13023.
- (57) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. Dependence of Single-Molecule Junction Conductance on Molecular Conformation. *Nature* **2006**, *442*, 904–907.
- (58) Sangtarash, S.; Vezzoli, A.; Sadeghi, H.; Ferri, N.; O'Brien, H. M.; Grace, I.; Bouffier, L.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Lambert, C. J. Gateway State-Mediated, Long-Range Tunnelling in Molecular Wires. *Nanoscale* **2018**, *10*, 3060–3067.
- (59) Brooke, R. J.; Szumski, D. S.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Schwarzacher, W. Dual Control of Molecular Conductance through pH and Potential in Single-Molecule Devices. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1317–1322.
- (60) Karthäuser, S. Control of Molecule-Based Transport for Future Molecular Devices. *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 13001 (16pp).
- (61) Jia, C.; Guo, X. Molecule–electrode Interfaces in Molecular Electronic Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5642.

- (62) Su, T. A.; Neupane, M.; Steigerwald, M. L.; Venkataraman, L.; Nuckolls, C. Chemical Principles of Single-Molecule Electronics. *Nat. Rev. Mater.* **2016**, *1*.
- (63) Sun, L.; Diaz-Fernandez, Y. A.; Gschneidner, T. A.; Westerlund, F.; Lara-Avila, S.; Moth-Poulsen, K. Single-Molecule Electronics: From Chemical Design to Functional Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7378–7411.
- (64) Milan, D. C.; Al-Owaedi, O. A.; Oerthel, M. C.; Marqués-González, S.; Brooke, R. J.; Bryce, M. R.; Cea, P.; Ferrer, J.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; et al. Solvent Dependence of the Single Molecule Conductance of Oligoynes-Based Molecular Wires. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15666–15674.
- (65) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. From an Organometallic Monolayer to an Organic Monolayer Covered by Metal Nanoislands: A Simple Thermal Protocol for the Fabrication of the Top Contact Electrode in Molecular Electronic Devices. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400128 (6pp).
- (66) Martín, S.; Pera, G.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Marqués-González, S.; Low, P. J.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Cea, P. Towards the Fabrication of the Top-Contact Electrode in Molecular Junctions by Photoreduction of a Metal Precursor. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 3421–3426.
- (67) Martín, S.; Ballesteros, L. M.; González-Orive, A.; Oliva, H.; Marqués-González, S.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Cea, P. Towards a Metallic Top Contact Electrode in Molecular Electronic Devices Exhibiting a Large Surface Coverage by Photoreduction of Silver Cations. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9036–9043.
- (68) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. Preparation of Nascent Molecular Electronic Devices from Gold Nanoparticles and Terminal Alkyne Functionalised Monolayer Films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7348–7355.



Capítulo 2.

Técnicas y equipos

resuena λ edaiboz

Índice capítulo 2: Técnicas y equipos

1. Equipos utilizados para la caracterización de las moléculas que constituyen los hilos moleculares.....	15
1.1. Resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) y de carbono (^{13}C -RMN)	15
1.2. Espectrometría de masas (EM).....	15
1.3. Análisis elemental (AE).....	15
1.4. Espectroscopia UV-vis	15
1.5. Balanza	15
1.6. Línea de vacío o Schlenk	15
2. Metodología y condiciones generales de síntesis	16
2.1. Reacción de Sonogashira.....	16
2.2. Química Click.....	17
3. Técnicas y equipos utilizados para el estudio de la molécula en la interfase aire-agua y su ensamblaje en diferentes superficies	18
3.1. Técnicas de deposición en fase líquida.....	18
3.1.1. Autoensamblaje (SA).....	18
3.1.2. Langmuir-Blodgett (LB)	20
3.2. Caracterización en la interfase aire-agua. Películas de Langmuir.	24
3.2.1. Isotermas de presión superficial (π) vs. área por molécula (A)	24
3.2.2. Reflexión UV-vis	25
3.2.3. Microscopía ángulo Brewster (BAM).....	26
3.2.4. Potencial superficial.....	27
3.3. Caracterización de películas ensambladas sobre sustrato sólido. Películas LB.	28
3.3.1. Voltametría cíclica (VC).....	28
3.3.2. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM).....	31
3.3.3. Tensiómetro	32
3.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM).....	33
3.3.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	35
3.3.6. Microscopia de transmisión de electrones (TEM).....	37
4. Técnicas y equipos utilizados para la medida de las propiedades eléctricas	37
4.1. Microscopia de efecto túnel (STM).....	37
4.2. AFM conductivo (c-AFM).....	41
5. Materiales	42
5.1. Sustratos.....	42
5.2. Reactivos y disolventes.....	43
6. Referencias	43

1. Equipos utilizados para la caracterización de las moléculas que constituyen los hilos moleculares

1.1. Resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) y de carbono (^{13}C -RMN)

Principalmente se ha utilizado el equipo Bruker AV-400 con robot (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz), este equipo funciona de manera completamente automatizada. Puntualmente se han utilizado los equipos Bruker AV-500 (^1H : 500 MHz, ^{13}C : 125 MHz) y Bruker AV-400. Como disolventes se han utilizado principalmente dimetilsulfóxido deuterado ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), y cloroformo deuterado (CDCl_3). Los desplazamientos químicos en los espectros obtenidos están expresados en ppm. Las distintas señales obtenidas se referencian siempre en relación a la señal estándar del disolvente utilizado.

1.2. Espectrometría de masas (EM)

La espectrometría de masas de cada uno de los compuestos se ha realizado en el servicio de análisis químico de la Universidad de Zaragoza, el equipo utilizado es un Bruker Microflex con espectrómetro MALDI+/TOF y láser de nitrógeno de 337 nm. La matriz de ionización ha sido ditranol en todos los casos.

1.3. Análisis elemental (AE)

El equipo utilizado es un Perkin-Elmer 2400, II microanalyser. Estos análisis han sido realizados en la Universidad de Zaragoza en el servicio de análisis químico.

1.4. Espectroscopia UV-vis

Se ha empleado un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio, con monocromador Czerny-Turner, haz doble, lámpara de Xenon y un rango de longitudes de onda entre 190-1100 nm. Para las medidas se han utilizado cubetas de cuarzo de 10 y 1 mm, así como láminas de cuarzo en caso de las caracterizaciones de monocapas LB. Los disolventes utilizados son siempre de calidad HPLC.

1.5. Balanza

El instrumento principalmente utilizado es una microbalanza modelo Mettler ME30, con una precisión de $\pm 0,001$ mg.

1.6. Línea de vacío o Schlenk

Debido a que la síntesis de la mayoría de los compuestos a obtener requiere atmósfera inerte, dicha síntesis se ha llevado a cabo en línea de vacío, lo que significa trabajar con un vacío de entre 10^{-2} y 10^{-4} Torr, que se consigue a través de una bomba de aceite.

Como se muestra en la [figura 2.1.](#), el sistema consiste en dos tubos de vidrio paralelos que están conectados entre sí a través de varias llaves del mismo material que permiten elegir cuál de ellos mantener abierto o cerrado. Uno de los tubos está conectado a la bomba que genera el vacío, y el otro a una entrada de gas inerte, normalmente nitrógeno o argón. Entre la bomba y la rama de vacío es necesario instalar una trampa para impedir el paso de

productos a la bomba de aceite. Normalmente esta trampa se instala en un Dewar con N₂ líquido. Asimismo, al final de la rama de gas inerte está recomendado instalar un borboteador que permita controlar tanto la intensidad del flujo de gas como posibles fugas.

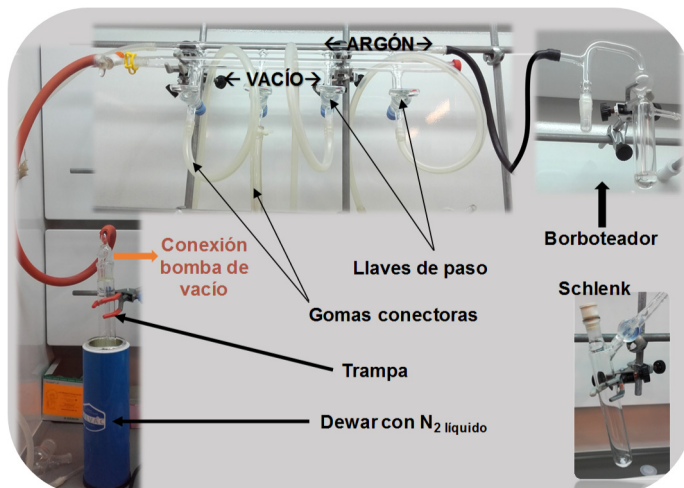


Figura 2.1. Imagen de la línea la vacío.

Cada una de las llaves tiene conectada una goma flexible, sin poros y lo suficientemente fuerte para no cerrarse al aplicar vacío, a través de la que se realiza la conexión al matraz de reacción.

El matraz de reacción utilizado es el denominado de tipo Schlenk, nombre que toman de Wilhelm Schlenk quien los diseñó en 1913, y cuya característica principal es que presentan dos bocas esmeriladas: una principal por la que se introducen los reactivos y una lateral a la que se conecta la línea de vacío. Es importante que todas las partes del sistema estén limpias y bien selladas (partes esmeriladas) para evitar fugas o contaminación.

2. Metodología y condiciones generales de síntesis

2.1. Reacción de Sonogashira

La reacción de acoplamiento de Sonogashira, se describió por primera vez en 1972 por Sonogashira, Tohda, y Hagihara. En esta reacción tiene lugar la formación de enlaces C-C (sp-sp²) entre acetilenos terminales y haluros de arilo o vinilo (o triflato).¹⁻⁴ En el esquema de la figura 2.2., se muestra de manera muy simplificada la reacción que tiene lugar, donde, *R* puede ser un -H, un grupo alquilo, arilo, alquínilo o SiR₃, *R*₁ puede ser un grupo arilo, alquénilo o heteroarilo, y *X* puede ser un cloruro, bromuro, yoduro o un grupo triflato.

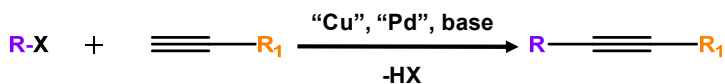


Figura 2.2. Esquema simplificado de la reacción de Sonogashira.

Como características principales de esta reacción podría destacarse que no requiere la utilización de temperaturas muy altas, también que los catalizadores de cobre (I) son comercialmente accesibles y normalmente se usan en cantidades muy pequeñas (0,5 - 5 % mol) del mismo respecto al halogenuro o alquino. En esta reacción es fundamental desoxigenar exhaustivamente el medio de reacción.

En cuanto al mecanismo de la reacción, ocurre a través de adiciones oxidativas y eliminaciones reductivas, no obstante, por el momento no hay un mecanismo globalmente aceptado por la comunidad científica.⁵ En la [figura 2.3](#), se muestra uno de los mecanismos propuestos.

Esta es la reacción principal utilizada para la obtención de los hilos moleculares sintetizados en esta tesis doctoral. Las cantidades y catalizadores utilizados se han modificado de acuerdo a la bibliografía aplicada en las rutas sintéticas de cada compuesto. No obstante, todas se han realizado bajo atmósfera inerte utilizando la línea de vacío y siguiendo la reacción por cromatografía en capa fina (CCF). La ruta sintética seguida para la obtención de cada una de las moléculas se describe en el capítulo correspondiente.

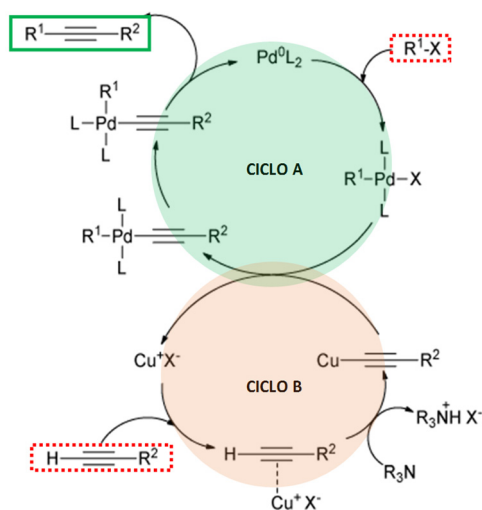


Figura 2.3. Mecanismo propuesto para la reacción de acoplamiento de Sonogashira. Adaptado de la referencia 3.

2.2. Química Click

El término de Química Click se acuñó por primera vez en el año 2001 por Kolb, Finn y Sharpless.⁶ Existen varios tipos de reacciones Click,⁷ sin embargo la más famosa sigue siendo la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen entre alquinos y azidas catalizada por cobre (I), también conocida como CuAAC por sus siglas en inglés.

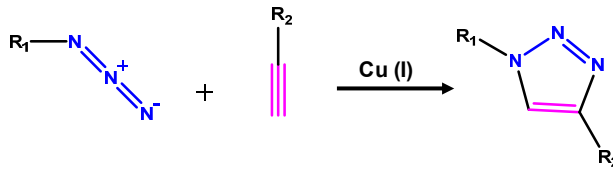


Figura 2.4. Esquema de la CuAAC.

La CuAAC se ha utilizado para funcionalizar superficialmente monocapas autoensambladas en las que la molécula integrante posee un triple enlace terminal.

En términos generales las condiciones de reacción utilizadas son las siguientes: se conectan a una línea de vacío dos schlenk secos, ambos a 40 °C. En uno de ellos, *B*, se añade sulfato de cobre (II) pentahidratado (0,5 mM), TBTA (0,5 mM) y ascorbato de sodio (1 mM) en THF:H₂O en proporción 1:1, se realizan ciclos de vacío-argón y se mantiene bajo atmósfera inerte y agitación durante 30 minutos. En el otro schlenk, *A*, se introducen los sustratos con la monocapa autoensamblada y azidometilferroceno en concentración 1 mM, previamente sintetizado de acuerdo a protocolos ya descritos,⁸ en un volumen suficiente de THF:H₂O en relación 1:1. Se realizan ciclos de vacío-argón y se cierra el sistema. Finalmente se añade el contenido del schlenk *B* sobre el schlenk *A* mediante canulación. El sistema se deja reaccionar durante 24 h, bajo atmósfera inerte y agitación. Una vez finalizada la reacción, los sustratos se lavan con agua Milli-Q, etanol, disolución acuosa saturada en EDTA (10 mM), disolución acuosa de NH₄OH y acetonitrilo.

3. Técnicas y equipos utilizados para el estudio de la molécula en la interfase aire-agua y su ensamblaje en diferentes superficies

3.1. Técnicas de deposición en fase líquida

3.1.1. Autoensamblaje (SA)

Mediante el uso de ésta técnica obtenemos monocapas autoensambladas (SAM por sus siglas en inglés, *self-assembly monolayer*) altamente organizadas que se forman espontáneamente mediante la inmersión del sustrato apropiado dentro de una disolución de la molécula en medio orgánico.

Esta técnica continúa siendo a día de hoy la más utilizada para la obtención de monocapas.^{9,10} La condición fundamental para poder utilizar esta técnica es que la molécula a ensamblar posea al menos un grupo funcional que presente una interacción específica con el sustrato. Este grupo funcional de interacción específica se conoce también como grupo de enlace, grupo de anclaje o como "cabeza" de la molécula, y debe caracterizarse por tener una afinidad hacia el sustrato mucho mayor que el resto del esqueleto molecular, al que se denomina como "cola".

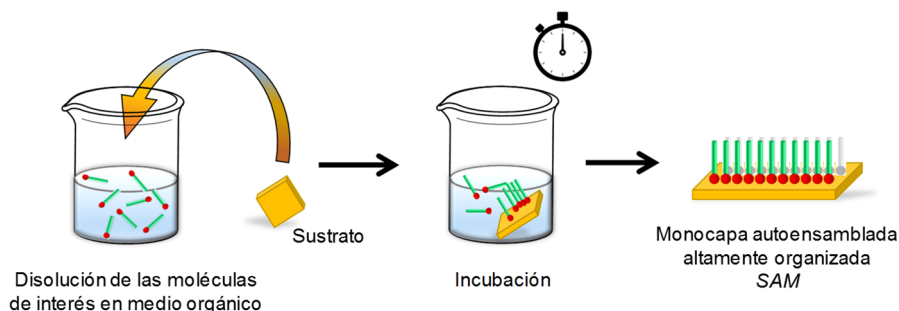


Figura 2.5. Esquema de la técnica del autoensamblaje.

Las grandes ventajas de esta técnica residen en que es una técnica fácil de desarrollar, por lo general no requiere tiempos de preparación largos y además resulta barata y efectiva. Sin embargo, está limitada en cuanto a la variedad de grupos funcionales que proporcionan interacciones específicas con el sustrato.

➤ **Protocolo de trabajo seguido en esta tesis doctoral:**

1) Limpiar y secar a fondo el material a utilizar: recipiente en el que se hace la incubación, matraz aforado para preparar la disolución, recipiente de pesada de la molécula en polvo, etc.

2) Preparar el sustrato, activarlo a la llama en el caso del Au Arrandee™ (explicado en el [apdo. 5.1.](#) de este capítulo), dejar que se enfríe, introducirlo en el recipiente de incubación y cerrar el mismo para evitar la entrada de polvo u otros contaminantes.

3) Verter la disolución con el compuesto de interés a la concentración deseada y cerrar el recipiente de incubación para evitar la evaporación del disolvente. De manera estándar el volumen de disolución está entre los 5 y los 10 mL. En cada experimento es necesario controlar que la cantidad de molécula sea más que suficiente para cubrir el área superficial del sustrato/s introducido/s.

4) Se deja incubar el sustrato en la disolución a temperatura ambiente. El tiempo de incubación depende del sistema específico, aunque normalmente está entre las 24 y las 48 horas.

5) Una vez transcurrido este tiempo se saca el sustrato del recipiente de incubación, y se lava con el disolvente utilizado durante la incubación, así como metanol y agua destilada. El lavado se realiza de manera metódica, dejando inmersa la muestra durante 1 minuto aproximadamente en el disolvente determinado; esto se realiza 3 veces con disolvente nuevo, posteriormente se lava por arrastre y se seca utilizando una corriente de N₂. Con este lavado se considera que todo el material que pudiese estar fisisorbido o depositado por gravedad sobre la superficie es eliminado.

3.1.2. Langmuir-Blodgett (LB)

Esta técnica de fabricación constituye uno de los métodos más sofisticados para la fabricación de monocapas. Explicado brevemente, la técnica implica la formación de una monocapa del material de interés en la interfase aire-agua (película de Langmuir), y la transferencia de dicha película sobre un sustrato sólido (película de Langmuir-Blodgett).

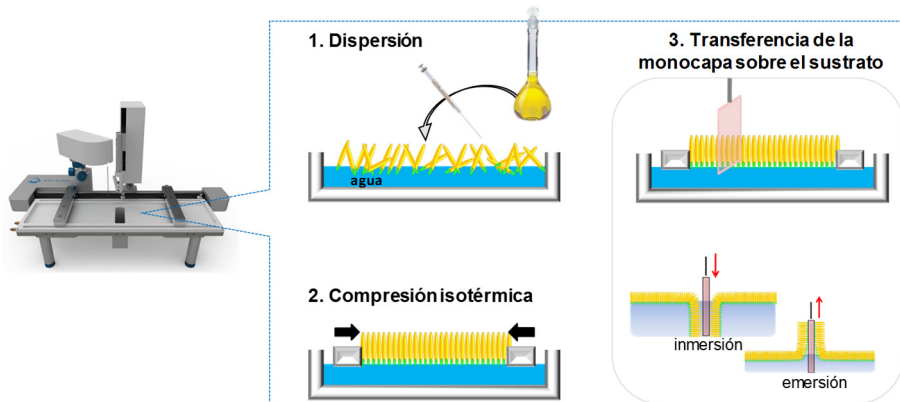


Figura 2.6. Esquema de la técnica Langmuir-Blodgett.

En este caso es necesario la utilización de una molécula anfifílica, es decir, que esté compuesta por una parte apolar hidrofóbica (cola), y una parte polar hidrofílica (cabeza), ya que las monocapas de Langmuir se forman en la interfase entre un líquido (por lo general disolución acuosa o agua) y un gas (aire), lo que permite desde un primer instante una orientación molecular basada en la relación hidrófilo/hidrófobo.

Esta técnica debe su nombre a Irving Langmuir, doctor por la universidad de Göttingen en 1906 (premio Nobel de química en 1932) y a Katherine B. Blodgett, primera doctora en física de la Universidad de Cambridge, en 1926. El desarrollo de esta técnica ha permitido construir películas ultradelgadas, controlar el espesor, el orden molecular y la orientación. Además, otra gran ventaja es que permite depositar un número de capas ilimitadas del mismo o de otro material.

Originalmente esta técnica se ha utilizado para ordenar y construir monocapas con moléculas anfífilas, pero su uso se ha extendido a otros materiales que incluyen proteínas, pigmentos, cristales líquidos, azobenzos, fullerenos, polímeros, y OPEs, entre otros ejemplos.^{11-18, 19-26} Actualmente su campo de aplicación también abarca el alineamiento de materiales inorgánicos nanoestructurados como son los nanotubos de carbono,^{27,28} nanohilos metálicos²⁹⁻³¹ o nanopartículas³²⁻³⁶ entre otros, y además sigue evolucionando incorporando nuevas funcionalidades al equipo que permiten distintas metodologías a la hora de preparar la monocapa, como es por ejemplo la tecnología *E-spray*.^{37,38}

El trabajo experimental se ha desarrollado prácticamente en su totalidad en dos equipos o cubas: Cuba Nima 702 BAM y Cuba KSV Nima KN 2003. Ambas situadas en laboratorios de temperatura y ambiente controlados.

- **Cuba Nima 702 BAM**

Las dimensiones de este equipo comercial son de 720 x 100 mm². Este equipo está diseñado para el estudio de la formación de la película en la interfase aire-agua. Cuenta con dos barreras móviles que permiten llevar a cabo el proceso de compresión. En este equipo se lleva a cabo el estudio *in situ* de las monocapas de Langmuir mediante la microscopía de ángulo Brewster (BAM), la medida del potencial superficial o la reflexión UV-vis mediante el acople de diferentes módulos a la cuba.

- **Cuba KSV Nima KN 2003**

Las dimensiones de este equipo comercial son de 580 x 145 mm². Cuenta con dos barreras móviles y un brazo de transferencia que permite realizar la transferencia de la película de Langmuir sobre los diferentes sustratos, como se ilustra en la [figura 2.7](#).

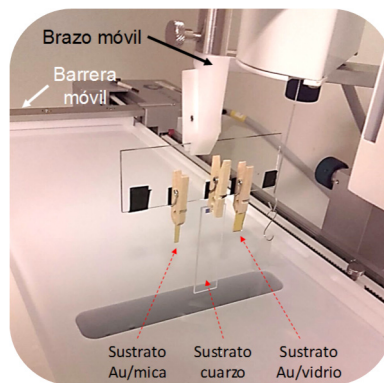


Figura 2.7. Imagen de la cuba KSV Nima KN 2003.

➤ **Protocolo de trabajo en todas las cubas:**

- i. Se impregna abundantemente papel de laboratorio con acetona para el primer lavado, se pasa por toda la superficie interior de la cuba y por las barreras. Es importante que el papel utilizado esté libre de surfactantes y no libere ninguna partícula que pueda quedarse adherida a la superficie. Se espera 15 minutos a fin de que se evapore la acetona de las superficies.
- ii. Se realiza el mismo proceso utilizando como cloroformo como agente de limpieza. Se espera de nuevo 15 minutos.
- iii. Se realizan 3 ciclos de lavado (se llena la cuba y se vacía) con la subfase que vaya a ser utilizada para el experimento, normalmente agua Milli-Q, recogida en el momento en el que se van a realizar los lavados (resistividad 18,2 MΩ·cm). Se realiza siempre un blanco de la subfase antes de comenzar la dispersión a fin de comprobar que no hay ninguna partícula depositada sobre la superficie.

iv. Una vez finalizado el experimento, se desecha la subfase, y se limpia de nuevo la cuba comenzando el proceso de nuevo en el punto i.

➤ **Etapas de fabricación de la película LB:**

- 1) Dispersión de la molécula de interés. Este primer paso consiste en la preparación de una disolución del compuesto de interés a una concentración conocida, en un disolvente orgánico no miscible con la subfase acuosa, y de fácil evaporación. Una vez la disolución está preparada, mediante la ayuda de una microjeringa Hamilton, se va depositando gota a gota cuidadosamente y lo más cerca posible de la superficie de la subfase. Es importante que el volumen a dispersar se distribuya uniformemente a lo largo de la superficie disponible, manteniendo siempre el valor de la tensión superficial lo más próximo a cero, sin superar el valor de $0,5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ durante el proceso de la dispersión. Una vez finalizado este proceso se deja la cuba cerrada y se dejan transcurrir al menos 15 minutos para que tenga lugar la evaporación del disolvente orgánico.

- 2) Compresión isotérmica. El proceso de compresión mecánica se realiza mediante las barreras de la cuba. Consiste en disminuir el área disponible para las moléculas en la interfase aire-agua, a una velocidad controlada. Una vez comienza el proceso de compresión se registra simultáneamente gracias al software del equipo, el cambio en la presión superficial (medido mediante una balanza de Wilhelmy) con el área por molécula, dando lugar a lo que se conoce como isotermas de presión superficial (π)-área por molécula (A).

- 3) Transferencia a sustrato. Una vez estudiadas y optimizadas las condiciones para la obtención de la película de Langmuir se lleva a cabo la transferencia de la película sobre un sustrato, para ello es necesario la utilización del brazo mecánico que permite realizar la inmersión o la emersión del sustrato elegido, tal como se ilustra en la [figura 2.8](#).

La presión superficial a la que se realiza la transferencia, la subfase utilizada, la velocidad de inmersión o emersión del sustrato, o el ángulo de contacto entre la subfase y el sustrato, son variables que influyen en las propiedades de la película de Langmuir, por lo tanto, factores que es necesario controlar y optimizar a fin de obtener las características deseadas en la monocapa.

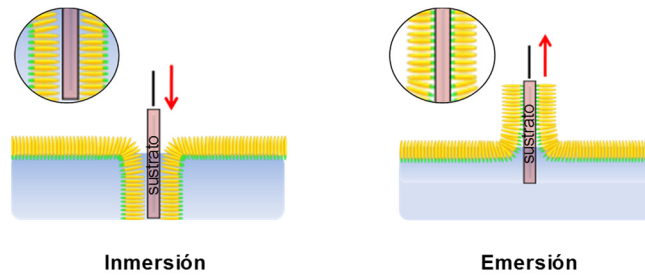


Figura 2.8. Posibles orientaciones para la transferencia de una monocapa mediante la técnica LB.

La técnica LB permite además incrementar el espesor de la película desde una monocapa hasta varias multicapas mediante la realización de varios ciclos de transferencia. El material que se transfiere en cada ciclo puede ser el mismo o distinto, dando lugar a películas mixtas.

Además de la emersión o inmersión del sustrato de manera perpendicular a la subfase (figura 2.8.), la transferencia de la película puede realizarse posicionando el sustrato de manera paralela a la subfase, lo que se conoce como técnica de Langmuir-Schaefer.³⁹ En este caso las moléculas interaccionan directamente con el sólido produciéndose la transferencia.

➤ **Medida de la presión superficial (π):**

Como se ha comentado previamente, ambos equipos cuentan con una balanza de Wilhelmy, para determinar la presión superficial. Esta técnica fue propuesta por el físico L. Wilhelmy en 1863.

Esta balanza consiste en una pequeña lámina de dimensiones conocidas ($l \cdot w \cdot t$), normalmente hecha de aluminio, platino o papel de filtro, que se sumerge parcialmente en la subfase líquida y que además está conectada por su extremo opuesto a una microbalanza electrónica de alta sensibilidad, tal como se muestra en la figura 2.9.

Las fuerzas que actúan sobre la lámina son: a) el peso de la lámina, b) el empuje ejercido por el líquido sobre la lámina, c) la tensión superficial entre los puntos de contacto lámina-líquido y d) tensión ascendente producida por el sensor de fuerza F . De estas fuerzas, una vez se realiza un blanco y se comienza la dispersión de las moléculas, la única que se ve modificada por la presencia de las mismas, es la tensión superficial.

Si (i) la lámina es muy delgada, o lo que es lo mismo, $t \ll w$. (ii) θ es cero (el líquido moja completamente la lámina), y (iii) la variación de h se considera prácticamente nula durante el proceso de compresión de las barreras, la ecuación mostrada en la figura 2.9. podría expresarse de la siguiente manera:

$$\Delta F = 2w(\gamma - \gamma_0) = 2w\pi$$

Ec. 2.1

donde ΔF es la variación de la tensión ejercida por el sensor, w es la anchura de la lámina, γ_0 y γ , corresponden respectivamente al valor de la tensión superficial de la subfase sin y con moléculas en su superficie. De modo que, gracias al sensor de fuerza, se puede registrar el valor del cambio en la tensión superficial, lo que se denomina presión superficial, π . Dado que la balanza de Wilhelmy está conectada electrónicamente al equipo, se pueden ir registrando los cambios en la presión superficial frente a la disminución del área disponible para las moléculas, obteniéndose lo que se conoce como isoterma presión superficial-área por molécula, π - A .

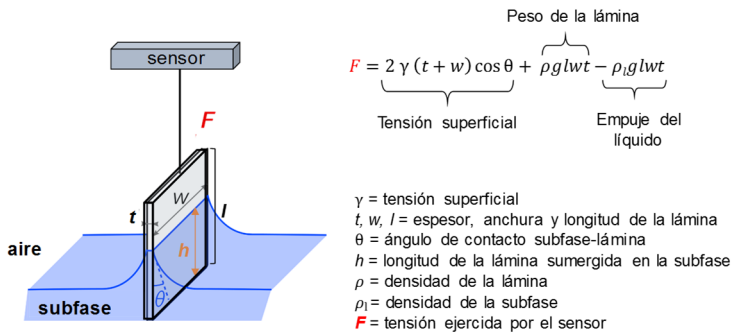


Figura 2.9. Esquema del método de Wilhelmy para la medida de la presión superficial.

3.2. Caracterización en la interfase aire-agua. Películas de Langmuir.

3.2.1. Isotermas de presión superficial (π) vs. área por molécula (A)

Equipos: NIMA 702 BAM y KSV Nima KN 2003.

Cada molécula o sistema presenta una isoterma π - A propia de acuerdo a las condiciones de trabajo utilizadas. En la figura 2.10., se muestra una isoterma π - A genérica a fin de identificar las posibles fases y transiciones de fase por las que pueden pasar las moléculas integrantes de la monocapa durante el proceso mecánico de compresión.

Al inicio de la isoterma π - A , cuando las barreras están completamente abiertas y las moléculas disponen de las mayores áreas, no hay una gran interacción entre las moléculas, ya que el valor de la presión superficial se encuentra muy próximo a cero a lo largo de una región relativamente grande, se dice que las moléculas están en fase gaseosa, G , (bidimensional) y demasiado lejos unas de otras para dar lugar a interacciones. Conforme se va disminuyendo el área disponible para cada una de ellas debido a la compresión mecánica de las barreras, se observa un cambio de pendiente y un aumento de la presión superficial, lo que significa un cambio de fase en el estado de la monocapa que pasa a una fase denominada como líquido expandido, LE , en la que ya existen fuerzas atractivas entre las moléculas lo suficientemente fuertes como para comenzar a formar la monocapa propiamente dicha.

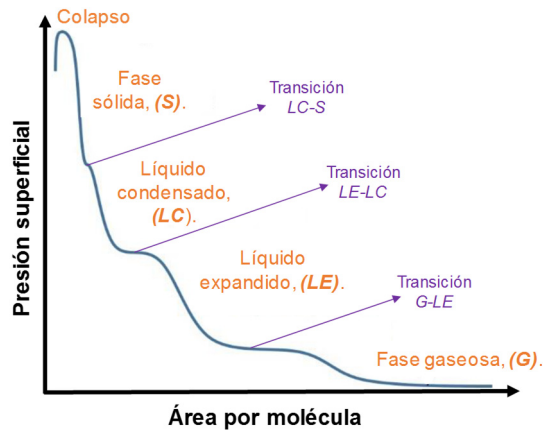


Figura 2.10. Isoterma π -A genérica.

La siguiente fase se da al continuar con la disminución del área disponible por molécula, pasando a lo que se conoce como líquido condensado, *LC*, y con el aumento correspondiente de la presión superficial, en esta fase de compresión las moléculas ya adoptan una orientación preferencial regida por fuerzas intermoleculares. Posteriormente se produce un aumento rápido de la presión al disminuir el área por molécula. Esto significa que la monocapa ha alcanzado la fase sólida, *S*, caracterizada por ser rígida y compacta; en esta fase la interacción de las moléculas es muy fuerte y la orientación queda completamente restringida. Si se continúa con el proceso de compresión mecánica de las barreras, se puede llegar a alcanzar el colapso de la monocapa, lo que implica una rotura de la misma, ya que no hay espacio suficiente para que las moléculas se mantengan en una monocapa uniforme y puede darse la formación de multicapas, fragmentaciones totalmente aleatorias, o la pérdida de material hacia la subfase acuosa, lo que se ve correspondido en la mayoría de los casos con un descenso de la presión superficial.

Hay que resaltar que no todas estas fases y transiciones de fase se observan para todas las moléculas. Gracias a las isothermas π -A, podemos obtener información acerca de la reproducibilidad en la formación de la monocapa en la interfase aire-agua, así como de la organización y de las interacciones intermoleculares.

3.2.2. Reflexión UV-vis

Equipo: NIMA 702 BAM junto con el módulo Nanofilm Technologie GmbH.

El espectrómetro de reflexión utiliza como fuente de luz una lámpara denominada FiberLight DTM 6/50, compuesta a su vez por una lámpara de deuterio y otra de tungsteno, que producen luz blanca en el rango espectral de 240 a 1000 nm. El encendido de la misma se controla electrónicamente de manera externa.

En esta técnica se mide la diferencia en la reflectancia de una superficie acuosa limpia (que se utiliza como línea base) y la de una superficie acuosa sobre la que se han dispersado moléculas orgánicas. Tal como se ilustra en la [figura 2.11.](#), se hace incidir un haz de luz no polarizada de manera perpendicular a la superficie de estudio, parte de esta luz es transmitida a través de la subfase y recogida en una trampa de luz y otra parte es reflejada en la interfase existente entre el aire y el agua, denominada haz reflejado, y recogida por el detector. La presencia de las moléculas orgánicas en la interfase, provoca que el haz reflejado, $R_{D,S}$, sea diferente al haz reflejado por la subfase limpia, R_D .

Con el adecuado tratamiento de los datos registrados es posible obtener información sobre la orientación de las moléculas en la interfase aire-agua. También es posible determinar la formación de agregados H o J en función de la posición del máximo de la banda de reflexión.⁴⁰

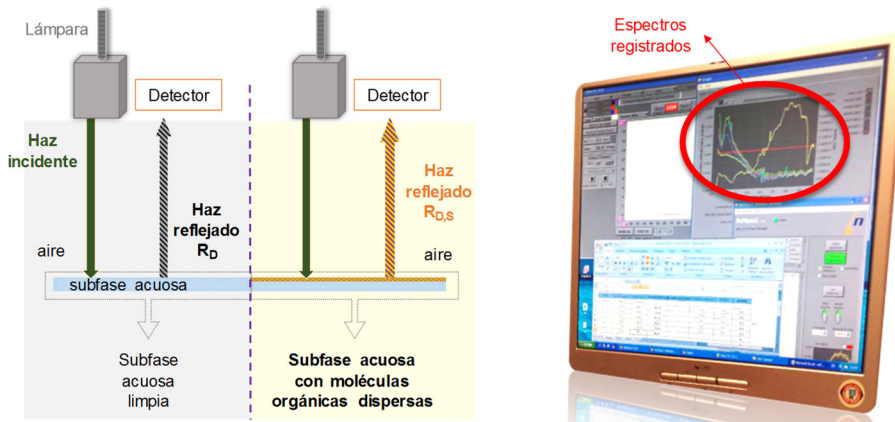


Figura 2.11. Esquema del funcionamiento de la técnica de reflexión UV-vis.

3.2.3. Microscopía ángulo Brewster (BAM)

Equipo: NIMA 702BAM + módulo microBAM.

El módulo microBAM se compone de un láser rojo con una potencia de 50 mW y una longitud de onda de 659 nm, cuenta con una cámara CCD controlada por un ordenador mediante una conexión USB y de resolución de 640 x 480 píxeles. El equipo cuenta con un ajuste vertical motorizado de alta precisión y una resolución lateral del sistema óptico en el plano de la superficie acuosa de 12 μm (de acuerdo con el *criterio Rayleigh*), cada imagen recogida abarca un campo de visión de 3600 x 4000 μm^2 .

Esta técnica se inició en 1991 como una metodología no invasiva que permite el estudio morfológico de las monocapas de Langmuir a escala micrométrica.⁴¹ Su funcionamiento se basa en el cambio del índice de refracción a consecuencia de tener una monocapa en la interfase aire-agua respecto a la misma interfase sin monocapa, tal como se muestra en el esquema de la derecha de la [figura 2.12.](#)

Esta microscopía permite una visualización directa de la superficie, pudiendo observarse la homogeneidad de la misma, las diferentes fases que aparezcan durante la formación de la monocapa, o la presencia de dominios a lo largo del proceso de compresión.

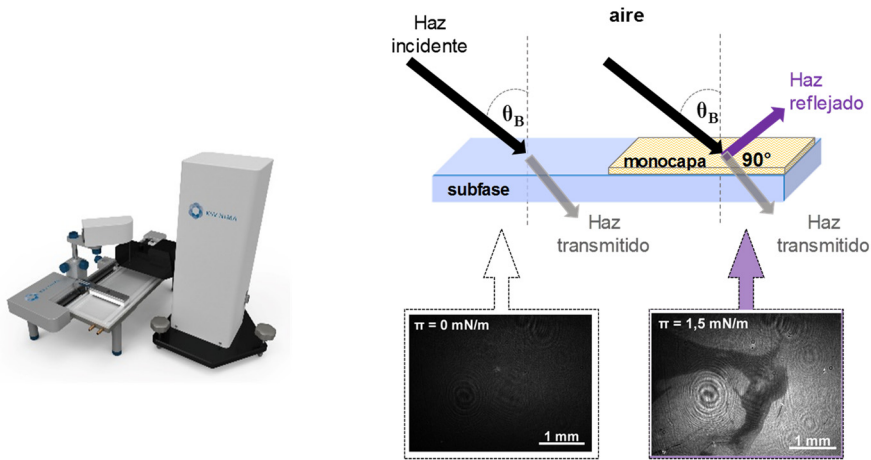


Figura 2.12. Imagen del equipo utilizado y esquema del funcionamiento del BAM.

La técnica está basada en la ley de Snell a partir de la que se desarrolla la ley de Brewster y se determina el ángulo de Brewster, θ_B , (nombrado en honor al físico escocés Sir David Brewster) que corresponde al ángulo de incidencia de luz, sobre una superficie, que anula la componente con polarización paralela al plano de incidencia.⁴²

Al hacer incidir un haz de luz (haz incidente) con una polarización paralela al plano de incidencia, sobre la interfase aire-agua con un ángulo de 53° , toda la radiación es transmitida sin producirse un haz reflejado, sin embargo, al tener sobre la interfase aire-agua moléculas dispersas, el índice de refracción se modifica, provocando que con el mismo ángulo de incidencia original, al verse disminuido ligeramente el ángulo de Brewster, sí hay un haz reflejado que convenientemente registrado por el sensor se traduce en una imagen.

3.2.4. Potencial superficial

Equipo: NIMA 702 BAM + módulo KSV NIMA Surface Potential Sensor.

Mediante la utilización de esta técnica se puede medir la diferencia de potencial entre los electrodos, consiguiendo información acerca de la orientación de las moléculas por detección en cambios del momento dipolar de las mismas.

El acople del módulo del potencial superficial permite registrar simultáneamente la isoterma π -A y la isoterma correspondiente al cambio de potencial durante el proceso de compresión de las barreras mecánicas, lo que se denomina isoterma ΔV -A. El módulo mide los cambios en el potencial superficial por el método del condensador de placa vibratoria.⁴²

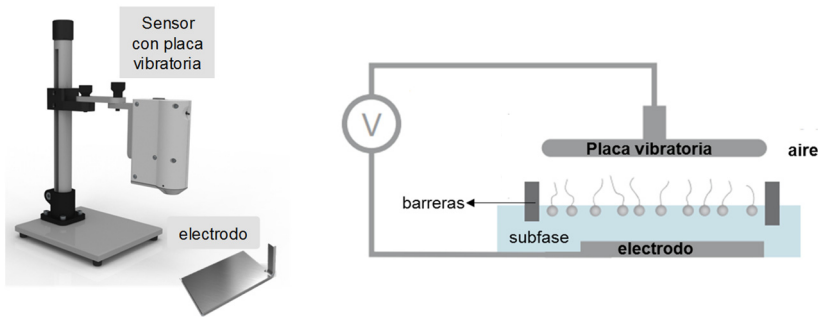


Figura 2.13. Ilustración del módulo utilizado para la medida del potencial superficial y funcionamiento básico.

La instalación consiste en posicionar un electrodo metálico en el fondo de la cuba, bajo la subfase, y el otro, lo más cercano posible (ca. 0,5 cm) a la monocapa en formación, tal como se ilustra en el esquema de la figura 2.13. Las moléculas dispersadas en la interfase aire-agua, poseen un momento dipolar de acuerdo a su estructura, y de acuerdo a la orientación que adopten, determinan el potencial que se mide entre la placa vibratoria y el electrodo sumergido. Una vez comienza la compresión mecánica de las barreras y poco a poco va disminuyendo el área disponible para cada una de las moléculas, la orientación de las mismas se va modificando, con el consecuente cambio en la orientación de su momento dipolar (y/o el de las moléculas de agua de la interfase), y en consecuencia del potencial superficial medido.

Si bien es cierto que en algunos casos la interpretación de la isoterma $\Delta V-A$ resulta compleja, gracias a la sensibilidad de ésta técnica se puede obtener información valiosa respecto a los cambios en la orientación de las moléculas que se dan en las distintas fases del proceso de formación de la monocapa, y por ende ayudar a analizar resultados complementarios obtenidos mediante otras técnicas experimentales.

3.3. Caracterización de películas ensambladas sobre sustrato sólido. Películas LB.

3.3.1. Voltametría cíclica (VC)

Para realizar los estudios de voltametría cíclica se ha utilizado un potencióstato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N, junto con una celda electroquímica de tres electrodos Metrohm 6.1415.210 acoplada. Los electrodos empleados han sido: electrodo de referencia de Ag/AgCl, 3M KCl (Metrohm 6.0733.100), electrodo auxiliar de platino (Metrohm 6.0351.100), y como electrodo de trabajo se ha utilizado un sustrato de Au Arrandee™ previamente lavado y activado a llama, que fue conectado eléctricamente al resto del sistema mediante un conector de pinza metálica.

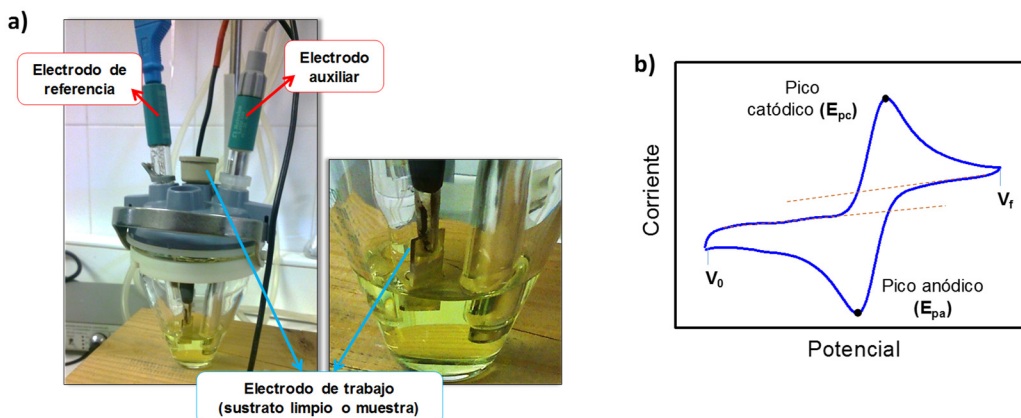


Figura 2.14. a) Celda electroquímica y electrodos utilizados. b) Voltagrama cíclico típico y magnitudes principales.

Esta técnica electroquímica permite el estudio de las propiedades redox de los compuestos químicos, así como el estudio de estructuras en la interfase electrodo-disolución. Consiste en aplicar un potencial y hacer que varíe de forma lineal en función del tiempo a una velocidad determinada, todo ello controlado mediante el software del potenciostato. Concretamente, se comienza el barrido a un potencial determinado (V_0), se llega al potencial final (V_f) y luego se vuelve de nuevo al valor del potencial fijado como inicial. Durante este proceso, el potenciostato va midiendo la corriente resultante debido al potencial aplicado, registrando el voltagrama correspondiente, figura 2.14. b. Este instrumento aplica una diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia midiendo la corriente eléctrica que pasa a través del electrodo de trabajo.

Como se observa en la figura 2.14. b, en el voltagrama cíclico que se registra típicamente en presencia de una sonda redox y del electrolito soporte, la corriente catódica va aumentando hasta alcanzar un valor máximo denominado E_{pc} , barrido en el que tiene lugar el proceso de reducción de la especie electroactiva. Una vez alcanzado el valor determinado como V_f , la dirección del barrido se revierte, avanzando ahora en sentido anódico, donde el valor de la corriente va aumentando hasta alcanzar un valor máximo, denominado como E_{pa} , y llegar a completar el ciclo llegando al punto inicial, V_0 . En este barrido tiene lugar el proceso de oxidación de la especie electroactiva. Esta curva proporciona, entre otros parámetros, información acerca del potencial redox de la especie electroactiva, de la cinética del proceso o de la irreversibilidad de los procesos, etc.

La voltametría cíclica puede usarse como una medida indirecta de la presencia de huecos o poros en la película.⁴³ Para ello se utiliza una sonda redox cuyos potenciales de oxidación y reducción son perfectamente conocidos. Como se muestra en la figura 2.15., un electrodo desnudo muestra el voltagrama de la sonda redox correspondiente (línea azul punteada), pero al registrar el voltagrama de un electrodo cubierto por la película, si esta está bien empaquetada el electrodo está completamente bloqueado y no se detectan los picos de oxidación y reducción (línea roja continua de la figura 2.15.) mientras que, si la película

presenta poros en su estructura, el electrodo aparece parcialmente bloqueado (línea verde discontinua de la figura 2.15.).

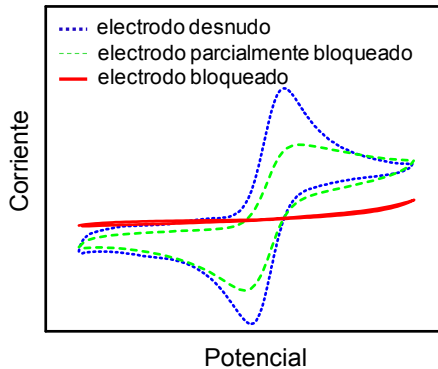


Figura 2.15. Ejemplo de voltagramas obtenidos para la determinación indirecta de la calidad de un ensamblado molecular.

Además de lo comentado hasta el momento, la voltametría cíclica se ha utilizado en esta tesis para determinar o constatar propiedades específicas de sistemas concretos, realizando estudios de desorción oxidativa o analizando la HER (reacción de evolución de hidrógeno), que serán abordados para cada caso correspondiente.

➤ **Protocolo de trabajo utilizado en VC:**

El electrodo de referencia se lava varias veces con agua destilada al inicio, final y entre experimento consecutivos si se modifica la sonda redox utilizada. El contra-electrodo se frota con una pequeña cantidad de alúmina en polvo humedecida en agua destilada y posteriormente se lava con agua destilada, siempre antes de cada experimento. El electrodo de trabajo, en el caso de utilizar un sustrato Au Arrandee™ se lava con EtOH y se activa a la llama con un quemador a fin de obtener Au (111), tras lo que se deja enfriar y se conecta a la pinza metálica. En el caso de utilizar un sustrato modificado o ensamblado molecular, el tratamiento se realiza previamente a la deposición de la película. Una vez modificado se conecta directamente a la pinza metálica.

Tras cada experimento, la celda electroquímica se deja con disolución acuosa de permanganato potásico en medio básico al menos durante una noche. Posteriormente se retira esta disolución, se enjuaga con agua destilada y con solución ácida de peróxido de hidrógeno, finalmente se enjuaga de nuevo con agua destilada.

Las sondas principales y los parámetros generales de las voltametrías realizadas en este trabajo son las siguientes:

- Sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: se prepara una disolución acuosa 1 mM $\text{Cl}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]$ y 0,1M en KCl. Ventana de potencial: 0,2 a -0,4 V. Velocidad de barrido estándar $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Previo a la realización de un experimento con esta sonda redox, la disolución se desoxigena durante al menos 15 minutos con una corriente de nitrógeno y se asegura la estanqueidad de la celda electrolítica.

- Sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$: se prepara una disolución acuosa 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 0,1M en KCl. Ventana de potencial: 0,8 a -0,2 V. Velocidad de barrido estándar $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Sonda "FcMeOH": se prepara una disolución acuosa 1 mM de ferrocenometanol y 0,1M en KClO_4 . Ventana de potencial: 0,6 a -0,2 V. Velocidad de barrido estándar $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. En este caso también se hace pasar una corriente de nitrógeno previamente al registro de los voltagramas.

3.3.2. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

Modelo QCM200 de Stanford Research Systems, con sensor QCM25. Este sensor es un disco fino de α -cuarzo cortado en dirección AT ($35^\circ 15'$) con electrodos de oro circulares en ambas caras.



Figura 2.16. Equipo QCM200 de Stanford Research Systems.

Este equipo permite detectar cambios de masa de hasta 10^{-9} gramos. Su principio de funcionamiento se basa en la deformación que se produce en el cuarzo al aplicar una diferencia de potencial en cada uno de sus extremos (efecto piezoeléctrico).^{44,45} La deformación se transmite en forma de onda de un extremo a otro del sensor, de manera que la microbalanza determina la frecuencia a la que la onda de salida o también denominada reflejada entra en resonancia con la deformación inicial, o lo que es lo mismo con la frecuencia de resonancia fundamental del cristal. La relación entre la masa depositada y la variación en la frecuencia fundamental viene dada por la ecuación de Sauerbrey:⁴⁶

$$\Delta f = \frac{2 f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde f_0 es la frecuencia propia de resonancia del sustrato de cuarzo, Δm , es la masa depositada sobre el sustrato, A , es el área del sensor, y ρ_q y μ_q son la densidad y el módulo de rigidez del cuarzo respectivamente con un valor de $\rho_q = 2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $2,95 \cdot 10^{11} \text{ din}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Dado que f_0 , A , ρ_q y μ_q son constantes referidas al cuarzo, pueden englobarse en un término denominado factor de sensibilidad del cristal, C_f , quedando la ecuación 2.2 simplificada en la Ec. 2.3.

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad \text{Ec. 2.3}$$

Experimentalmente lo que se realiza es un lavado del sustrato/sensor que va a utilizarse, y se toma el valor de frecuencia medido como valor inicial Q_0 . Posteriormente, se realiza la

deposición del material, y se registran los valores de frecuencia a distintos tiempos hasta que se observa que prácticamente no hay cambio en el valor de la frecuencia. Finalmente aplicando la ecuación 2.3, se puede determinar el cambio de masa por unidad de superficie, es decir, el recubrimiento superficial.

3.3.3. Tensiómetro

El equipo utilizado es un modelo Theta Lite de la marca Attension. Si bien posee una amplia funcionalidad, se ha utilizado principalmente para determinar el ángulo de contacto estático, $CA(\theta)$, en distintas superficies.

En ángulo de contacto se define como el ángulo que forma una gota de líquido al entrar en contacto con un sólido, y depende de las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido, así como de las fuerzas cohesivas dentro del líquido.

Por convenio, se ha establecido que cuando θ supera los 90° el líquido no moja al sólido, entendiéndose por mojabilidad la capacidad de los sólidos para formar interfaces con los líquidos, es decir que las fuerzas cohesivas son mayores que las adhesivas. En este caso se denomina a esta superficie como hidrófoba, si el líquido es agua. Lo contrario es el caso en que θ es inferior a 90° , donde las fuerzas adhesivas superan a las cohesivas y el líquido moja la superficie sólida, denominando a esta superficie como hidrófila, si el líquido es agua.

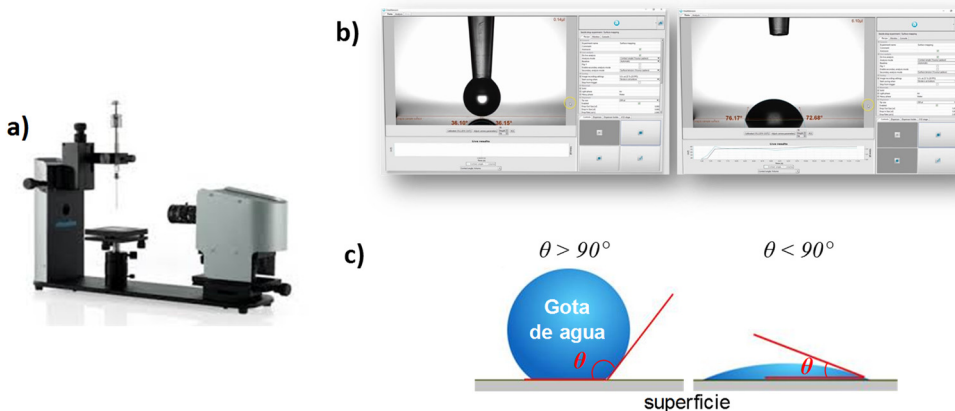


Figura 2.17. a) Tensiómetro Attension. b) Imagen del software durante la realización de medidas. c) Ángulo de contacto.

Utilizando siempre el mismo líquido para la realización de medidas, en nuestro caso agua Milli-Q®, principalmente el ángulo de contacto depende de la naturaleza de la superficie sólida, así como también de la rugosidad de la misma. En definitiva, si se realiza la medida del ángulo de contacto sobre una superficie sólida/sustrato limpio se obtiene un valor determinado para el mismo, si a continuación se modifica la superficie de ese sustrato con una película fina de otro material y se vuelve a medir de la misma forma el ángulo de

contacto, al modificarse la naturaleza y la rugosidad de la superficie, se observa un cambio en el ángulo de contacto, asociado directamente a esa nueva superficie de contacto.

3.3.4. Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El equipo utilizado para llevar a cabo la caracterización principalmente morfológica de monocapas ensambladas sobre sustratos sólidos ha sido un Multimode 8 ambiental de la empresa Veeco-Bruker equipado con una unidad de control Nanoscope V (Bruker), perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), reconocido por MINECO como Instalación Científico Técnica Singular (ICTS). Las medidas se han realizado siempre a temperatura ambiente y en aire.

La microscopía de fuerza atómica es una microscopía de barrido de sonda, SPM por sus siglas en inglés. En estas microscopías se puede controlar la posición tridimensional de una sonda o punta respecto a la muestra que se quiere caracterizar mediante un sistema de piezoeléctricos.

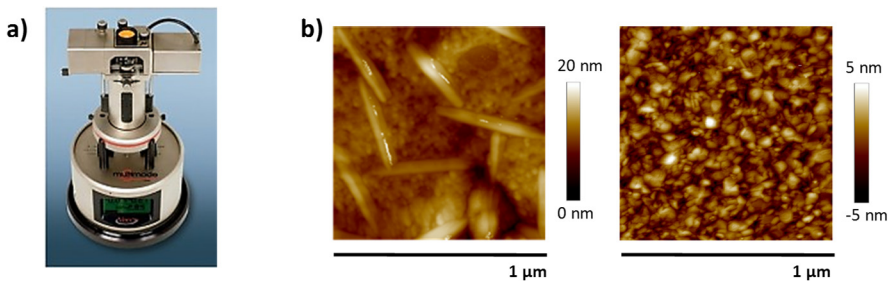


Figura 2.18. a) Imagen del equipo. **b)** Ejemplos de imágenes registradas mediante AFM.

En el caso del AFM la punta se coloca en un soporte flexible, también denominado “*cantilever*” o palanca, el que dependiendo de la interacción existente entre la punta y la superficie de la muestra sufre una deformación determinada. Esta interacción punta-muestra se basa en la medida de interacciones atómicas de corto (distancias de 0,1 nm aprox., debidas a la interacción de las nubes electrónicas de los átomos de punta y muestra) y de largo alcance (1 nm aprox.), entre las que se encuentran las fuerzas de van der Waals (atractivas), o fuerzas electroestáticas y/o magnéticas (atractivas o repulsivas). El valor de esta fuerza de interacción punta-muestra se encuentra típicamente entre 10^{-7} y 10^{-9} N dependiendo también de la distancia. Por lo tanto, seleccionando de manera correcta la punta a utilizar para cada muestra, es posible obtener mapas de la topografía superficial obteniendo resolución a escala nanométrica, así como también permite caracterizar otras propiedades físico-químicas.

El principio básico del AFM consiste primero en el correcto posicionamiento de la sonda, gracias al piezoeléctrico (movimiento en el eje Z) y a los tornillos presentes en el equipo (movimiento XY), y segundo, en la deflexión del *cantilever*. Para ello, se hace incidir un láser

sobre el *cantilever*, cuyo reflejo es recogido por un detector fotoeléctrico segmentado, figura 2.19. a. Al verse modificada la deflexión del *cantilever* se produce una diferencia de reflexión en el láser recogido por el detector que se traduce en una variación en el voltaje y viceversa.^{47,48,49,50}

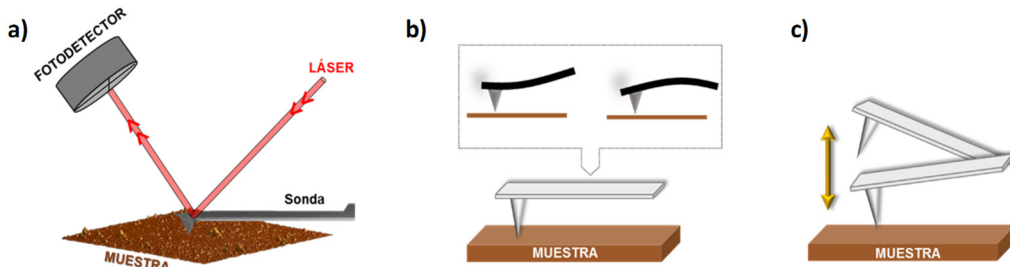


Figura 2.19. a) Esquema básico funcionamiento AFM. b) Modo contacto. c) Modo tapping.

Existen tres modos de trabajo en AFM: el modo de contacto o estático, el modo de no contacto o dinámico y el modo de contacto intermitente o *tapping*.⁵⁰ En el trabajo realizado con este equipo se han aplicado dos de ellos, el de contacto y el *tapping*, ambos ilustrados en la figura 2.19. b y c.

En el **modo de contacto**, el extremo de la punta está en contacto físico permanente con la superficie de la muestra, y las fuerzas de interacción punta-muestra provocan la deflexión vertical en el *cantilever*. La magnitud de esta deflexión (x) está determinada por la ley de Hooke (ec. 2.4), dependiente de la fuerza experimentada por la punta (F) así como de la constante de fuerza del *cantilever* (K).

$$F = -K \cdot x \quad \text{Ec. 2.4}$$

La punta va desplazándose por la muestra produciendo una deflexión del *cantilever* de acuerdo al perfil topográfico de la superficie de esta. En este modo de operación, la fuerza de interacción punta-muestra se mantiene constante durante el escaneo, esto se consigue utilizando la deflexión producida en el *cantilever* a cada momento como señal de retroalimentación o *feedback*, de manera que se va ajustando la posición vertical de la punta, para dar lugar a la imagen de la muestra.

Si bien es cierto que al escanear la superficie de la muestra se produce una deflexión vertical del *cantilever* que da lugar a la topografía, también se produce una deflexión lateral del mismo debido a las propiedades de fricción de la muestra, como consecuencia, el contacto continuado entre punta y muestra hace que este modo contacto resulte demasiado invasivo o incluso destructivo en el caso de muestras compuestas por materiales blandos, material que además puede quedar fijado a la punta impidiendo continuar con la medida.

Por ello el **modo tapping** resulta más adecuado para muestras blandas. En este modo de trabajo se produce un contacto intermitente entre punta y muestra, con una amplitud determinada, de forma que se evitan las fuerzas laterales o de fricción. Este ha sido el modo principal utilizado para la caracterización de las monocapas orgánicas ensambladas. En este

modo de trabajo el *cantilever* se hace vibrar mediante un piezoléctrico a un valor próximo a su frecuencia de resonancia. La señal de control que se utiliza en este caso es la variación de la amplitud de oscilación de la punta.

En la actualidad, existe una gran cantidad de sondas comerciales diferentes orientadas cada una de ellas hacia el uso que se les vaya a dar. Durante este trabajo, las puntas utilizadas son las que se describen a continuación, pertenecientes a la casa comercial Bruker.

RFESPA-75: 75-100 kHz, 1,5-6 N·m⁻¹, radio de 8 nm. Material: silicio dopado con antimonio (0,01 – 0,025 Ω·cm) y recubrimiento de aluminio (*cantilever*).

ScanAsyst-Air-HR: 130-160 kHz, 0,4-0,6 N·m⁻¹, radio de 2 nm. Material: nitruro de silicio y recubrimiento de aluminio (*cantilever*).

RTESPA-300: 300-400 kHz, 40-80 N·m⁻¹, radio de 8 nm. Material: silicio dopado con antimonio (0,01 – 0,025 Ω·cm) y recubrimiento de aluminio (*cantilever*).

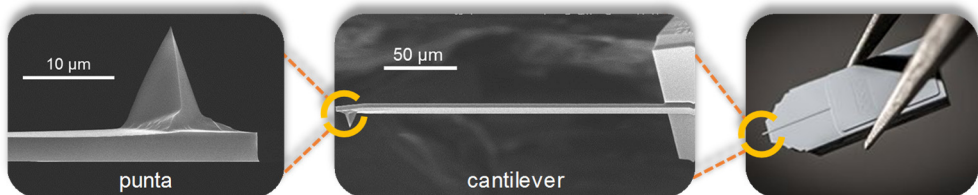


Figura 2.20. Imágenes microscopía electrónica (SEM) de sondas utilizadas para AFM Multimode (Bruker).

Esta técnica se ha utilizado para caracterizar la superficie de las monocapas orgánicas ensambladas y también para determinar el espesor de las mismas, aplicando el método del **rascado o scratch**.⁵¹ Brevemente, consiste en escanear y registrar la imagen de una zona de interés, lo más plana posible, en modo *tapping*, una vez escogida se cambia al modo de contacto, y se realiza un rascado en la superficie normalmente de 500 x 125 nm² que elimina la monocapa orgánica y deja al descubierto la superficie del oro. Tras el rascado, se regresa al modo *tapping* y se registra de nuevo la imagen, en la que aparecerá el rascado realizado. Posteriormente, realizando un análisis de la sección transversal obtenida y un análisis estadístico de la profundidad del rascado, se puede obtener el espesor de la monocapa. El tratamiento de las imágenes registradas se ha realizado con el software NanoScope V.1.40 de Bruker.

3.3.5. Espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS)

El equipo utilizado es un espectrofotómetro Kratos AXIS ultraDLD perteneciente al Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), con una fuente de rayos monocromática Al K (1486,6 eV).



Figura 2.21. Kratos AXIS ultraDLA.

Es una técnica de caracterización de superficies tanto cualitativa como cuantitativa, alcanzando hasta los 10 primeros nanómetros de espesor de la muestra. Permite determinar la composición química, la estructura y entorno químico diferenciando estados de oxidación, así como también perfiles en profundidad e imagen de acuerdo a la variación lateral de composición.^{52,53}

Brevemente, esta técnica se basa en la emisión de fotoelectrones debido al efecto fotoeléctrico. Cuando un fotón con energía $h\nu$ incide sobre los átomos más superficiales de la muestra, provoca que uno de los electrones internos tenga la suficiente energía cinética E_K como para salir expulsado del nivel energético en el que se encuentra, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad \text{Ec. 2.5}$$

Siendo E_B la energía del nivel donde se encuentra electrón, o energía de enlace, y Φ el valor de la función de trabajo del espectrofotómetro. Dado que el valor de E_K (recogida por el detector del equipo), Φ , y la energía del fotón incidente son valores conocidos, se puede determinar el valor de la energía de enlace, parámetro que es único y que permite identificar al electrón de forma específica en cuanto al elemento y nivel atómico al que pertenece.

En el marco del estudio de películas delgadas esta técnica resulta muy útil, ya que permite identificar los elementos presentes en la misma, y además conocer el entorno químico, es decir, aporta información acerca de los distintos tipos de ligando que rodean al átomo, el número o tipo de enlaces o como ya se ha comentado anteriormente, sobre el estado de oxidación. En el caso que aquí se trata esto significa que una vez que tenemos una monocapa ensamblada sobre un sustrato sólido, se puede discernir entre los grupos que tenemos orientados y anclados en la superficie del sustrato (principalmente oro), con respecto a aquellos que se encuentran orientados hacia el exterior.^{22,54,55,56} Además, permite diferenciar entre especies quimisorbidas y fisisorbidas.

Otra de las principales razones por las que se utiliza esta técnica de caracterización de superficies es porque permite conocer el espesor de películas delgadas, basándonos en la atenuación de la señal.⁵⁷ De este modo, si tenemos una película homogénea ensamblada sobre un sustrato de oro, podemos comparar la intensidad de las señales del espectro XPS obtenido correspondientes a la región Au_{4f} , con la intensidad de las señales en la misma región del sustrato de oro desnudo, obteniendo el espesor de la película (d) aplicando la siguiente ecuación:

$$I_E = I_s \cdot e^{(-d/\lambda \cdot \text{sen}\Phi)} \quad \text{Ec. 2.6.}$$

Donde d es el espesor de la película, I_E e I_S son el promedio de las intensidades de las bandas del Au $4f_{5/2}$ y del Au $4f_{7/2}$ atenuada por la película ensamblada y la del sustrato de oro desnudo, respectivamente; Φ es el ángulo de salida de los fotoelectrones respecto a la superficie de la muestra (90°), y λ es la longitud de atenuación efectiva de los fotoelectrones ($4,2 \pm 0,1$ nm).

3.3.6. Microscopia de transmisión de electrones (TEM).

Para caracterizar el electrodo superior de algunos de los dispositivos desarrollados en este trabajo se ha utilizado un microscopio de transmisión electrónica, concretamente el FEI Tecnai F30, perteneciente al LMA.

Está equipado con un cañón de emisión de campo y una lente-objetivo SuperTwin[®], que permite obtener una resolución de 0,19 nm. Puede trabajar en modo TEM y en modo Barrido-Transmisión (STEM). Además, está equipado con un detector anular de alto ángulo (HAADF) para hacer imágenes de contraste Z. Combinado con el modo STEM permite obtener mapas y perfiles de composición química.

Para obtener imágenes en modo TEM el microscopio tiene la cámara Gatan Ultrascan CCD 2k x 2k. La utilización de este equipo no se ha realizado como usuario independiente.



Figura 2.22. FEI Tecnai F30.

4. Técnicas y equipos utilizados para la medida de las propiedades eléctricas

4.1. Microscopia de efecto túnel (STM)

El equipo utilizado es un Agilent STM con el software Picoscan 5.3.3, perteneciente al grupo de investigación *Molecular Electronics* de la Universidad de Liverpool, figura 2.23. a. El equipo se ha utilizado como usuario independiente.

Explicado de una manera básica, un STM consiste en una sonda o punta metálica muy afilada y conductora que está unida a un piezoelectrico. A su vez, este piezoelectrico está formado por tres transductores piezoelectricos que permiten trasladar la punta en las tres direcciones espaciales, x , y , z . Al aplicar un voltaje, cada piezoelectrico se expande o se contrae permitiendo un control muy preciso de la posición de la punta.

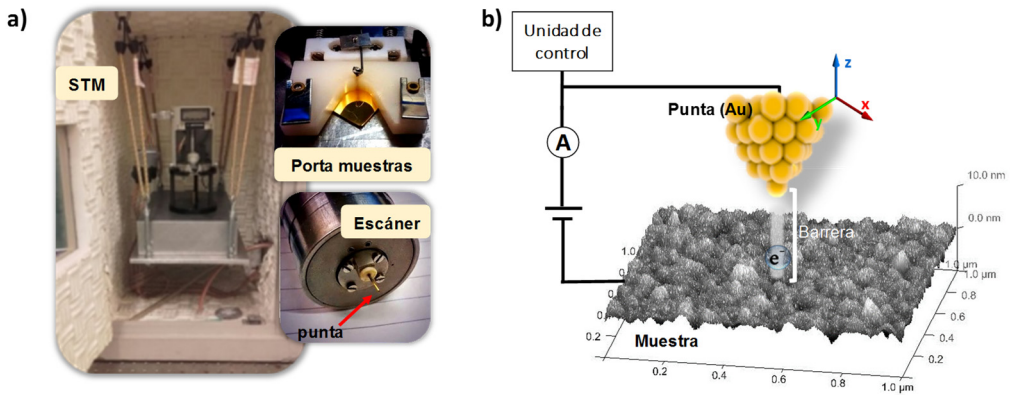


Figura 2.23. a) Imagen del equipo utilizado. b) Esquema básico del funcionamiento de un STM.

La sonda se posiciona tan cerca de la superficie que aplicando una diferencia de potencial entre punta y muestra y debido al efecto túnel, se posibilita que los electrones atraviesen la barrera de potencial existente entre la sonda y muestra. La corriente túnel se registra en función de la posición de la punta y de este modo se puede obtener información topográfica y de conductancia de la muestra en cuestión, si bien es cierto que la posibilidad de que los electrones atraviesen la barrera por efecto túnel, disminuye exponencialmente conforme la distancia entre punta y muestra es mayor.^{58,50,59,60}

La utilización de este equipo está centrada en la medida de las propiedades eléctricas de los sistemas desarrollados durante la tesis doctoral. Para ello, se han utilizado dos técnicas distintas:

- **La técnica $I(s)$** , con la que se han estudiado las propiedades eléctricas de los hilos moleculares sintetizados y gracias a la que se puede medir, idealmente, la conductancia a través de una sola molécula.⁶¹ Figura 2.24.
- **La técnica *touch-to-contact* (TTC)**, desarrollada previamente en el grupo Platón para medir la conductividad de los ensamblados moleculares (monocapa orgánica ensamblada sobre un sustrato sólido).⁵⁴ Figura 2.25.

El método o **técnica** denominada como **$I(s)$** , donde I representa la intensidad de corriente y s la distancia, no implica en ningún momento el contacto de la punta del STM con el sustrato. En este caso, la punta se aproxima al sustrato, que está cubierto por la molécula objeto de estudio (con una densidad superficial muy baja), de manera que cuando la punta está suficientemente próxima, las moléculas forman la unión, permitiendo medir el paso de corriente a su través. Habitualmente la forma característica de los eventos asociados a la formación de la unión molecular, se ajusta al evento genéricamente denominado como *plateau*, caracterizado por tener una región en la que el valor de la corriente se mantiene constante mientras que la distancia aumenta (recuadro de figura 2.24. b).

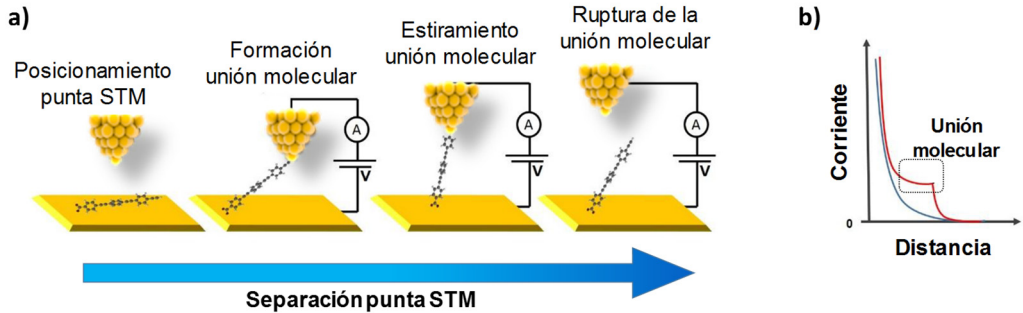


Figura 2.24. a) Esquema de la técnica $I(s)$. b) Gráfica tipo registrada con (rojo) y sin (azul) unión molecular.

➤ **Protocolo de trabajo utilizado para la técnica de medida $I(s)$:**

Se prepara una disolución de la molécula en el disolvente apropiado, de una concentración de 10^{-4} M. Se lava, se seca y se activa a la llama un sustrato de Au Arrandee™, una vez se ha enfriado se introduce en la disolución que contiene la molécula de interés durante 40 segundos y se saca del sistema. Se lava y seca de nuevo el sustrato con las moléculas incorporadas y se posiciona en el porta muestras. La muestra se renueva cada dos días de medida. Una vez se ha colocado la muestra se comprueba que el contacto eléctrico sea correcto con la ayuda de un multímetro. El porta-muestras utilizado permite realizar las medidas en líquido, siendo el disolvente utilizado mesitileno desoxigenado.^{62,63,64,65} Se utilizaron puntas de oro (hilo de oro de 0,25 mm, 99,99%, Goodfellow tanto mecánicamente cortadas como electroquímicamente afiladas (disolución 1:1 HCl EtOH, aproximadamente +7,0 V)⁶⁶ y a temperatura ambiente. Una vez se ha puesto a punto el equipo se registran en total en torno a 500 curvas $I(s)$, figura 2.24. b curva roja, tomadas en distintos puntos de la muestra y de diferentes muestras, seleccionando solo curvas que presentan un evento. Una vez recogidos los datos se procede a su interpretación mediante la construcción de histogramas, tras lo que se obtiene el valor más probable para la conductancia molecular.

La determinación de las propiedades eléctricas de los ensamblajes moleculares se lleva a cabo mediante el método "touch-to-contact" (TTC). Brevemente, este método se basa en conseguir la colocación de la punta del STM justo encima de la monocapa molecular y posteriormente registrar la intensidad de corriente túnel en función de la diferencia de potencial entre la punta y el sustrato, obteniéndose las denominadas curvas $I-V$, figura 2.25. b.

Para lograr posicionar la punta del STM perfectamente encima de la monocapa molecular es necesario realizar un trabajo de caracterización previo en el que se determina el espesor de la monocapa (XPS, AFM) así como la distancia sustrato-punta (s). Esta distancia (s), se determina mediante una cuidadosa calibración previa en la que los parámetros del STM (intensidad de corriente túnel, I_0 , y voltaje de la punta, U_t) pueden ser convertidos en una distancia absoluta, tal como se comenta a continuación.

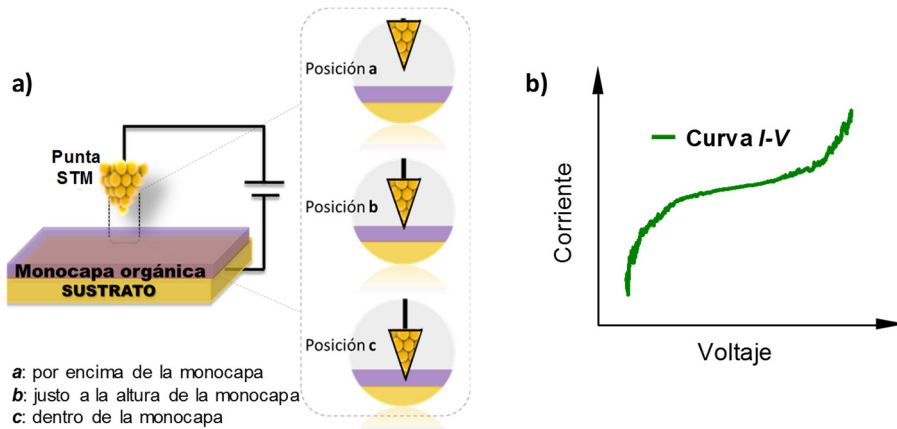


Figura 2.25. a) Esquema de la técnica TTC. **b)** Curva $I-V$ tipo obtenida.

Para cada uno de los ensamblados moleculares se han registrado al menos 300 curvas $I-V$ en cada una de las posiciones escogidas (posiciones a, b y c figura 2.25. a) a partir de regiones y muestras diferentes a fin de asegurar la reproducibilidad y fiabilidad de las medidas. Finalmente, lo que se representa es una media de todas las curvas registradas para cada distancia.

Respecto a la parte experimental asociada a esta técnica, las puntas utilizadas son las mismas que las mencionadas para la técnica $I(s)$. Las muestras se han preparado inmediatamente antes de su caracterización eléctrica. En este caso las medidas se realizan en aire y a temperatura ambiente.

➤ **Determinación de la distancia punta-sustrato inicial (s_0). Calibración.**

El primer paso para realizar la calibración consiste en registrar entre 10 y 20 curvas $I(s)$ donde no se observe ningún tipo de evento, es decir, que las curvas presenten un decaimiento exponencial monótono de la intensidad de corriente a medida que se aleja la punta del sustrato, como se muestra en la figura 2.26. a.

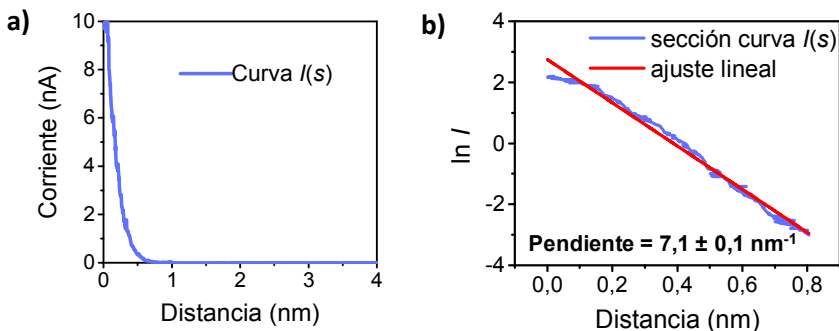


Figura 2.26. a) Ejemplo de curva $I(s)$ para calibración. **b)** Ajuste lineal y obtención de dnI/ds .

Los parámetros utilizados para el registro de estas curvas de calibración son, de manera generalizada, una corriente $I_0 = 10 \text{ nA}$ y un potencial aplicado de $U_t = 0,6 \text{ V}$. Una vez se tiene un número de curvas adecuado, se tratan los datos de cada una de ellas mediante un programa informático (Origin en este caso), se representa el valor del $\ln I$ frente al desplazamiento (s) y se ajusta linealmente como se muestra en la [figura 2.26. b](#). La pendiente que se obtiene es $d \ln I / ds$. Esto se lleva a cabo para todas las curvas registradas y finalmente se hace una media con los valores de las pendientes obtenidas.

La distancia punta-muestra (s) depende directamente de la corriente túnel que circula por la punta y del potencial que se aplique entre punta y sustrato (I_0 y U_t respectivamente) de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S_0 = \frac{\ln(G_0 \cdot U_t / I_0)}{d \ln I / ds} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde G_0 se define como la unidad de conductancia cuántica que se corresponde con un 100 % de paso de electrones de un electrodo al otro a través de un punto de contacto.⁶⁷ Para metales, como el oro, su valor es de $77,4 \text{ } \mu\text{S}$. Generalmente, una vez se tiene el valor de conductancia/conductividad de una molécula o sistema, se expresa respecto a esta unidad.

De manera que de acuerdo a la [ecuación 2.7](#), conociendo los parámetros del equipo, se puede determinar a qué distancia se encuentra la punta del sustrato, s_0 .

Una vez finalizado este proceso de calibración, dejando fijo uno de los parámetros ajustables del equipo, normalmente el potencial aplicado, U_t , es posible situar la punta a la distancia de interés variando la corriente (I , también denominado *set point*).

Por ejemplo, si se quiere posicionar la punta a una distancia $s = 1,5 \text{ nm}$ respecto del sustrato, y $U_t = 0,6 \text{ V}$, basta con sustituir los valores en la [ecuación 2.7](#) para determinar la corriente que se debe aplicar.

$$I = \frac{G_0 \cdot U_t}{e^{((d \ln I / ds) \cdot s)}} = \frac{77480 \text{ nS} \cdot 0,6 \text{ V}}{e^{(7,1 \text{ nm}^{-1} \cdot 1,5 \text{ nm})}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

4.2. AFM conductivo (c-AFM)

El equipo utilizado es un c-AFM, Bruker ICON, con control de humedad por corriente de N_2 con el modo *Peak Force Tunnelling AFM* (PF-TUNA™). Las puntas utilizadas para realizar las medidas son PF-TUNA™, recubiertas de Pt/Ir 20 nm, con un radio de 0,25 nm, una frecuencia de resonancia de 70 kHz y una constante de fuerza de $0,4 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$. Las medidas con este equipo se han realizado en el Centro Nacional de Microelectrónica (CNME/CSIC), en el marco de una colaboración con el Prof. Pérez-Murano.

Aunque ya se ha comentado el principio operativo del AFM, hay que resaltar que el modo *Peak Force*[®] se engloba en el modo operativo de *tapping*, pero en este caso lo que se controla no es la oscilación del cantilever, si no la fuerza máxima que se aplica con la punta sobre la muestra.

Dado que este equipo sólo se ha utilizado en uno de los sistemas estudiados durante la tesis doctoral, se incluye un desarrollo más amplio sobre el empleo del mismo en el capítulo correspondiente.

5. Materiales

5.1. Sustratos

- Sustratos de oro sobre vidrio

Se adquieren en la casa comercial ArrandeeTM, son sustratos de oro sobre vidrio con una capa intermedia de cromo. Tras su activación a llama se obtienen terrazas Au (111) bien definidas de varios cientos de nanómetros de tamaño. El tamaño estándar de los sustratos es de 11 x 11 mm². La activación consiste en acercar al sustrato la llama de un quemador hasta que sustrato se pone rusiente, se deja enfriar y se repite el proceso 2 veces más. [Figura 2.27. a.](#)

- Sustratos oro sobre mica

Se adquieren en forma de láminas de 25 x 25 mm², en la empresa *Georg Albert PVD-Coating*. Estas láminas están formadas por una capa de oro (111) de 300 nm de espesor sobre una base de mica. Partiendo de la lámina, se recorta con tijeras el trozo que se vaya a utilizar como sustrato. [Figura 2.27. b.](#)

- Sustratos cuarzo

Se utiliza cuarzo Suprasil[®] (QS) de la casa comercial Hellma[®]. [Figura 2.27. c.](#), al igual que para las cubetas utilizadas en las medidas de UV-vis en disolución.

- Sustratos QCM

Los sustratos utilizados en la microbalanza de cuarzo, se adquieren en la casa comercial *Standford Research Systems*. Son discos finos de α -cuarzo con electrodos de oro circulares en ambas caras. Su frecuencia fundamental de resonancia es de 5 MHz y su área efectiva de 0,8 cm². [Figura 2.27. d.](#)

- Sustratos de mica

Se utilizan láminas de mica de la casa comercial *Ted Pella, Inc.*, de calidad VI, con un espesor de 0,15-0,177 mm. Previamente a su utilización se realiza un proceso de exfoliación. [Figura 2.27. e.](#)

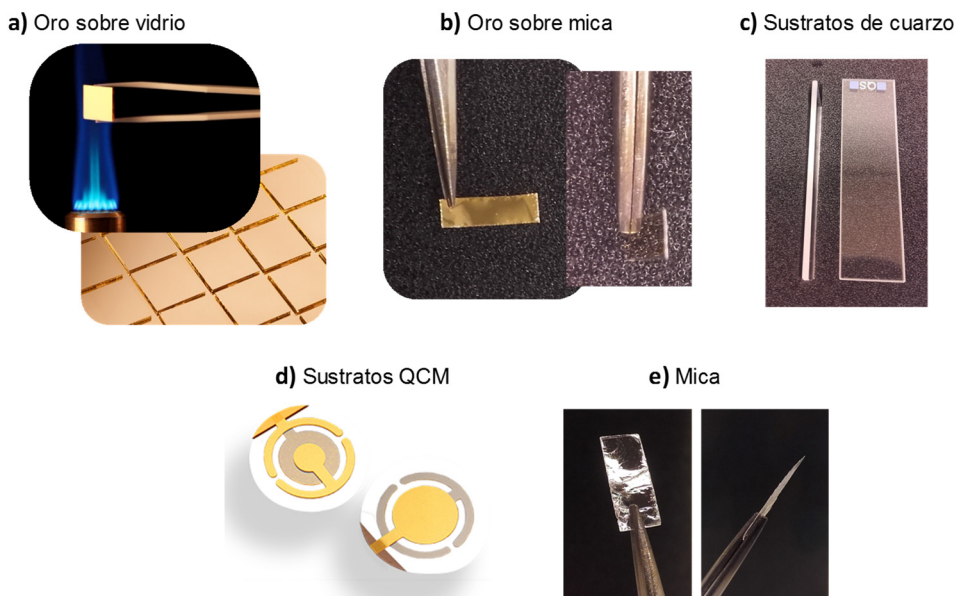


Figura 2.27. Imágenes de los distintos sustratos utilizados en este trabajo.

5.2. Reactivos y disolventes

Todos los reactivos utilizados se han adquirido principalmente de dos casas comerciales, Sigma-Aldrich® y Acros™. Los disolventes utilizados, así como la sílica gel para las columnas cromatográficas de purificación han sido suministrados por Sigma-Aldrich® y Scharlab S.L.

6. Referencias

- (1) Doucet, H.; Hierso, J. C. Palladium-Based Catalytic Systems for the Synthesis of Conjugated Enynes by Sonogashira Reactions and Related Alkynylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834–871.
- (2) Kürti, L.; Czakó, B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier, **2005**.
- (3) Chinchilla, R.; Najera, C.; Nájera, C. Recent Advances in Sonogashira Reactions. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084–5121.
- (4) *Palladium-Catalyzed Coupling Reactions. Practical Aspects and Future Developments*; Molnár, Á., Ed.; Wiley-VCH, **2013**.
- (5) Roy, D.; Uozumi, Y. Recent Advances in Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions at Ppm to Ppb Molar Catalyst Loadings. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 602–625.
- (6) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (7) Meyer, J. P.; Adumeau, P.; Lewis, J. S.; Zeglis, B. M. Click Chemistry and Radiochemistry: The First 10 Years. *Bioconj. Chem.* **2016**, *27*, 2791–2807.
- (8) Casas-solvas, J. M.; Vargas-berenguel, A.; Capita, L. F.; Santoyo-gonza, F.; Qui, Ä. De. Convenient Methods for the Synthesis of Ferrocene – Carbohydrate Conjugates. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3687–3690.
- (9) Otero, R.; Gallego, J. M.; Parga, A. L. V. De; Martín, N.; Miranda, R. Molecular Self-Assembly at Solid

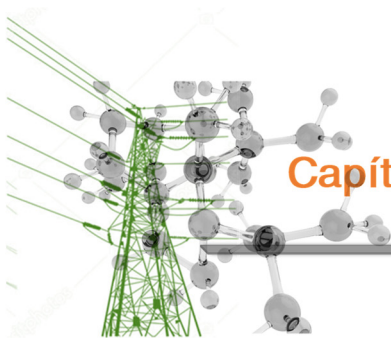
- Surfaces. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5148–5176.
- (10) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248–4286.
 - (11) Köpf, M. H.; Harder, H.; Reiche, J.; Santer, S. Impact of Temperature on the LB Patterning of DPPC on Mica. *Langmuir* **2011**, *27*, 12354–12360.
 - (12) Haro, M.; Villares, A.; Gascón, I.; Martín, S.; Oriol, L.; Cea, P. Photochemical Behaviour of an Acid-Terminated Azopolymer in Solution and in Langmuir-Blodgett Films. *Curr. Appl. Phys.* **2010**, *10*, 874–879.
 - (13) Yan, C.; Dybek, A.; Hanson, C.; Schulte, K.; Cafolla, A. A.; Dennis, J.; Moriarty, P. Langmuir-Blodgett Films of C60 and C60O on Silicon: Islands, Rings and Grains. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 1650–1654.
 - (14) Fujii, S.; Morita, T.; Kimura, S. Fabrication of Langmuir Blodgett Film of a Fullerene Derivative with a Cyclic Peptide as an Anchor. *Bioconjug. Chem.* **2007**, *18*, 1855–1859.
 - (15) Haro, M.; Giner, B.; Gasco, I.; Royo, M.; Lo, M. C.; Ciencias, F. De; Francisco, P. D. S. Isomerization Behavior of an Azopolymer in Terms of the Langmuir-Blodgett Film Thickness and the Transference Surface Pressure. *Macromolecules* **2007**, *40*, 2058–2069.
 - (16) Chen, X.; Lenhert, S.; Hirtz, M.; Lu, N. A. N.; Fuchs, H. Langmuir – Blodgett Patterning : A Bottom – Up Way To Build Mesostructures over Large Areas. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 393–401.
 - (17) Chen, P.; Ma, X.; Zhang, Y.; Hu, K.; Liu, M. Nanofibers and Nanospirals Fabricated through the Interfacial Organization of a Partially Fluorinated Compound. *Langmuir* **2007**, *23*, 11100–11106.
 - (18) Gao, P.; Liu, M. Compression Induced Helical Nanotubes in a Spreading Film of a Bolaamphiphile at the Air/water Interface. *Langmuir* **2006**, *22*, 6727–6729.
 - (19) Al-owaedi, O.; Eaves, S.; Lemmer, M.; Skelton, B.; Osorio, H.; Higgins, S.; Cea, P.; Long, N.; Lambert, C.; Low, P. J. Single-Molecule Conductance Studies of Organometallic Complexes Bearing 3-Thienyl Contacting Groups. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2133–2143.
 - (20) Herrer, L.; Sebastian, V.; Martín, S.; González-orive, A.; Pérez-murano, F.; Low, P. J.; Serrano, J. L.; Santamaria, J.; Cea, P. High Surface Coverage of a Self-Assembled Monolayer by in Situ Synthesis of Palladium Nanodeposits. *Nanoscale* **2017**, *9*, 13281–13291.
 - (21) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.
 - (22) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett Films. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5352–5363.
 - (23) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600–3610.
 - (24) Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. Langmuir-Blodgett Films Incorporating Molecular Wire Candidates of Ester-Substituted Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivatives. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 3683–3687.
 - (25) Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrés, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. M. Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7201–7209.
 - (26) Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. Preparation and Characterization of Langmuir and Langmuir-Blodgett Films from a Nitrile-Terminated Tolan. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 857–864.
 - (27) Li, X.; Zhang, L.; Wang, X.; Shimoyama, I.; Sun, X.; Seo, W. K.; Dai, H. Langmuir-Blodgett Assembly of Densely Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes from Bulk Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4890–4891.

- (28) Jia, L.; Zhang, Y.; Li, J.; You, C.; Xie, E. Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Langmuir-Blodgett Technique. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 074318–7pp.
- (29) Tao, A. R.; Huang, J.; Yang, P. Langmuir - Blodgett of Nanocrystals and Nanowires. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1662–1673.
- (30) Yang, P. Nanotechnology: Wires on Water. *Nature* **2003**, *425*, 243–244.
- (31) Liu, J.; Zhu, J.; Zhang, C.; Liang, H.; Yu, S. Mesosstructured Assemblies of Ultrathin Superlong Tellurium Nanowires and Their Photoconductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8945–8952.
- (32) Saha, S.; Ghosh, M.; Dutta, B.; Chowdhury, J. Self-Assembly of Silver Nanocolloids in the Langmuir-Blodgett Film of Stearic Acid: Evidence of an Efficient SERS Sensing Platform. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47*, 168–176.
- (33) Fujimori, A.; Ohmura, K.; Honda, N.; Kakizaki, K. Creation of High-Density and Low-Defect Single-Layer Film of Magnetic Nanoparticles by the Method of Interfacial Molecular Films. *Langmuir* **2015**, *31*, 3254–3261.
- (34) Choudhary, K.; Manjuladevi, V.; Gupta, R. K.; Bhattacharyya, P.; Hazra, A.; Kumar, S. Ultrathin Films of TiO₂ Nanoparticles at Interfaces. *Langmuir* **2015**, *31*, 1385–1392.
- (35) Wang, Z.; Yu, T.; Nian, P.; Zhang, Q.; Yao, J.; Li, S.; Gao, Z.; Yue, X. Fabrication of a Highly B-Oriented MFI-Type Zeolite Film by the Langmuir-Blodgett Method. *Langmuir* **2014**, *30*, 4531–4534.
- (36) Guo, Y.; Tang, D.; Du, Y.; Liu, B. Controlled Fabrication of Hexagonally Close-Packed Langmuir-Blodgett Silica Particulate Monolayers from Binary Surfactant and Solvent Systems. *Langmuir* **2013**, *29*, 2849–2858.
- (37) Jacoby, M. 80-Year-Old Langmuir-Blodgett Technique Gets An Electro spray Update. *Chemical & Engineering News*. American Chemical Society August 31, 2015, p 3.
- (38) Nie, H. L.; Dou, X.; Tang, Z.; Jang, H. D.; Huang, J. High-Yield Spreading of Water-Miscible Solvents on Water for Langmuir-Blodgett Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10683–10688.
- (39) Langmuir, I.; Schaefer, V. J. Activities of Urease and Pepsin Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 1351–1360.
- (40) Cea, P.; Martín, S.; Villares, A.; Möbius, D.; Carmen López, M. Use of UV-Vis Reflection Spectroscopy for Determining the Organization of Viologen and Viologen Tetracyanoquinodimethanide Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 963–970.
- (41) Roldán-Carmona, C.; Giner-Casares, J. J.; Pérez-Morales, M.; Martín-Romero, M. T.; Camacho, L. Revisiting the Brewster Angle Microscopy: The Relevance of the Polar Headgroup. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2012**, *173*, 12–22.
- (42) Sotiropoulos, D. A. Brewster Angle for Fluids – Solid Interfaces. *J. Sound Vib.* **1995**, *185*, 501–506.
- (43) Cea, P.; López, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. The Use of Cyclic Voltammetry to Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Films. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 723–725.
- (44) Huang, X.; Bai, Q.; Hu, J.; Hou, D. A Practical Model of Quartz Crystal Microbalance in Actual Applications. *Sensors* **2017**, *17*, 1–9.
- (45) Mecea, V. M. Is Quartz Crystal Microbalance Really a Mass Sensor? *Sensors Actuators A* **2006**, *128*, 270–277.
- (46) Sauerbrey, G. Verwendung von Schwingquarzen Zur Wägung Dünner Schichten Und Zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Phys.* **1959**, *155*, 206–222.
- (47) Jallili, N.; Laxminarayana, K. A Review of Atomic Force Microscopy Imaging Systems: Application to Molecular Metrology and Biological Sciences. *Mechatronics* **2004**, *14*, 907–945.
- (48) Dufrière, Y. F.; Ando, T.; Garcia, R.; Alsteens, D.; Martinez-Martin, D.; Engel, A.; Gerber, C.; Müller, D. J. Imaging Modes of Atomic Force Microscopy for Application in Molecular and Cell Biology. *Nat. Nanotechnol.* **2017**, *12*, 295–307.
- (49) Carpick, R. W.; Salmeron, M. Scratching the Surface: Fundamental Investigations of Tribology with

- Atomic Force Microscopy. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1163–1194.
- (50) Voigtländer, B. *Scanning Probe Microscopy*; Springer, **2016**.
- (51) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono-and Multilayer Formation by Diazonium Reduction on Carbon Surfaces Monitored with Atomic Force Microscopy 'scratching'. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837–3844.
- (52) LMA (Laboratorio de Microscopias Avanzadas). <http://lma.unizar.es/>. Espectrómetro de fotoelectrones de rayos - X (XPS -AES). Modelo Kratos AXIS UltraDLD.
- (53) Engelhard, M. H.; Droubay, T. C.; Du, Y. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*; Elsevier, **2017**; pp 716–724.
- (54) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.
- (55) Osorio, H. M. Ensamblaje Y Caracterización de Compuestos Orgánicos Para La Fabricación de Dispositivos Electrónicos Moleculares. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, **2015**.
- (56) Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A. S.; Jaffrezic-Renault, N.; Donnet, C.; Garrelie, F.; et al. Robust Electrografting on Self-Organized 3D Graphene Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1424–1433.
- (57) Baint, C. D.; Whitesides, G. M. Attenuation Lengths of Photoelectrons in Hydrocarbon Films. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 1670–1673.
- (58) Binnig, G.; Rohrer, H. Scanning Tunneling Microscopy—from Birth to Adolescence. *Rev. Mod. Phys.* **1987**, *59*, 615–625.
- (59) Chiang, S. Imaging Atoms and Molecules on Surfaces by Scanning Tunnelling Microscopy. *J. Phys. D App. Phys.* **2011**, *44*, 464001–464020.
- (60) Ramachandra Rao, M. S.; Margaritondo, G. Three Decades of Scanning Tunnelling Microscopy That Changed the Course of Surface Science. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2011**, *44*, 460301.
- (61) Haiss, W.; Zalinge, H. Van; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Hö, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. Redox State Dependence of Single Molecule Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294–15295.
- (62) Xia, J. L.; Diez-Perez, I.; Tao, N. J. Electron Transport in Single Molecules Measured by a Distance-Modulation Assisted Break Junction Method. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 1960–1964.
- (63) Li, C.; Pobelov, I.; Wandlowski, T.; Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. Charge Transport in Single Au | Alkanedithiol | Au Junctions: Coordination Geometries and Conformational Degrees of Freedom. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 318–326.
- (64) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458–462.
- (65) Milan, D. C.; Al-Owaedi, O. A.; Oerthel, M. C.; Marqués-González, S.; Brooke, R. J.; Bryce, M. R.; Cea, P.; Ferrer, J.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; et al. Solvent Dependence of the Single Molecule Conductance of Oligoynes-Based Molecular Wires. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 15666–15674.
- (66) Ren, B.; Picardi, G.; Pettinger, B. Preparation of Gold Tips Suitable for Tip-Enhanced Raman Spectroscopy and Light Emission by Electrochemical Etching. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 837–841.
- (67) Chen, F.; Hihath, J.; Huang, Z.; Li, X.; Tao, N. J. Measurement of Single-Molecule Conductance. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 535–564.

The background features a series of overlapping triangles in shades of blue, yellow, green, and orange, each filled with a repeating pattern of interconnected hexagonal rings. A white rectangular box with a black border is positioned horizontally across the middle of the image, containing the section title. To the right, a large green triangle is partially visible, and several thin black lines intersect in a star-like pattern.

Sección A. Sistemas de anclaje simple



Capítulo 3.

Sistema TMS-OPE-Py

Índice capítulo 3. Sistema TMS-OPE-Py

1. Introducción.....	47
2. Síntesis de la molécula TMS-OPE-Py.....	48
3. Fabricación y caracterización de películas Langmuir y Langmuir–Blodgett.....	51
3.1. Películas de Langmuir.....	52
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett	56
3.3. Propiedades eléctricas de Películas LB sobre sustrato Au (111).....	62
4. Resumen y conclusión.....	66
5. Referencias	67

1. Introducción

Este capítulo contiene el trabajo realizado para la síntesis del compuesto TMS-OPE-Py, figura 3.1., la fabricación de monocapas de Langmuir-Blodgett y la medida de sus propiedades eléctricas. El objetivo es la obtención y caracterización de un nuevo compuesto que pueda ser utilizado como hilo molecular y cuyas propiedades no han sido estudiadas hasta el momento.

Estructura del hilo molecular TMS-OPE-Py

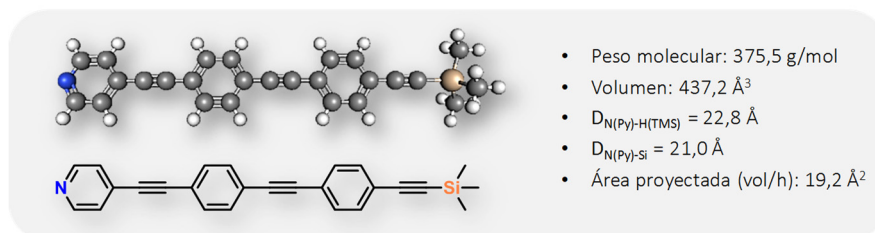


Figura 3.1. Estructura de la molécula 4-((4-((4-((trimetilsilil)etnil)fenil)etnil)fenil)etnil)piridina, abreviada como TMS-OPE-Py junto con las propiedades calculadas mediante el software Spartan'08 v1.2.0.

La estructura diseñada en este caso, corresponde a una molécula asimétrica con un esqueleto derivado de oligo fenileno etinileno (OPE) y dos grupos terminales de anclaje: el anillo piridínico (-Py),^{1,2,3,4} y el grupo trimetilsilano (-TMS).^{5,6} Estructura por la que se ha denominado a esta molécula como TMS-OPE-Py. Ambos grupos funcionales han sido previamente descritos por separado en bibliografía, aunque no como partes integrantes de un mismo hilo molecular. La elección de estos dos grupos de anclaje está basada por un lado en que el anillo piridínico da lugar a una unión molécula-metal muy robusta^{7,8,9} y por otro lado a que el grupo trimetilsilano además de funcionar como grupo de anclaje, tras un paso de desprotección del compuesto o ensamblado molecular,¹⁰ permite el acceso al triple enlace posibilitando la funcionalización de la monocapa, por ejemplo mediante química click.

En la figura 3.2., se muestra de forma global el proceso experimental seguido para este sistema y las técnicas de caracterización principales asociadas a cada etapa. Brevemente, el proceso comienza con la síntesis y caracterización del compuesto puro, una vez obtenido se estudia el comportamiento en disolución utilizando el disolvente de trabajo adecuado y se fabrican las películas de Langmuir y Lagmuir-Blodgett, pasos que incluyen la caracterización de la molécula en la interfase aire-agua e integrada en el ensamblado molecular. La última de las etapas consiste en la medida de las propiedades eléctricas mediante un microscopio de efecto túnel (STM).

Este esquema puede extenderse en gran parte al resto de sistemas presentados en esta memoria, si bien algunas de las etapas se ven modificadas en función de las particularidades de cada uno de los sistemas estudiados.

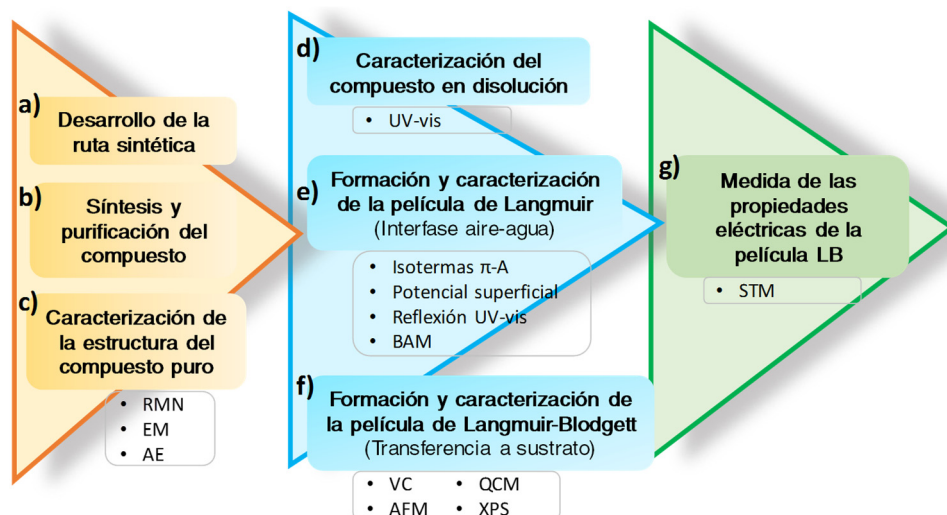


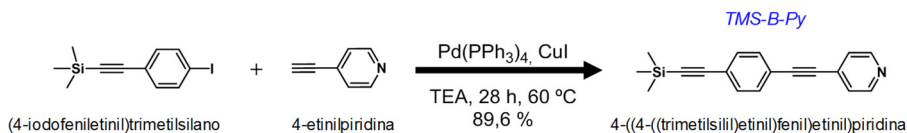
Figura 3.2. Esquema representativo de los pasos experimentales realizados y las principales técnicas de caracterización utilizadas.

2. Síntesis de la molécula TMS-OPE-Py

La ruta sintética se puede resumir en tres etapas, tal como se indica en el esquema representado en la [figura 3.3](#). La primera y la tercera etapa se basan en la reacción de acoplamiento de Sonogashira, descrita previamente en el [capítulo 2, apdo. 2.1](#).

En la primera de ellas, se hacen reaccionar dos compuestos comerciales, el 4-iodotrimetilsilano y la 4-etinilpiridina, obteniendo como producto el compuesto al que se ha denominado, por comodidad, *TMS-B-Py*. La abreviatura *TMS* hace referencia al bloque de trimetilsilano, *B* corresponde al anillo bencénico intermedio y *Py* al anillo piridínico terminal.

1) Reacción de Sonogashira (1)



2) Desprotección

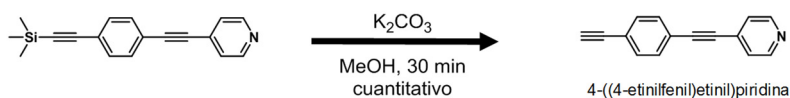


Figura 3.3. Esquema de la ruta sintética seguida para la obtención de la molécula TMS-OPE-Py.

3) Reacción de Sonogashira (2)

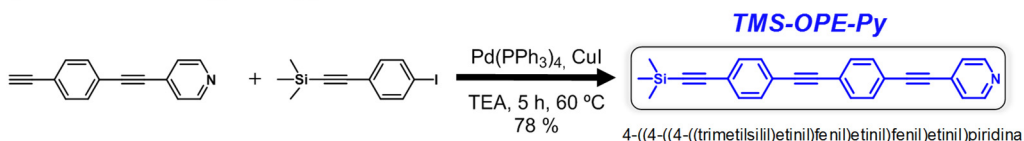


Figura 3.3. (continuación) Esquema de la ruta sintética seguida para la obtención de la molécula TMS-OPE-Py.

El procedimiento experimental seguido para la **obtención de TMS-B-Py, reacción de Sonogashira (1)**, es el siguiente: en un schlenk B se introducen 1,99 mmol (278 mg) de 4-etinilpiridina, junto con 8 mL de TEA seca ($\geq 99,5\%$), bajo agitación, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. Simultáneamente, en otro schlenk A, se introducen 1,33 mmol (400 mg) de (4-iodofeniletinil)trimetilsilano junto con un 2 % en mol del catalizador de paladio (30,73 mg) y un 3 % en mol de ioduro de cobre (7,59 mg) (% respecto al reactivo que contiene el halogenuro), se dejan a vacío. Una vez transcurridos 30 minutos, se deja enfriar el schlenk B y se traspasa lentamente el contenido del mismo al schlenk A bajo una corriente de argón. Se enjuaga de nuevo el schlenk B con 6 mL más de TEA seca para arrastrar el sólido que pueda quedar y se añaden al schlenk A de nuevo bajo corriente de argón. Se realizan al menos 3 ciclos vacío-argón en el schlenk A y se deja el sistema bajo agitación, a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h en baño de silicona. Transcurrido ese tiempo y tras comprobar por CCF la ausencia de 4-etinilpiridina, se añade un 10 % en mol más, en 2 mL de TEA seca al schlenk A, se realizan de nuevo ciclos vacío-argón, y se deja reaccionar durante 4 horas más, tras lo que de acuerdo a las CCF obtenidas se para la reacción.

Una vez se ha enfriado el schlenk A, se lleva a sequedad mediante bomba de vacío. Se re-disuelve el crudo de reacción en AcOEt, se filtra en placa filtrante sobre un lecho de celite® y se realiza una extracción de fases del filtrado, con agua destilada, disolución acuosa saturada en NaCl, y disolución acuosa de NH_4OH . Se seca la fase orgánica con MgSO_4 anhidro, se filtra y se evapora en rotavapor. La purificación del producto (obtenido 0,51 g) se realiza mediante columna cromatográfica en sílica gel. Como fase móvil se utiliza inicialmente DCM y posteriormente se va aumentando la polaridad con AcOEt hasta llegar a un 100 % de AcOEt. La fracción principal de producto puro se obtiene con la relación AcOEt:DCM (8,5:1,5). Se evapora la fracción correspondiente en rotavapor y se obtienen 0,33 de producto puro TMS-B-Py. El rendimiento de la reacción es del 90 %.

TMS-B-Py. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8,63 (s ancho, 2H, H_{17} , H_{19}), 7,47 (m, 4H, $\text{H}_1, \text{H}_2, \text{H}_4, \text{H}_5$), 7,38 (d, 2H, H_{20} , H_{16}), 0,26 (s, 9H, 3H_{10} , 3H_{11} , 3H_{12}). $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 149,7 (2C, C_{19} , C_{17}), 132,2 (2C, C_1 , C_2), 131,4 (2C, C_4 , C_5), 131,6 (C_{15}), 125,2 (2C, C_{16} , C_{20}), 124,2 (C_6), 122,1 (C_3), 104,4 (C_7), 97,2 (C_8), 93,9 (C_{13}), 88,5 (C_{14}), 0,0 (3C, C_{10} , C_{11} , C_{12}). **AE**, experimental (teórico): % C 78,45 (78,50), % H 6,42 (6,22), % N 5,22 (5,06). Los espectros correspondientes se encuentran en el [Anexo I](#).

La **segunda etapa** consiste en la **desprotección** del triple enlace por eliminación del grupo -TMS. En esta etapa no se ha caracterizado el producto, si no que directamente se

utiliza para la siguiente etapa y se considera que la desprotección ocurre de forma cuantitativa. Para llevar a cabo esta desprotección, en un schlenk se introduce el compuesto TMS-B-Py (0,54 mmol, 150 mg) y 28 mL de MeOH, se realizan 3 ciclos vacío-argón, y se mantiene a temperatura ambiente con agitación durante 30 minutos. Bajo corriente de argón se añade K_2CO_3 (1,63 mmol, 225 mg) y se deja reaccionar durante 30 minutos mientras se sigue la reacción por CCF. Finalizada la reacción, se lleva a sequedad por evaporación mediante bomba de vacío, y se realiza una extracción de fases con AcOEt-H₂O, lavando con disolución acuosa saturada en NaCl. La fase orgánica se seca con $MgSO_4$ anhidro y se filtra, posteriormente se elimina la mayor parte del disolvente en rotavapor, y una vez que se tiene un volumen reducido, se transfiere a un schlenk y se lleva a sequedad. Se mantiene refrigerado y en ausencia de luz hasta su utilización.

La **tercera etapa, reacción de Sohogashira (2)**, tras la que se obtiene la molécula de estudio **TMS-OPE-Py**, se realiza de manera similar a la etapa 1 en lo que se refiere al procedimiento experimental seguido para poner la reacción en marcha y al tratamiento y purificación del compuesto final. En este caso se utiliza el compuesto previamente obtenido, el 4-((4-etinilfenil)etinil)piridina (0,71 mmol, 144 mg), dejando que se disuelva perfectamente en TEA seca durante 30 minutos a 60 °C, y (en otro schlenk) se tiene el compuesto (4-iodofeniletinil)trimetilsilano (0,64 mmol, 0,191 mg), el catalizador de paladio ($1,42 \cdot 10^{-2}$ mmol, 16,36 mg) y el yoduro de cobre ($2,13 \cdot 10^{-2}$ mmol, 4,05 mg). Al igual que en el caso de la primera etapa, una vez que el schlenk con el compuesto que aporta el triple enlace desprotegido alcanza temperatura ambiente, se vierte gota a gota manteniendo la atmosfera inerte, en el schlenk que contiene los catalizadores y el fragmento con el halogenuro, el volumen final es de 35 mL. Se deja reaccionar a 60 °C en baño de silicona, en atmosfera inerte durante 5 horas siguiendo el proceso de la reacción mediante CCF. Para el tratamiento del crudo de reacción se aplica el mismo procedimiento que en la etapa 1. Tras la columna cromatográfica de purificación se obtienen 187 mg del compuesto TMS-OPE-Py. El rendimiento de la reacción es del 78 %.

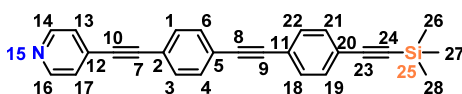


Figura 3.4. Estructura y etiquetado atómico de la molécula TMS-OPE-Py.

TMS-OPE-Py: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 8,63 (s ancho, 2H, H₂₅, H₂₇), 7,52 y 7,45 (m, 8H, H₁, H₂, H₄, H₁₆, H₁₇, H₁₉, H₂₀), 7,39 (d, 2H, H₂₄, H₂₈), 0,26 (s, 9H, 3H₁₀, 3H₁₁, 3H₁₂). ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) δ (ppm): 149,9 (2C, C₂₇, C₂₅), 132,1, 132,0, 131,8 y 131,6 (8C, C₁, C₂, C₄, C₅, C₁₆, C₁₇, C₁₉, C₂₀), 131,3 (C₂₃), 125,8 (2C, C₂₄, C₂₈), 124,1, 123,5, 123,0 y 122,1 (4C, C₃, C₆, C₁₅, C₁₈), 104,7 (C₇), 96,7 (C₈), 93,7, 91,6, 90,8 y 88,6 (4C, C₁₃, C₁₄, C₂₁, C₂₂), 0,1 (3C, C₁₀, C₁₁, C₁₂). **AE**, experimental (teórico): % C 82,34 (83,16), % H 5,52 (5,64), % N 3,82 (3,73). **EM:** MALDI-TOF m/z: 376,2 (M⁺). Los espectros correspondientes se encuentran en el [Anexo I](#).

3. Fabricación y caracterización de películas Langmuir y Langmuir-Blodgett

Una vez obtenido y caracterizado el compuesto puro, se realiza su estudio en disolución mediante espectroscopia UV-Vis.

Dado que el compuesto se va a utilizar para la formación de monocapas mediante la técnica de deposición en fase líquida de Langmuir-Blodgett (LB), explicada previamente en el capítulo 2, apdo. 3.1.2., se escoge como disolvente de trabajo el cloroformo, ya que la molécula es perfectamente soluble, y además es un disolvente de rápida evaporación e inmiscible en agua. El rango de concentración estudiado es de $5 \cdot 10^{-5}$ M a $1 \cdot 10^{-6}$ M. Los resultados del estudio se muestran en la figura 3.5.

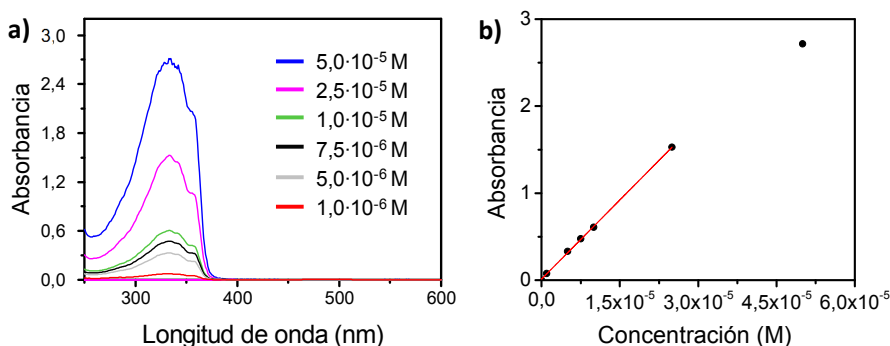


Figura 3.5. a) Espectros UV-vis obtenidos para las concentraciones indicadas de la molécula TMS-OPE-Py en CHCl_3 . b) Absorbancia vs. concentración y ajuste lineal de los datos experimentales.

Este compuesto presenta un máximo de absorbancia a 333 nm y un hombro a 355 nm asociados a transiciones π - π^* del cromóforo,¹¹⁻¹³ tal como se observa en la figura 3.5.a. Tomando el valor del máximo de absorbancia a las distintas concentraciones se constata el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert, dada la linealidad de la relación entre estas dos variables en el rango de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M a $1 \cdot 10^{-6}$ M, descartando la presencia de agregados 3D en esta región. De la pendiente de la recta obtenida se determina el valor de la absorptividad molar (ϵ), siendo en este caso de $60700 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. También se ha estudiado la emisión por fluorescencia de la molécula en disolución, observando un máximo a 370 nm y otra banda a 389 nm irradiando con una longitud de onda de 333 nm.

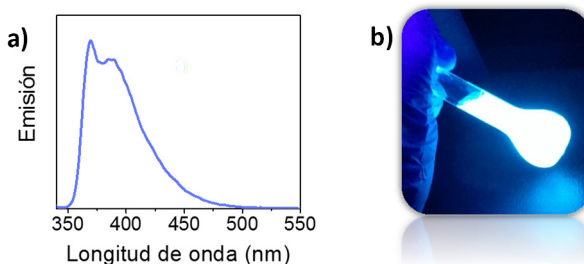


Figura 3.6. a) Espectro de emisión del compuesto TMS-OPE-Py. b) Imagen de la disolución irradiada con lámpara de $\lambda = 365$ nm, concentración $1 \cdot 10^{-5}$ M en CHCl_3 .

3.1. Películas de Langmuir

La formación de la película de Langmuir se ha realizado en la cuba NIMA, descrita en el capítulo de materiales y métodos, utilizando una disolución $1 \cdot 10^{-5}$ M del compuesto en CHCl_3 .

Una vez preparada la disolución, se dispersa sobre la superficie con la ayuda de una microjeringa Hamilton™. Como subfase se ha utilizado agua Milli-Q® (18,2 MΩ·cm). El área inicial disponible (barreras mecánicas completamente abiertas) para cada molécula es de 1,5 nm². Los distintos experimentos se han realizado siempre a la temperatura constante de 20 °C. Las isothermas π - A registradas para el compuesto TMS-OPE-Py han resultado reproducibles en el tiempo, utilizando las mismas condiciones experimentales. En la [figura 3.7.](#), se muestra una isoterma π - A representativa de TMS-OPE-Py así como la representación del coeficiente de compresibilidad de la monocapa respecto a la presión superficial.

El cálculo del coeficiente de compresibilidad bidimensional, C_s , se ha realizado de acuerdo a la [ecuación 3.1](#):¹⁴

$$C_s = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right)_{T,p} \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde A es el área y π es la presión superficial a la temperatura de 20 °C y 1 bar de presión. C_s proporciona información sobre las fases y transiciones de fase que se dan a lo largo del proceso de formación de la monocapa.

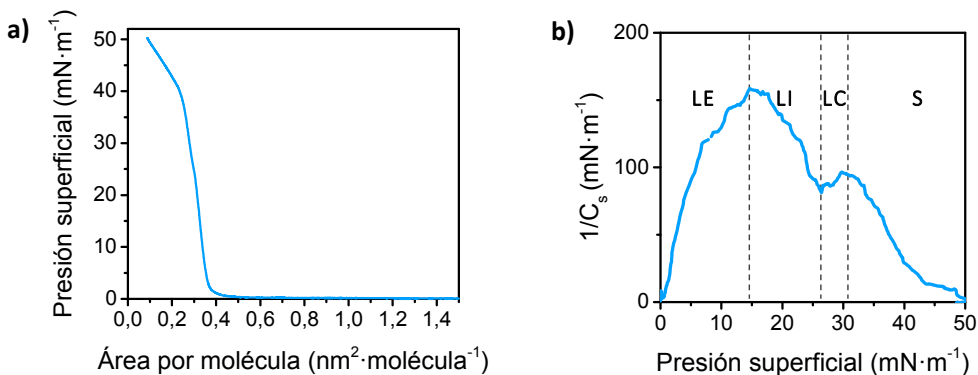


Figura 3.7. a) Isotherma π - A representativa. b) Representación de la isoterma C_s - π de la monocapa de TMS-OPE-Py.

De este modo, al representar el coeficiente de compresibilidad respecto de la presión superficial, [figura 3.7.b](#), los puntos de inflexión observados se corresponden con las transiciones entre las distintas fases por las que pasa la monocapa a lo largo del proceso de compresión en la interfase aire-agua. En este caso se observan 3 transiciones de fase, a aproximadamente 15, 26 y 31 mN·m⁻¹ que se corresponden con el paso de líquido expandido (LE) a líquido intermedio (LI), de LI a líquido condensado (LC) y de LC a sólido (S).

Simultáneamente al registro de una de las isothermas π - A , se han tomado imágenes mediante Microscopía de Ángulo Brewster (BAM) ([Capítulo 2, apdo. 3.2.3.](#)) que permite

visualizar directamente los distintos dominios que se van formando en la interfase aire-agua conforme evoluciona la película de Langmuir. A continuación, se muestran algunas de las imágenes obtenidas.

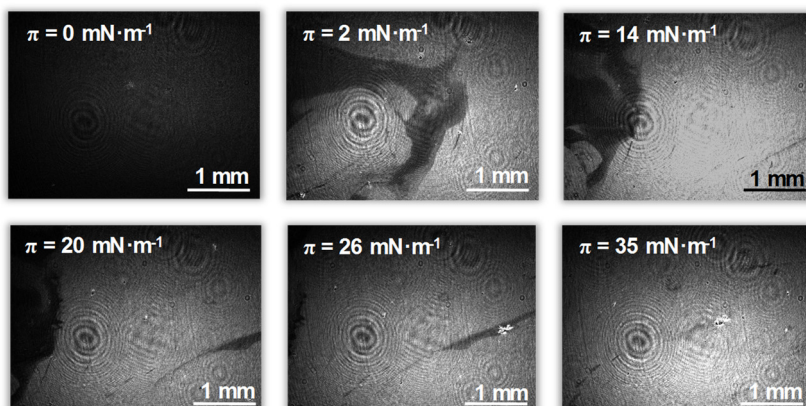


Figura 3.8. Imágenes BAM de la formación de la película de Langmuir del compuesto TMS-OPE-Py.

Como puede observarse en la [figura 3.8.](#), la imagen registrada al comienzo de la isoterma ($\pi = 0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) es completamente oscura y conforme va aumentando la presión superficial y disminuye el área disponible para cada una de las moléculas, las imágenes muestran áreas más brillantes. De acuerdo al principio básico de funcionamiento del BAM, la presencia de moléculas en la interfase aire-agua provoca un cambio en el índice de refracción produciendo en este caso un haz reflejado que es detectado por una cámara, por lo tanto, estas áreas más brillantes se corresponden con dominios de moléculas que van uniéndose hasta dar lugar a una película homogénea.

A fin de completar la caracterización de la monocapa de Langmuir, se ha realizado el estudio mediante reflexión UV-vis en la interfase aire-agua. Esta técnica permite analizar la orientación de las moléculas durante el proceso de compresión y la formación de agregados. En algunos casos es posible determinar el ángulo que forman las moléculas respecto a la superficie acuosa.

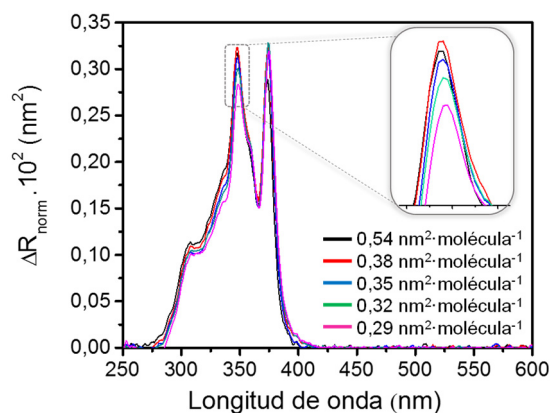


Figura 3.9. Espectros de reflexión normalizados registrados durante la formación de la monocapa del compuesto TMS-OPE-Py.

En la [figura 3.9](#), se muestran varios de los espectros registrados durante el proceso de compresión isotérmico. De manera general, al aumentar la presión superficial (o disminuir el área por molécula) se pueden observar distintos fenómenos en los espectros de reflexión registrados.¹⁵

(I) Uno de los fenómenos consiste en la disminución de la intensidad de la banda, hecho que se asocia con una disminución del ángulo entre el vector momento dipolar de transición del cromóforo y la normal a la superficie, es decir, la molécula se va orientando con su vector momento dipolar de transición perpendicularmente a la superficie. En el caso de la molécula TMS-OPE-Py tal como se observa en la ampliación de los espectros de reflexión de la [figura 3.9](#), la intensidad de la banda va disminuyendo lentamente al aumentar la presión superficial. Esto indica que la molécula se levanta ligeramente conforme avanza el proceso de compresión.

Para conocer el ángulo que adopta la molécula en la interfase aire-agua respecto de la superficie, se ha realizado el tratamiento de los espectros de reflexión UV-vis tal como está expuesto en la bibliografía.¹⁶ De forma resumida, el ángulo que forma la molécula respecto a la normal (θ) se obtiene a partir del factor de orientación (f_{orient}) de acuerdo a la [ecuación 3.2](#):

$$f_{orient} = \frac{3}{2} \text{sen}^2\theta = \frac{f_{app}}{f} \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde la fuerza del oscilador aparente, f_{app} , se obtiene a partir de los espectros de reflexión UV-vis registrados en la interfase aire-agua, y f , denominado fuerza del oscilador, se obtiene del espectro UV-vis del compuesto en disolución. Ambos factores se definen a continuación:

$$\text{Fuerza del oscilador} \quad f = \frac{4 \cdot \epsilon_0 \cdot 2,303 \cdot m_e \cdot c_0}{N_A \cdot e^2} \int_{banda} \epsilon \cdot d\nu = 1,44 \cdot 10^{-19} \int_{banda} \epsilon \cdot d\nu \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde ϵ es la absorptividad molar, ϵ_0 es la permitividad del vacío, m_e y e la masa y carga del electrón, c_0 la velocidad de la luz en el vacío y N_A el número de Avogadro. Las unidades del factor numérico $1,44 \cdot 10^{-19}$ son $\text{mol} \cdot \text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{L}^{-1}$.

En la ecuación de la fuerza del oscilador aparente¹⁷ (f_{app}) el término numérico se expresa en $\text{nm}^{-2} \cdot \text{s}$. Se obtiene un valor de f_{app} para cada uno de los espectros registrados a distintas áreas por molécula.

$$\text{Fuerza del oscilador aparente} \quad f_{app} = 2,6 \cdot 10^{-12} \int_{banda} \Delta R_{norm} d\nu \quad \text{Ec. 3.4}$$

Una vez realizado el tratamiento de los datos, el valor del ángulo obtenido para la película del Langmuir del compuesto TMS-OPE-Py oscila entre 41°-43° respecto a la superficie, como queda resumido en la [figura 3.10](#).

Presión superficial (mN·m ⁻¹)	Área por molécula (nm ²)	φ (°)
≈ 0	0,54	41
16	0,38	41
22	0,35	42
28	0,32	42
35	0,29	43

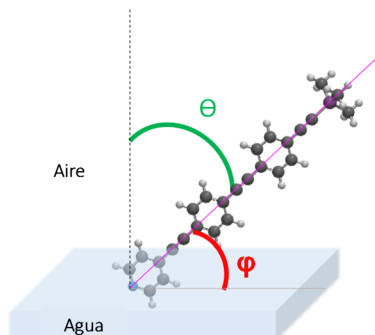


Figura 3.10. Tabla resumen de los ángulos obtenidos e ilustración de la orientación de la molécula en la interfase aire-agua.

(II) Otro fenómeno que puede observarse en los espectros, es el desplazamiento del máximo de la banda hacia longitudes de onda mayores o menores, hecho que se relaciona con la formación de agregados tipo H o J.¹⁸⁻²⁰ Las diferencias entre el espectro de absorción de la molécula aislada y del agregado molecular se deben al acoplamiento entre los momentos dipolares de transición de cada molécula.

El origen de los agregados J o H pueden explicarse brevemente asumiendo que: a) cada agregado está formado por sólo dos moléculas idénticas o monómeros donde ψ se define como la función de onda del estado fundamental y ψ^* como la función de onda del primer estado excitado del monómero. b) Las moléculas pueden ser representadas por dipolos oscilantes de acuerdo al modelo clásico en mecánica cuántica,²¹⁻²⁴ tal como se ilustra en la [figura 3.11.b](#).

En los agregados tipo H, las moléculas se ordenan formando una estructura tipo sándwich "plane-to-plane", parte izquierda de la [figura 3.11.a](#), o lo que es lo mismo, el ángulo entre los centros geométricos de las moléculas y el eje del dipolo, $\alpha \rightarrow 90^\circ$. Si los osciladores que componen el agregado H se acoplan de forma paralela, estado ψ_{e+} , las cargas positivas y negativas oscilan en el mismo sentido, lo que da lugar a una situación de mayor energía respecto a la del estado excitado del monómero. Por el contrario, el estado ψ_{e-} , corresponde a un acoplamiento antiparalelo en el que las cargas oscilan en sentido contrario, lo que da lugar a una situación de menor energía. Puesto que el dipolo de transición del agregado es la suma de los correspondientes a los monómeros, la resultante para el estado ψ_{e-} es cero, lo que significa que este estado no es activo desde el punto de vista espectroscópico y no da lugar a banda de absorción. Debido a esto, una característica de los agregados H es que la banda de absorción tiene lugar a mayor energía que el monómero, es decir, aparece desplazada hacia el azul.

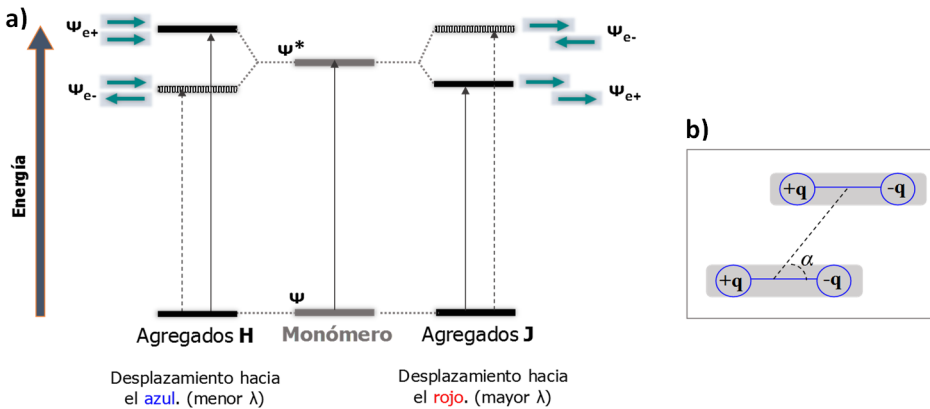


Figura 3.11. Esquema representativo de los niveles energéticos correspondientes a agregados bidimensionales de tipo J o H. α se corresponde con el ángulo entre el momento dipolar de transición y la línea que une los centros de las moléculas.

En los agregados tipo J, la ordenación de las moléculas es tipo cabeza-cola o también denominada como "end-to-end", es decir, el ángulo $\alpha \rightarrow 0^\circ$. Para este tipo de agregados el estado espectroscópicamente activo corresponde a una orientación paralela de los osciladores, estado ψ_{e+} , que da lugar a una disminución de la energía. Por ello la principal característica de estos es que su banda de absorción tiene lugar a menor energía que la del monómero.^{15,25}

En el caso del TMS-OPE-Py, si se compara el espectro correspondiente al compuesto en disolución con el obtenido para la película de Langmuir, figura 3.15., se observa un desplazamiento del máximo de 15 nm hacia longitudes de onda mayores, lo que significa que una vez la molécula está en la interfase aire-agua se forman agregados tipo J.

3.2. Películas de Langmuir-Blodgett

Tras la caracterización del compuesto en disolución y en la interfase aire-agua, se realiza el ensamblaje sobre distintos sustratos, dando lugar a lo que se denomina película de Langmuir-Blodgett.

Como se ha comentado anteriormente, una gran ventaja asociada a la utilización de esta técnica, es la posibilidad de controlar la orientación de la molécula. En este caso, como queda ilustrado en la figura 3.12., el grupo de anclaje orientado hacia la subfase acuosa en la interfase aire-agua y en consecuencia hacia la superficie del sustrato tras la emersión de éste es el anillo de piridina, dado que es la parte hidrofílica de la molécula, generándose películas direccionalmente orientadas.

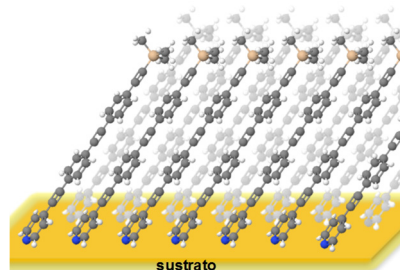


Figura 3.12. Ilustración de la orientación de la película LB.

El sustrato sobre el que se transfiere la película de Langmuir, como mica, cuarzo u oro, depende de la técnica de caracterización que se aplica posteriormente. Para la espectroscopia UV-vis se necesita un sustrato de cuarzo, para microscopía de fuerza atómica (AFM) es recomendable utilizar mica previamente exfoliada o bien oro sobre mica y para voltametría cíclica (VC) puede utilizarse un sustrato de oro tipo Arrandee™.

A partir de la información aportada por cada una de las técnicas es posible determinar las condiciones óptimas para conseguir un ensamblado de calidad, es decir, monocapas LB densamente empaquetadas y sin defectos, poros o agregados. A este respecto, las técnicas de caracterización que aportan más información son AFM y VC, cuyos principios fundamentales han sido explicados en el [capítulo 2](#).

En primer lugar, se ha realizado la transferencia de la película sobre sustratos de oro sobre mica a distintas presiones superficiales para su posterior caracterización mediante AFM. Las presiones superficiales escogidas para las transferencias son: 10, 15, 20 y 25 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

La presión de transferencia se suele elegir en función de lo observado en la isoterma π - A junto con las imágenes de BAM. Sin embargo, dado que la ordenación e interacción intermolecular puede no ser exactamente comparable en la interfase aire-agua respecto a la del ensamblado molecular, es recomendable realizar el estudio de la película LB a distintas presiones de transferencia.

Como se observa en la [figura 3.13. a y b](#), al transferir la película de Langmuir a las presiones superficiales de 20 y 25 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, en las imágenes de AFM se aprecia la presencia de agregados tridimensionales, descartando la posibilidad de utilizarlas para la obtención de monocapas homogéneas. Si bien a estas presiones la isoterma π - A indica que la película todavía no ha colapsado, la presencia del sustrato induce cambios en las interfases (que ya no es sólo aire-monocapa-agua, si no que entra también en juego el sustrato).

Las presiones superficiales de 10 y 15 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ resultan más adecuadas para este fin, [figura 3.13. c y d](#), ya que en las imágenes de AFM se observa una buena homogeneidad en la película LB en ausencia de grandes agregados.

Con el objetivo de realizar un estudio paralelo mediante VC, se realizaron transferencias de la película de Langmuir sobre sustratos de oro/vidrio a las mismas presiones de transferencia. Mediante esta técnica se detecta la presencia o ausencia de poros o defectos en la monocapa orgánica, que permitan o impidan a la especie electroactiva alcanzar la superficie metálica del sustrato. Los voltagramas obtenidos para cada una de las presiones superficiales se muestran en la [figura 3.14](#).

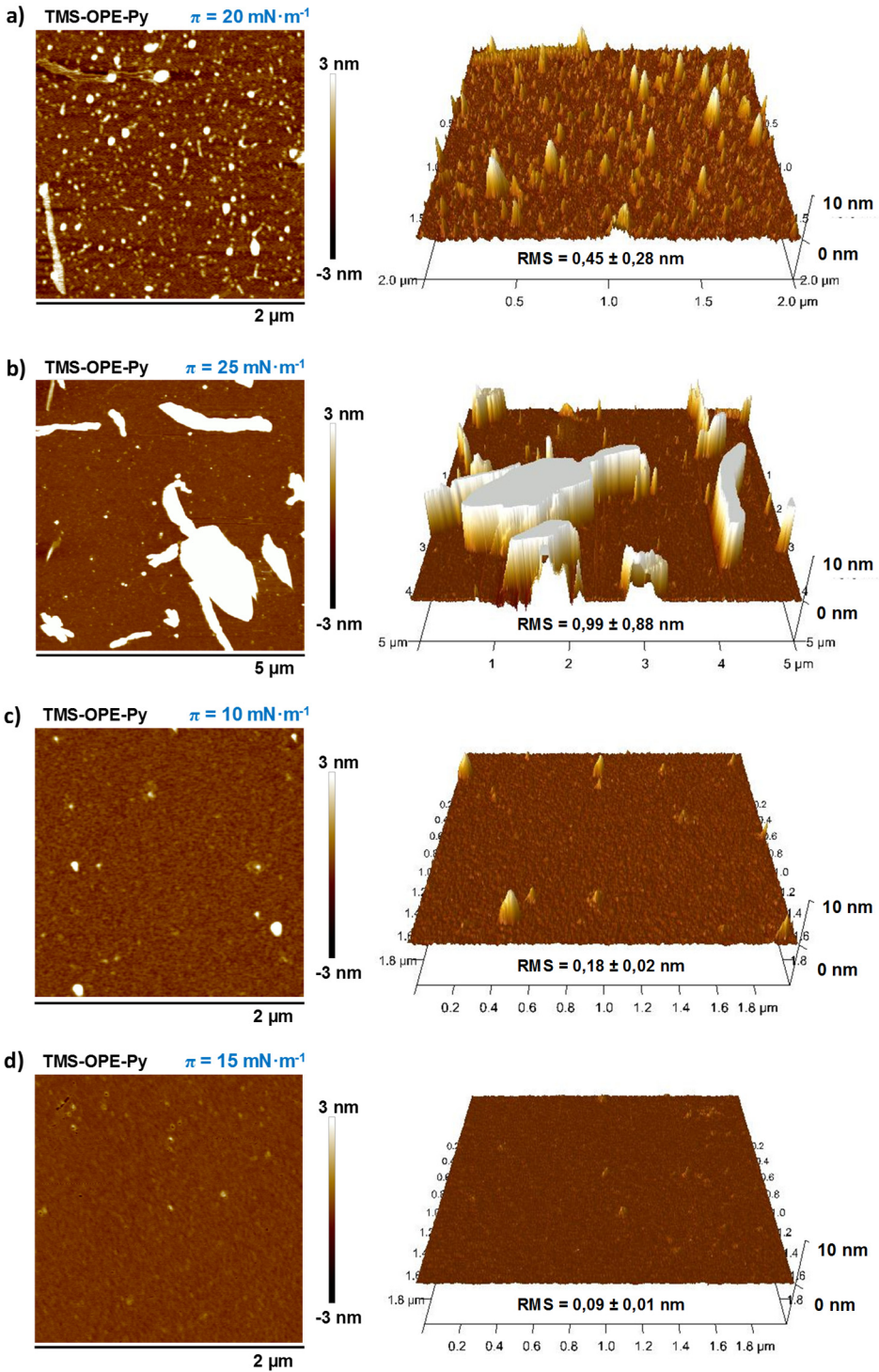


Figura 3.13. Imágenes AFM de la película LB de TMS-OPE-Py a las presiones de transferencia indicadas.

Cuando la transferencia se realiza a 20 y 25 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, [figura 3.14.a](#), no se observan los picos correspondientes a la oxidación y reducción de la sonda redox en los voltagramas correspondientes, lo que se traduce en una ausencia de transferencia electrónica entre la especie electroactiva en disolución y la superficie del electrodo de oro. Es decir, la superficie de oro está perfectamente cubierta por la película orgánica del compuesto, impidiendo el acceso de la sonda a través de poros o defectos. Sin embargo, gracias a lo observado mediante AFM, sabemos que a estas presiones superficiales de transferencia tenemos una presencia importante de agregados 3D, por lo tanto, quedan descartadas.

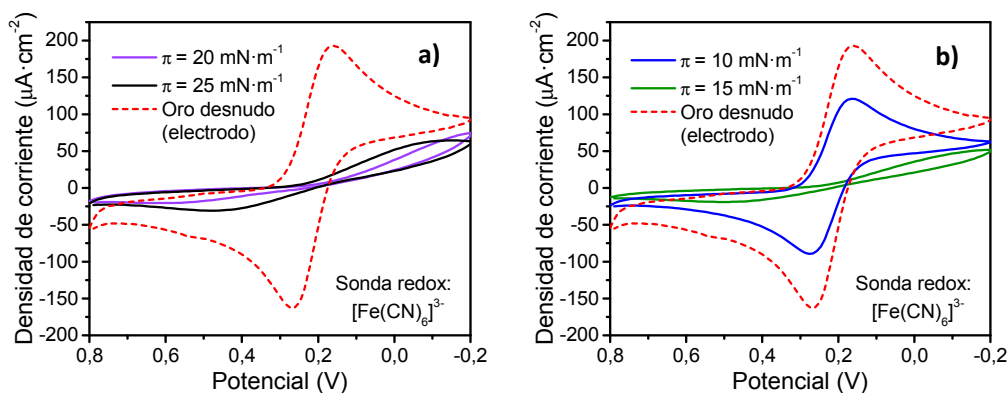


Figura 3.14. Voltagramas obtenidos para la película de TMS-OPE-Py transferida a las presiones superficiales indicadas. Registrados a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en disolución acuosa 1 mM en $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 0,1 M en KCl. Electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M.

Al realizar el estudio mediante VC de la película transferida a $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se observa el efecto contrario: en este caso (voltagrama azul de la [figura 3.14.b](#)), los picos correspondientes a la oxidación y reducción de la sonda redox se aprecian perfectamente, si bien la densidad de corriente es comparativamente menor respecto al electrodo desnudo. Esta atenuación en la densidad de corriente está provocada por la presencia de la monocapa orgánica, sin embargo, los picos anódico y catódico se deben a la existencia de poros o defectos en la monocapa a través de los que la sonda redox tiene acceso a la superficie del electrodo y por tanto permite la transferencia electrónica. Además, dado que las posiciones del pico anódico y del pico catódico no varían respecto al electrodo desnudo, sabemos que estos poros tienen un tamaño importante. En consecuencia, esta presión de transferencia queda descartada para la obtención de monocapas densamente empaquetadas y sin defectos.

Finalmente, en el voltagrama correspondiente a la película ensamblada a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, en verde en la [figura 3.14.b](#), se observa que no hay poros o defectos en la monocapa por los que acceder al electrodo de trabajo. Teniendo en cuenta esta información, junto con las imágenes de AFM, esta presión de transferencia es la más adecuada para obtener una monocapa de la molécula TMS-OPE-Py homogénea, altamente organizada y empaquetada, sin poros, defectos ni agregados tridimensionales.

Otra de las técnicas utilizadas para la caracterización de la película LB es la espectroscopia UV-vis. Para ello, la película de Langmuir se transfiere sobre un sustrato de cuarzo.

Para poder realizar una comparativa gráfica de los espectros registrados correspondientes a:

- El compuesto en disolución a la concentración de trabajo de $1,2 \cdot 10^{-5}$ M.
- El compuesto en la interfase aire-agua (reflexión UV-vis) a la presión de $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.
- Y el compuesto formando la película LB transferida a $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

Es necesario calcular previamente a partir de los datos originales la absortividad molar aparente, ϵ_{app} , para el caso del compuesto en la interfase aire-agua y formando la película LB. El tratamiento de los datos se realiza de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

· Interfase aire-agua:¹⁶
$$\epsilon_{app} = \Delta R / (2,303 \cdot \Gamma \cdot 10^3 \cdot R_w^{1/2}) \quad \text{Ec. 3.5}$$

donde ΔR se corresponde con los espectros de reflexión UV-vis, Γ es la densidad superficial en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, y $R_w^{1/2}$ es la reflectividad del agua.

· Película LB:
$$\epsilon_{app} = (A/2) / (10^3 \cdot \Gamma) \quad \text{Ec. 3.6}$$

donde A se corresponde la absorbancia del espectro UV-vis de la película LB y Γ es la densidad superficial en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$. En este caso la absorbancia se divide por dos ya que ambas caras del sustrato de cuarzo están cubiertas con la película orgánica.

En el espectro de la molécula en disolución, señalado en línea punteada en la figura 3.15., el máximo se encuentra a 333 nm. Comparado con el máximo registrado en los espectros de la interfase aire-agua (348 nm) y de la película LB (347 nm), se observa un desplazamiento de 14 nm hacia el rojo, como se ha comentado previamente.

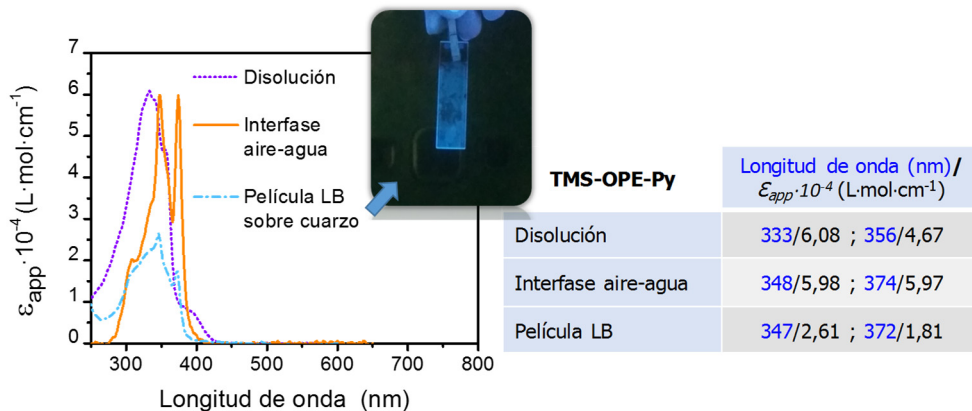


Figura 3.15. Comparativa de los espectros registrados para el sistema TMS-OPE-Py en disolución, formando una película de Langmuir y formando una película de Langmuir-Blodgett. En el interior de la gráfica se muestra una imagen de la película LB sobre sobre cuarzo bajo lámpara UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$).

Al comparar el espectro de la interfase aire-agua y el de la película LB entre sí, no se observa prácticamente ningún desplazamiento en la longitud de onda a la que aparecen las bandas de absorción. Sí se da una significativa disminución en la intensidad de ϵ_{app} en el espectro de la película LB. Comportamiento que ha sido asociado a que el vector momento dipolar se orienta con un mayor ángulo respecto a la superficie.

A partir de estos resultados se puede concluir que al dispersar la molécula en disolución sobre la subfase acuosa, esta se ordena formando agregados tipo J, provocando el desplazamiento del espectro hacia longitudes de onda mayores. Por otro lado, dado que en los espectros correspondientes al compuesto en la interfase aire-agua y a la película LB, no se observa un desplazamiento de la banda, se puede decir que no hay cambios significativos en la ordenación de las moléculas.

El espesor de la monocapa orgánica en muestras preparadas a la presión superficial de transferencia de $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ se ha estudiado mediante AFM, utilizando la técnica del rascado. Como se ha explicado en el capítulo 2, apdo. 3.3.4., lo que se consigue es eliminar la monocapa dejando libre la superficie del sustrato de manera que analizando el perfil de profundidades es posible determinar el espesor de la monocapa.

Para realizar el rascado primero se elige una zona plana de la muestra y se captura una imagen del área escogida. Después, se elimina parte de la monocapa arrastrando con la punta del AFM y se registra una nueva imagen de la misma zona. En esta segunda imagen se observa un rectángulo con material agregado en los laterales, que corresponde al material arrancado que queda acumulado en el perímetro del rascado, figura 3.16.a.

El perfil de profundidades se obtiene de un área en la imagen donde se comparta parte del rascado con y sin monocapa, como la indicada en el recuadro de línea discontinua en la figura 3.16.a. De esta forma se obtienen dos distribuciones de alturas perfectamente diferenciadas, figura 3.16.b., en la que el espesor de la monocapa orgánica queda definido como la distancia entre los máximos de las dos distribuciones. En el caso del compuesto TMS-OPE-Py ensamblado mediante la técnica LB a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, el espesor obtenido es de $1,7 \pm 0,1 \text{ nm}$. El tratamiento y análisis de las imágenes se realiza con el software NanoScope Analysis v.1.40.

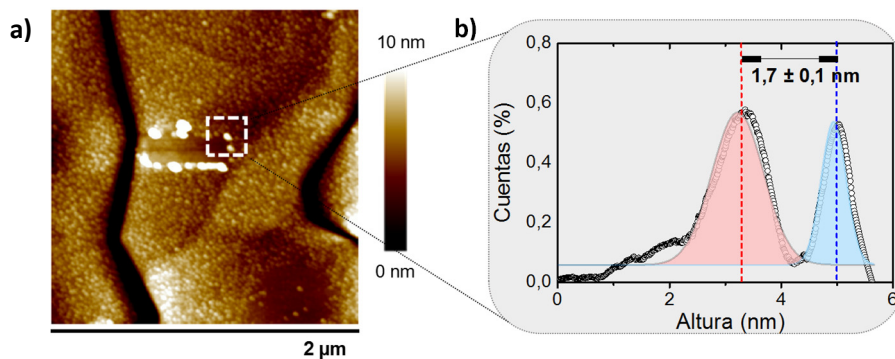


Figura 3.16. a) Imagen AFM del rascado ($500 \times 125 \text{ nm}^2$) realizado sobre la película de TMS-OPE-Py. **b)** Análisis del perfil de profundidades del rascado y valor de espesor obtenido.

Teniendo en cuenta que la longitud de la molécula medida desde el N piridínico hasta el hidrógeno del metilo del grupo TMS es de 2,28 nm, una vez conocido el espesor de la monocapa se puede estimar el ángulo que forman las moléculas respecto a la superficie del sustrato, resultando ser de 48° ($\text{sen } \phi = 1,7/2,28$).

Con la finalidad de confirmar cuál de los dos grupos de anclaje integrados en el hilo molecular TMS-OPE-Py se encuentra orientado hacia el sustrato, se ha utilizado la técnica XPS, comentada en el capítulo 2, apdo. 3.3.5. Los espectros registrados se muestran en la figura 3.17.

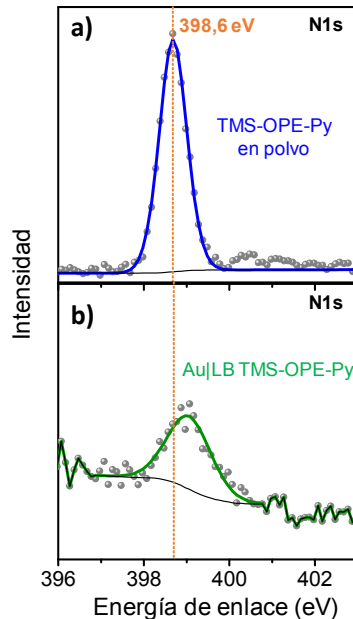


Figura 3.17. a) Espectro XPS de la región N_{1s} para la molécula en polvo y b) para la película LB a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ del compuesto TMS-OPE-Py.

En el estudio se compara el espectro obtenido de la molécula en polvo (fig.3.17.a), con el espectro correspondiente a la película LB a $15 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (fig.3.17.b) para la región N_{1s} . Ambos espectros están referenciados respecto al pico de C_{1s} (284,6 eV). El resultado es un desplazamiento de la energía de enlace del nitrógeno piridínico, de 398,6 (no enlazado) a 399,1 eV (enlazado). Este cambio en la energía está provocado por la interacción N-Au, de acuerdo a lo descrito previamente en bibliografía.²⁶⁻²⁰ De este modo se confirma lo esperado al realizar la LB por emersión del sustrato desde la subfase, es decir, es el anillo piridínico el grupo que interacciona con el sustrato mientras el grupo TMS queda orientado hacia el exterior, tal como está ilustrado en la figura 3.12.

3.3. Propiedades eléctricas de Películas LB sobre sustrato Au (111)

Una vez determinadas las condiciones experimentales óptimas para la obtención de monocapas homogéneas, densamente empaquetadas y sin defectos, después de la

caracterización del ensamblado molecular, se realiza la medida de las propiedades eléctricas del sistema Au|TMS-OPE-Py, mediante la utilización de un microscopio de efecto túnel (STM).

Estos estudios fueron llevados a cabo en el marco de una estancia de investigación de tres meses de duración realizada en la Universidad de Liverpool.

Para la medida de las propiedades eléctricas se preparó una batería de muestras de acuerdo a las condiciones previamente optimizadas, inmediatamente antes del inicio de la estancia. El registro de las curvas $I-V$ se lleva a cabo utilizando la técnica TTC, explicada en el capítulo 2, apdo. 4.1. La medida de las propiedades eléctricas se realiza sobre diferentes muestras y en distintas posiciones de una misma película LB a modo de muestreo. De esta forma el resultado es concluyente respecto al sistema y no de una única muestra.

La utilización de esta técnica TTC implica conocer el espesor de la película LB para poder posicionar la punta o sonda del STM precisamente a esa distancia. De esta forma se contacta el sistema con la sonda y se registran las curvas $I-V$ correspondientes. También se registran curvas $I-V$ encima de la monocapa, situación en la que no se debería observar corriente ya que no hay contacto película-punta, como dentro de la misma. En este último caso se espera que las curvas $I-V$ registradas presenten una mayor corriente ya que en realidad se está incrustando la punta del STM en la monocapa, por lo tanto, se aumenta la superficie de contacto, además, está más cerca del sustrato metálico subyacente.^{30,31}

El valor del espesor de la película LB del compuesto TMS-OPE-Py, como se ha determinado anteriormente es de 1,7 nm. La técnica TTC se ha aplicado para las distancias punta-sustrato (s) de 1,4 nm, distancia a la que la punta se encuentra dentro de la monocapa, 1,7 nm, altura de la monocapa y 2 nm, donde se está midiendo fuera de la monocapa, utilizando un $U_t = 0,6$ V. Para lograr el posicionamiento de la punta del STM respecto del sustrato a las distancias deseadas, es necesario un trabajo previo de calibración del sistema de medida.

Esta calibración se ha realizado a partir de 25 curvas $I(s)$ registradas a $U_t = 0,6$ V e $I = 10$ nA de las que se ha obtenido una pendiente media $d \ln I / ds = 7,3 \pm 1,8$ nm⁻¹. De acuerdo a estos parámetros, aplicando la ecuación 2.7, la distancia punta-sustrato inicial (s_0) es de 1,2 nm. Una vez conocida la pendiente media, dejando el parámetro del potencial aplicado (U_t) fijo, y modificando la corriente (I) se puede situar la punta a una distancia determinada.

A modo de ejemplo, si la distancia a la que se quiere posicionar la punta es de 1,4 nm respecto al sustrato, sustituyendo en la ecuación 2.8 se obtiene el valor del parámetro I a utilizar en el registro de las curvas $I-V$.

$$I = \frac{G_0 \cdot U_t}{e^{((d \ln I / ds) \cdot s)}} = \frac{77480 \text{ nS} \cdot 0,6 \text{ V}}{e^{(7,3 \text{ nm}^{-1} \cdot 1,4 \text{ nm})}} = 1,7 \text{ nA} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Siendo I , la corriente que circula a través de la punta, y el parámetro que se varía en el equipo, U_t , el potencial aplicado, parámetro que se mantiene fijo a 0,6 V durante las medidas, G_0 la unidad de conductancia cuántica, s , la distancia a la que se quiere posicionar la punta respecto al sustrato y $d \ln I / ds$ la pendiente promedio hallada en proceso previo de calibración.

Cuando se mide fuera de la monocapa, las condiciones son distintas ya que es un medio diferente, por lo que realmente la calibración que se utiliza para determinar la distancia punta-sustrato no es válida en este caso. Por lo tanto, el valor s que se da para todas las medidas realizadas fuera de una monocapa orgánica a lo largo de esta memoria es solamente indicativo de que se está posicionando la punta fuera de la monocapa.

Para cada una de las distancias punta-sustrato anteriormente comentadas se han registrado más de 400 curvas $I-V$, figura 3.18. a. Posteriormente, mediante el tratamiento de datos se obtiene una media de estas curvas, que es la que se utiliza para comparar los resultados obtenidos, figura 3.18. b.

Tal como se desprende de la comparativa de las medias de las curvas $I-V$, al posicionar la punta del STM por encima de la monocapa orgánica, línea punteada en la figura 3.18. b, no hay contacto con la misma y por tanto la corriente registrada es cercana a cero. Al posicionar la punta a la altura de la monocapa, sí se registra el paso de corriente a través de la monocapa, y una vez se disminuye la distancia punta-sustrato a 1,4 nm, se registra una corriente mayor.

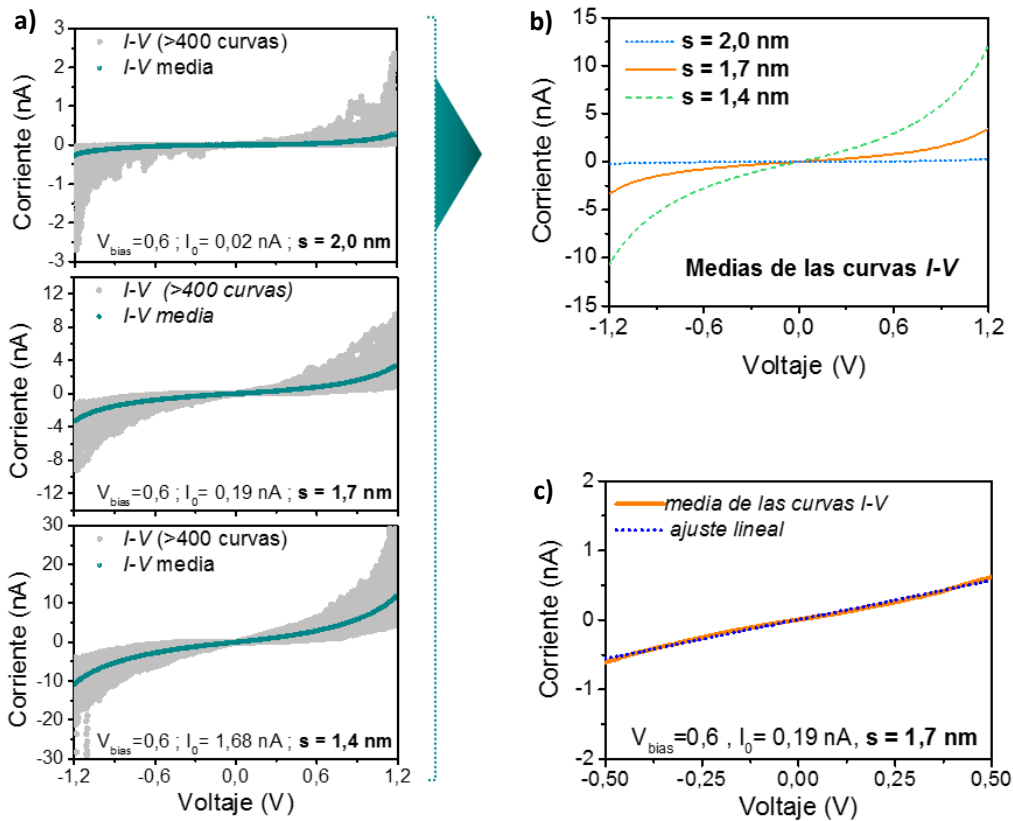
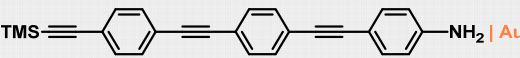
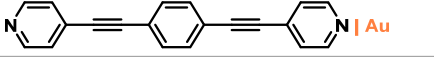
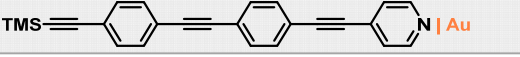


Figura 3.18. a) Curvas $I-V$ registradas (gris) y medias obtenidas mediante la técnica TTC en un STM para cada una de las distancias punta-sustrato propuestas para el sistema Au|monocapa de TMS-OPE-Py. **b)** comparativa de las medias de las curvas $I-V$ obtenidas para cada una de las distancias punta-sustrato. **c)** Ajuste lineal de la región de bajo potencial de la curva $I-V$ promedio del sistema TMS-OPE-Py medida a la distancia punta-sustrato de 1,7 nm.

El perfil de todas las curvas I - V registradas es simétrico y sinusoidal en toda la región estudiada (de -1,2 a 1,2 V) independientemente de que el hilo molecular sea asimétrico, hecho que ha sido reportado previamente en bibliografía.^{2,32-33} Además, en la región de bajo voltaje (de -0,5 a 0,5 V) la curva I - V es prácticamente lineal, por lo que es posible utilizar esta región óhmica para determinar el valor de la conductividad. Para ello se parte de la media de las curvas I - V registradas a la distancia correspondiente al espesor de la monocapa, y se realiza el ajuste lineal de la región óhmica, figura 3.18.c, donde la pendiente de la recta obtenida se asume como el valor de la conductividad del sistema. La pendiente obtenida del ajuste lineal ($R^2=0,995$) es de $1,12 \pm 0,01$ nS. Expresado de acuerdo a la unidad de conductancia cuántica, el valor obtenido para la conductividad del Au|LB TMS-OPE-Py es de $1,45 \cdot 10^{-5} G_0$.

En la tabla 3.1. se compara este sistema con otras películas fabricadas con moléculas de estructura similar ensambladas y medidas con las mismas técnicas (LB y TTC respectivamente).^{2,32} El valor de conductancia está dentro del mismo orden de magnitud, aunque sí se ha conseguido una leve mejora respecto al compuesto 1 de la tabla 3.1.

Tabla 3.1.

Compuesto	Conductividad y técnica de medida	Referencia
1 	$1,2 \cdot 10^{-5} G_0 //$ TTC	32
2 	$5,2 \cdot 10^{-5} G_0 //$ TTC	2
	$1,5 \cdot 10^{-5} G_0 //$ TTC	Este capítulo

En cuanto al mecanismo de transferencia electrónica,^{34,35} la forma sinusoidal de las curvas I - V es indicativa de que el transporte de carga a través de la unión metal-monocapa-metal ocurre a través de un mecanismo túnel. Por ello se han aplicado modelos teóricos utilizados para este tipo de transporte,^{36,37} denominados modelo de Simmons³⁸ y modelo de Fowler-Nordheim (FN),³⁹ enmarcado en la espectroscopia de voltaje de transición (TVS).⁴⁰

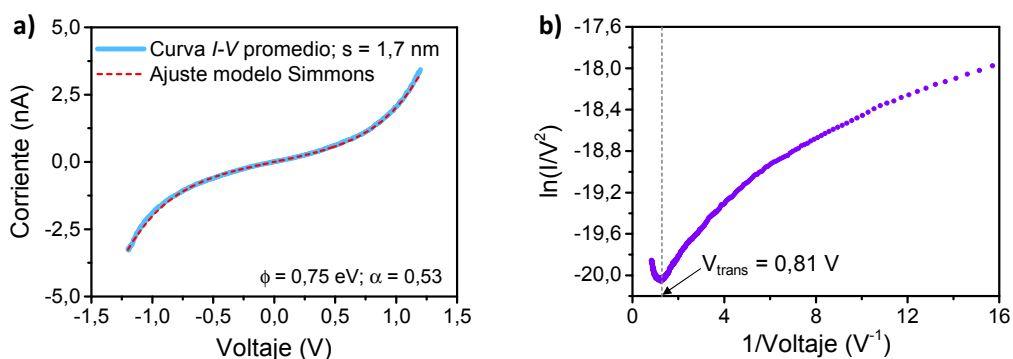


Figura 3.19. a) Ajuste de la curva I - V promedio obtenida para el sistema Au|monocapa de TMS-OPE-Py|punta STM al modelo de Simmons. b) Gráfica Fowler-Nordheim, obtención del V_{trans} .

Como se observa en la [figura 3.19.a](#) la curva $I-V$ promedio obtenida a la distancia de contacto óptima, se ajusta perfectamente al modelo de Simmons confirmando el transporte de carga mediante un mecanismo de transferencia tipo túnel. En este modelo teórico, la intensidad de corriente (I) viene dada por la [ecuación 3.8](#):

$$I = \frac{A e}{4 \pi^2 \hbar s^2} \left\{ \left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] - \left(\phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\phi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] \right\}$$

Ec. 3.8

donde V es el potencial aplicado, A es el área de contacto entre la molécula y el sustrato de oro ($0,27 \text{ nm}^2$), s es la anchura de la barrera túnel (distancia entre los grupos terminales, $1,7 \text{ nm}$), ϕ es la altura efectiva de la barrera túnel (referente al nivel de fermi del oro y el orbital molecular más cercano), α está relacionado con la masa efectiva del electrón túnel, m es la masa efectiva del electrón y e su carga. Los parámetros de ajuste son $\phi = 0,75 \text{ eV}$ y $\alpha = 0,32$.

También se ha representado la gráfica de Fowler-Nordheim, [figura 3.20. b](#), puesto que se ha descrito en bibliografía que el mecanismo de transporte de carga en moléculas π -conjugadas puede variar en función del rango de potencial aplicado.⁴⁰ De esta forma, realizando un tratamiento simple de las curvas $I-V$ registradas para el sistema, se obtiene el parámetro V_{trans} que está relacionado con el valor de la barrera túnel efectiva (ϕ).³⁷ Además, se puede utilizar para comparar distintos sistemas entre sí con la ventaja de que esta metodología es independiente del área de contacto molécula-sustrato. Otra característica importante del modelo FN respecto al de Simmons es que no se dan suposiciones iniciales ni hay parámetros de ajuste. El valor de V_{trans} obtenido para el sistema TMS-OPE-Py es de $0,81 \text{ V}$. En el [Anexo II](#) se ha incorporado una tabla con los valores de V_{trans} descritos hasta el momento con la finalidad de contar con valores bibliográficos de referencia.

4. Resumen y conclusión

Se ha sintetizado y caracterizado un nuevo hilo molecular que consta de un grupo trimetilsilano y un anillo de piridina como grupos funcionales terminales de anclaje.

Tras estudiar y caracterizar el compuesto en disolución, se han fabricado monocapas de Langmuir y Langmuir-Blodgett utilizando una concentración del compuesto TMS-OPE-Py de $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ en CHCl_3 y realizando la transferencia de la película mediante la técnica LB a $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. Las películas LB así obtenidas son homogéneas y sin defectos, poros, o agregados tridimensionales en base las imágenes AFM y a la VC. De acuerdo a los resultados obtenidos a través de la técnica XPS el anillo de piridina se encuentra quimisorbido al sustrato de Au (111). El espesor de las películas medido mediante AFM es de $1,7 \text{ nm} \pm 0,1$.

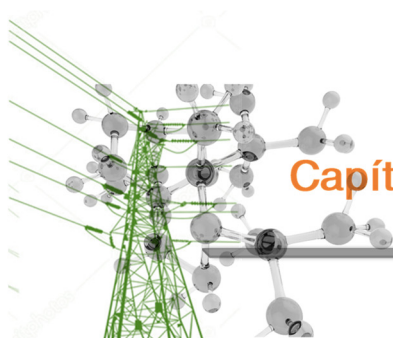
El valor de conductividad del sistema Au|monocapa TMS-OPE-Py|Au de acuerdo a las curvas $I-V$ registradas es de $1,45 \cdot 10^{-5} G_0$. Comparativamente este valor es superior al obtenido para algunos compuestos similares previamente descritos, por ello este hilo molecular es un buen candidato para aplicaciones en electrónica molecular dentro del marco de los hilos moleculares con un único punto de anclaje.

5. Referencias

- (1) Gulcur, M.; Moreno-garcía, P.; Zhao, X.; Baghernejad, M. The Synthesis of Functionalised Diaryltetraynes and Their Transport Properties in Single-Molecule Junctions. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4653–4660.
- (2) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.
- (3) Huang, C.; Chen, S.; Baruël Ørnsø, K.; Reber, D.; Baghernejad, M.; Fu, Y.; Wandlowski, T.; Decurtins, S.; Hong, W.; Thygesen, K. S.; et al. Controlling Electrical Conductance through a π -Conjugated Cruciform Molecule by Selective Anchoring to Gold Electrodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54*, 14304–14307.
- (4) Tanaka, Y.; Kiguchi, M.; Akita, M. Inorganic and Organometallic Molecular Wires for Single-Molecule Devices. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4740–4749.
- (5) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milán, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; et al. Low Variability of Single-Molecule Conductance Assisted by Bulky Metal–molecule Contacts. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 75111–75121.
- (6) Al-Owaedi, O. A.; Bock, S.; Milan, D. C.; Oerthel, M.-C.; Inkpen, M. S.; Yufit, D. S.; Sobolev, A. N.; Long, N. J.; Albrecht, T.; Higgins, S. J.; et al. Insulated Molecular Wires: Inhibiting Orthogonal Contacts in Metal Complex Based Molecular Junctions. *Nanoscale* **2017**, *9*, 9902–9912.
- (7) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. Oligoynes Single Molecule Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15647–15654.
- (8) Aradhya, S. V.; Venkataraman, L. Single-Molecule Junctions beyond Electronic Transport. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 399–409.
- (9) Kamenetska, M.; Quek, S. Y.; Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. Conductance and Geometry of Pyridine-Linked Single-Molecule Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6817–6821.
- (10) Moneo, A.; González-Orive, A.; Bock, S.; Fenero, M.; Herrer, L.; Costa-Milán, D.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Cea, P.; Pérez-Murano, F.; et al. Towards Molecular Electronic Devices Based on 'All-Carbon' Wires. *Nanoscale* **2018**, *10*, 14128–14138.
- (11) Zhou, C.; Liu, T.; Xu, J.; Chen, Z. Synthesis, Characterization, and Physical Properties of Monodisperse Oligo (*p*-Phenyleneethynylene)s. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1457–1464.
- (12) Lin, V. S. Y.; Radu, D. R.; Han, M. K.; Deng, W.; Kuroki, S.; Shanks, B. H.; Pruski, M. Oxidative Polymerization of 1,4-Diethynylbenzene into Highly Conjugated Poly(phenylene Butadiynylene) within the Channels of Surface-Functionalized Mesoporous Silica and Alumina Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9040–9041.
- (13) Ziener, U.; Godt, A. Synthesis and Characterization of Monodisperse Oligo(phenyleneethynylene)s. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6137–6143.
- (14) Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrés, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. M. Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys.*

- Chem. B* **2007**, *111*, 7201–7209.
- (15) Pedrosa, J. M. Organización Molecular de Películas de Langmuir Y Langmuir-Blodgett: Propiedades Electroquímicas Y Aplicación a La Detección de Dióxido de Carbono. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba, **2002**.
 - (16) Cea, P.; Martín, S.; Villares, A.; Möbius, D.; Carmen López, M. Use of UV-Vis Reflection Spectroscopy for Determining the Organization of Viologen and Viologen Tetracyanoquinodimethanide Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 963–970.
 - (17) Pedrosa, J. M.; Romero, M. T. M.; Camacho, L.; Möbius, D. Organization of an Amphiphilic Azobenzene Derivative in Monolayers at the Air-Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2583–2591.
 - (18) Möbius, D.; Orrit, M.; Grüniger, H.; Meyer, H. Orientation of Chromophores in Monolayers Determined from the Reflection or Transmission of Polarized Light. *Thin Solid Films* **1985**, *132*, 41–53.
 - (19) Egorov, V. V. Nature of the Optical Band Shapes in Polymethine Dyes and H-Aggregates : Dozy Chaos and Excitons . Comparison with Dimers , H * - and J-Aggregates. *R. Soc. open sci.* **2017**, *4*, 160550, 1–19.
 - (20) Eder, T.; Stangl, T.; Gmelch, M.; Remmerssen, K.; Laux, D.; Höger, S.; Lupton, J. M.; Vogelsang, J. Switching between H- and J-Type Electronic Coupling in Single Conjugated Polymer Aggregates. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–11.
 - (21) Pope, M.; Swenberg, C. E. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Science Publications, **1999**.
 - (22) Ottiger, P.; Köppel, H.; Leutwyler, S. Excitonic Splittings in Molecular Dimers: Why Static Ab Initio Calculations Cannot Match Them. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 6059–6068.
 - (23) Mcrae, E. G.; Kasha, M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules. *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 721–722.
 - (24) Czikkely, V.; Forsterling, H. D.; Kuhn, H. Extended Dipole Model for Aggregates of Dye Molecules. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 207–210.
 - (25) Pal, M.; Yadav, A.; Pandey, S. Aggregation of Carbocyanine Dyes in Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents in the Presence of an Aqueous Base. *Langmuir* **2017**, *33*, 9781–9792.
 - (26) Zhang, H.-L.; Evans, S. D.; Henderson, J. R.; Miles, R. E.; Shen, T. Spectroscopic Characterization of Gold Nanoparticles Passivated by Mercaptopyrindine and Mercaptopyrimidine Derivatives. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 6087–6095.
 - (27) Zhao, J.; Gao, F.; Pujari, S. P.; Zuilhof, H.; Teplyakov, A. V. Universal Calibration of Computationally Predicted N 1s Binding Energies for Interpretation of XPS Experimental Measurements. *Langmuir* **2017**, *33*, 10792–10799.
 - (28) Cohen, M. R.; Merrill, R. P. HREELS, ARUPS and XPS of Pyridine on Ni(110). *Surf. Sci.* **1991**, *245*, 1–11.
 - (29) Carley, A. F.; Davies, P. R.; Edwards, D.; Jones, R. V.; Parsons, M. Molecularly Resolved Studies of the Reaction of Pyridine and Dimethylamine with Oxygen at a Cu(110) Surface. *Top. Catal.* **2005**, *36*, 21–32.
 - (30) Wold, D. J.; Haag, R.; Rampi, M. A.; Frisbie, C. D. Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy: Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 2813–2816.
 - (31) Loppacher, C.; Bammerlin, M.; Guggisberg, M.; Schär, S.; Bennewitz, R.; Baratoff, A.; Meyer, E.; Güntherodt, H. J. Dynamic Force Microscopy of Copper Surfaces: Atomic Resolution and Distance Dependence of Tip-Sample Interaction and Tunneling Current. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62*, 16944–16949.
 - (32) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.

- (33) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600–3610.
- (34) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248–4286.
- (35) Zhu, X. Y. Electronic Structure and Electron Dynamics at Molecule-Metal Interfaces: Implications for Molecule-Based Electronics. *Surf. Sci. Rep.* **2004**, *56*, 1–83.
- (36) Dibenedetto, S. A.; Facchetti, A.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. Charge Conduction and Breakdown Mechanisms in Self-Assembled Nanodielectrics. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7158–7168.
- (37) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 1–4.
- (38) Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793–1803.
- (39) Gadzuk, J. W.; Plummer, E. W. Field Emission Energy Distribution (FEED). *Rev. Mod. Phys.* **1973**, *45*, 487–548.
- (40) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Measuring Relative Barrier Heights in Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827–832.



Capítulo 4.

Sistema HOPEH

Índice capítulo 4. Sistema HOPEH

1. Introducción.....	71
2. Formación de las monocapas autoensambladas (SAMs)	72
3. Caracterización y estudio electroquímico del sistema Au SAM HOPEH	73
➤ Estudio de las propiedades electroquímicas del sistema Au SAM HOPEH mediante voltametría cíclica (VC).....	76
4. Estudio mediante STM del crecimiento de la monocapa HOPEH sobre Au (111)	82
5. Propiedades eléctricas Au SAM HOPEH.....	91
6. Funcionalización del ensamblado Au SAM HOPEH.....	93
6.1. Funcionalización con nanopartículas de oro (AuNPs).	94
6.2. Funcionalización mediante química <i>Click</i>	96
7. Resumen y conclusiones.....	97
8. Referencias	98

1. Introducción

En los últimos años se han publicado varios artículos relativos a la fortaleza de la unión Au-C, generada a través de distintos procedimientos incluyendo la interacción directa entre alquinos terminales y el oro metálico como ocurre en el sistema que se presenta en este capítulo.¹⁻⁶ Debido al creciente interés sobre estos sistemas, se ha fabricado una monocapa del hilo molecular HOPEH, [figura 4.1.](#), sobre un sustrato de Au (111) mediante la técnica de deposición en fase líquida de autoensamblaje, explicada en el [capítulo 2, apdo. 3.1.1](#). Este capítulo se engloba en la sección A debido a que la unión molécula-electrodo tiene lugar a través de un único grupo de anclaje, el triple enlace terminal.

Estructura del hilo molecular HOPEH

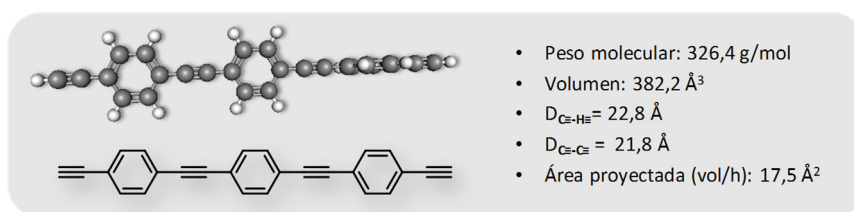


Figura 4.1. Estructura de la molécula 1,4-bis((4-etinilfenil)etnil)benceno, abreviada como HOPEH, y características físicas calculadas mediante Spartan'08 v.1.2.0.

Se ha realizado una exhaustiva caracterización de la película autoensamblada, así como también de las propiedades electroquímicas y eléctricas que presenta el sistema Au|SAM HOPEH. Los resultados se muestran a lo largo del capítulo, aunque ya se avanza que en este sistema, en comparación con otras monocapas de OPEs con grupos funcionales terminales como tioles, aminas, ácidos, etc,^{7,8,9} el enlace Au-C formado por el compuesto HOPEH, presenta una barrera significativamente menor para la transferencia de carga entre la molécula y el electrodo.

Este hilo molecular ha sido sintetizado y caracterizado en la Escuela de Ciencias Moleculares en la Universidad de Australia Occidental, Perth, en el grupo de investigación del Prof. P. J. Low.

Dado que el compuesto es una molécula simétrica, resulta también muy interesante la posible post-funcionalización de la monocapa orgánica. El planteamiento de esta funcionalización superficial se basa en la utilización del triple enlace externo que queda accesible tras el proceso de autoensamblado. El objetivo es estudiar diferentes vías para la fabricación del electrodo superior mediante distintas metodologías, como por ejemplo, mediante la utilización de nanoestructuras¹⁰ o a través de reacciones de química Click.^{5,11-13,14}

2. Formación de las monocapas autoensambladas (SAMs)

Como ya se ha comentado, la técnica utilizada para la obtención de monocapas del compuesto HOPEH, es la técnica del autoensamblaje. En este caso se da la particularidad de que es necesario trabajar en atmosfera inerte, ya que se ha descrito previamente que estas monocapas formadas a partir de alquinos, son sensibles a una posible oxidación.¹⁵ En consecuencia, estas monocapas se han preparado utilizando la línea de vacío descrita en el capítulo 2, apdo. 1.6.

Para la fabricación del ensamblado molecular Au|SAM HOPEH, se dispone una disolución $1 \cdot 10^{-4}$ M del compuesto HOPEH en CHCl_3 en un matraz de reacción de dos bocas. El CHCl_3 utilizado se desoxigena previamente mediante 3 ciclos vacío/argón en un baño refrigerante a -100 °C. El matraz con la disolución se introduce en un baño de ultrasonidos durante 30 segundos tras lo que se conecta a la línea de vacío. Se realizan de nuevo 3 ciclos vacío/argón a temperatura ambiente y se deja el sistema cerrado y con agitación a 45 °C.

Paralelamente, se lavan los sustratos sobre los que se va a formar la monocapa. Es decir, bien un sustrato QCM o bien sustratos de Au sobre vidrio o de Au sobre mica. En el caso de los sustratos de Au sobre vidrio, además del lavado con EtOH se activan a llama consiguiendo de esta forma la estructuración en Au (111).¹⁶ En todos los casos los sustratos se secan antes de introducirse al matraz de reacción. Para introducirlos, se abre una corriente de argón lo suficientemente fuerte para impedir la entrada de oxígeno al matraz, manteniéndola durante el tiempo que esté abierto el matraz de reacción.

Finalmente se añade la cantidad necesaria (acorde al volumen utilizado) de NEt_3 seca para obtener en el matraz de reacción una concentración final de $2 \cdot 10^{-4}$ M de la misma. Se cierra el sistema y se mantiene a 45 °C y con agitación lenta durante 24 horas.

El volumen utilizado es distinto en cada experimento debido a que el tamaño de los sustratos también lo es. Esto requiere una configuración experimental distinta en cada caso para evitar que los sustratos choquen con el agitador o con otros elementos dentro del matraz de reacción y se dañen. En la figura 4.2. se muestran imágenes del sistema experimental.

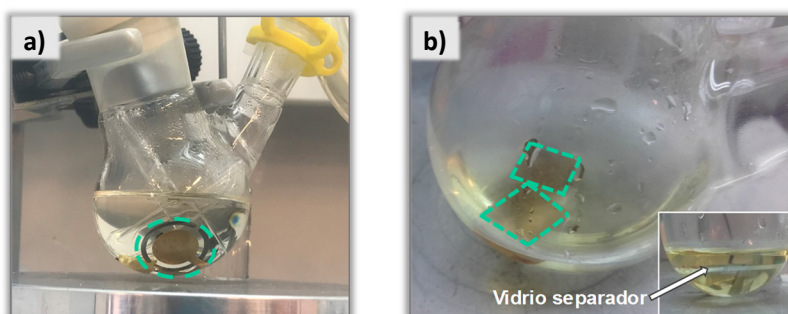


Figura 4.2. a) Imagen de la preparación de la SAM HOPEH sobre un sustrato QCM. b) Imagen de la preparación de la SAM HOPEH sobre sustratos de Au sobre vidrio.

En la [figura 4.2](#), se muestran imágenes del sistema experimental. Como puede observarse, en el caso de los sustratos QCM, se utilizan pipetas pasteur para mantener fija la posición del sustrato. En el caso de sustratos Arrandee™ y Au sobre mica, se encaja un vidrio rectangular en el fondo del matraz, manteniendo espacio libre con la pared del mismo para asegurar un correcto flujo de la disolución. Debajo del vidrio se posiciona el agitador y encima los sustratos.

Tras 24 horas de incubación, se abre el sistema. Las muestras se lavan abundantemente con CHCl_3 desoxygenado a fin de eliminar el material fisisorbido que pueda existir y se secan bajo una corriente de argón. Por prevención, las muestras se guardan en viales cerrados bajo atmósfera inerte hasta el momento de su utilización.

3. Caracterización y estudio electroquímico del sistema Au|SAM HOPEH

El ensamblado molecular Au|SAM HOPEH se ha caracterizado mediante una amplia variedad de técnicas que en su conjunto permiten obtener información acerca de las propiedades de la monocapa.

El tiempo de incubación necesario para obtener una SAM con un buen nivel de recubrimiento superficial (τ), se ha determinado mediante la utilización de la microbalanza de cuarzo (QCM), descrita previamente en el [capítulo 2, apdo 3.3.2](#). El estudio consiste en registrar las frecuencias del sustrato QCM tras distintos tiempos de incubación en la disolución del compuesto HOPEH ($1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en CHCl_3), de este modo se puede observar la evolución del recubrimiento superficial alcanzado en función del tiempo de incubación, [figura 4.3.a](#). De este modo se ha determinado que el tiempo de incubación adecuado es de 24 horas. El recubrimiento superficial obtenido es $\tau = 0,97 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$, valor acorde al previamente publicado para monocapas altamente empaquetadas de OPEs similares.^{17,7}

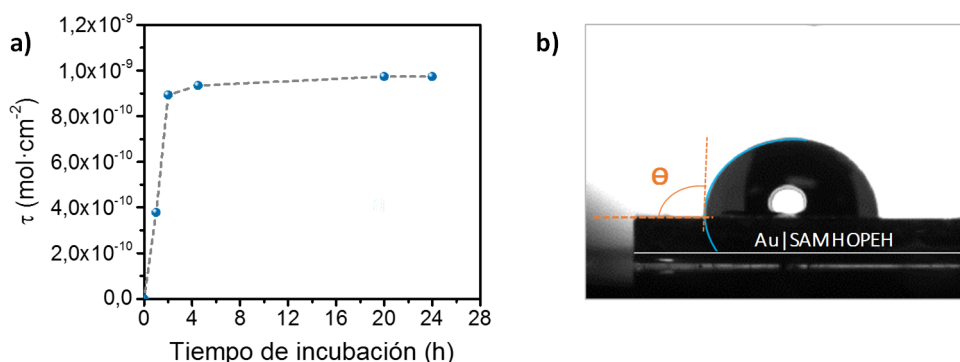


Figura 4.3. a) Gráfica de la evolución del recubrimiento superficial (τ) en función del tiempo de incubación para el compuesto HOPEH sobre un sustrato de QCM. **b)** Imagen correspondiente a la medida del ángulo de contacto de una gota de agua sobre el sistema Au|SAM HOPEH (oro sobre vidrio).

Desde el punto de vista del empaquetamiento molecular, el recubrimiento superficial obtenido es óptimo comparado con el recubrimiento superficial teórico ($\tau_{teórico} = 0,99 \cdot 10^{-9}$ mol·cm⁻²). El $\tau_{teórico}$ se calcula teniendo en cuenta las dimensiones de la molécula HOPEH de acuerdo a la modelización mediante el software Spartan'08 v.1.2.0. También se asume que las moléculas se disponen ortogonalmente a la superficie del sustrato, ocupando el menor espacio posible y por ende siendo este el recubrimiento superficial máximo alcanzable.

Otra de las técnicas utilizadas para caracterizar la monocapa orgánica es la medida del ángulo de contacto estático (θ), (capítulo 2, apdo. 3.3.3.). Como referencia, el ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre la superficie de un sustrato de oro Arrandee™ limpio es de $39 \pm 1^\circ$, sin embargo, una vez se deposita la monocapa orgánica del compuesto HOPEH, el ángulo de contacto pasa a ser de $92 \pm 1^\circ$, como se muestra en la imagen b de la figura 4.3. La modificación en el ángulo de contacto es consecuencia de un cambio en la naturaleza superficial del sistema y/o de la rugosidad de la misma. En este caso la variación del ángulo de contacto se asocia directamente a la presencia de la monocapa que presenta grupos terminales hidrófobos. Además, el valor obtenido es próximo al descrito para monocapas orgánicas similares que poseen un alquino como grupo funcional terminal.¹⁸

Para determinar la topografía del ensamblado y el espesor de la monocapa, se han registrado imágenes de distintas muestras mediante AFM en modo *tapping*. Posteriormente se ha aplicado la técnica del rascado (capítulo 2, apdo. 3.3.4.).

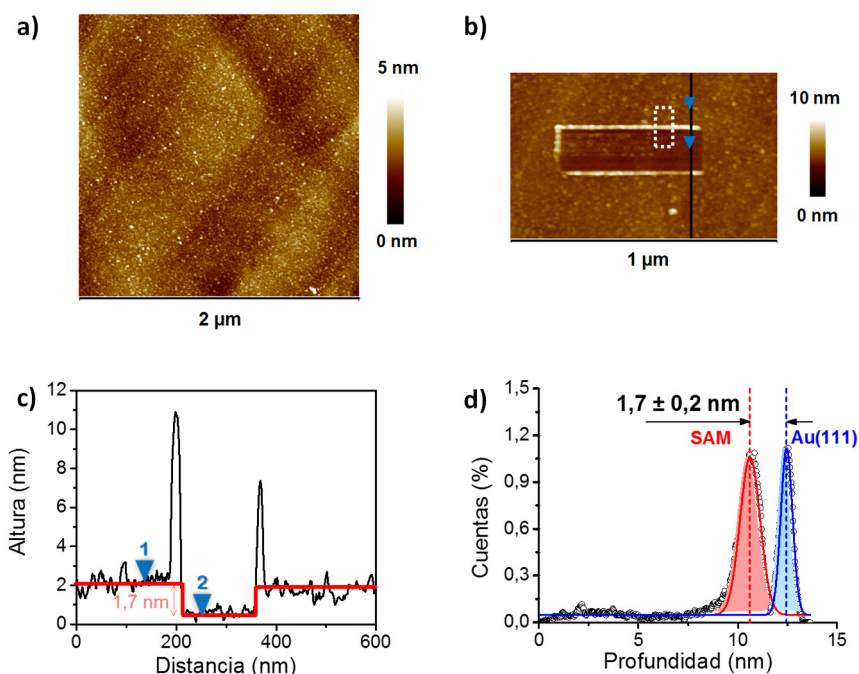


Figura 4.4. **a)** Imagen AFM del sistema Au|SAM HOPEH. **b)** Imagen AFM tras el rascado de un área de 500 x 125 nm² en la superficie. **c)** Sección transversal representativa del rascado. **d)** Perfiles de profundidad correspondientes al recuadro discontinuo delineado sobre el rascado de la imagen b.

Tras verificar la homogeneidad de los ensamblados moleculares en las imágenes registradas, [figura 4.4. a](#), existen distintas posibilidades para la obtención del dato correspondiente al espesor de la monocapa. Los tratamientos de imagen se realizan a través del software NanoScope Analysis v.1.40.

Una de las opciones consiste en obtener el perfil de la sección transversal como el que se muestra en la [figura 4.4. c](#), donde se representa la posición (eje X) frente a la altura (eje Y). De este modo, comparando la altura media del área con monocapa ensamblada (marcada como 1), con la altura media de la zona interior del raspado, (2), se obtiene el valor del espesor de la monocapa como la diferencia entre estas dos alturas. Tras realizar este estudio sobre distintas secciones transversales del raspado (10 puntos o valores) se obtiene un valor promedio para el espesor de la monocapa de HOPEH de $1,7 \pm 0,2$ nm. Otra posibilidad es obtener el perfil de profundidad correspondiente a un área escogida, donde coexista parte del raspado con y sin monocapa, como por ejemplo el área que se muestra en el recuadro de línea discontinua de la [figura 4.4. b](#). De esta forma se obtienen dos distribuciones de alturas perfectamente diferenciadas, representadas en la [figura 4.4. d](#). En este caso el espesor de la monocapa orgánica queda definido como la distancia entre los máximos. El dato obtenido es consistente con el anterior.

El espesor de la monocapa ha sido determinado también con la técnica XPS. Para obtener dicho valor se compara el espectro registrado para los orbitales 4f de un sustrato de oro sin la monocapa, línea punteada en la [figura 4.5.](#), con la misma región del espectro de un sustrato de la misma naturaleza con la película ensamblada.

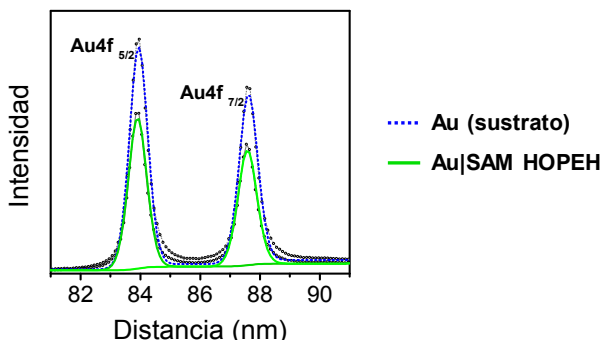


Figura 4.5. Espectros XPS de la región Au 4f, para un sustrato de oro desnudo y para un sustrato de oro con la monocapa de HOPEH autoensamblada.

De esta forma sustituyendo el valor de las intensidades de los máximos de cada uno de los espectros en la [ecuación 2.6.](#), se obtiene el valor de $1,7 \pm 0,2$ nm para el espesor de la monocapa, que es consistente con el valor obtenido por AFM.

Conocido el espesor de la monocapa y la longitud de la molécula (2,3 nm), se puede estimar el ángulo de inclinación (θ) de las moléculas integradas en la monocapa respecto a la superficie del sustrato, resultando este de 48° ($\text{sen } \theta = 1,7/2,3$). Este valor puede

sorprender a priori, no obstante existe algún precedente similar para monocapas formadas por etinilbenceno sobre sustratos de oro.¹⁹

Respecto a las propiedades electroquímicas de las monocapas y a la utilización de la voltametría cíclica, ya se ha mencionado previamente que en función del voltagrama que se registra, de su intensidad de corriente, o de la separación entre los picos correspondientes a la oxidación/reducción de la sonda redox, etc, se puede obtener información acerca del proceso de transferencia de carga a través de la monocapa, siendo posible diferenciar entre la corriente faradaica debida a los electrones que atraviesan el sistema a través de las moléculas integrantes de la monocapa orgánica, de la corriente procedente de la difusión de la sonda redox hacia el electrodo subyacente a través de defectos o poros en la monocapa. El estudio realizado para este sistema es extenso por lo que se ha realizado un sub-apartado específico.

➤ **Estudio de las propiedades electroquímicas del sistema Au|SAM HOPEH mediante voltametría cíclica (VC).**

Inicialmente, la utilización de la VC estaba orientada como en otras ocasiones a la obtención de información sobre la presencia de poros o defectos en la monocapa autoensamblada.²⁰ Como se ha comentado en el capítulo anterior, en lo que se refiere a una descripción cualitativa de los voltagramas registrados para un sistema determinado, si una monocapa presenta poros o defectos, estos pueden actuar a modo de canales a través de los que la sonda redox puede alcanzar el oro subyacente, lo que se traduce en un intercambio electrónico y en consecuencia, en la aparición de los picos de oxidación y reducción correspondientes a la sonda que se utilice. Por otro lado, si la monocapa no presenta estos poros o defectos, lo que se espera es un voltagrama comparativamente plano respecto al del electrodo (oro) desnudo en las mismas condiciones de trabajo, debido a que en este caso no hay vías de acceso hasta la superficie del metal como consecuencia del bloqueo ejercido por la monocapa.^{21,22}

Para la caracterización del sistema Au|SAM HOPEH, la VC se ha realizado utilizando tres sondas redox diferentes como especies electroactivas: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, FcCH_2OH y $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Las dos primeras, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ y FcCH_2OH , siguen el mecanismo de esfera externa²³ (no son sensibles a la superficie del electrodo). Sin embargo, en el caso de la sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, se ha demostrado que presenta un cierto carácter de esfera interna. Concretamente, esta sonda se ha clasificado como sensible a la superficie.^{24,25}

En cuanto a las condiciones experimentales, las disoluciones acuosas utilizadas para la VC con cada una de las sondas redox son las siguientes:

- *Sonda a)* 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ y 0,1 M KCl.
- *Sonda b)* 1 mM FcMeOH y 0,1 M KCl.
- *Sonda c)* 1 mM $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y 0,1 M KCl.

En todos los casos la velocidad de barrido utilizada es de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

En la **figura 4.7. a** están representadas; la respuesta electroquímica de un sustrato de oro desnudo, en línea discontinua roja y en línea continua, la respuesta electroquímica del sustrato de oro modificado con la monocapa orgánica del compuesto HOPEH para la sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Como se puede observar, ambos voltagramas son prácticamente indiscernibles. Respecto a la sonda FcMeOH, **figura 4.7. b** el resultado es bastante similar, aunque en este caso se observa una pequeña disminución de la corriente faradaica en el voltagrama correspondiente al sistema Au|SAM HOPEH respecto al del electrodo desnudo.

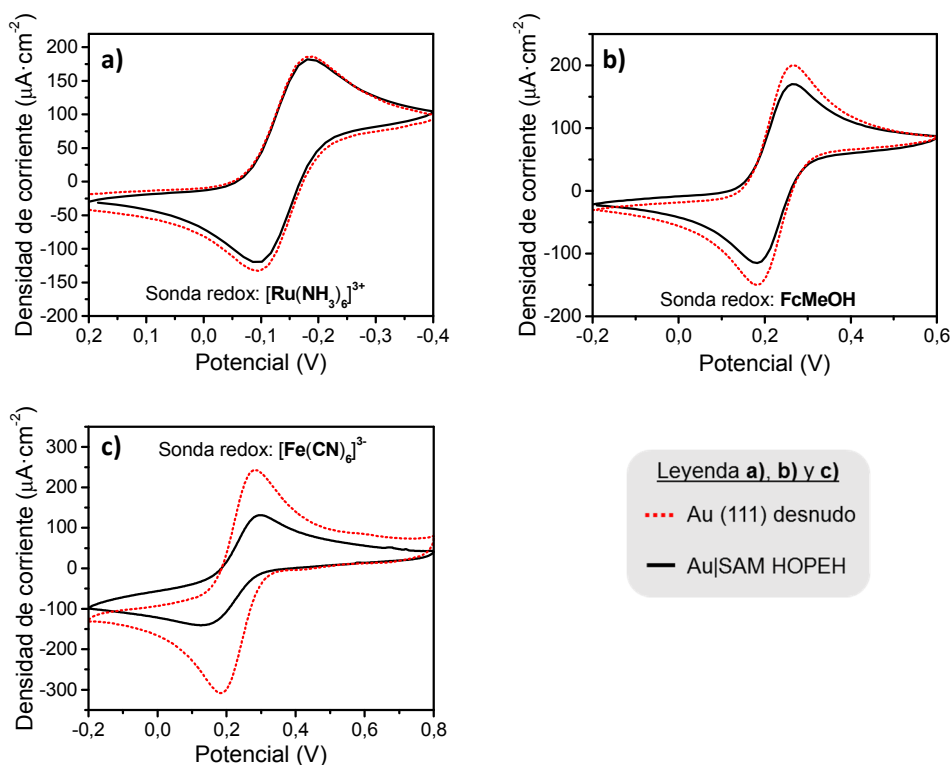


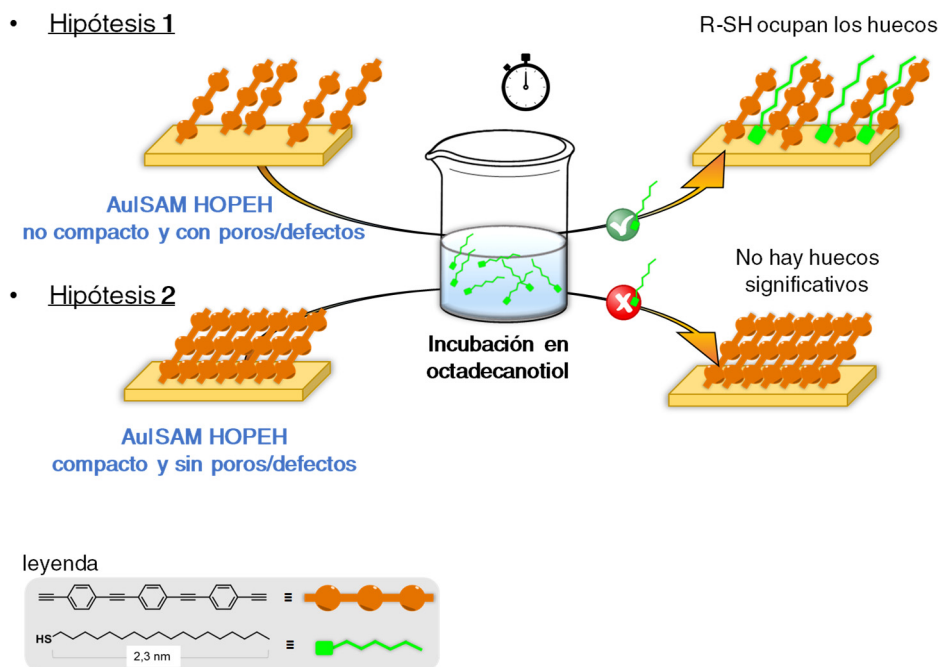
Figura 4.7. Voltagramas obtenidos para el oro desnudo (línea discontinua) y para el ensamblado Au|SAM HOPEH en las distintas sondas redox indicadas.

En el caso de la sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, la respuesta electroquímica del ensamblado molecular tiene una atenuación en la intensidad de corriente de los picos anódico y catódico más significativa. Además, presenta un cierto efecto "bloqueo" del electrodo, que se asocia en principio a la monocapa, mucho mayor de lo obtenido en las otras dos sondas redox. Para esta sonda redox, la disminución, o incluso la supresión de la transferencia electrónica manifestada como menores corrientes de pico o como un incremento en la separación del potencial de pico anódico y catódico, ya ha sido descrita para electrodos de oro modificados con monocapas formadas por tiolatos aromáticos^{26,27} y también para monocapas formadas por otros derivados de OPE.^{7-9,22,28-30,31}

En base a la caracterización realizada previamente a la VC, la monocapa autoensamblada es homogénea y está densamente empaquetada. No obstante, tras los resultados obtenidos en la VC, se abre la posibilidad de que la respuesta electroquímica registrada se deba a la presencia de un gran número de huecos en la SAM que permiten el acceso de las sondas redox hasta la superficie del oro subyacente. A fin de comprobar si existen poros o huecos que puedan justificar los datos experimentales obtenidos, se ha realizado la incubación del ensamblado Au|SAM HOPEH en una disolución $1 \cdot 10^{-3}$ M de octadecanotiol en CHCl_3 durante 24 h.³² Esta prueba contempla dos posibles hipótesis:

- 1) Si existen huecos en la monocapa, el octadecanotiol penetrará en los mismos, rellenándolos y generando un bloqueo de la transferencia electrónica. El efecto bloqueo producido por compuestos tiolados, dada la buena interacción de éstos con el oro, es prácticamente completo como ya se ha descrito en ocasiones anteriores.^{22,33,34,35}
- 2) Si la monocapa está perfectamente empaquetada y sin huecos o defectos, tras la incubación en octadecanotiol, no se esperan modificaciones en la transferencia electrónica ya que no hay incorporación de moléculas de octadecanotiol, por lo tanto, la respuesta electroquímica es inherente al transporte de carga a través de la monocapa del compuesto HOPEH.

Test para detectar la presencia de poros o huecos



Tras la incubación en octadecanotiol, las muestras se lavan abundantemente con CHCl_3 y etanol, se secan y se registran nuevamente en las mismas condiciones experimentales del caso previo, figura 4.7., los voltagramas correspondientes para cada sonda redox. Los resultados se muestran en la figura 4.9.

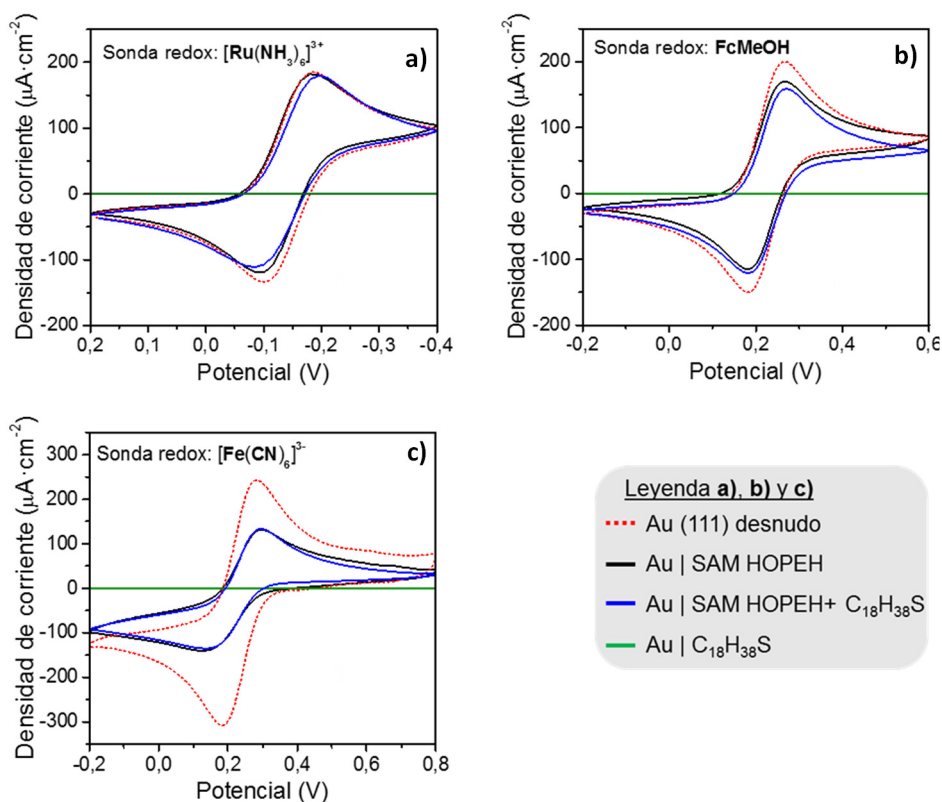


Figura 4.9. Voltagramas correspondientes al oro desnudo (línea discontinua) y al ensamblado Au|SAM HOPEH antes y después de la incubación en octadecanotiol en las distintas sondas redox indicadas. A efecto comparativo también se incluye el voltagrama correspondiente a la incubación de un sustrato de Au (111) en octadecanotiol.

Los voltagramas registrados tras la incubación en la disolución de octadecanotiol resultan prácticamente iguales a los registrados antes de la misma, figura 4.9. En consecuencia, aunque es posible que alguna molécula de octadecanotiol se haya incorporado, la hipótesis más probable resulta ser la que implica una buena transferencia electrónica a través de la monocapa orgánica del compuesto HOPEH.

Lejos de observar un efecto bloqueo por la presencia de la misma, tal como ocurre para otras monocapas de derivados de OPE,^{7-9,28-30,36} en este caso tenemos una monocapa que no impide la transferencia electrónica para las tres sondas redox estudiadas. Además, se puede considerar que el enlace $\text{RC}\equiv\text{C-Au}$ es al menos tan estable y fuerte como lo es el enlace RS-Au , puesto que las moléculas de octadecanotiol no han desplazado a la monocapa orgánica de HOPEH.

Otro de los estudios realizados mediante VC, es la medida de la capacitancia de la doble capa eléctrica.^{37,38} Brevemente, esta medida se basa en que la corriente que fluye en la celda, está formada por dos componentes: la corriente faradaica, que es la corriente generada por la oxidación o reducción de la especie electroactiva en disolución y una corriente capacitativa (conocida también como no faradaica) que es debida a la doble capa que se forma en la interfase electrodo-disolución. En consecuencia, si el electrodo (sustrato Au (111)), está funcionalizado con una monocapa orgánica perfectamente ensamblada, la intensidad de corriente eléctrica debe ser comparativamente menor a la del electrodo desnudo. Las condiciones experimentales para el registro de los voltagramas son: velocidad de barrido de $1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y una disolución acuosa $0,5 \text{ M}$ en KCl como electrolito soporte.

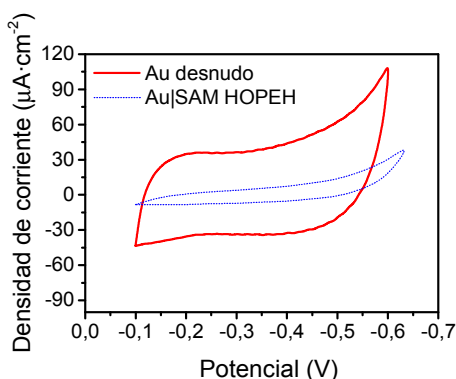


Figura 4.10. Voltagramas obtenidos para un electrodo de oro desnudo y para el sistema Au|SAM HOPEH. Medida de la capacitancia de la doble capa.

Como se observa en la [figura 4.10.](#), la capacitancia de la doble capa calculada como el cociente entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido aplicada, disminuye significativamente. Concretamente, se obtiene un valor de $35,0 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ para el electrodo de oro desnudo mientras que para el electrodo modificado con la monocapa del compuesto HOPEH, el valor de la capacitancia se reduce a $5,2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$.³⁹ Esto supone otra evidencia de la presencia de la monocapa orgánica y de su alto nivel de empaquetamiento.

A fin de completar el estudio mediante medidas electroquímicas y constatar la estabilidad de la monocapa, se ha llevado a cabo la electrodesorción reductiva ($0,1 \text{ M NaOH}$) y oxidativa ($0,1 \text{ M HClO}_4$) del sistema Au|SAM HOPEH mediante voltametría cíclica. Hasta el momento, en bibliografía sólo puede encontrarse algún ejemplo puntual de electrodesorción electroquímica de moléculas con triples enlaces terminales anclados a sustratos de oro.⁴⁰

En el voltagrama de la [figura 4.11. a](#), donde la línea punteada se corresponde con la respuesta obtenida para el sistema Au|SAM HOPEH, se observa un pico catódico denotado como *C1*, a $-1,25 \text{ V}$, justo antes de la reacción de evolución del hidrógeno (HER),^{41,42} atribuido en principio a la desorción de las moléculas de HOPEH. No obstante, el valor de la carga faradaica asociada a este pico (obtenido mediante la integración del mismo, $-1,23 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$), resulta comparativamente muy grande respecto a procesos de desorción electroquímica previamente descritos donde sólo se intercambia un electrón (máximo de $0,08 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$).⁴³

Por ello, parece lógico pensar que ocurre otro u otros procesos adicionales y que están engrosando la carga faradaica del pico catódico *C1*.

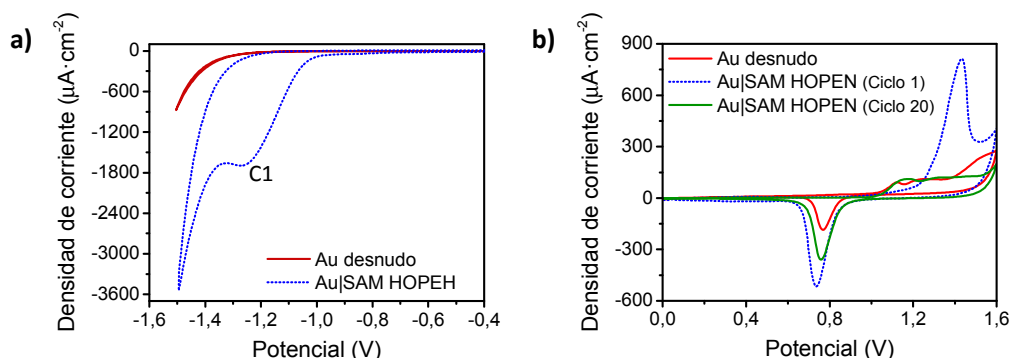


Figura 4.11. Voltagramas cíclicos correspondientes a la desorción electroquímica del sistema Au|SAM HOPEH registrados a $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en **a)** $0,1 \text{ M NaOH}$ (ac) y **b)** $0,1 \text{ M HClO}_4$ (ac).

Rohwerder y colaboradores publicaron en 2013 un artículo en el que también observan una carga faradaica inusualmente alta en un proceso de desorción.⁴⁴ Estos autores demostraron través de distintas técnicas (VC, elipsometría, voltimetría hidrodinámica y espectroscopia SFG) que después de la desorción de la capa molecular, ésta queda suspendida en el plano interfacial (electrodo-disolución) sin perder su ordenación 2D y catalizando la reacción de evolución del hidrógeno. La catálisis de HER fue atribuida a una óptima orientación de las moléculas de agua. La carga registrada para el pico correspondiente a la electrodesorción de la monocapa en este ejemplo es de $-1,32 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$, valor similar al del sistema estudiado en el presente trabajo, Au|SAM HOPEH ($-1,23 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Teniendo en cuenta estos hechos, el exceso de carga encontrado para el sistema Au|SAM HOPEH respecto al del oro desnudo, [figura 4.11. a](#), puede justificarse por el solapamiento entre (i) la electrodesorción de la monocapa orgánica, (ii) la HER y (iii) una HER aumentada debido al efecto catalítico de la monocapa desorbida, ya que el efecto catalítico sobre el HER está directamente relacionado con la presencia de una monocapa autoensamblada densamente empaquetada y altamente organizada, que permanece como tal en las proximidades del electrodo.^{45,46}

Centrando ahora la atención en la electrodesorción oxidativa del sistema Au|SAM HOPEH, [figura 4.11. b](#), voltagrama en línea punteada, se detecta un pico anódico ancho a $1,45 \text{ V}$, que se asocia con la desorción oxidativa de la monocapa orgánica junto con la contribución de carga procedente de la formación del óxido de oro (AuO) del electrodo subyacente. Si se registran ciclos sucesivos en las muestras, en el voltagrama en verde de la [figura 4.11. b](#) correspondiente al ciclo nº 20, puede apreciarse únicamente la contribución debida a la formación de óxido de oro. Es más, si éste último se compara con el voltagrama registrado para el electrodo de oro desnudo, se observa que el potencial anódico al que tiene lugar esta formación del óxido de oro, coincide en ambos casos. De este modo es posible decir que una

vez la desorción oxidativa de la monocapa orgánica tiene lugar, no quedan restos de la misma bloqueando la formación del AuO.

Tras integrar el pico anódico que aparece en el primer ciclo de la desorción oxidativa (voltagrama en línea discontinua) del sistema, y restarle la carga proporcional asociada a la formación de la capa de AuO (voltagrama en verde, ciclo 20), se obtiene un valor de $1064 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$, dato que coincide con los valores reportados para monocapas formadas por ditioles. Por analogía con el trabajo realizado por Wandloski y colaboradores, este resultado podría indicar que tanto el triple enlace externo, como el enlazado con el sustrato están siendo oxidados.⁴⁷

Teniendo en cuenta lo comentado hasta el momento respecto a la desorción electroquímica, se puede decir que el sistema Au|SAM HOPEH presenta una notable ventana electroquímica de 2,7 V.

4. Estudio mediante STM del crecimiento de la monocapa HOPEH sobre Au (111)

Hasta el momento, el crecimiento de la monocapa orgánica se ha caracterizado mediante QCM y una vez depositada sobre el electrodo de Au (111) mediante las técnicas XPS, ángulo de contacto, AFM y voltametría cíclica. Con la información obtenida por el conjunto de las mismas, se ha determinado que el ensamblado se forma de manera compacta, sin defectos, y que además presenta unas propiedades electroquímicas inesperadas.

A consecuencia de este sorprendente comportamiento que hasta el momento no se ha descrito para ningún derivado de OPE, se ha profundizado un poco más en el sistema estudiando la formación el ensamblado molecular sobre el sustrato de Au (111) mediante microscopía de efecto túnel (STM), con el propósito de determinar la estructura de la monocapa y como punto principal, intentar detectar alguna estructuración en la misma que proporcione más información acerca de la inclinación de las moléculas. Las imágenes se han registrado utilizando un Nanoscope IIIa (Digital Instruments/Veeco), a temperatura ambiente, con puntas de Pt-Ir (Bruker). Condiciones de medida: $V_{bias} \approx 0,3-0,6 \text{ V}$, $I \approx 0,2-0,5 \text{ nA}$, velocidad de barrido $\approx 1-6 \text{ Hz}$. El tratamiento de las imágenes se ha realizado con los softwares WSxM, Gwyddeen y Nanoscope.

En la bibliografía, se encuentran distintas aproximaciones sobre la estructura y la orientación del enlace Au-C \equiv C-R. Por un lado, está la que se consideraría la estructura clásica, propuesta por M. J. Ford y colaboradores,⁴⁸ donde las moléculas de etnilbenceno se adsorben con una configuración vertical principalmente en los huecos de una red fcc (estructura cúbica centrada en las caras). Sin embargo, el alto ángulo de inclinación obtenido experimentalmente para el sistema Au|SAM HOPEH, no puede justificarse mediante este modelo.

Otros autores, han propuesto la configuración de adsorción de estirenos o fenilvinilidenos sobre oro para la formación de monocapas autoensambladas de etinilbenceno.^{19,49} Finalmente, Jiang y colaboradores,⁴ proponen la formación de complejos entre moléculas de etinilbenceno y adátomos de oro.

Dado que en esta parte del capítulo aparecen conceptos relacionados con los tipos de estructuras superficiales y con los defectos estructurales asociados a superficies con moléculas adsorbidas, se va a comentar brevemente a modo de ejemplo algunos de los **modelos** descritos **para monocapas autoensambladas de alcanotioles**, con el objetivo de entender mejor el sistema Au|SAM HOPEH.^{50,51}

Las monocapas autoensambladas de alcanotioles, si bien presentan estructuras altamente ordenadas, también contienen defectos que pueden deberse a la monocapa en sí misma, o bien, pueden ser inherentes a la estructura del sustrato sobre el que se ensamblan. Entre estos defectos, a los efectos que nos ocupan, cabe definir:

- Adátomo, puede traducirse como átomo adsorbido. Se refiere a un átomo situado sobre la superficie cristalina. Es un defecto estructural puntual.
- Vacante, sitio atómico vacante en una estructura. También se considera un defecto puntual. Pueden denominarse islas de vacantes o *pits*.

Las vacantes o *pits*, se forman en sustratos sobre los que se quimisorbe una monocapa como consecuencia de la adsorción de la molécula sobre el sustrato, ya que no están presentes en la superficie del Au (111). El origen de estos defectos ha sido estudiado y discutido durante mucho tiempo, aunque la hipótesis con más peso señala que los *pits* son consecuencia de la reconstrucción de la superficie del oro inducida por la adsorción de la molécula (alcanotiol). En base a esto, se han realizado numerosos estudios en relación a la estructura de la interfase S-Au, descartando el modelo clásico precedente y dando lugar a los denominados modelos de adátomos.⁵²⁻⁵⁵

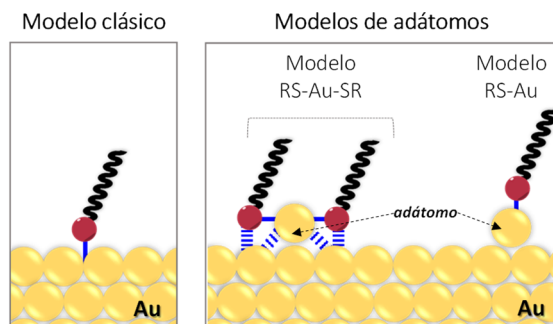


Figura 4.12. Esquema de diferentes estructuras propuestas para la interfase S-Au en SAMs de tioles sobre Au(111). Inspirado en el modelo propuesto en la referencia 51.

Los conceptos esenciales de estos modelos son:

Modelo clásico: en este modelo se explica que la presencia de las moléculas o adsorbatos, genera una tensión en la superficie que se reduce mediante la eyección de adátomos de Au, generando así vacantes monoatómicas de Au. A continuación, en terrazas amplias, éstas vacantes nuclean en pits y los adátomos eyectados difunden y se incorporan al borde superior de la terraza superior.⁵⁶ Sin embargo, el modelo no explica la presencia de estos defectos una vez formada la monocapa, ya que se consideraba la estructura de estos sistemas como una monocapa organizada sobre la superficie de oro "sin reconstruir", es decir, que las moléculas están enlazadas a través de un enlace covalente a los átomos superficiales. **Figura 4.12. izquierda.**

Modelos de adátomos: en estos modelos la idea principal es que la estructura de la interfase S-Au está formada por complejos tiol-adátomo de Au. Siendo este el modelo más aceptado en la actualidad, lo que ahora se está valorando es cuál es la estequiometría de estos complejos. Entre las distintas estructuras que se proponen, destacan las que plantean una estequiometría 1:1 (modelo RS-Au) y 2:1 (modelo RS-Au-RS), ya que explican resultados experimentales como las islas de vacantes, puntos de adsorción determinados y algunas de las estructuras registradas a bajos niveles de recubrimiento del adsorbato.⁵⁷⁻⁶⁵ De acuerdo a la bibliografía, el modelo RS-Au-SR es el más aceptado por el momento.

Siguiendo con este ejemplo de monocapas autoensambladas de alcanotioles, se va a describir el tipo de red que forman, así como otros parámetros que serán de utilidad para analizar e interpretar posteriormente los resultados obtenidos para el sistema Au|SAM HOPEH.

De forma general, al incubar un sustrato de Au (111) en una disolución con alcanotioles una vez la concentración de la disolución y el tiempo de incubación están optimizados, se obtienen monocapas autoensambladas densamente empaquetadas donde las moléculas integrantes de la monocapa se ordenan en configuración principalmente vertical, aunque ligeramente inclinadas respecto a la normal a la superficie ($\sim 30^\circ$). La formación de la monocapa conlleva alteraciones en la superficie del oro, tales como la modificación del típico patrón del Au (111) (*herringbone*), la formación de islas de vacantes o la producción de adátomos de oro que en determinadas situaciones dan lugar a posiciones de adsorción preferentes, etc.⁶⁶ La red que forman estas monocapas autoensambladas de alcanotioles, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$, fue propuesta por primera vez en 1988 por Whitesides y colaboradores.⁶⁷

En la **figura 4.13. b** se muestra un esquema de la red $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$. La celda unidad es un paralelepípedo, donde la distancia entre átomos de azufre (esferas naranjas) es de $\sqrt{3} \times d$, siendo d la distancia entre átomos del sustrato. Esta notación indica que la celda unidad del adsorbato es 3 veces mayor que la celda unidad del sustrato en ambas direcciones, y que está girada 30° con respecto a la celda unidad del sustrato.

En muchas ocasiones se puede encontrar cierta periodicidad dentro de una estructura superficial determinada, estas redes o estructuras encontradas dentro de otra estructura se conocen como superredes. En el caso de la estructura $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$, es bastante frecuente

encontrar la superredes denominadas como $c(4 \times 2)$, principalmente para alcanotioles con cadenas superiores a dos carbonos.^{68,69}

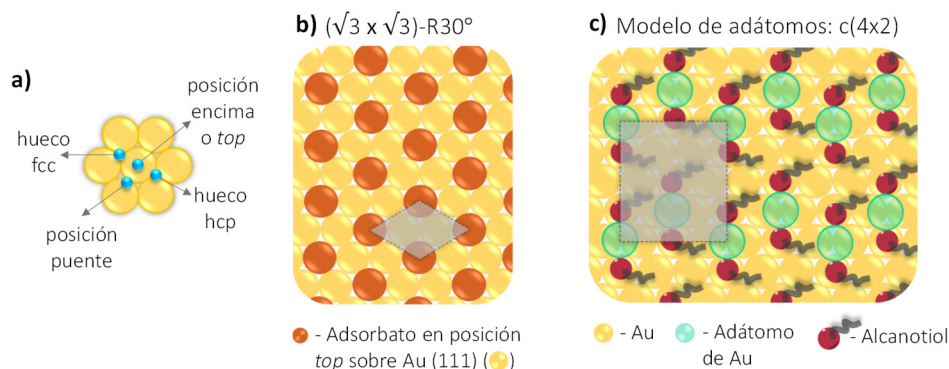


Figura 4.13. **a)** Esquema de los diferentes sitios de adsorción de alta simetría. **b)** Estructura superficial $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ sobre un sustrato de Au (111), en línea discontinua se indica la celda unidad. **c)** Esquema de uno de los modelos de adátomos más estables del complejo RS-Au-SR, superred $c(4 \times 2)$. Esquemas adaptados de las referencias 49, 50 y 67.

En estas estructuras, cada molécula ocupa un sitio de adsorción determinado (hueco hcp, hueco fcc, (posición puente o encima, figura 4.13. a) siempre confinado por 3 átomos de oro, y donde las interacciones de Van der Waals entre las cadenas alquílicas vecinas son máximas. En este marco, se define el recubrimiento superficial, θ , como el cociente entre el número de posiciones de adsorción ocupados por moléculas entre el número de posiciones de adsorción disponibles (átomos de oro). Por lo anteriormente comentado, en las monocapas de alcanotioles simples el recubrimiento superficial es de $\theta = 1/3$ (0,33), y con una distancia de 0,5 nm entre átomos de S vecinos. Resaltar que estas redes son las que presentan el mayor empaquetamiento posible de tioles y que estos datos han sido demostrados mediante XPS y STM así como por medidas electroquímicas.^{55,70,71}

Por lo tanto, si 1 cm^2 de una superficie de Au (111) está ocupado por $1,4 \cdot 10^{15}$ átomos de oro, se obtiene una densidad superficial de $2,32 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.⁷² En base a la estructura superficial de red $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-R}30^\circ$ y superred $c(4 \times 2)$ (figura 4.13. c), detectada tanto para alcanotioles como para moléculas de cadena alquílica con triples enlaces como grupo terminal, en las que se obtiene el máximo recubrimiento superficial de $\theta = 0,33$, resulta una densidad superficial máxima de $7,75 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.⁷³

El recubrimiento superficial conseguido depende de factores como la concentración de la disolución, el tiempo de incubación, la estructura y naturaleza de la molécula, la distancia de los grupos funcionales al punto de anclaje, etc.^{55,74} Concretamente, en el caso de tioles aromáticos, el grado de recubrimiento obtenido es comparativamente menor al de los alcanotioles.^{55,74,75} Por otro lado, también se ha descrito que al aumentar el número de anillos bencénicos integrados en la molécula, aumenta tanto el recubrimiento superficial obtenido como el orden estructural.⁷⁶

Una vez presentada esta información, nos centramos de nuevo en los resultados experimentales obtenidos para el sistema estudiado en este capítulo, **Au|SAM HOPEH**. Con el objetivo de seguir la evolución de la formación de la monocapa autoensamblada, se incubaron varias muestras en las condiciones experimentales previamente comentadas. Transcurrida 1 hora desde el inicio de la incubación ($t_i = 1$ h), se extrajeron del matraz algunas muestras mientras que otras se mantuvieron en el interior del mismo hasta alcanzar las 24 horas de incubación. En la **figura 4.14.**, se muestran imágenes representativas registradas mediante STM a los tiempos de incubación de 1 y 24 h.

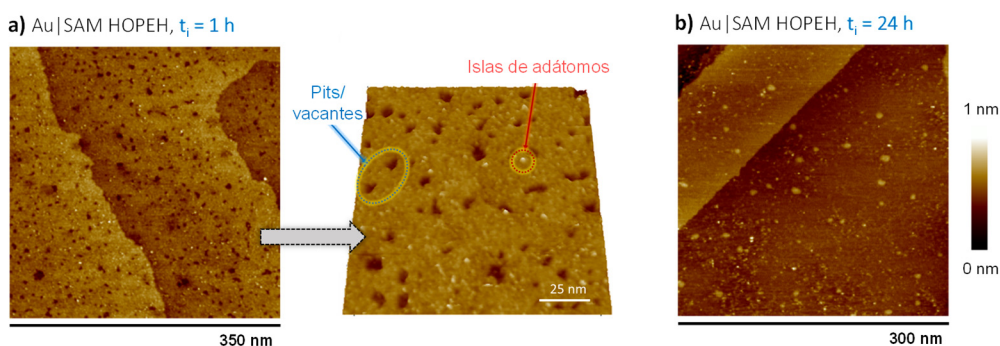


Figura 4.14. Imágenes STM registradas para el Sistema Au|SAM HOPEH tras la incubación de un sustrato Au (111) en una disolución $1 \cdot 10^{-4}$ M del compuesto HOPEH en CHCl_3 durante **a)** 1 h y **b)** 24 h.

A tiempos de incubación cortos ($t_i = 1$ h), **figura 4.14. a**, la muestra contiene un importante número de vacantes o *pits* distribuidos por la superficie y además, también se observan islas de adátomos. Sin embargo, tras 24 h de incubación, la monocapa formada es más homogénea y en ninguna de las muestras examinadas se detecta la presencia de vacantes, si bien aparecen claramente islas de adátomos, **figura 4.14. b**.

Mediante STM se ha realizado un estudio para muestras preparadas a $t_i = 1$ h, en el que se ha conseguido determinar mediante tratamientos de imagen las características de los *pits* y los adátomos. **Figuras 4.15 y 4.16**.

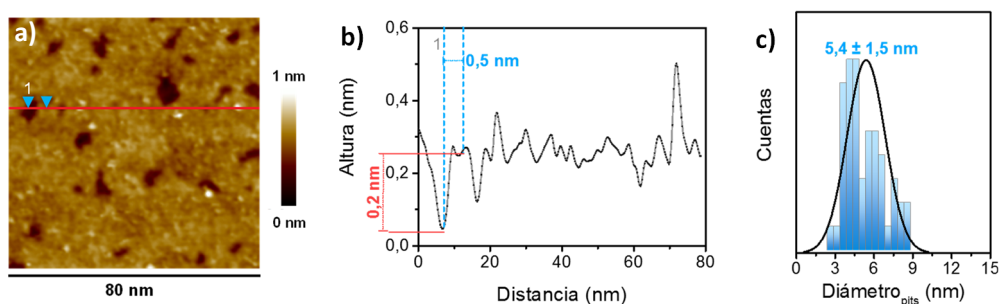


Figura 4.15. a) Imagen STM de 80 x 80 nm STM, del sistema Au|SAM HOPEH a $t_i = 1$ h, donde se aprecian las vacantes/pits homogéneamente distribuidas en la superficie. **b)** Sección transversal representativa, correspondiente a la línea roja de la imagen a). **c)** Histograma para la distribución de los diámetros de los pits.

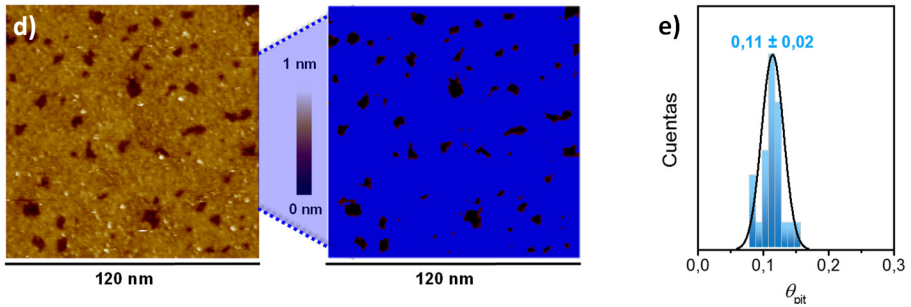


Figura 4.15. (continuación) **d)** Imagen STM 120 x 120 nm del sistema Au|SAM HOPEH a $t_i = 1$ h. En la imagen de la derecha se incluye la máscara utilizada en función de la altura. **e)** Histograma para la distribución del recubrimiento superficial de los pits (11%).

Respecto a los *pits*, tras el análisis de las imágenes se ha determinado que la altura/profundidad de los mismos es de 0,24 nm aproximadamente, figura 4.15. b. Valor acorde al correspondiente a un átomo de oro (radio covalente Au = 0,144 nm).⁷⁷ Estas vacantes presentan un diámetro de $5,4 \pm 1,5$ nm, figura 4.15. c. También se ha podido calcular el porcentaje de superficie que ocupan estos *pits*, resultando ser de 0,11 (θ_{pit}), es decir, representan el 11 % de la superficie de la muestra. Para obtener este valor se utiliza una opción del software que permite utilizar una máscara en función de la altura superficial, figura 4.15. b y c.

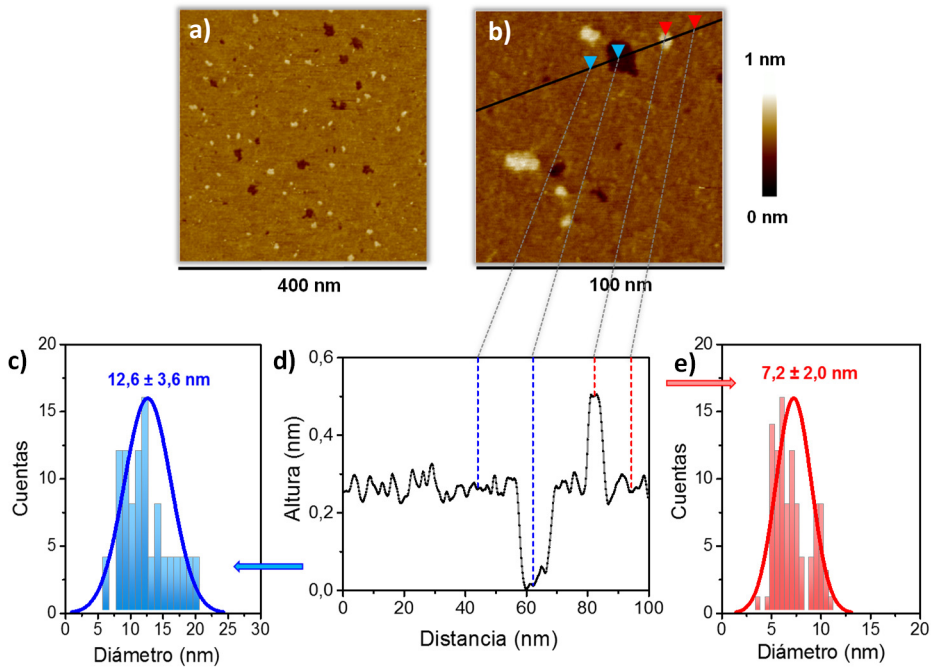


Figura 4.16. **a)** Imagen STM de 400 x 400 nm del sistema Au|SAM HOPEH a $t_i = 1$ h, donde se observan *pits* e islas de adátomos. **b)** Ampliación de la imagen a) para el estudio de la sección transversal indicada con la línea continua en negro. **c)** Histograma obtenido para el tamaño de los *pits*. **d)** Sección transversal representativa. **e)** Histograma obtenido para el tamaño de las islas de adátomos.

La coexistencia de *pits* y adátomos a tiempos de incubación cortos, [figura 4.14. a](#) y [figura 4.16.](#), es un hecho llamativo ya que en la literatura existe bastante controversia acerca del origen/fuente de adátomos. Si bien está aceptado que una de las fuentes de adátomos más evidente son precisamente las vacantes. Este tipo de fenómenos superficiales ya han sido observados durante el estudio de otras monocapas con unión molecular Au-C,³² incluyendo moléculas aromáticas con triples enlaces terminales.¹⁹

Dado que se ha utilizado un STM de alta resolución, se ha podido visualizar en muestras a $t_i = 1$ h, áreas donde la monocapa creciente presenta cierto orden de corto alcance, [figura 4.17.](#), aunque este orden no se ha detectado para áreas grandes.

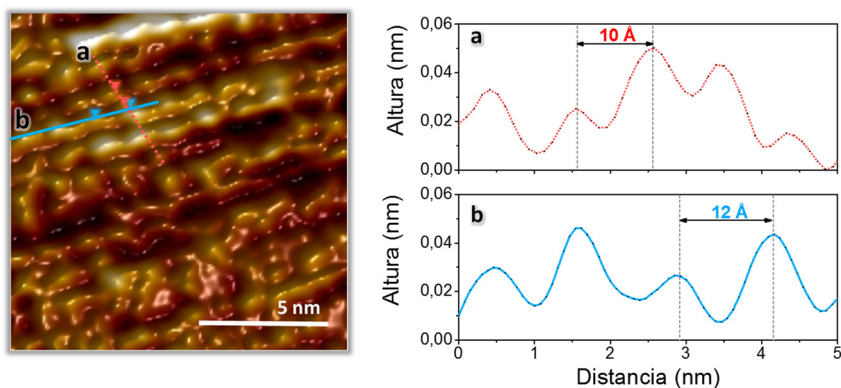


Figura 4.17. Izquierda) Imagen STM 13 x 13 nm. **Derecha)** secciones transversales representativas de las alturas correspondientes a líneas indicadas en la imagen a y b.

En la imagen de la [figura 4.17.](#), puede entreverse una red rectangular donde puede determinarse el tamaño de las partículas en las zonas donde se observa cierto orden. El tamaño obtenido a partir del ancho de cada uno de los picos en las dos secciones transversales de la [figura 4.17.](#) es de $0,98 \pm 0,16$ nm. El diámetro teórico para anillos aromáticos si estos estuviesen completamente levantados respecto a la superficie estaría entorno a los 0,74 nm, por lo que el resultado obtenido indica que en el sistema Au|SAM HOPEH, las moléculas presentan una orientación más inclinada, característica que ya se había observado previamente mediante el rascado en AFM sobre muestras a $t_i = 24$ h.

Dado que el tiempo de incubación es una variable importante, se ha utilizado la técnica del rascado para muestras a $t_i = 1$ h, [figura 4.18.](#) De esta forma se ha confirmado que a tiempos de incubación cortos mientras la monocapa está en formación, las moléculas integrantes presentan un mayor ángulo de inclinación respecto a la normal del sustrato. De lo que se extrae que las moléculas se van levantando conforme aumenta el nivel de empaquetamiento de la monocapa (1,2 nm a $t_i = 1$ h vs. 1,7 nm a $t_i = 24$ h).

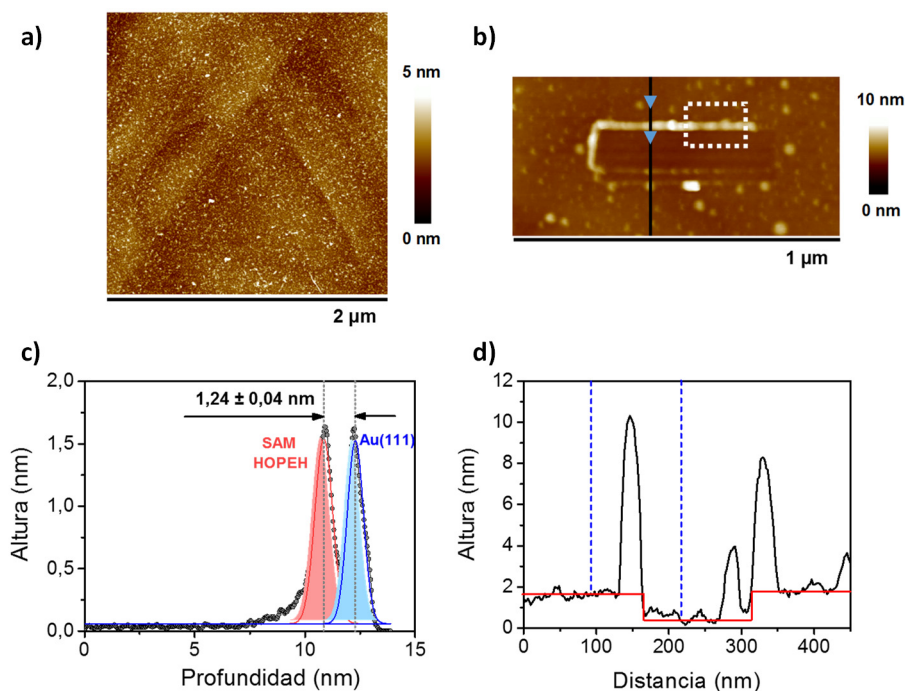


Figura 4.18. **a)** Imagen AFM del sistema Au|SAM HOPEH a $t_i=1$ h. **b)** Imagen AFM una vez realizado el rascado de $500 \times 125 \text{ nm}^2$ en la superficie. **c)** Perfiles de profundidad correspondientes al recuadro discontinuo delineado sobre el rascado de la imagen b. **d)** Sección transversal representativa del rascado.

Recuperando la [figura 4.17.](#), gracias a la imagen de alta resolución es posible determinar la distancia entre moléculas vecinas en las direcciones indicadas como a (línea roja discontinua) y b (línea continua azul), siendo estas distancias de $1,00 \pm 0,04 \text{ nm}$ y $1,20 \pm 0,03 \text{ nm}$ respectivamente, en base a los perfiles obtenidos de cada una de ellas mostrados en la parte derecha de la misma figura. Distancias similares han sido previamente publicadas por Matison y colaboradores¹⁹, trabajo en el que se determina una distancia de $1,2 \text{ nm}$ para monocapas autoensambladas del compuesto etinilbenceno sobre sustratos de oro a partir de disoluciones de la misma en diclorometano.

Como se esperaba, al aumentar el tiempo de incubación de las muestras, mejora la homogeneidad y el empaquetamiento de la monocapa, por lo que a tiempos de incubación largos no se observan vacantes.

No obstante, sí están presentes lo que se pueden denominar como islas de oro, [figura 4.14. b](#) y [4.19. a](#), cuya altura se corresponde aproximadamente con el tamaño de un átomo de oro, como se muestra en la [figura 4.19. b](#). Además, se ha determinado que el diámetro medio de estas islas es de 8 nm , [figura 4.19. c](#).

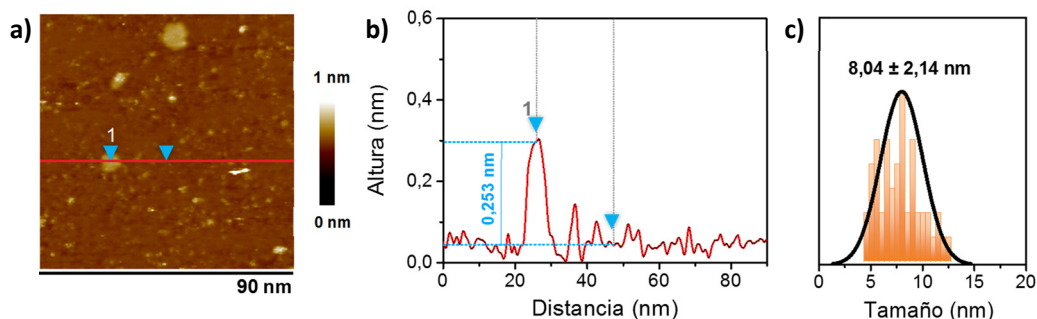


Figura 4.19. **a)** Imagen STM 90 x 90 nm del sistema Au|SAM HOPEH a $t_i=24$ h. **b)** Sección transversal representativa, correspondiente a la línea roja de la imagen a). **c)** Histograma para la distribución de los diámetros de las islas de oro distribuidas por la superficie.

Aunque la posición energéticamente favorecida para el enlace σ entre el triple enlace terminal y la superficie del oro es la posición del hueco fcc (figura 4.13. a), el proceso de reconstrucción de la estructura original (*herringbone*) del sustrato, permite la formación de complejos etinil-Au_{adátomo} estables como el descrito por D. Jiang y colaboradores⁴ (modelo: $RC\equiv C-Au_{adátomo}-C\equiv CR$), también observado para monocapas de bencenotiol con la estructura PhS-Au_{adátomo}-SPh.⁷⁸

Si se suma la densidad superficial de vacantes obtenida para las muestras del sistema Au|SAM HOPEH a $t_i=1$ h, $\theta_{pits} = 0,11$ (entendida como fuente de adátomos), figura 4.15 d y e, junto con los provenientes de la reconstrucción de la *herringbone*, $\theta_{ad} = 0,045$,⁷⁵ se obtiene un valor de 0,155 para la densidad superficial de adátomos (θ_{ad}) en el sistema Au|SAM HOPEH. Este valor es bastante próximo al requerido para obtener un recubrimiento superficial total de 0,33 ($\theta_{ad} = 0,165$), siendo este el empaquetamiento máximo descrito en las redes de tioles asumiendo el modelo $RC\equiv C-Au_{adátomo}-C\equiv CR$.

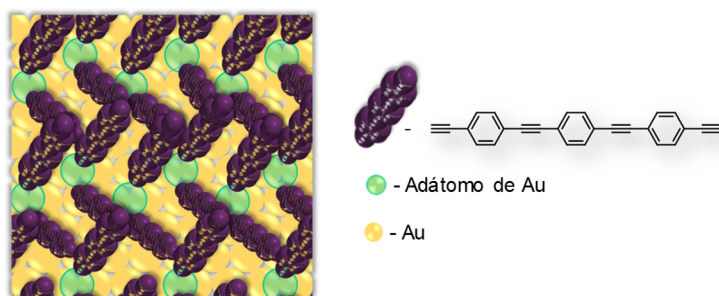


Figura 4.20. Representación de la red propuesta para el sistema Au|SAM HOPEH.

Por todo esto, esta es la estructura propuesta para el sistema Au|SAM HOPEH, figura 4.20., puesto que confirma el alto empaquetamiento obtenido de la monocapa demostrado a lo largo del presente capítulo y además justifica el ángulo de inclinación obtenido experimentalmente para las moléculas integrantes de la monocapa. Independientemente de

lo comentado hasta el momento, es necesario decir que se trata claramente de una red muy compleja y que el trabajo aquí presentado es sólo una investigación incipiente en la materia.

5. Propiedades eléctricas Au | SAM HOPEH

Análogamente al capítulo anterior, se ha realizado la medida de las propiedades eléctricas del sistema considerado mediante STM, utilizando la técnica TTC (capítulo 2, apdo. 4.1.). Para ello las muestras fueron preparadas y preservadas bajo atmósfera inerte hasta el momento de su estudio en la Universidad de Liverpool.

Se han registrado curvas $I-V$ a diferentes distancias punta-sustrato: (i) a distancias superiores al valor obtenido para el espesor de la monocapa, (ii) a la distancia correspondiente al valor obtenido para el espesor de la monocapa determinado previamente por AFM (figura 4.4.), $s = 1,7$ nm y (iii) a la distancia de 1,4 nm, posición a la que la punta está situada dentro de la monocapa orgánica.

Para poder posicionar correctamente la sonda, se lleva a cabo la calibración previa del sistema, a partir de la que se obtiene el valor de la pendiente media de $dnI/ds = 6,96 \pm 1,01$ nm⁻¹. Por lo tanto, dejando el parámetro del potencial aplicado (U_t) fijo, y modificando la corriente (I_0) se puede situar la punta a una distancia determinada. Los parámetros de ajuste utilizados durante el proceso de calibración son $U_t = 0,6$ V e $I_0 = 10$ nA. En consecuencia, la distancia inicial es $s_0 = 1,21$ nm. El registro de las curvas $I-V$ se ha realizado en aire, utilizando para todas ellas un $U_t = 0,6$ V. Además, se han tomado imágenes sobre varias de las muestras con la monocapa autoensamblada, figura 4.21.

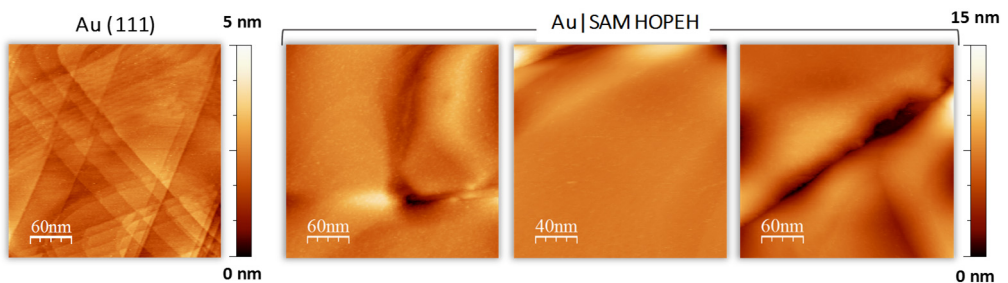


Figura 4.21. Imágenes STM 300 x 300 nm registradas para un sustrato de Au desnudo y para el sistema Au|SAM HOPEH.

Como se observa en la imagen del Au (111) de la figura 4.21., las terrazas típicas correspondientes a este sustrato se distinguen perfectamente. Una vez la monocapa está ensamblada sobre el mismo no es posible percibir las, debido al material depositado homogéneamente sobre el mismo como se observa en las imágenes mostradas.

Se han registrado más de 400 curvas $I-V$ para cada una de las tres distancias punta-sustrato estudiadas experimentalmente, figura 4.22.a. De la comparativa de las medias

obtenidas, [figura 4.22.b](#), se extrae que las curvas además de presentar un perfil simétrico y sinusoidal en toda la región estudiada, se ajustan al comportamiento esperado de acuerdo a la distancia s fijada, es decir, la corriente registrada es prácticamente cero al medir por encima de la monocapa orgánica puesto que no hay contacto efectivo entre la punta metálica y la SAM, línea discontinua $s = 2$ nm, y una vez se establece la conexión del sistema, la corriente registrada aumenta significativamente.

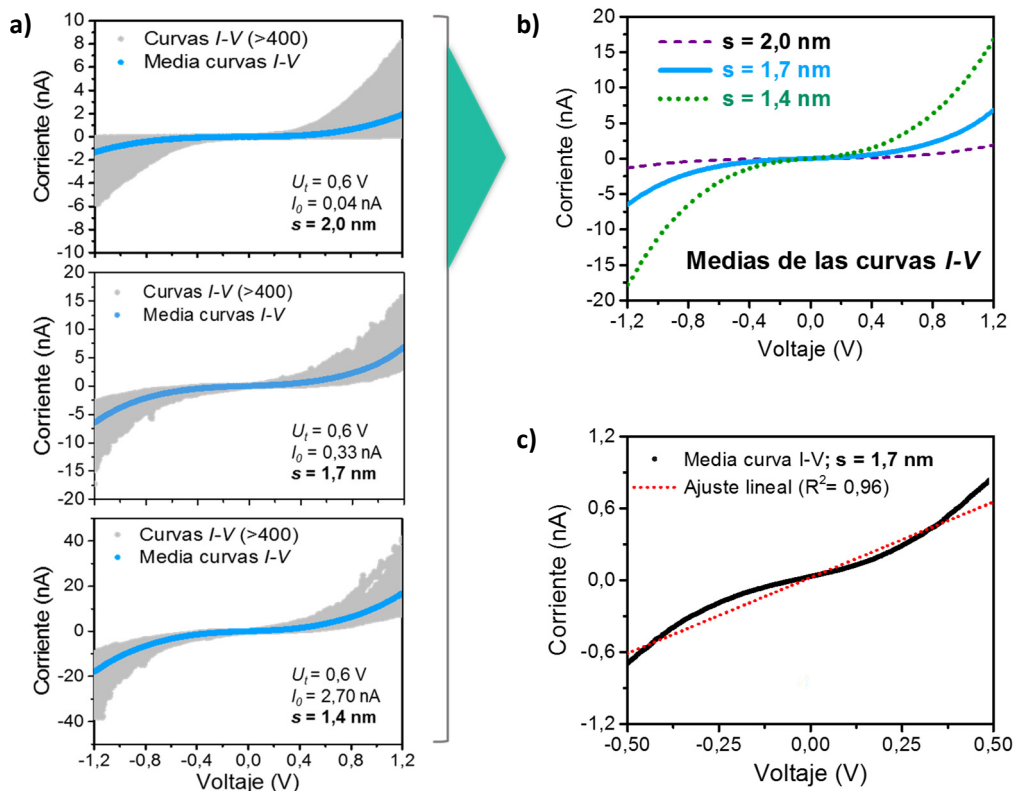


Figura 4.22. **a)** curvas $I-V$ registradas a las distancias punta-sustrato (s) indicadas para el sistema Au|SAM HOPEH (en gris) y medias obtenidas (línea azul central). **b)** Comparativa de las medias obtenidas de las curvas $I-V$ a las distancias punta-sustrato indicadas. **c)** Ajuste lineal de la región óhmica de la curva $I-V$ media obtenida para el sistema Au|SAM HOPEH.

La curva $I-V$ promedio que realmente interesa es la obtenida a la distancia punta-sustrato equivalente al espesor de la monocapa autoensamblada, esto es la curva registrada a 1,7 nm. Al igual que se ha realizado para otros sistemas, a partir de esta y con el objetivo de determinar la conductividad asociada al sistema, se registra el ajuste lineal de la región a bajo voltaje entre -0,5 V y 0,5 V, como se muestra en la [figura 4.22.c](#).

Para este sistema la región a bajo voltaje no se ajusta a una línea recta, por lo que se ha considerado que no es completamente correcto aplicar esta metodología para obtener el valor de la conductividad a partir de la pendiente del ajuste lineal como en otras ocasiones. En consecuencia, el dato de la conductividad ha de darse de acuerdo a un voltaje

determinado, por ejemplo, si se elige el punto de 0,5 V, se obtiene un valor para la conductividad del sistema de $1,78 \cdot 10^{-5} G_0$. Para compararlo con otros sistemas, ambos valores de conductividad deberían estar referenciados al mismo voltaje.

Respecto al mecanismo de transporte, se ha aplicado el modelo Fowler-Nordheim (FN) de transporte túnel.^{79,80} Como se ha comentado en el capítulo 3, la principal ventaja de este modelo es que únicamente se necesitan los datos experimentales de las curvas I - V registradas para poder determinar el V_{trans} . Frisbie y colaboradores⁸¹ describieron que en el mecanismo de transporte de carga en el caso de uniones moleculares con moléculas aromáticas hay una transición de un mecanismo de túnel directo, o lo que también denominan y esquematizan como "barrera rectangular", a emisión de campo o "barrera triangular" conforme aumenta el potencial aplicado. En este marco es donde se define el V_{trans} como el voltaje al que ocurre dicha transición y además se establece que este V_{trans} está directamente relacionado con altura de barrera túnel efectiva que presenta el sistema.^{80,82}

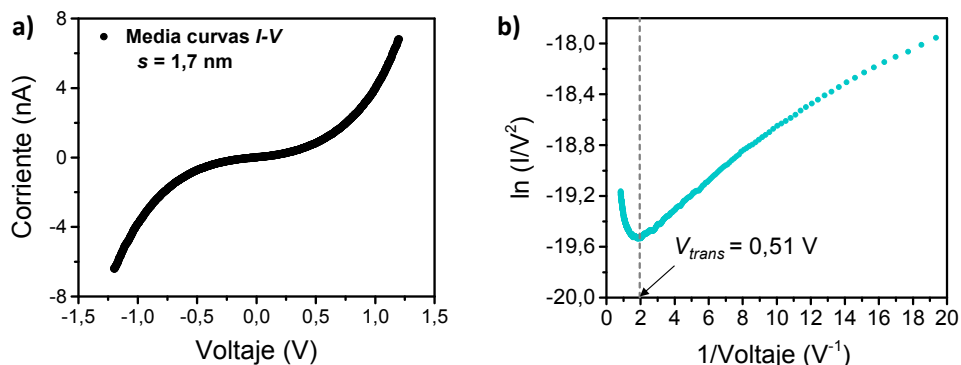


Figura 4.23. a) Curva I - V promedio a la distancia punta-sustrato de 1,7 nm. b) Gráfica Fowler-Nordheim obtenida a partir de la curva I - V mostrada en a).

De la gráfica FN, figura 4.23.a, se obtiene un valor para el V_{trans} de 0,51. Este valor es el más bajo descrito hasta el momento en bibliografía para sistemas similares, tabla 2 anexo II.

6. Funcionalización del ensamblado Au | SAM HOPEH

Ya se ha avanzado en la introducción al capítulo, que el hecho de tener otro triple enlace disponible en la parte externa de la monocapa, abre la posibilidad de funcionalizar esta superficie. Con este fin, se han llevado a cabo dos aproximaciones diferentes.

Por un lado, se ha funcionalizado la superficie con nanopartículas de Au (AuNPs), con lo se aborda una metodología para el crecimiento del electrodo superior, figura 4.24.a. Por otro lado, se ha realizado la funcionalización en superficie con azidometilferroceno haciendo uso de la conocida química *Click*, figura 4.24.b.

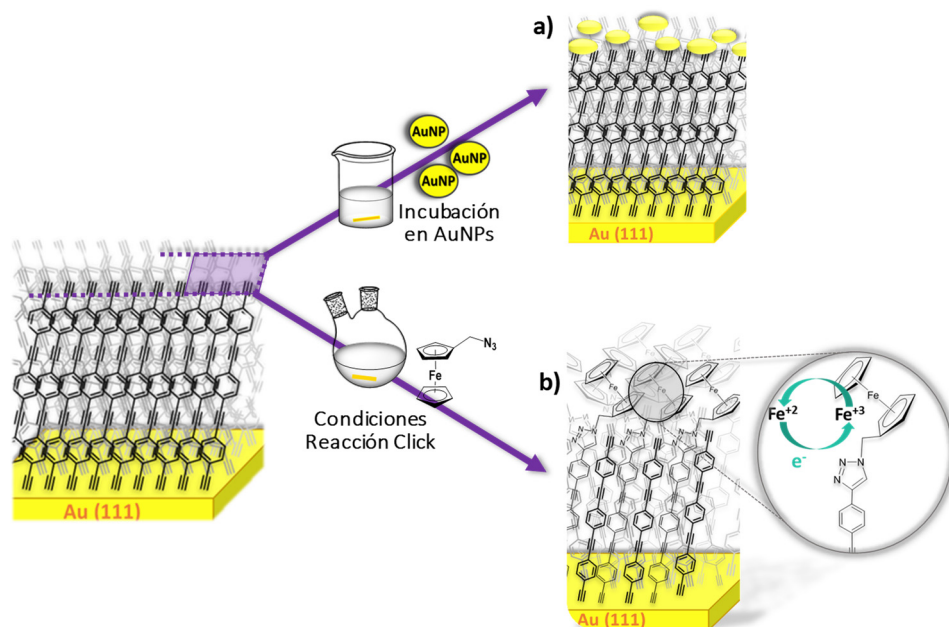


Figura 4.24. Esquema de las funcionalizaciones realizadas sobre el sistema Au|SAM HOPEH.

6.1. Funcionalización con nanopartículas de oro (AuNPs).

La deposición de AuNPs se obtiene mediante la inmersión de la muestra Au|SAM HOPEH en una disolución recién preparada de AuNPs desnudas. En consecuencia, previo a la inmersión hay que llevar a cabo la síntesis de las nanopartículas.¹⁰ Para ello se preparan dos disoluciones en matraces aforados separados:

- Disolución de $HAuCl_4$. Se preparan 100 mL de concentración 1 mM $HAuCl_4$ en H_2O Milli Q®.
- Disolución de $NaBH_4$. Se preparan 10 mL de concentración 1 mM en H_2O Milli Q®.

Partiendo de estas dos disoluciones, en un vaso de precipitados situado en un baño de hielo, se añaden los volúmenes calculados para tener en el mismo una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M en $HAuCl_4$ y $1 \cdot 10^{-3}$ M en $NaBH_4$. Como ocurría en el caso de la preparación de las monocapas autoensambladas, el volumen a utilizar depende principalmente del tamaño del sustrato por lo que este puede variar. Por ejemplo, para un volumen de 60 mL, el procedimiento experimental es el siguiente:

En el vaso de precipitados se añaden 59,4 mL de H_2O MilliQ, y 0,6 mL de la disolución a). Se deja agitando dentro del baño de hielo. Tras 10-15 minutos se añade 1 mL de la disolución

b), gota a gota pero rápidamente, manteniendo una agitación alta. Se deja agitando 15 minutos y posteriormente se introduce el sustrato Au|SAM HOPEH sobre el que se quiere depositar las nanopartículas.

La formación de las AuNPs se confirma mediante UV-vis, ya que se observa el plasmón superficial correspondiente sobre los 518 nm. También se han realizado estudios mediante DLS (*Dynamic Light Scattering* o difusión de luz dinámica) a partir de los que se ha determinado que el tamaño medio de las nanopartículas de este modo preparadas presentan un diámetro de 8 nm (distribución en número).

Se ha realizado un estudio mediante QCM para determinar el perfil de la funcionalización superficial con las AuNPs sobre la monocapa orgánica en función del tiempo. Para ello, se incuba un sustrato Au|SAM HOPEH en la disolución de AuNPs, y se extrae de la disolución a distintos tiempos para medir por cambio de frecuencia en el sustrato la cantidad de masa depositada.

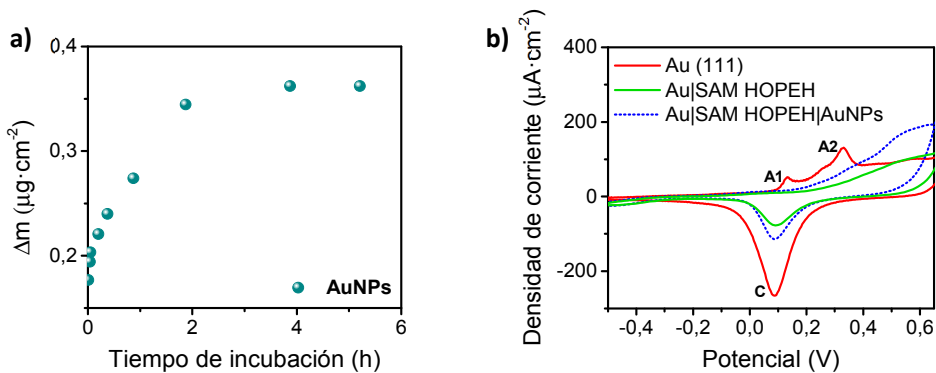


Figura 4.25. a) Gráfica del perfil obtenido para la deposición de AuNPs en función del tiempo de incubación sobre muestras Au|SAM HOPEH en sustrato QCM. **b)** Voltagramas cíclicos registrados para la oxidación de la superficie de oro en las muestras indicadas.

El tiempo de incubación utilizado para la funcionalización superficial del sistema con AuNPs, ha sido de 3 horas. Como se observa en la figura 4.25.a, la primera hora de incubación es el periodo durante el que más nanopartículas se depositan sobre la muestra. Una vez sobrepasado este punto, el incremento se ve ralentizado hasta alcanzar las 4 horas de incubación, punto a partir del que ya no se consigue aumentar la funcionalización.

Una vez finalizada la incubación, se realiza la VC sobre el sistema Au|SAM HOPEH|AuNPs, así como también sobre muestras sin nanopartículas Au|SAM HOPEH y sobre el electrodo desnudo Au (111). Los voltagramas se han registrado en NaOH (ac) 0,1 M, a $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ y con un electrodo de Ag/AgCl (3M) como electrodo de referencia. El objetivo de este experimento además de corroborar la viabilidad de la funcionalización del sistema, es observar la formación (o no) de AuO sobre la superficie de los distintos sistemas y de manera indirecta demostrar de nuevo la presencia de la monocapa orgánica del compuesto HOPEH y la facilidad con la que los electrones pasan a su través.

En la [figura 4.25. b](#), en rojo, se muestra la respuesta electroquímica típica de un electrodo de oro desnudo Au (111), en la que se aprecia la formación del óxido de oro (AuO), pico a 0,33 V (*A2*), y la posterior electro-reducción en el barrido catódico, pico *C*, así como el pico asociado a la adsorción de los cloruros procedentes del electrodo de referencia en la superficie del oro (*A1*, 0,13 V).^{22,83,84} Tras modificar la superficie del mismo con la SAM de HOPEH, en el voltagrama se observa una disminución en la densidad de corriente como consecuencia de la presencia de la monocapa ya que esta impide el acceso a las moléculas de agua e iones OH⁻ necesarios para la formación del óxido de oro.

Tras la funcionalización del triple enlace terminal con AuNPs, en el voltagrama registrado, línea azul punteada en la [figura 4.25.b](#), no se identifica ningún perfil típico de estructuras concretas, como por ejemplo los observados para el Au (111) (*A1* y *A2*). Se observa una respuesta electroquímica asociada a AuNPs policristalinas, tal como se ha descrito en bibliografía^{85,86} y además se observa un pequeño aumento en la densidad de corriente del pico correspondiente a la electro-reducción (*C*). Por lo tanto, el voltagrama registrado no puede deberse a la difusión de agua e iones OH⁻ a través de defectos o poros en la monocapa, si no a la respuesta electroquímica de las nanopartículas de oro enlazadas a la monocapa.

6.2. Funcionalización mediante química *Click*.

El fundamento y las condiciones utilizadas para llevar a cabo esta reacción han sido expuestas en el [capítulo 2, apartado 2.1.](#), por lo que en este apartado sólo se muestra un esquema ilustrativo del proceso, [fig. 4.26.](#), así como los resultados obtenidos en cuanto a la caracterización electroquímica del sistema Au|SAM HOPEH tras llevar a cabo esta funcionalización.

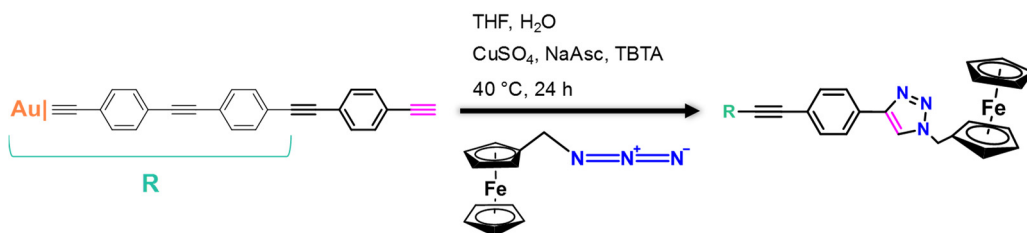


Figura 4.26. Esquema de la cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen entre alquinos y azidas catalizada por Cu(I) para una de las moléculas integrantes de la monocapa del sistema Au|SAM HOPEH.

Se ha determinado unir covalentemente a la molécula un fragmento que permitiese incluir en el sistema el compuesto organometálico ferroceno (Fc). El Fc es un metaloceno tipo sándwich formado por un átomo de Fe entre dos ciclopentadienos. Este compuesto es muy utilizado en el campo de la electroquímica ya que forma el par redox reversible Fc/Fc⁺,⁸⁷⁻⁸⁹ por lo tanto, una vez incorporado al sistema, se espera poder identificar los picos de oxidación y reducción correspondientes a esta especie mediante voltametría cíclica.

Los voltagramas se han registrado utilizando como electrolito soporte KClO_4 0,1 M en EtOH a diferentes velocidades de barrido.

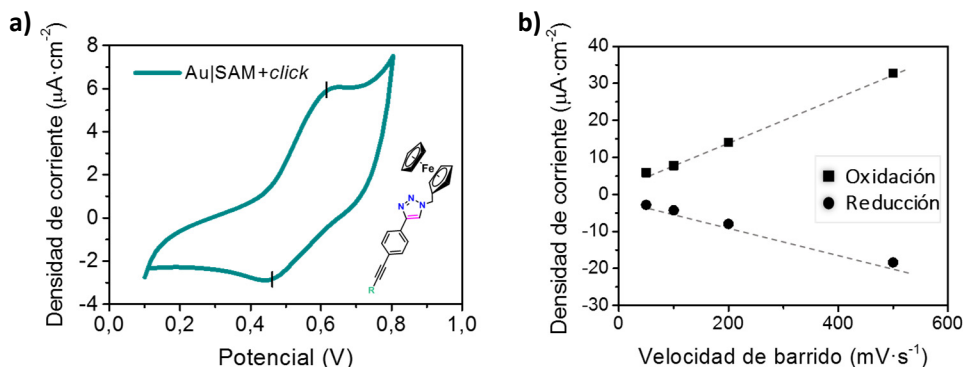


Figura 4.27. a) Voltograma registrado a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tras la funcionalización del sistema Au|SAM HOPEH mediante CuAAC. **b)** Relación lineal entre la densidad de corriente y la velocidad de barrido.

En la [figura 4.27.a](#), se muestra la respuesta electroquímica obtenida a $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ tras la CuAAC. Integrando el área del pico anódico donde tiene lugar la oxidación de Fc a Fc^+ , se puede estimar el recubrimiento superficial alcanzado, siendo este de $5\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$. Aunque es un dato de recubrimiento relativamente bajo, ha resultado suficiente para detectar la actividad redox del par Fc/Fc^+ , y además coincide con los resultados reportados para sistemas muy similares, como por ejemplo la funcionalización de monocapas de 1,4-dietinilbenceno con azidometilferroceno también mediante química click, donde se obtiene un rango de recubrimiento debido al Fc de entre $5\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ y $7\cdot 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$.⁵

Una vez se representan gráficamente los máximos correspondientes a los picos anódico y catódico frente a la velocidad de barrido aplicada, [figura 4.27. b](#), se observa que guardan una relación lineal. Esta característica está asociada con el hecho de que la especie redox activa, está inmovilizada en la superficie, o lo que es lo mismo, enlazada al resto de la molécula y con ello a la superficie del sustrato de oro.⁹⁰⁻⁹²

7. Resumen y conclusiones

Se han obtenido monocapas autoensambladas del hilo molecular HOPEH sobre sustratos de oro, a través de la formación de un enlace σ C-Au como unión molecular. El recubrimiento superficial obtenido medido mediante QCM es de $0,97\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, indicando que el sistema Au|SAM HOPEH está muy empaquetado y prácticamente sin defectos.

La respuesta electroquímica del sistema ante tres sondas redox distintas, indica que esta monocapa presenta una alta capacidad de transmisión de carga. Hecho que no se había observado hasta el momento en otros derivados de OPEs, que producen principalmente un efecto "bloqueo" de la transferencia electrónica entre el electrodo y la sonda redox. La

facilidad para la transmisión electrónica de este sistema ha sido respaldada con la obtención de un valor de V_{trans} comparativamente pequeño respecto al de sistemas de estructura similar.

Se ha logrado la funcionalización superficial de la monocapa mediante deposición de AuNPs y por formación de enlaces covalentes a través de la química Click. Este hecho junto con la amplia ventana electroquímica que presenta el sistema (2,7 V), podría aportar avances significativos en el campo de los sensores electroquímicos e inmunosensores, electrocatálisis o células fotovoltaicas.

8. Referencias

- (1) Berisha, A.; Combellas, C.; Kanoufi, F.; Médard, J.; Decorse, P.; Mangeney, C.; Kherbouche, I.; Seydou, M.; Maurel, F.; Pinson, J. Alkyl-Modified Gold Surfaces: Characterization of the Au–C Bond. *Langmuir* **2018**, *ASAP*.
- (2) Bejarano, F.; Olavarria-Contreras, I. J.; Droghetti, A.; Rungger, I.; Rudnev, A.; Gutiérrez, D.; Mas-Torrent, M.; Veciana, J.; van der Zant, H. S. J.; Rovira, C.; et al. Robust Organic Radical Molecular Junctions Using Acetylene Terminated Groups for C–Au Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc* **2018**, *140*, 1691–1696.
- (3) Olavarria-Contreras, I. J.; Perrin, M. L.; Chen, Z.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Van Der Zant, H. S. J. C–Au Covalently Bonded Molecular Junctions Using Nonprotected Alkynyl Anchoring Groups. *J. Am. Chem. Soc* **2016**, *138*, 8465–8469.
- (4) Tang, Q.; Jiang, D. Insights into the PhC≡C/Au Interface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10804–10810.
- (5) Pla-Vilanova, P.; Aragonès, A. C.; Ciampi, S.; Sanz, F.; Darwish, N.; Díez-Pérez, I. The Spontaneous Formation of Single-Molecule Junctions via Terminal Alkynes. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 381001 (7 pp).
- (6) Wan, X.; Xu, W. W.; Yuan, S.; Gao, Y.; Zeng, X.; Wang, M. A Near-Infrared-Emissive Alkynyl-Protected Au-24 Nanocluster. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9683–9686.
- (7) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Momblona, C.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene – Ethynylene Oligomer Langmuir – Blodgett Films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9142–9150.
- (8) Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Cea, P. Characterization and Conductivity of Langmuir – Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo (Phenylene Ethynylene). *Chem Mater* **2008**, *20*, 258–264.
- (9) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600–3610.
- (10) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. Preparation of Nascent Molecular Electronic Devices from Gold Nanoparticles and Terminal Alkyne Functionalised Monolayer Films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7348–7355.
- (11) Fu, Y.; Chen, S.; Kuzume, A.; Rudnev, A.; Huang, C.; Kaliginedi, V.; Baghernejad, M.; Hong, W.; Wandlowski, T.; Decurtins, S.; et al. Exploitation of Desilylation Chemistry in Tailor-Made Functionalization on Diverse Surfaces. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6403 (7 pp).
- (12) Gole, A.; Murphy, C. J. Azide-Derivatized Gold Nanorods: Functional Materials for 'Click' Chemistry. *Langmuir* **2008**, *24*, 266–272.

- (13) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J. M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group to Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14039–14041.
- (14) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Mixed Monolayer Organic Films via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**, *29*, 3133–3139.
- (15) Zaba, T.; Noworolska, A.; Bowers, C. M.; Breiten, B.; Whitesides, G. M.; Cyganik, P. Formation of Highly Ordered Self-Assembled Monolayers of Alkynes on Au (111) Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11918–11921.
- (16) Haiss, W.; Lackey, D.; Sass, J. K.; Besocke, K. H. Atomic Resolution Scanning Tunneling Microscopy Images of Au(111) Surfaces in Air and Polar Organic Solvents. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 2193–2196.
- (17) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.
- (18) Sangiao, S.; Martín, S.; González-Orive, A.; Magén, C.; Low, P. J.; De Teresa, J. M.; Cea, P. All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir-Blodgett Monolayers. *Small* **2017**, 1603207 (6pp).
- (19) McDonagh, A. M.; Zareie, H. M.; Ford, M. J.; Barton, C. S.; Ginic-Markovic, M.; Matison, J. G. Ethynylbenzene Monolayers on Gold: A Metal-Molecule Binding Motif Derived from a Hydrocarbon. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3533–3538.
- (20) Chailapakul, O.; Crooks, R. M. Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Liquid-Phase Probe Molecules. 4. Synthesis and Characterization of Nanoporous Molecular Assemblies: Mechanism of Probe Penetration. *Langmuir* **1995**, *11*, 1329–1340.
- (21) Saby, C.; Ortiz, B.; Champagne, G. Y.; Bélanger, D. Electrochemical Modification of Glassy Carbon Electrode Using Aromatic Diazonium Salts. 1. Blocking Effect of 4-Nitrophenyl and 4-Carboxyphenyl Groups. *Langmuir* **1997**, *13*, 6805–6813.
- (22) Cea, P.; Martín, S.; González-Orive, A.; Osorio, H. M.; Quintín, P.; Herrer, L. Nanofabrication and Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers Sandwiched between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces. *J. Chem. Educ.* **2016**, *93*, 1441–1445.
- (23) Torres, L. M.; Gil, A. F.; Galicia, L.; Gonzalez, I. Understanding the Difference between Inner- and Outer-Sphere Mechanisms. *J. Chem. Edu.* **1996**, *73*, 808–810.
- (24) McCreery, R. L. Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2646–2687.
- (25) Sieben, J. M.; Ansón-Casaos, A.; Montilla, F.; Martínez, M. T.; Morallón, E. Electrochemical Behaviour of Different Redox Probes on Single Wall Carbon Nanotube Bucky-paper-Modified Electrodes. *Electrochim. Acta* **2014**, *135*, 404–411.
- (26) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Structure and Electronic and Charge-Transfer Properties of Mercaptobenzoic Acid and Mercaptobenzoic Acid-Undecanethiol Mixed Monolayers on Au (111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 30013–30022.
- (27) Felgenhauer, T.; Rong, H.; Buck, M. Electrochemical and Exchange Studies of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Based Thiols on Gold. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *551*, 309–319.
- (28) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett Films. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5352–5363.
- (29) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.

- (30) Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. Fabrication, Characterization, and Electrical Properties of Langmuir-Blodgett Films of an Acid Terminated Phenylene-Ethynylene Oligomer. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2041–2049.
- (31) Cea, P.; López, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. The Use of Cyclic Voltammetry to Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Films. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 723–725.
- (32) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Ebralidze, I. I.; Zenkina, O. V.; McLean, A. B.; Drevniok, B.; She, Z.; Kraatz, H.-B.; Mosey, N. J.; Seki, T.; et al. Ultra Stable Self-Assembled Monolayers of N-Heterocyclic Carbenes on Gold. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 409–414.
- (33) Ganesh, V.; Pal, S. K.; Kumar, S.; Lakshminarayanan, V. Self-Assembled Monolayers (SAMs) of Alkoxyphenylthiols on Gold - A Study of Electron Transfer Reaction Using Cyclic Voltammetry and Electrochemical Impedance Spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *296*, 195–203.
- (34) Noh, J.; Park, H.; Jeong, Y.; Kwon, S. Structure and EC Behavior of Aromatic Thiol Self-Assembled Monolayers on Au111.pdf. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 403–406.
- (35) Pineda, T.; Raya, D. G.; Silién, C.; Blázquez, M.; Madueño, R. Electrochemical and AFM Study of the 2D-Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles on Dithiol SAMs Tuned by Ionic Strength. *J Phys Chem C* **2014**, *118*, 14617–14628.
- (36) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Single Gold Atom Containing Oligo(phenylene)ethynylene: Assembly into LB Films and Electrical Characterization. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 784–793.
- (37) Delgado, A. V.; González-Caballero, F.; Hunter, R. J.; Koopal, L. K.; Lyklema, J. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2005**, *77*, 1753–1805.
- (38) Eggers, P. K.; Darwish, N.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. Surface-Bound Molecular Rulers for Probing the Electrical Double Layer. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7539–7544.
- (39) Miller, C.; Cuendet, P.; Graetzel, M. Adsorbed ω -Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877–886.
- (40) Fu, Y.; Chen, S.; Kuzume, A.; Rudnev, A.; Huang, C.; Kaliginedi, V.; Baghernejad, M.; Hong, W.; Wandlowski, T.; Decurtins, S.; et al. Exploitation of Desilylation Chemistry in Tailor-Made Functionalization on Diverse Surfaces. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6403 (7 pp).
- (41) Skúlason, E.; Karlberg, G. S.; Rossmeis, J.; Bligaard, T.; Greeley, J.; Jónsson, H.; Nørskov, J. K. Density Functional Theory Calculations for the Hydrogen Evolution Reaction in an Electrochemical Double Layer on the Pt(111) Electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3241–3250.
- (42) Zheng, Y.; Jiao, Y.; Jaroniec, M.; Qiao, S. Z. Advancing the Electrochemistry of the Hydrogen-Evolution Reaction through Combining Experiment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 52–65.
- (43) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The Electrochemical Stability of Thiols on Gold Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *819*, 234–239.
- (44) Muglali, M. I.; Erbe, A.; Chen, Y.; Barth, C.; Koelsch, P.; Rohwerder, M. Modulation of Electrochemical Hydrogen Evolution Rate by Aromatic Thiol Monolayers on Gold. *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 17–26.
- (45) Kernade, N.; Chen, Y.; Muglali, M. I.; Erbe, A. Electrochemical Reductive Desorption of Alkyl Self-Assembled Monolayers Studied *in Situ* by Spectroscopic Ellipsometry: Evidence for Formation of a Low Refractive Index Region after Desorption. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17081–17090.
- (46) Muglali, M. I.; Erbe, A.; Chen, Y.; Barth, C.; Koelsch, P.; Rohwerder, M. Modulation of Electrochemical Hydrogen Evolution Rate by Aromatic Thiol Monolayers on Gold. *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 17–26.
- (47) Mertens, S. F. L.; Bütikofer, A.; Siffert, L.; Wandlowski, T. Covalent versus Electrostatic Strategies for

- Nanoparticle Immobilisation. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 2940–2946.
- (48) Ford, M. J.; Hoft, R. C.; McDonagh, A. Theoretical Study of Ethynylbenzene Adsorption on Au(111) and Implications for a New Class of Self-Assembled Monolayer. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20387–20392.
- (49) Li, Q.; Han, C.; Fuentes-Cabrera, M.; Terrones, H.; Sumpter, B. G.; Lu, W.; Bernholc, J.; Yi, J.; Gai, Z.; Baddorf, A. P.; et al. Electronic Control over Attachment and Self-Assembly of Alkyne Groups on Gold. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9267–9275.
- (50) Oura, K.; Katayama, M.; Zotov, A. V.; Lifshits, V. G.; Saranin, A. A. *Surface Science, an Introduction*; Springer International Publishing, **2003**.
- (51) Pensa, E. L. Monocapas Autoensambladas de Tioles Con Aplicaciones Biomédicas Sobre Sustratos de Au (111) Y Nanopartículas de Au. Tesis Doctoral, Universidad de la Plata, **2014**.
- (52) Häkkinen, H. The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.
- (53) Maksymovych, P.; Voznyy, O.; Dougherty, D. B.; Sorescu, D. C.; Yates, J. T. Gold Adatom as a Key Structural Component in Self-Assembled Monolayers of Organosulfur Molecules on Au (111). *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 206–240.
- (54) Pensa, E.; Corte, E.; Fonticelli, M. H.; Benítez, G.; Rubert, A.; Salvarezza, R. C. The Chemistry of the Sulfur - Gold Interface: In Search of a Unified Model. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1183–1192.
- (55) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834.
- (56) Poirier, G. E. Mechanism of Formation of Au Vacancy Islands in Alkanethiol Monolayers on Au(111). *Langmuir* **1997**, *13*, 2019–2026.
- (57) Torrelles, X.; Pensa, E.; Cortés, E.; Salvarezza, R.; Carro, P.; Hernández Guerrero, C.; Ocal, C.; Barrena, E.; Ferrer, S. Solving the Long-Standing Controversy of Long-Chain Alkanethiols Surface Structure on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 3893–3902.
- (58) Voznyy, O.; Dubowski, J. J.; Yates, J. T.; Maksymovych, P. The Role of Gold Adatoms and Stereochemistry in Self-Assembly of Methylthiolate on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12989–12993.
- (59) Chaudhuri, A.; Jackson, D. C.; Lerotholi, T. J.; Jones, R. G.; Lee, T. L.; Detlefs, B.; Woodruff, D. P. Structural Investigation of Au(111)/butylthiolate Adsorption Phases. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3229–3238.
- (60) Yu, M.; Bovet, N.; Satterley, C. J.; Bengió, S.; Lovelock, K. R. J.; Milligan, P. K.; Jones, R. G.; Woodruff, D. P.; Dhanak, V. True Nature of an Archetypal Self-Assembly System: Mobile Au-Thiolate Species on Au(111). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 166102 (4 pp).
- (61) Mazzarello, R.; Cossaro, A.; Verdini, A.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Danisman, M. F.; Floreano, L.; Scandolo, S.; Morgante, A.; Scoles, G. Structure of a CH₃S Monolayer on Au(111) Solved by the Interplay between Molecular Dynamics Calculations and Diffraction Measurements. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 016102 (4 pp).
- (62) Cossaro, A.; Mazzarello, R.; Rousseau, R.; Casalis, L.; Verdini, A.; Kohlmeyer, A.; Floreano, L.; Scandolo, S.; Morgante, A.; Klein, M. L.; et al. X-Ray Diffraction and Computation Yield the Structure of Alkanethiols on Gold (111). *Science* **2008**, *321*, 943–946.
- (63) Jackson, D. C.; Chaudhuri, A.; Lerotholi, T. J.; Woodruff, D. P.; Jones, R. G.; Dhanak, V. R. The Local Adsorption Site of Methylthiolate on Au (111): Bridge or Atop? *Surf. Sci.* **2009**, *603*, 807–813.
- (64) Chaudhuri, A.; Odelius, M.; Jones, R. G.; Lee, T. L.; Detlefs, B.; Woodruff, D. P. The Structure of the Au (111) / Methylthiolate Interface: New Insights from near-Edge X-Ray Absorption Spectroscopy and X-Ray Standing Waves. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124708 (4 pp).

- (65) Li, F.; Tang, L.; Zhou, W.; Guo, Q. Resolving the Au-Adatom-Alkanethiolate Bonding Site on Au (111) with Domain Boundary Imaging Using High-Resolution Scanning Tunneling Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *111*, 13059–13063.
- (66) Carro, P.; Torrelles, X.; Salvarezza, R. C. A Novel Model for the $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ alkanethiolate–Au(111) Phase Based on alkanethiolate–Au Adatom Complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 19017–19023.
- (67) Strong, L.; Whitesides, G. M. Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies. *Langmuir* **1988**, *4*, 546–558.
- (68) Carro, P.; Pensa, E.; Vericat, C.; Salvarezza, R. C. Hydrocarbon Chain Length Induces Surface Structure Transitions in Alkanethiolate–Gold Adatom Self-Assembled Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2160–2165.
- (69) Liu, Y.; Ozolins, V. Self-Assembled Monolayers on Au(111): Structure, Energetics, and Mechanism of Reconstruction Lifting. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4738–4747.
- (70) Bürgi, T. Properties of the Gold–sulphur Interface: From Self-Assembled Monolayers to Clusters. *Nanoscale* **2015**, *7*, 15553–15567.
- (71) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- (72) Amemiya, S.; Bard, A. J.; Fan, F.-R. F.; Mirkin, M. V.; Unwin, P. R. Scanning Electrochemical Microscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2008**, *1*, 95–131.
- (73) Suroviec, A. H. Determining Surface Coverage of Self-Assembled Monolayers on Gold Electrodes. *Chem. Educ.* **2012**, *17*, 83–85.
- (74) Pensa, E.; Carro, P.; Rubert, A. A.; Benitez, G.; Vericat, C.; Salvarezza, R. C. Thiol with an Unusual Adsorption - Desorption Behavior: 6-Mercaptopurine on Au(111). *Langmuir* **2010**, *26*, 17068–17074.
- (75) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Structure and Electronic and Charge-Transfer Properties of Mercaptobenzoic Acid and Mercaptobenzoic Acid-Undecanethiol Mixed Monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 30013–30022.
- (76) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The Electrochemical Stability of Thiols on Gold Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *819*, 234–239.
- (77) Repain, V.; J. M. Berroir; Rousset, S.; Lecoeur, J. Interaction between Steps and Reconstruction on Au(111). *Eur. Lett.* **1999**, *435*, 435–441.
- (78) Maksymovych, P.; Yates, J. T. Au-Adatoms in Self-Assembly of Benzenethiol on the Au (111) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7518–7519.
- (79) Gadzuk, J. W.; Plummer, E. W. Field Emission Energy Distribution (FEED). *Rev. Mod. Phys.* **1973**, *45*, 487–548.
- (80) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Measuring Relative Barrier Heights in Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827–832.
- (81) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801 (4pp).
- (82) Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. Observation of Molecular Orbital Gating. *Nature* **2009**, *462*, 1039–1043.
- (83) Hamelin, A.; Sottomayor, M. J.; Silva, F.; Chang, S.-C.; Weaver, M. J. Cyclic Voltammetric Characterization of Oriented Monocrystalline Gold Surfaces in Aqueous Alkaline Solution. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *295*, 291–300.
- (84) Wurster, B.; Grumelli, D.; Hötger, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Driving the Oxygen Evolution Reaction by

- Nonlinear Cooperativity in Bimetallic Coordination Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3623–3626.
- (85) Orive, A. G.; Grumelli, D.; Vericat, C.; Ramallo-López, J. M.; Giovanetti, L.; Benitez, G.; Azcárate, J. C.; Corthey, G.; Fonticelli, M. H.; Requejo, F. G.; et al. 'Naked' Gold Nanoparticles Supported on HOPG: Melanin Functionalization and Catalytic Activity. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1708–1716.
- (86) Gutiérrez-Sánchez, C.; Pita, M.; Vaz-Domínguez, C.; Shleev, S.; De Lacey, A. L. Gold Nanoparticles as Electronic Bridges for Laccase-Based Biocathodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17212–17220.
- (87) Fomin, V. M.; Markin, A. V. Oxidation Mechanism of Ferrocene with Molecular Oxygen: Kinetic and Thermodynamic Aspects. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2008**, *92*, 985–987.
- (88) Bao, D.; Millare, B.; Xia, W.; Steyer, B. G.; Gerasimenko, A. A.; Ferreira, A.; Contreras, A.; Vullev, V. I. Electrochemical Oxidation of Ferrocene: A Strong Dependence on the Concentration of the Supporting Electrolyte for Nonpolar Solvents. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 1259–1267.
- (89) Rogers, E. I.; Silvester, D. S.; Poole, D. L.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Voltammetric Characterization of the Ferrocene|ferrocenium and Cobaltocenium|cobaltocene Redox Couples in RTILs. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 2729–2735.
- (90) Li, Q.; Wu, J.; Tang, Q.; Lan, Z.; Li, P.; Lin, J.; Fan, L. Application of Microporous Polyaniline Counter Electrode for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochem. commun.* **2008**, *10*, 1299–1302.
- (91) Laviron, E. General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems. *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *101*, 19–28.
- (92) Lyons, M. E. G.; Keeley, G. P. The Redox Behaviour of Randomly Dispersed Single Walled Carbon Nanotubes Both in the Absence and in the Presence of Adsorbed Glucose Oxidase. *Sensors* **2006**, *6*, 1791–1826.



Sección B. Sistemas de anclaje doble

❖ Introducción la sección B. Sistemas de anclaje doble

En los últimos 15 años, dentro del campo de la electrónica molecular, se han dedicado muchos estudios a la comprensión de los mecanismos de transporte que se dan en las uniones moleculares (molécula orgánica-electrodo), a fin de profundizar en la influencia que ejercen las propiedades químicas y estructurales asociadas a la molécula orgánica y al electrodo, en las propiedades eléctricas del conjunto.^{1-3,4,5} La diversidad de uniones moleculares estudiadas abarca un amplio rango, pasando por moléculas orgánicas, organometálicas, las conocidas como *EMACs* (cadenas lineales de átomos metálicos unidos entre sí utilizando ligandos orgánicos a modo de soporte), y también los ensamblados supramoleculares.⁶⁻⁹

Una de las variables principales a tener en cuenta y que ha demostrado tener una gran importancia, es el grupo de anclaje utilizado en la molécula que actúa como hilo molecular.^{10,11,12} Esta línea de investigación es fundamental en este campo. Por ello se han estudiado una gran variedad de grupos de anclaje estudiados, entre los que se pueden destacar: tioles,¹³⁻¹⁹ selenoles,²⁰ ditiocarbamatos,^{21,22} carboditiolatos,²³ aminas,^{24,25} cianuros e isocianuros,^{26,27,28,29} nitrilos,^{30,31} ácidos carboxílicos,^{32,33} ácidos ditiocarboxílicos,³⁴ isotiocianatos,³⁵ dimetilfosfinas,³⁶ grupo trimetilsililo,^{37,38} acetileno,^{39,40-42} piridinas,^{43,44} tiofenos,⁴⁵ tetratiofulvalenos,⁴⁶ y fulerenos⁴⁷.

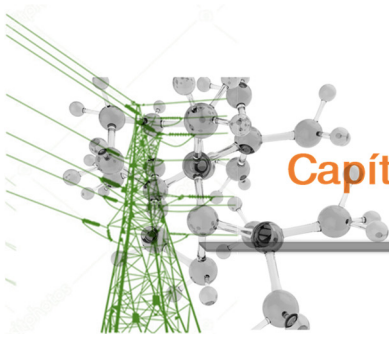
Aparte de la afinidad química entre los grupos de anclaje y el electrodo o superficie de anclaje, es necesario tener en cuenta otro factor importante relacionado con el número de puntos de anclaje dentro de un mismo grupo funcional, surgiendo de esta manera los grupos de anclaje multidentados.⁴⁸ En la bibliografía actual existen algunos ejemplos de grupos de anclaje bidentados y tridentados,⁴⁹⁻⁵⁵ además del grupo nitro, los ácidos carboxílicos y los ditiocarboxílicos comentados anteriormente.⁵⁶

El hecho de que cada hilo molecular disponga de varios puntos de anclaje puede representar una ventaja y una mejora respecto a los grupos de anclaje monodentados tradicionales, ya que se espera que aumente la transmisión electrónica y la estabilidad de la unión molecular al electrodo.^{57,58}

Entre estos grupos de anclaje multidentados sólo se han descrito dos heterociclos, el ditiazepano,⁴⁹ y la pirimidina.⁵⁹ El ditiazepano es un heterociclo de 7 miembros no aromático que se ancla por sus dos azufres integrados, y del que no se han medido sus propiedades eléctricas mediante microscopias de sonda. En el caso de la pirimidina, no está considerada como un anclaje doble o bidentado, sino como una fisiorción a través del sistema π del anillo, o bien un enlace a través de uno de los nitrógenos.

Por lo tanto, teniendo en cuenta estos precedentes en esta tesis doctoral se ha considerado que la preparación de compuestos con grupos terminales de anclaje bidentados basados en heterociclos aromáticos, representa una línea de investigación novedosa que puede favorecer la unión molecular en la interfase molécula-electrodo mejorando las propiedades eléctricas.

Para desarrollar esta idea, se han diseñado y preparado dos moléculas simétricas con grupos de anclaje bidentados heterocíclicos: la 2-aminopiridina (capítulo 5) y el pirazol (capítulo 6). Con estos compuestos se quiere contrastar la hipótesis de que una unión molecular que cuente con dos puntos de anclaje al electrodo, metálico en este caso, va a proporcionar mayor fortaleza, robustez y estabilidad a dicha unión. Como consecuencia, gracias a la mejora de esta conexión entre las "capas" (electrodo|molécula o monocapa|electrodo) integrantes de un hipotético dispositivo final, se espera obtener un mayor valor para la conductancia/conductividad del sistema, comparado con aquellos sistemas formados por hilos moleculares con un único punto de anclaje al electrodo.



Capítulo 5. Sistema 2APyB

Índice capítulo 5. Sistema 2APyB

1. Introducción.....	107
2. Síntesis y caracterización.....	108
3. Fabricación y caracterización de películas Langmuir y Langmuir–Blodgett	110
3.1. Películas de Langmuir.....	111
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett	114
3.3. Propiedades eléctricas de las películas LB del compuesto 2APyB sobre sustrato Au (111).....	118
4. Estudio del comportamiento eléctrico de la molécula individual mediante STM	121
5. Resumen y conclusiones	126
6. Referencias	127

1. Introducción

En este capítulo se ha diseñado, preparado y estudiado un hilo molecular simétrico con dos grupos funcionales terminales derivados de la 2-aminopiridina. La elección de derivado se basa en que tanto la piridina^{43,60,61} como la anilina^{38,62,63,64} han sido previamente estudiadas como grupos funcionales de anclaje simple con buenos resultados. Se espera que este nuevo hilo molecular proporcione un anclaje a través del nitrógeno piridínico y el nitrógeno de la amina en posición 2 simultáneamente, es decir, tener un nuevo grupo de anclaje bidentado.

La nomenclatura formal de la molécula diseñada es 4,4'-(1,4-fenileno-bis(etino-2,1-diil))bis(2-aminopiridina), figura 5.1. Para facilitar la exposición de este capítulo, se ha denominado como 2APyB de acuerdo a su estructura. El fragmento "2APy" se refiere a las 2-aminopiridinas terminales y el "B" se refiere al anillo aromático central.

Estructura del hilo molecular 2APyB

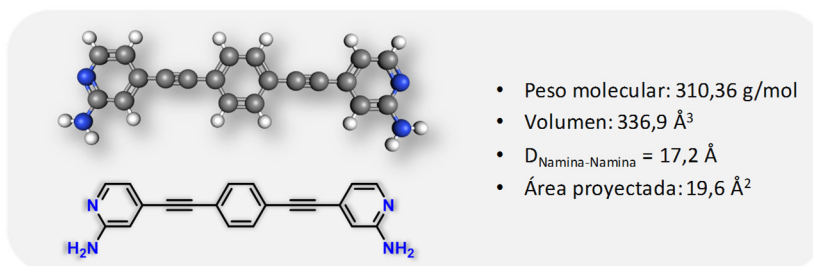


Figura 5.1. Estructura de la molécula 4,4'-(1,4-fenileno-bis(etino-2,1-diil))bis(2-aminopiridina). 2APyB.

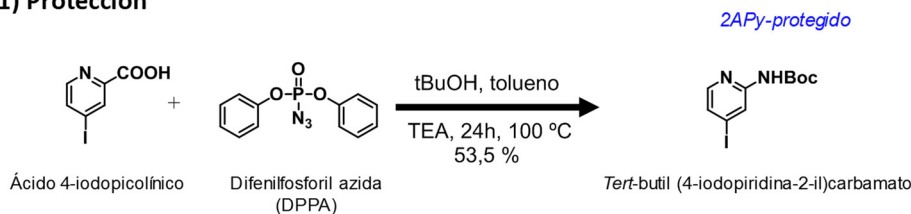
Ni la ruta sintética seguida ni compuesto final están descritos hasta el momento en bibliografía, si bien algunas de las etapas de síntesis han sido adaptadas de trabajos previamente publicados encaminados a la síntesis de otros compuestos como se indica más adelante. En lo que al grupo de anclaje se refiere, no se han encontrado referencias de un grupo similar.

Este capítulo incluye el estudio de las películas de Langmuir, su posterior ensamblado sobre diferentes sustratos y la caracterización correspondiente. Finalmente se expone el estudio de las propiedades eléctricas del sistema Au|LB 2APyB mediante la técnica *TTC*, y el estudio de las propiedades eléctricas del compuesto 2APyB como molécula individual, mediante la técnica *I(s)*.

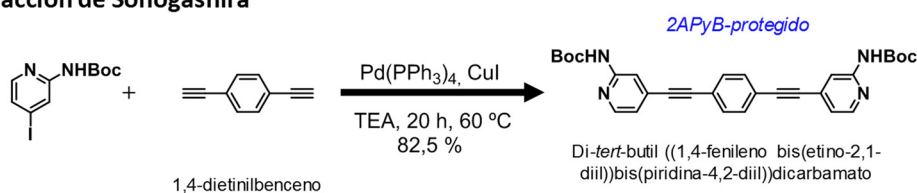
2. Síntesis y caracterización

A continuación, se muestra un esquema indicando la ruta sintética diseñada y seguida para la obtención del compuesto 2APyB.

1) Protección



2) Reacción de Sonogashira



3) Desprotección

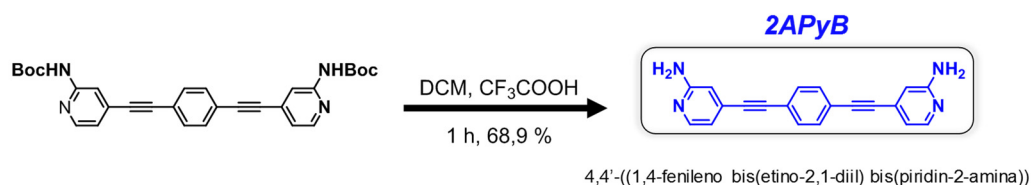


Figura 5.2. Ruta sintética diseñada para la obtención del compuesto 2APyB. (Se indica el rendimiento obtenido para cada una de las etapas sintéticas).

El compuesto se ha sintetizado en 3 etapas:

- 1) Generación y protección del reactivo/bloque de partida.
- 2) Reacción de Sonogashira.
- 3) Desprotección de los grupos funcionales amino.

En la primera etapa, se añade 1 g (4 mmol, 1 eq.) del ácido 4-iodopicolínico comercial en un matraz de dos bocas, junto con 6 mL de tBuOH, 6 mL de tolueno y 1,4 mL de TEA seca, se mantiene bajo agitación y atmósfera inerte durante 15 minutos, una vez se tiene una disolución homogénea color amarillo/marrón, se añade lentamente y gota a gota un volumen total de 1,1 mL (5,1 mmol, 1,27 eq.) de difenílfosforilazida (DPPA). Se coloca un refrigerante en el sistema de reacción y se aumenta la temperatura hasta alcanzar los 100 °C, mediante placa calefactora y bajo agitación, se cierra el sistema y se deja reaccionar durante 24 h, el proceso se sigue mediante CCF. Una vez terminada la reacción, se eliminan los disolventes mediante bomba de vacío. El sólido se redissuelve en AcOEt y se realiza una extracción de

fases, utilizando H₂O (1x), una disolución acuosa saturada en NaHCO₃ (1x) y una disolución acuosa saturada en NaCl (1x). La fase orgánica extraída se seca con MgSO₄, se filtra y se lleva a sequedad en rotavapor, obteniendo un sólido marrón. La purificación del compuesto se lleva a cabo mediante columna cromatográfica en silica gel en hexano:AcOEt (19:1). Tras la purificación se obtienen 0,688 g de producto denominado como *2APy-protegido*. El rendimiento de la reacción es del 53,5 %. El producto se caracteriza únicamente mediante ¹H-RMN (Anexo I) y se lleva a la siguiente etapa de síntesis. Este procedimiento así como el correspondiente a la etapa de desprotección, están adaptados de un procedimiento previamente publicado.⁶⁵

En la etapa 2), se realiza la reacción de acoplamiento de Sonogashira comentada en el capítulo 2, apdo. 2. Concretamente, en un schlenk (schlenk A) se introducen 0,662 g (2,07 mmol, 2,1 eq.) del compuesto *2APy-protegido* anteriormente obtenido, junto con un 10 % mol de Pd(PPh₃)₄ y un 10 % mol de CuI, se mantienen los sólidos a vacío durante 30 minutos para eliminar posibles restos de disolvente de la etapa previa y el sistema cerrado. Paralelamente en otro schlenk (schlenk B), se introducen 0,124 g de 1,4-dietinilbenceno (0,985 mmol, 1 eq.) purificado inmediatamente antes por sublimación a partir del producto comercial, junto con 4 mL de TEA seca, se realizan 3 ciclos V/A y tras 10 minutos se traspasa mediante canulación el contenido del schlenk B al schlenk A, bajo agitación. De igual modo se añaden otros 8 mL de TEA seca y se realizan ciclos adicionales de V/A. Mediante una placa calefactora y un baño de silicona se mantiene el sistema de reacción a 60 °C durante 20 h. Transcurrido el tiempo de reacción se evaporan los disolventes mediante bomba de vacío y se traspasa el sólido seco resultante a una placa filtrante. Se tritura el sólido en la placa sumergido en H₂O y disolución acuosa saturada en NaCl, este proceso se repite varias veces, tras lo cual se vuelve a triturar inmerso en THF, NH₄OH, éter y hexano, finalmente obtiene un sólido de color blanco roto, que tras ser caracterizado mediante espectroscopia IR, se introduce directamente en la siguiente etapa de reacción, el compuesto se ha denominado como *2APyB-protegido*. Tras secar a vacío se obtienen 0,421 g del producto, lo que significa que el rendimiento obtenido de la reacción es del 82,5 %. No se ha podido realizar una purificación y caracterización más exhaustiva del compuesto, debido a que es sólo parcialmente soluble en los disolventes más comúnmente utilizados, como son DCM, MeOH, AcOEt, H₂O, CHCl₃, éter o hexano, entre otros, a temperatura ambiente.

Finalmente para llevar a cabo la reacción de desprotección, en un matraz redondo se añaden 0,421 g del compuesto *2APyB-protegido* y 5 mL de ácido trifluoroacético (pH=1), se cierra el sistema y se deja agitando durante 1 hora a temperatura ambiente. Se añade agua destilada (20 mL) muy lentamente gota a gota al matraz de reacción hasta que se observa un precipitado, se añade también disolución saturada en NaHCO₃ hasta alcanzar pH=9. Se realiza una extracción de fases con AcOEt (el sólido queda disperso en esta fase). Tras lavar abundantemente la fase orgánica se lleva a sequedad, tras lo que se pasa a una placa filtrante y se tritura en presencia de agua destilada y hexano obteniendo 0,174 mg del producto *2APyB* final. El rendimiento calculado respecto al compuesto protegido es del 68,9 %.

¹H-RMN (500 MHz, (CD₃)₂SO, δ (ppm)): 7,95 (d, 2H, H₁₆,H₁₉); 7,62 (s, 4H, H₁, H₃, H₄, H₆); 6,60 (d, 2H, H₁₇, H₁₈); 6,56 (s, 2H, H₁₃, H₂₂); 6,09 (s, 4H, 2H₂₃, 2H₂₄). **¹³C-RMN** (125 MHz, (CD₃)₂SO, δ (ppm)): 159,9 (C₁₄, C₂₁); 148,41 (C₁₆, C₁₉); 131,9 (C₁, C₃, C₄, C₆,); 130,2 (C₁₁, C₁₂); 122,3 (C₂, C₅); 113,3 (C₁₇, C₁₈); 109,4 (C₁₃, C₂₂); 90,6 (C₇, C₈); 89,8 (C₉, C₁₀). **EM (m/z)**: 311,4 (M+1). Espectros disponibles en el [Anexo I](#).

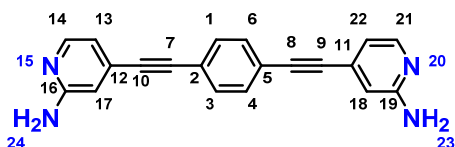


Figura 5.3. Estructura y etiquetado atómico del compuesto final 2APyB.

3. Fabricación y caracterización de películas Langmuir y Langmuir–Blodgett

Tras la síntesis y purificación del compuesto, antes de comenzar la elaboración de películas orgánicas, se caracteriza el compuesto en disolución. Una de las propiedades encontradas en la molécula 2APyB, es que resulta soluble en un rango muy limitado de disolventes, concretamente, los más apropiados han resultado ser DMSO y DMF.

Debido a que la técnica utilizada para la fabricación de monocapas moleculares con este compuesto, es la técnica de deposición en fase líquida de Langmuir-Blodgett (LB), hay que tener en cuenta las condiciones de trabajo inherentes a la misma. Una de ellas es que se utilizan principalmente subfases acuosas, por lo tanto, la dispersión de las moléculas de interés en la interfase aire-agua se realiza generalmente a partir de disoluciones del compuesto en disolventes inmiscibles en agua y con un coeficiente de dispersión adecuado, como por ejemplo el cloroformo, a fin de evitar pérdidas de material/compuesto hacia la subfase.

Sin embargo, tanto el disolvente DMSO como la DMF, son miscibles en agua. Ante la imposibilidad de emplear otros disolventes se ha utilizado una mezcla de DMSO:CHCl₃ en proporción 1:4. El procedimiento para elaborar la disolución es el siguiente: 1) se disuelve el polvo de 2APyB en la proporción correspondiente de DMSO caliente acompañado de un proceso de sonicación durante 2 minutos aproximadamente, tras lo que se deja enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente; 2) se añade el volumen correspondiente de CHCl₃. Una manera fácil de asegurar la correcta solubilización del compuesto es mediante la exposición de la disolución a luz UV-vis (365 nm). Esto permite observar si tenemos partículas sólidas no disueltas, ya que como consecuencia del esqueleto molecular altamente conjugado el compuesto es fluorescente, [figura 5.4.a](#) fotografía interior. Si parte del sólido no está correctamente disuelto, se distinguen partículas fluorescentes en la disolución.

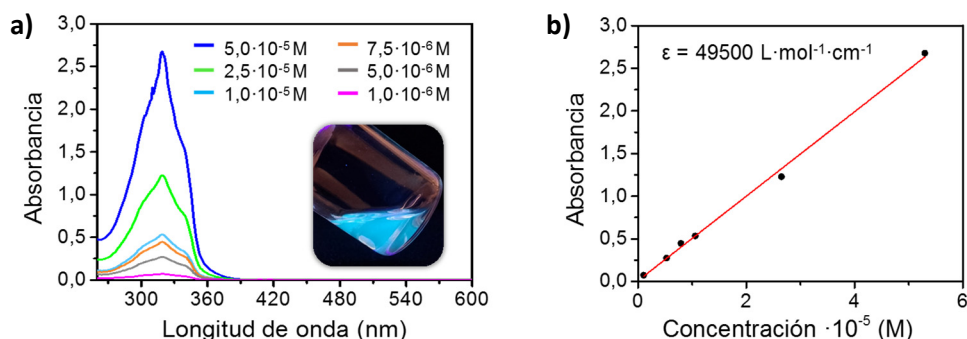


Figura 5.4. a) Espectros UV-vis del compuesto 2APyB en DMSO:CHCl₃ (1:4) a las concentraciones indicadas. Fotografía interior: compuesto 2APyB, disuelto en DMSO:CHCl₃ en proporción 1:4, bajo la lámpara de UV-vis (365 nm). **b)** Absorbancia a 319 nm vs. concentración y ajuste lineal obtenido que indica el cumplimiento de la ley de Beer-Lambert.

Una vez determinada la mezcla de disolventes a utilizar, se ha realizado el estudio del compuesto en disolución mediante espectroscopia UV-vis en el rango de concentraciones habitualmente utilizadas para este tipo de compuestos, comprendido entre $5 \cdot 10^{-5}$ M y $1 \cdot 10^{-6}$ M, utilizando como línea base la mezcla DMSO:CHCl₃ en proporción 1:4.

En la [figura 5.4.a](#) se observa un máximo de absorbancia a 319 nm y un hombro a 339 nm ambos asociados a transiciones π - π^* .^{66,67,43} Representando el máximo de absorbancia a las distintas concentraciones, [figura 5.4.b](#), se obtiene una relación lineal entre ambas propiedades, lo que indica que no existen problemas de asociación molecular que posteriormente dificulten la obtención de monocapas en la superficie acuosa dentro de este rango de concentraciones. De la pendiente del ajuste lineal se obtiene la absorptividad molar, ϵ , que es de $49500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La concentración del compuesto utilizada para la elaboración de las películas es de $2,5 \cdot 10^{-5}$ M en la mezcla de disolventes comentada. De esta forma se llega a un compromiso entre el volumen a dispersar y la concentración. Esto es importante ya que el uso de disoluciones muy diluidas, implica dispersar mayor volumen aumentando la posibilidad del error experimental, falta de reproducibilidad, etc.

3.1. Películas de Langmuir

Una de las características a determinar antes de comenzar con la fabricación de las películas, consiste en saber si la disolución de partida es estable con el tiempo. Si lo es, se pueden obtener isothermas de presión superficial-área por molécula (π -A) reproducibles sin la necesidad de preparar una nueva disolución cada vez. La estabilidad de la disolución se ha determinado mediante el registro de isothermas (π -A) a periodos de tiempo crecientes, utilizando para todas ellas la misma disolución, que se mantiene cerrada y refrigerada.

La técnica (LB) y el equipo utilizado (NIMA 702 BAM), empleados en la realización del estudio que se muestra a continuación y para el resto de isothermas registradas, están

descritos en el capítulo 2, apdo. 3.1.2. La subfase utilizada para la obtención de las películas orgánicas es agua Milli-Q®. La temperatura de trabajo se mantiene constante a 20 °C.

Para este compuesto, si la disolución lleva tiempo preparada el comportamiento en la interfase aire-agua no es reproducible, como se muestra en la figura 5.5., por lo que se ha determinado que es necesario preparar disolución nueva previamente a cada fabricación de películas del compuesto 2APyB.

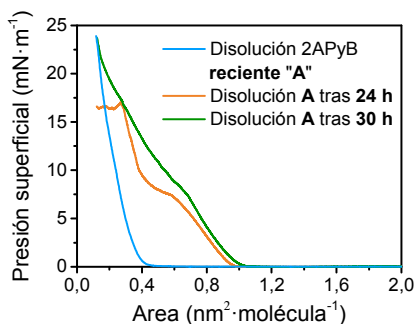


Figura 5.5. Isotermas π -A registradas del compuesto 2APyB partiendo de la misma disolución a distintos tiempos.

Tras determinar las condiciones de trabajo adecuadas, se han registrado isotermas π -A reproducibles para la formación de las películas de Langmuir, como la mostrada en la figura 5.6.a, línea continua.

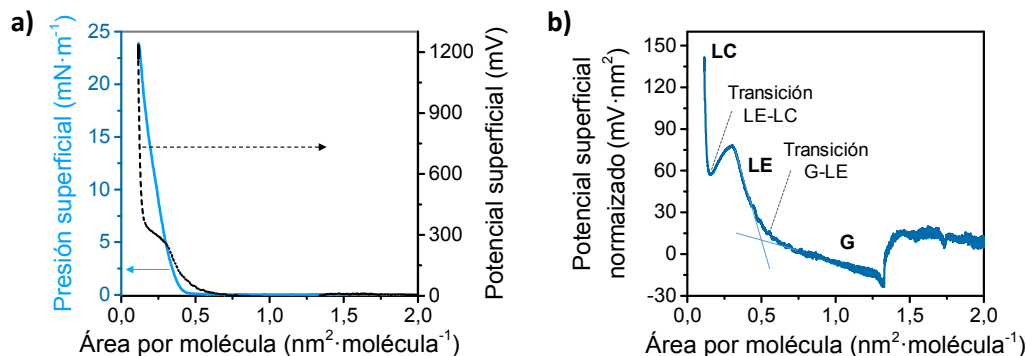


Figura 5.6. a) Isoterma π -A y ΔV -A representativas del compuesto 2APyB registradas durante la formación de la película de Langmuir. **b)** Potencial superficial normalizado.

En esta isoterma π -A, se observa una región plana comprendida entre 2 y 0,5 nm², en la que las moléculas se encuentran muy alejadas unas de otras y por lo tanto no se observa interacción entre las mismas, se corresponde con el estado de las moléculas en fase gas bidimensional (G). Superada esta región, la isoterma refleja un cambio brusco en la pendiente, concretamente a 0,47 nm², indicando un cambio de fase en la monocapa, probablemente a líquido condensado (LE), y el comienzo de la formación de la película de

Langmuir. Una vez sobrepasado este punto de inflexión, la presión superficial aumenta progresivamente.

La isoterma $\Delta V-A$ obtenida para el sistema 2APyB se muestra en la [figura 5.6.a](#) en línea discontinua. Permite detectar cambios de fase durante la formación de la monocapa que no son siempre perceptibles a partir de la isoterma $\pi-A$, como ocurre en este caso. Una vez normalizada la isoterma $\Delta V-A$ ([capítulo 2, apdo. 3.2.4.](#)) del compuesto 2APyB, [figura 5.6.b](#), se observan distintas transiciones de fase. En este caso los cambios de pendiente que se observan a $0,6 \text{ nm}^2$ y $0,2 \text{ nm}^2$ se han asociado con los cambios de fase de gas (G) a líquido expandido (LE) y de líquido expandido a líquido condensado (LC) respectivamente. Estos cambios en la pendiente se deben a variaciones del momento dipolar en las moléculas integrantes de la película en formación.

Se han tomado imágenes BAM durante la formación de la monocapa de Langmuir, algunas de ellas mostradas en la [figura 5.7](#). En estas imágenes se aprecia la formación de dominios conforme va disminuyendo el área disponible por molécula.

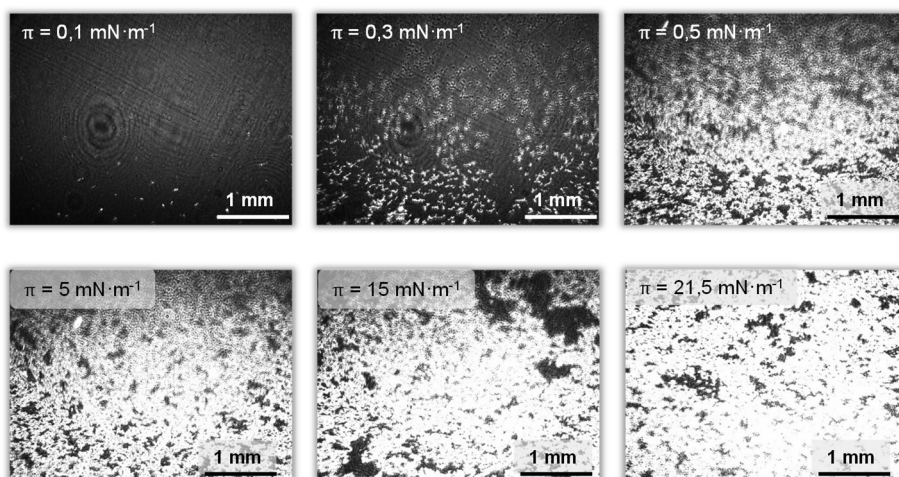


Figura 5.7. Imágenes BAM registradas durante la formación de la película de Langmuir del compuesto 2APyB.

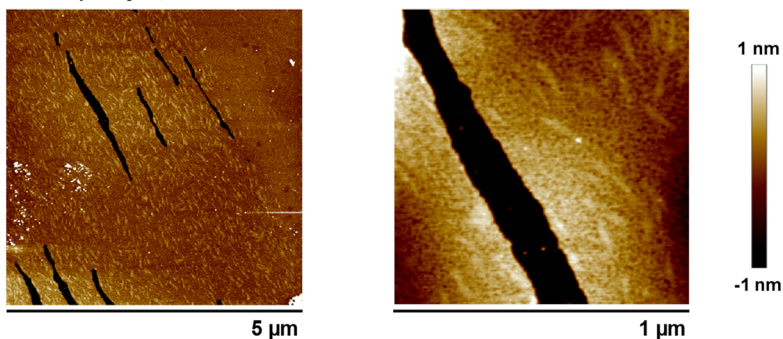
La parte de la isoterma en la que la presión superficial es cero se corresponde con imágenes completamente oscuras, puesto que en ausencia de dominios o moléculas el índice de refracción permanece inalterado. Sin embargo, una vez alcanzado el despeque de la isoterma $\pi-A$, imagen a $0,3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, que se corresponde con un área por molécula de $0,46 \text{ nm}^2$, se empiezan a identificar zonas más brillantes que van aumentando su tamaño hasta que los dominios cubren prácticamente toda la superficie percibida por la cámara.

3.2. Películas de Langmuir-Blodgett

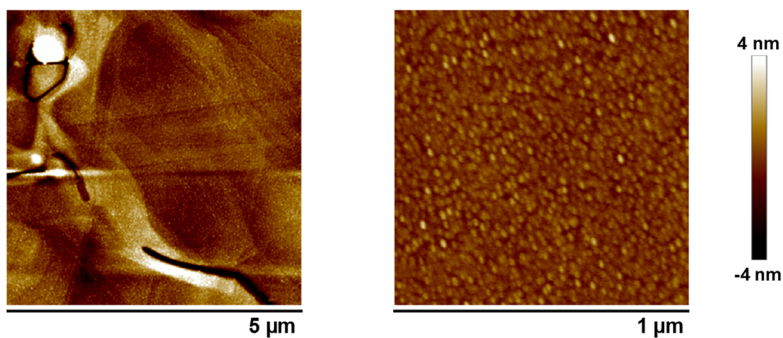
Tras el estudio de la película en la interfase aire-agua, se lleva a cabo el ensamblaje de la misma sobre diferentes sustratos de acuerdo a la caracterización a realizar posteriormente.

Para comenzar, y conforme a lo observado en las imágenes BAM, se realiza la transferencia de la monocapa sobre sustratos de Au/mica a distintas presiones, tras lo que se lleva a cabo un estudio de las mismas mediante AFM, y se aplica la técnica del rascado (Capítulo 2, apdo. 3.3.4.) sobre la muestra transferida a la presión más adecuada de entre las escogidas. Concretamente, se han realizado transferencias a 5, 8 y 10 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

a) LB Au|2APyB ; $\pi = 5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$



b) LB Au|2APyB; $\pi = 8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$



c) LB Au|2APyB; $\pi = 10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

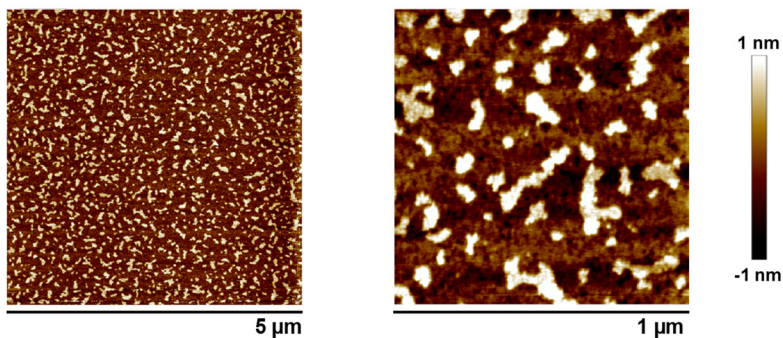


Figura 5.8. Imágenes AFM a distintas presiones de transferencia para la película de 2APyB sobre Au/mica.

Como puede observarse en la [figura 5.8.a](#), a la presión de transferencia de $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, la monocapa orgánica no está completamente formada, de manera que una vez realizada la transferencia quedan áreas del sustrato sin cubrir y por lo tanto queda descartada. Si se aumenta dicha presión a $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, [figura 5.8.b](#), el sustrato queda cubierto homogéneamente y además no presenta agregados tridimensionales. Al realizar la transferencia a una presión mayor, de $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, [figura 5.8.c](#), la película LB fabricada presenta agregados tridimensionales de tamaño considerable distribuidos por toda la superficie de la muestra, quedando también descartada.

Por lo tanto, la presión de transferencia más adecuada de acuerdo a las imágenes registradas mediante AFM para obtener una película homogénea del compuesto 2APyB es $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Se ha aplicado la técnica del rascado o "*scratch*" sobre muestras preparadas a esta presión de transferencia. Tras realizar el análisis del perfil obtenido en diferentes puntos del rascado mediante el software NanoScope Analysis v.1.40, el valor medio obtenido para el espesor de muestras LB del compuesto 2APyB transferidas a $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ es de $1,6 \pm 0,1 \text{ nm}$, como se muestra en la [figura 5.9](#).

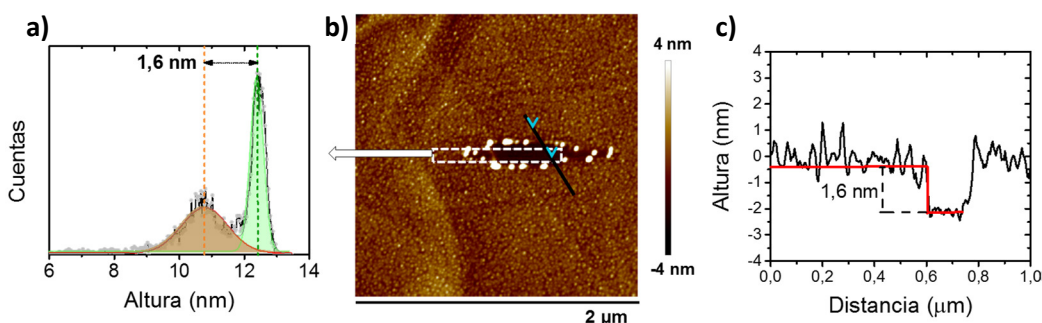


Figura 5.9. Rascado AFM representativo del sistema Au|LB 2APyB transferido a $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Analizando el rascado mediante secciones transversales, [figura 5.9.c](#) y mediante el perfil de profundidades de un área determinada (recuadro en línea discontinua), [figura 5.9.a](#), se obtiene el mismo valor de $1,6 \text{ nm}$ para el espesor de la monocapa orgánica. Considerando la longitud de la molécula como la distancia calculada entre el átomo de nitrógeno de la amina y el átomo de H del grupo amina opuesto, $1,7 \text{ nm}$, se ha calculado un ángulo de 70° para las moléculas integrantes de la monocapa respecto a la superficie del sustrato.

Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, a través de la técnica XPS se puede determinar el valor del espesor de la monocapa, mediante la comparación de la región correspondiente a los orbitales 4f del oro, con y sin ensamblado molecular. El resultado obtenido corrobora el valor obtenido mediante AFM, tal como se muestra en la [figura 5.10](#), y haciendo uso de la [ecuación 2.6](#).

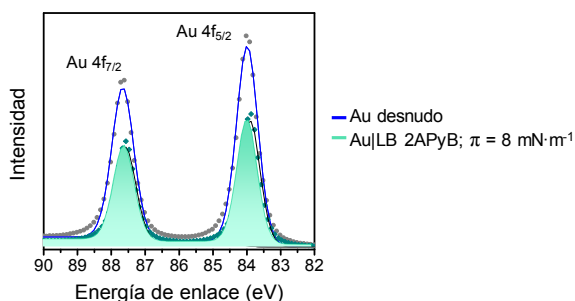


Figura 5.10. Espectros XPS de la región Au 4f, para un sustrato de Au (111) desnudo y para un sustrato de oro con la monocapa de 2APyB ensamblada mediante LB a la presión de transferencia de $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

Paralelamente, esta técnica también se utiliza para determinar si el hilo molecular se encuentra quimisorbido por los dos nitrógenos del grupo funcional terminal, confirmando el doble anclaje. Para ello se han obtenido los espectros correspondientes a la región N_{1s} del compuesto 2APyB en polvo y del ensamblado Au|LB 2APyB, [figura 5.11.a](#).

La asignación de las señales se ha realizado de acuerdo a la energía de enlace (BE) a la que aparecen los picos en el compuesto TMS-OPE-Py desarrollado a lo largo del [capítulo 3](#). En este caso se obtuvo para el nitrógeno piridínico no enlazado una señal a 398,5 eV y a 399 eV una vez éste mismo nitrógeno se encuentra quimisorbido a la superficie de oro ($\Delta_{BE-N_{py}} = 0,5 \text{ eV}$). En cuanto al nitrógeno tipo amina, de acuerdo a la bibliografía este se asocia a señales con mayor energía de enlace.⁶³

Como se observa en la [figura 5.11.a](#) en el espectro correspondiente a la región N_{1s} del compuesto 2APyB en polvo se observan dos señales, asociadas a los dos tipos distintos de nitrógeno presentes. La señal a 398,4 eV se ha asociado con el nitrógeno piridínico y la señal a 398,9 eV con el nitrógeno de la amina en posición 2, ambos sin enlazar. Una vez la película LB está quimisorbida, [figura 5.11.b](#), la deconvolución de la señal revela dos picos, uno a 398,8 eV que se ha asociado con el nitrógeno piridínico ($\Delta_{BE-N_{py}} = 0,4 \text{ eV}$) y otro a 399,4 eV que se ha asignado al nitrógeno de la amina ($\Delta_{BE-N_{amina}} = 0,5 \text{ eV}$). En este caso donde se está estudiando la monocapa ensamblada, la técnica no ha permitido diferenciar entre los nitrógenos “libres” del grupo de anclaje orientado hacia el exterior de la monocapa respecto a los quimisorbidos al sustrato, ya que en principio se esperarían 4 señales distintas (N_{py} quimisorbido y N_{py} libre, N_{amina} quimisorbido al sustrato y N_{amina} libre).

En consecuencia, para contrastar tanto la asignación de las señales como el doble anclaje del grupo funcional terminal de la molécula 2APyB, se ha estudiado el compuesto de referencia 2-aminopiridina. Los espectros obtenidos se muestran en la [figura 5.11.c](#) y [d](#).

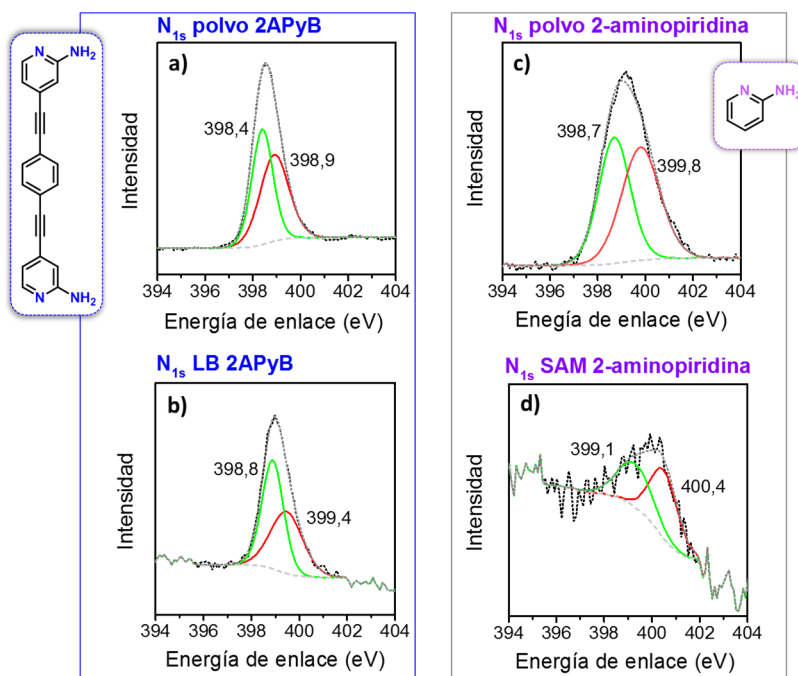


Figura 5.11. Espectros XPS de: **a)** polvo del hilo molecular 2APyB, **b)** película LB del compuesto 2APyB transferido a $8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, **c)** polvo del compuesto de referencia 2-aminopiridina y **d)** SAM del compuesto de referencia 2-aminopiridina.

La 2-aminopiridina se ha estudiado mediante XPS, en polvo y formando una monocapa autoensamblada. Para la fabricación de SAM se ha incubado un sustrato de Au sobre vidrio previamente lavado y activado a llama durante 24 horas en una disolución $1\cdot 10^{-4} \text{ M}$ del compuesto de interés en CHCl_3 . En el espectro del compuesto en polvo, [figura 5.11.c](#), se observan dos señales a 398,7 y 399,8 eV asociadas respectivamente al N_{py} y al N_{amina} libres. Estas señales se ven desplazadas 0,4 eV en el caso del N_{py} quimisorbido y 0,6 eV en el caso del N_{amina} quimisorbido, [figura 5.11.d.](#), confirmando la doble unión molecular.

Volviendo al hilo molecular 2APyB, gracias al conjunto de técnicas aplicadas se puede decir que se ha obtenido una monocapa orgánica del compuesto de interés, altamente organizada y en ausencia de agregados tridimensionales de un espesor de 1,6 nm y con el doble anclaje perseguido.

Con el objetivo de poder comparar las propiedades de las monocapas obtenidas mediante las dos técnicas de deposición en fase líquida empleadas a lo largo de esta tesis doctoral, (Langmuir-Blodgett y autoensamblaje), se iniciaron estudios sobre la formación de la película mediante la técnica del autoensamblaje para el compuesto 2APyB. Sin embargo, debido al ataque producido por el disolvente utilizado (DMSO) sobre las superficies de oro a tiempos de exposición medios ([figura 5.12.](#)) y a la pobre solubilidad del compuesto, se ha descartado el uso de esta técnica de ensamblaje para el compuesto 2APyB.

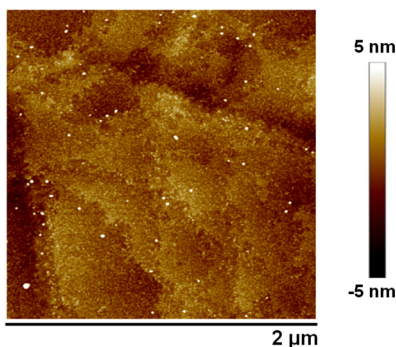


Figura 5.12. Imagen AFM de un sustrato de oro sobre vidrio tras ser incubado 24 h en DMSO.

3.3. Propiedades eléctricas de las películas LB del compuesto 2APyB sobre sustrato Au (111)

Las medidas de las propiedades eléctricas de las monocapas del compuesto 2APyB se han obtenido mediante la utilización de la técnica *TTC* en un microscopio de efecto túnel, durante el periodo de la estancia realizada en la Universidad de Liverpool. Los detalles de este método de medida se detallan en el [capítulo 2, apdo. 4.1](#).

Al igual que en el resto de sistemas LB descritos a lo largo de esta tesis doctoral, las muestras fueron preparadas inmediatamente antes de la realización de la estancia de investigación, de acuerdo a las condiciones optimizadas. De manera similar a lo realizado en casos anteriores se han registrado, en aire, curvas $I-V$ fuera de la monocapa, a la distancia correspondiente al espesor determinado para la misma y una vez la punta del STM queda situada dentro de la monocapa. Estas distancias punta-sustrato (s) son: 1,8 nm, 1,6 nm y 1,4 nm respectivamente.

Para posicionar correctamente la punta a la distancia adecuada se ha realizado la calibración previa a partir de 21 curvas $I(s)$ utilizando los parámetros de ajuste $U_t = 0,6$ V, e $I_0 = 10$ nA. Tras representar estas curvas como $\ln I$ vs. s , se realiza el ajuste lineal de las mismas de donde obtiene un valor para la pendiente media de $d \ln I / ds = 6,95 \pm 1,29$ nm⁻¹. En consecuencia, de acuerdo a la [ecuación 2.7](#) presentada en el [capítulo 2](#), la distancia s_0 es de 1,22 nm.

$$s_0 = \frac{\ln((G_0 U_t) / I_0)}{d \ln I / ds} \quad \text{Ec. 2.7.}$$

Para cada una de las distancias punta-sustrato se han registrado 300 curvas $I-V$, a partir de las que se obtiene una media de las mismas para cada posición s , [figura 5.13](#).

En la comparativa de las medias de las curvas I - V , figura 5.13. Derecha, se observa que al posicionar la punta del STM por encima de la monocapa orgánica (expresado como $s = 1,8$ nm) no hay contacto con la misma y por tanto la corriente registrada es prácticamente cero. Al posicionar la punta a la altura de la monocapa se registra una curva sinusoidal asociada al paso de corriente a través de la monocapa. Una vez se disminuye la distancia punta-sustrato a 1,4 nm (representado en línea discontinua), la corriente registrada es mayor, debido a que al tener la punta incrustada en la monocapa la superficie de contacto aumenta y además está contactando con algún fragmento indeterminado de la molécula pero indudablemente más corto.

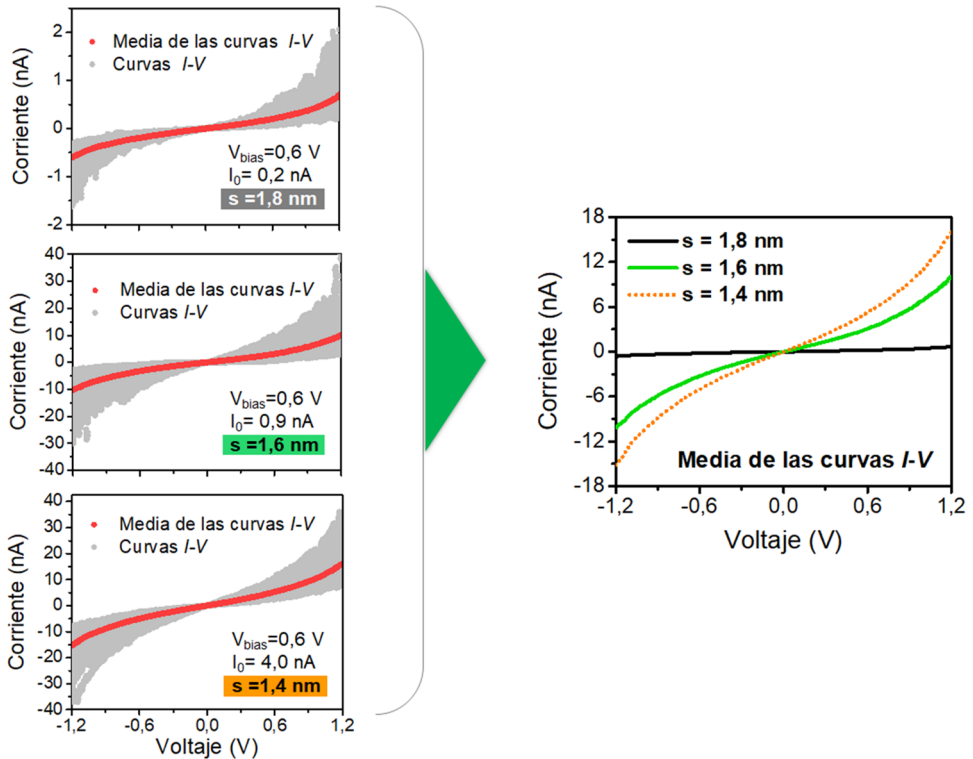


Figura 5.13. Izquierda: curvas I - V registradas (gris) y medias obtenidas mediante la técnica TTC en un STM para cada una de las distancias punta-sustrato propuestas para el sistema Au|monocapa de 2APyB. **Derecha:** comparativa de las medias de las curvas I - V obtenidas para cada una de las distancias punta-sustrato (s) indicadas.

El perfil de todas las curvas I - V registradas es simétrico y sinusoidal en la región estudiada (de -1,2 a 1,2 V) típico de uniones metal-monocapa-metal. El valor de la conductividad del sistema, se puede obtener a partir del ajuste lineal de la región a bajo voltaje (óhmica) de la media de las curvas I - V registradas a la distancia correspondiente al espesor de la monocapa.

Del ajuste lineal ($R^2 = 0,998$) de esta región, figura 5.14. c, se obtiene un valor para la pendiente de 4,80 nS, que transformado a unidades de conductancia (G_0) da un valor para la conductividad del sistema Au|LB 2APyB de $6,2 \cdot 10^{-5} G_0$.

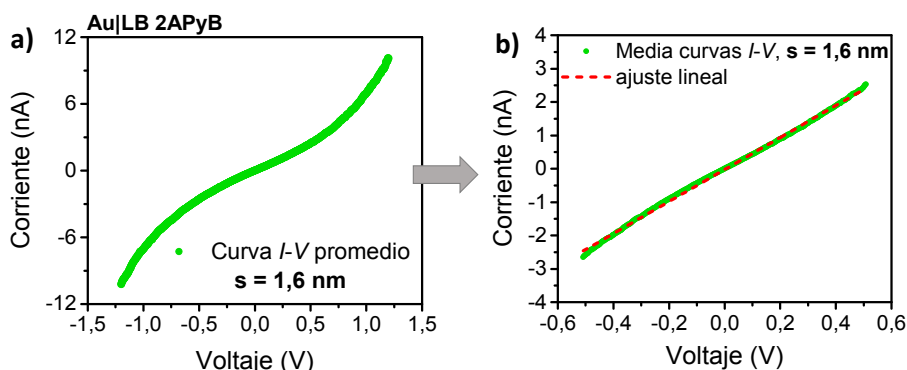


Figura 5.14. a) Media de las curvas $I-V$ a la distancia punta-sustrato igual al espesor de la monocapa. **b)** Ajuste lineal de la región a bajo voltaje de la media de las curvas $I-V$ a $s = 1,6$ nm.

Si comparamos este valor con el obtenido para molécula *PPP* (N#Cc1ccc(cc1)C#Cc2ccc(cc2)N), ensamblada y medida mediante las mismas técnicas, LB y *TTC* respectivamente) $5,1 \cdot 10^{-5} G_0$, se puede decir que se ha logrado cierta mejora en la conductividad del sistema gracias al doble anclaje que aporta el compuesto 2APyB.

Respecto al mecanismo de transporte electrónico a través de la monocapa, se ha aplicado el modelo de Simmons y el modelo de Fowler-Nordheim (FN).

En el caso del modelo de Simmons (parámetros de ajuste: área por molécula = $0,23 \text{ nm}^2$ y espesor de $1,6 \text{ nm}$) no se obtiene un buen ajuste de la curva $I-V$ promedio del sistema, figura 5.15.a. Como ya se ha comentado, en el modelo de Simmons se asumen valores que pueden no ser completamente correctos, por ejemplo, se asume un valor para el área por molécula, pero es muy difícil estimar cual es el área de contacto real molécula/monocapa-sustrato, ya que depende del tamaño de la punta del STM.

Por ello resulta más aconsejable el modelo FN, figura 5.15.b, del que se obtiene un potencial de transición de túnel directo a emisión de campo de $1,11 \text{ V}$. Valor que está directamente relacionado con la altura de la barrera túnel asociada la transporte túnel en uniones moleculares.⁶⁸

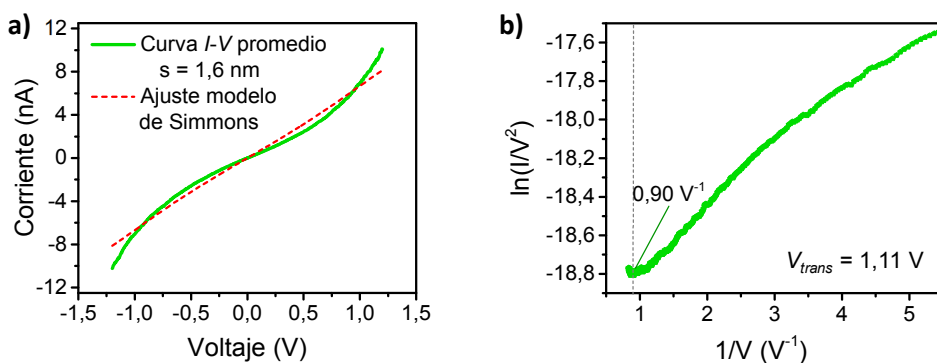


Figura 5.15. a) Ajuste de la curva $I-V$ promedio obtenida para el sistema Au|LB 2APyB al modelo de Simmons. **b)** Gráfica Fowler-Nordheim, obtención del V_{trans} .

4. Estudio del comportamiento eléctrico de la molécula individual mediante STM

El término de molécula aislada o molécula única está estandarizado para la conductancia medida en condiciones tales en las que el compuesto de interés no se ve influenciado por la presencia de moléculas vecinas, es decir no está integrado en un ensamblado molecular compacto y organizado. Idealmente, se puede realizar la conexión metal-molécula-punta STM con una única molécula, aunque hay que tener en consideración que alguno de los puentes moleculares que se forman pueden incluir más de una molécula de forma puntual.

La realización de estas medidas eléctricas se lleva a cabo en un STM mediante la técnica $I(s)$, comentada en detalle en el capítulo 2, apdo 4.1. La muestra a medir se prepara inmediatamente antes de su utilización, en este caso se prepara una disolución del compuesto 2APyB $1 \cdot 10^{-4}$ M en DMF seca y previamente desoxigenada mediante ciclos vacío argón en un baño refrigerante. Se incuba un sustrato de Au Arrande™ lavado y activado a llama, durante 1 minuto. La muestra se extrae, se lava con MeOH y H₂O y finalmente se seca bajo una corriente de N₂. Las medidas se realizan en mesitileno, previamente desoxigenado. El registro de las curvas se realiza sobre diferentes muestras igualmente preparadas y sobre distintos puntos de una misma muestra.

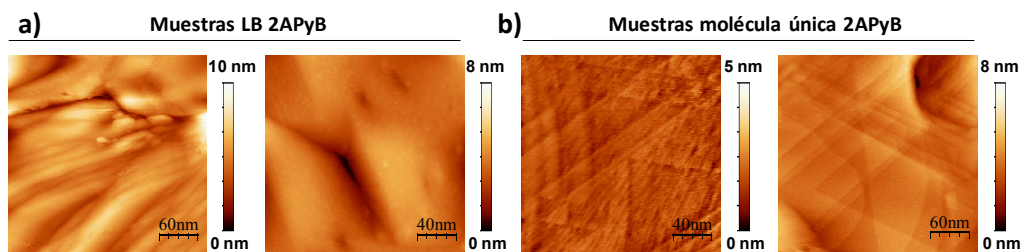


Figura 5.16. a) Imágenes STM 300 x 300 nm de muestras Au|LB 2APyB a $8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. b) Imágenes STM 300 x 300 nm de muestras Au+1 minuto de incubación en 2APyB $1 \cdot 10^{-4}$ M en DMF.

A modo comparativo, en la figura 5.16. se muestran imágenes de los dos tipos de muestras estudiadas, tratadas con el software WSxM 4.0 Beta 9.0. En ellas se aprecia la diferencia entre una muestra sustrato Au|monocapa LB 2APyB|punta del STM, (imágenes a) donde la superficie está totalmente cubierta, respecto a las muestras donde la densidad de moléculas es muy baja, sistema sustrato|molécula 2APyB|punta del STM, (imágenes b, figura 5.16.) donde se aprecian claramente las terrazas típicas del sustrato de Au (111).

Para el estudio de la conductancia, se han registrado más de 200 curvas $I(s)$ en las que se encuentran eventos tipo *plateau*, característico de la formación del puente molecular Au-2APyB-Au, tal como se muestra en la figura 5.18. a, las curvas han sido desplazadas en el eje X para una mayor claridad. Una vez registradas las curvas con los parámetros de ajuste $U_t = 0,6 \text{ V}$ e $I_o = 60 \text{ nA}$, se lleva a cabo el tratamiento estadístico de los datos recogidos,

consistente en la construcción de histogramas donde se incluyen todas las curvas $I(s)$ registradas.

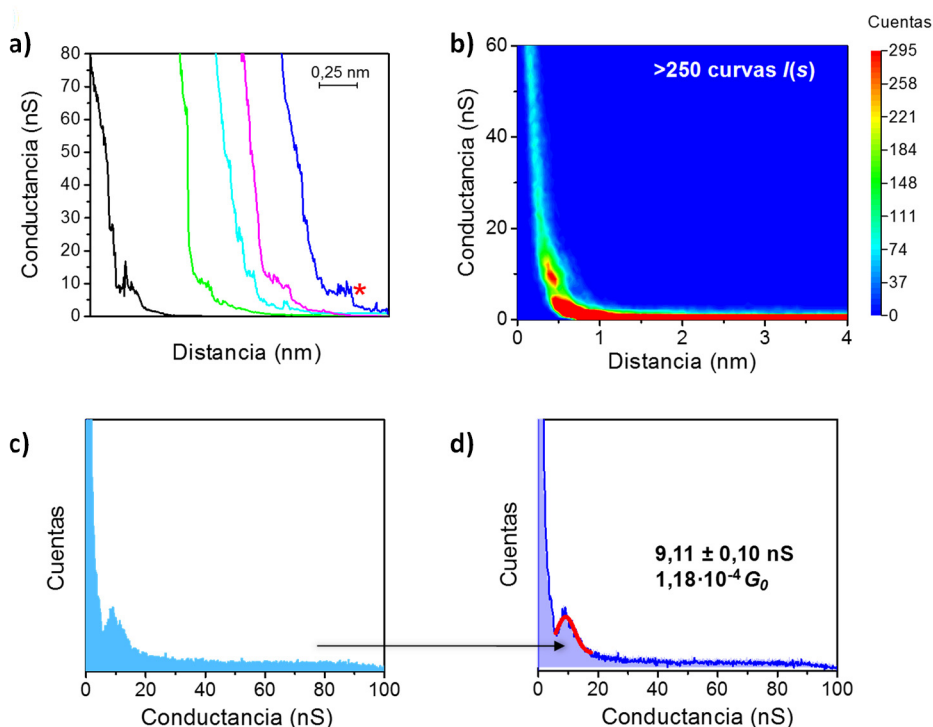


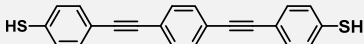
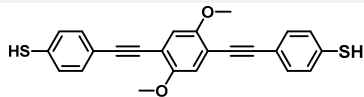
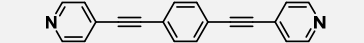
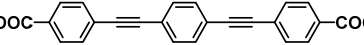
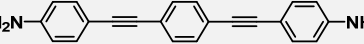
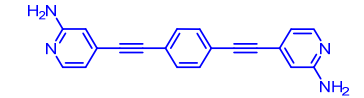
Figura 5.17. **a)** Curvas $I(s)$ registradas para el compuesto 2APyB. **b)** Histograma 2D construido a partir de todas las curvas $I(s)$ registradas. **c)** Histograma 1D construido a partir de todas las curvas $I(s)$ y conductancia obtenida para el compuesto 2APyB.

En el histograma 1D, [figura 5.17.c](#), se aprecia claramente un pico que se asocia al valor de la conductancia a través de una molécula de 2APyB. La obtención del valor concreto se obtiene a partir del ajuste de este pico a la función de Gauss, que una vez transformado a la unidad de conductancia cuántica resulta $1,18 \cdot 10^{-4} G_0$.

Si comparamos este valor con el obtenido para las medidas de molécula única en hilos moleculares similares, [Anexo II, Tabla I](#), se puede observar que la conductancia aumenta un orden de magnitud, hecho que ha sido asociado a la existencia del doble anclaje que proporciona el grupo funcional terminal. A modo de ejemplo en la [tabla 5.1](#), se han seleccionado algunos de ellos.

Otro dato interesante que puede obtenerse de estas medidas de molécula aislada es la estimación del punto o distancia a la que la ruptura del puente molecular conforme la punta se retrae, D_R . Un ejemplo de dónde estaría situado este punto en las curvas $I(s)$, es el señalado con un asterisco en rojo en la [figura 5.17.a](#).

Tabla 5.1.

ESTRUCTURA MOLECULAR	CONDUCTANCIA (G_0)	TÉCNICA DE MEDIDA
	$0,96 \cdot 10^{-4}$	MCBJ ⁶⁹
	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$I(s)$ ⁷⁰
	$5,40 \cdot 10^{-5}$	$I(s)$ ⁴³
	$1,80 \cdot 10^{-5}$	$I(s)$ ³²
	$2,40 \cdot 10^{-5}$	$I(s)$ ⁶²
	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$I(s)$

Previo a la obtención del valor de D_R , se realiza la calibración del sistema para obtener el valor de la distancia punta-sustrato inicial (s_0) y así corregir la distancia punta-sustrato antes de la construcción del histograma 2D.

Esta calibración se lleva a cabo de la misma forma que para el sistema en LB, primero se registran curvas $I(s)$, tal como se muestra en la [figura 5.18.a](#), utilizando en este caso los parámetros de ajuste $I_0 = 30$ nA y $U_t = -0,3$ V. Tras su representación semilogarítmica como $\ln(I)$ vs. s , [figura 5.18.b](#), se obtiene un valor promedio de $d \ln(I)/ds$ de $7,26 \pm 0,44$ nm⁻¹ que se corresponde con la pendiente media obtenida. Aplicando la [ecuación 2.7](#), el valor resultante para s_0 es de 0,92 nm.

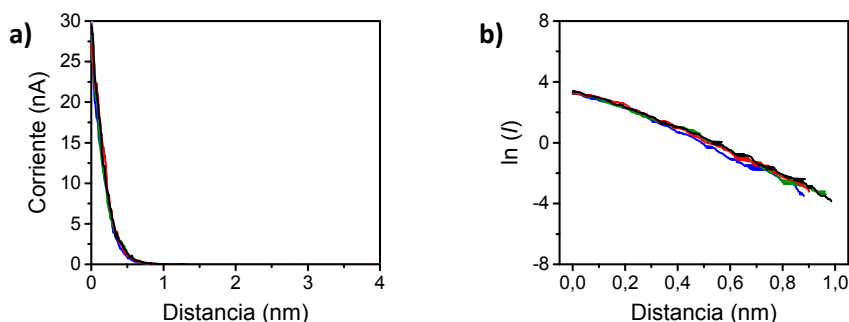


Figura 5.18. a) Ejemplo de curvas $I(s)$ seleccionadas para determinar el valor de $d \ln I/ds$ en los estudios de molécula aislada. $I_0 = 30$ nA, $U_t = -0,3$ V. **b)** Representación semilogarítmica de $\ln I$ vs. s . Las pendientes presentan un valor promedio de $d \ln I/ds$ de $7,26 \pm 0,44$ nm⁻¹.

En la [figura 5.19.a](#), se muestra el histograma bidimensional construido a partir de las curvas $I(s)$ registradas a $I_0 = 60$ nA y $U_t = -0,6$ V incluyendo la distancia inicial punta-sustrato previamente obtenida, gráfico interno. De este gráfico se extrae el valor de D_R , que resulta

ser de $1,35 \pm 0,1$ nm. Con estos datos se puede decir que la unión punta-molécula se rompe cuando la molécula forma un ángulo de 49° respecto a la superficie del sustrato de oro, como se ilustra en el esquema de la [figura 5.19.b](#). Es decir, la molécula no llega a adquirir una posición vertical antes de que se dé la ruptura de la unión molecular. Probablemente esto se deba a que este sea el ángulo máximo que permite la configuración del doble anclaje existente entre el grupo funcional terminal y el sustrato de oro. Configuración principalmente influida por el ángulo del grupo funcional amina respecto al anillo piridinico, aunque para poder afirmarlo sería necesario desarrollar cálculos teóricos. La distancia entre la superficie de oro y el nitrógeno piridinico terminal, D_{Au-N_p} , ha sido estimada mediante el software MolView.

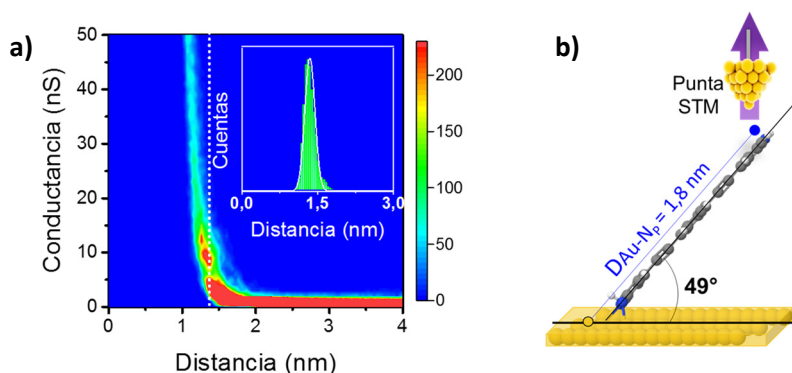


Figura 5.19. a) Histograma bidimensional obtenido a partir de las curvas $I(s)$ registradas a $I_0 = 60$ nA y $U_t = -0,6$ V, corregido con la distancia punta-sustrato inicial (s_0). Gráfica interna, obtención del valor más probable para la distancia de ruptura del puente molecular. **b)** Esquema de la posible geometría del sistema en el momento de la ruptura de la unión punta-molécula.

• Molécula aislada vs. ensamblado molecular

Por otro lado y tal como se ha realizado en trabajos previos,^{32,38,43} con la finalidad de comparar el comportamiento eléctrico del ensamblado molecular con el comportamiento eléctrico de la molécula aislada, se han registrado curvas $I(s)$ con distintos parámetros de ajuste (I_0 , U_t), cuyo objetivo es la construcción de una curva $I-V$ a partir de medidas puntuales.

Para cada uno de los puntos elegidos (6 puntos), se han registrado 200 curvas $I(s)$, a partir de las que se compone el histograma 1D y a continuación se ajusta el pico observado a la función de Gauss para obtener el valor de corriente (nA) de cada pico, tal como se ha mostrado previamente en la [figura 5.17.c,d](#). Los resultados obtenidos se para cada uno de los puntos se muestran en la [figura 5.20](#).

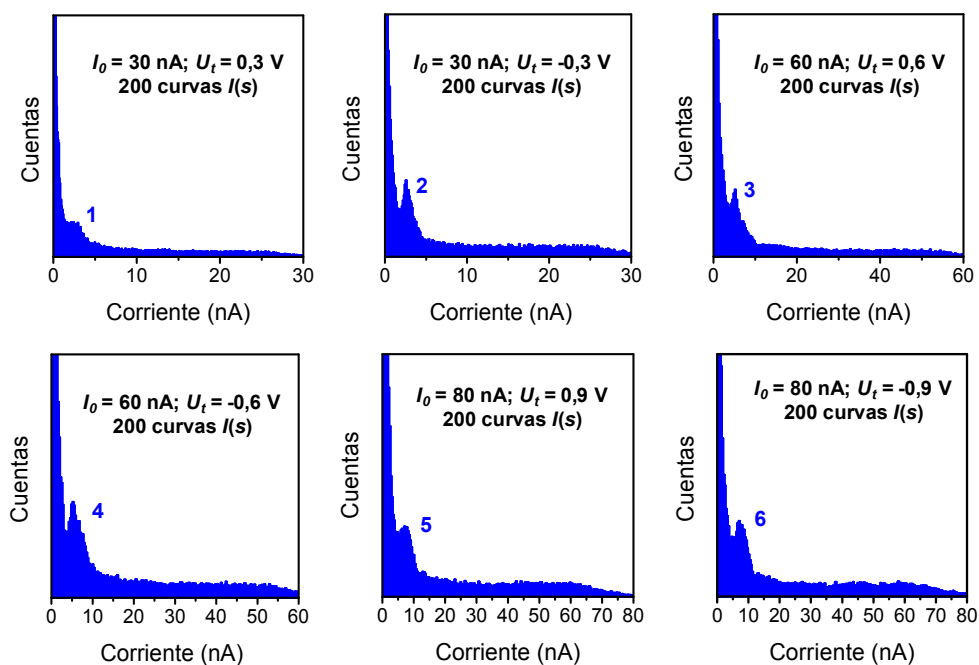


Figura 5.20. Histogramas 1D contruidos a partir de 200 curvas $I(s)$ para cada uno de los puntos de medida elegidos.

Una vez se obtiene el valor más probable de la corriente en cada uno de los 6 puntos medidos, representando este valor frente al potencial aplicado (U_t), se construye la gráfica $I-V$. Esta representación, figura 5.21.b, se ha denominado "SMC" (*single molecule conductance*), de acuerdo a la bibliografía.

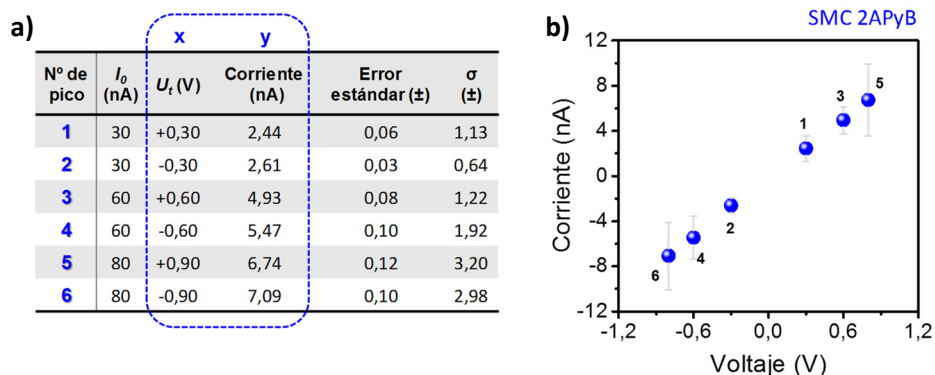


Figura 5.21. a) Tabla resumen de los parámetros utilizados y corriente de pico obtenida tras el ajuste de Gauss en cada histograma. **b)** SMC obtenida para el sistema 2APyB en molécula aislada.

Si superponemos la curva $I-V$ promedio obtenida para el ensamblado molecular a la distancia punta-sustrato correspondiente al espesor de la monocapa, figura 5.22.a curva punteada, con la SMC, en este sistema no son coincidentes.

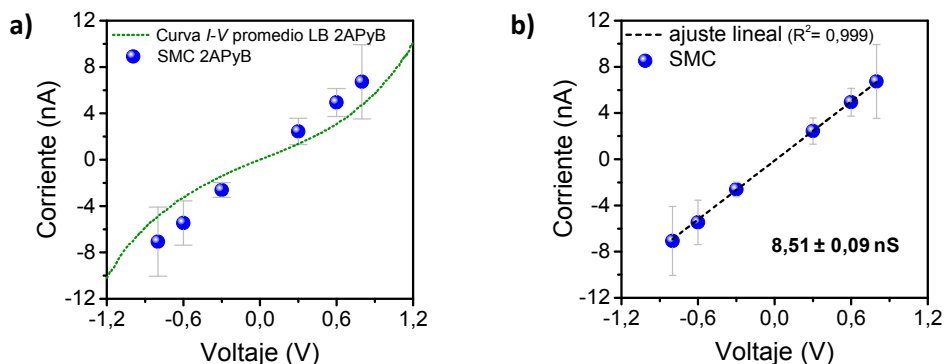


Figura 5.22. a) Curva I - V promedio correspondiente a la LB del compuesto 2APyB y de la SMC. **b)** Ajuste lineal de la SMC.

Aparentemente, los puntos obtenidos en la SMC bien podrían ajustarse a una recta, lo cual se confirma realizando un ajuste lineal de los mismos, figura 5.22. b. Del ajuste lineal se obtiene un valor para la pendiente de $8,51 \pm 0,09 \text{ nS}$, que transformado a unidades de conductancia G_0 , da un valor de $1,1 \cdot 10^{-4} G_0$. Valor que coincide a la perfección con el anteriormente obtenido, figura 5.17.

Para el hilo molecular aislado la conductancia a través del mismo es mayor que respecto a la que presenta integrado en un ensamblado molecular ($1,1 \cdot 10^{-4} G_0$ vs. $6,2 \cdot 10^{-5} G_0$). Por lo tanto, en este caso sí hay influencia de las moléculas vecinas. Una hipótesis que se baraja, es la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre las aminas contiguas orientadas hacia el exterior de la monocapa. Se cree que estas interacciones podrían dificultar la interacción punta-monocapa provocando una disminución de la corriente.⁷¹

5. Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha presentado un nuevo hilo molecular simétrico, con la novedad de integrar un grupo de anclaje terminal bidentado. Se han fabricado monocapas LB caracterizadas mediante las técnicas AFM y XPS gracias a las que se ha comprobado la buena calidad de las películas y la quimisorción al sustrato de oro a través de ambos nitrógenos ($N_{\text{piridínico}}$ y N_{amina}). La medida de las propiedades eléctricas del conjunto Au|LB 2APyB se ha realizado a través de la técnica TTC. La conductividad de este sistema es mayor en comparación con la de otras monocapas de anclaje simple y características similares, no obstante, hay que continuar investigando la posible influencia de los enlaces de hidrógeno que pueden darse entre los grupos funcionales orientados hacia el exterior de la monocapa.

La mejora de la conductancia a través de la molécula gracias al doble anclaje diseñado se ha confirmado con el valor obtenido en la caracterización del hilo molecular aislado, que ha resultado ser prácticamente de un orden de magnitud mayor comparado con otros derivados de OPE similares.

6. Referencias

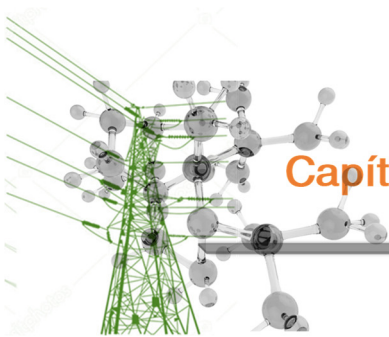
- (1) Albrecht, T.; Slabaugh, G.; Alonso, E.; Al-arif, S. M. M. R. Deep Learning for Single-Molecule Science. *Nanotechnology* **2017**, *28*, 423001 (11 pp).
- (2) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics: Motivation and Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4248–4286.
- (3) Marqués-González, S.; Low, P. J. Molecular Electronics: History and Fundamentals. *Aust. J. Chem.* **2016**, *69*, 244–253.
- (4) Nichols, R. J.; Higgins, S. J. Single-Molecule Electronics: Chemical and Analytical Perspectives. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *8*, 389–417.
- (5) Nichols, R. J.; Higgins, S. J. Single Molecule Nanoelectrochemistry in Electrical Junctions. *Acc. Chem. Res* **2016**, *49*, 2640–2648.
- (6) Concellón, A.; Marcos, M.; Romero, P.; Serrano, J. L.; Termine, R.; Golemme, A. Not Only Columns: High Hole Mobility in a Discotic Nematic Mesophase Formed by Metal-Containing Porphyrin-Core Dendrimers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 1259–1263.
- (7) Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Lu, T.; Murillo, C. A.; Roberts, B. K.; Wang, X. Molecular and Electronic Structures by Design: Tuning Symmetrical and Unsymmetrical Linear Trichromium Chains. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7082–7096.
- (8) Mukherjee, B.; Ray, A. K.; Sharma, A. K.; Huang, D. Single-Molecule Devices: Materials, Structures and Characteristics. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 3936–3954.
- (9) Solomon, G. C.; Herrmann, C.; Ratner, M. A. Molecular Electronic Junction Transport: Some Pathways and Some Ideas. *Top. Curr. Chem.* **2012**, *313*, 1–38.
- (10) Jia, C.; Guo, X. Molecule–electrode Interfaces in Molecular Electronic Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5642.
- (11) Arroyo, C. R.; Leary, E.; Castellanos-Gómez, A.; Rubio-Bollinger, G.; González, M. T.; Agraït, N. Influence of Binding Groups on Molecular Junction Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14313–14319.
- (12) McCreery, R. L. Molecular Electronic Junctions. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4477–4496.
- (13) Gronbeck, H.; Curioni, A.; Andreoni, W. Thiols and Disulfides on the Au (111) Surface: The Headgroup - Gold Interaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3839–3842.
- (14) Miller, C.; Cuendet, P.; Graetzel, M. Adsorbed ω -Hydroxy Thiol Monolayers on Gold Electrodes: Evidence for Electron Tunneling to Redox Species in Solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 877–886.
- (15) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L.; Chidsey, C. E. Spontaneously Organized Molecular Assemblies. 4. Structural Characterization of N-Alkyl Thiol Monolayers on Gold by Optical Ellipsometry, Infrared Spectroscopy, and Electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- (16) Kim, C. M.; Bechhoefer, J. Conductive Probe AFM Study of Pt-Thiol and Au-Thiol Contacts in Metal-Molecule-Metal Systems. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 014707 (6 pp).
- (17) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103–1169.
- (18) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The Electrochemical Stability of Thiols on Gold Surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, *819*, 234–239.
- (19) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-Assembled Monolayers of Thiols and Dithiols on Gold: New Challenges for a Well-Known System. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1805–1834.
- (20) Adaligil, E.; Shon, Y.-S.; Slowinski, K. Effect of Headgroup on Electrical Conductivity of Self-Assembled Monolayers on Mercury: N-Alkanethiols versus N-Alkaneselenols. *Langmuir* **2010**, *26*, 1570–1573.
- (21) von Wrochem, F.; Gao, D.; Scholz, F.; Nothofer, H.-G.; Nelles, G.; Wessels, J. M. Efficient Electronic Coupling and Improved Stability with Dithiocarbamate-Based Molecular Junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 618–624.

- (22) Gao, D.; Scholz, F.; Nothofer, H.-G.; Ford, W. E.; Scherf, U.; Wessels, J. M.; Yasuda, A.; von Wrochem, F. Fabrication of Asymmetric Molecular Junctions by the Oriented Assembly of Dithiocarbamate Rectifiers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5921–5930.
- (23) Xing, Y.; Park, T.-H.; Venkatramani, R.; Keinan, S.; Beratan, D. N.; Therien, M. J.; Borguet, E. Optimizing Single-Molecule Conductivity of Conjugated Organic Oligomers with Carbodithioate Linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7946–7956.
- (24) Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. Amine-Linked Single-Molecule Circuits: Systematic Trends across Molecular Families. *J Phys Condens Matter* **2008**, *20*, 374115 (14 pp).
- (25) Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Cea, P. Characterization and Conductivity of Langmuir – Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo (Phenylene Ethynylene). *Chem Mater* **2008**, *20*, 258–264.
- (26) Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184–187.
- (27) Zotti, L. A.; Kirchner, T.; Cuevas, J. C.; Pauly, F.; Huhn, T.; Scheer, E.; Erbe, A. Revealing the Role of Anchoring Groups in the Electrical Conduction through Single-Molecule Junctions. *Small* **2010**, *6*, 1529–1535.
- (28) Koga, J.; Tsuji, Y.; Yoshizawa, K. Orbital Control of Single-Molecule Conductance Perturbed by π -Accepting Anchor Groups: Cyanide and Isocyanide. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20607–20616.
- (29) Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. Contact Resistance in Metal-Molecule-Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268–11269.
- (30) Gulcur, M.; Moreno-garcía, P.; Zhao, X.; Baghernejad, M. The Synthesis of Functionalised Diaryltetraynes and Their Transport Properties in Single-Molecule Junctions. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4653–4660.
- (31) Cong, J.; Yang, X.; Liu, J.; Zhao, J.; Hao, Y.; Wang, Y.; Sun, L. Nitro Group as a New Anchoring Group for Organic Dyes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 6663–6665.
- (32) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett Films. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5352–5363.
- (33) Martín, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; López, M. C.; Nichols, R. J. A Comprehensive Study of the Single Molecule Conductance of α,ω -Dicarboxylic Acid-Terminated Alkanes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3941–3948.
- (34) Denayer, J.; Delhalle, J.; Mekhalif, Z. Comparative Study of Copper Surface Treatment with Self-Assembled Monolayers of Aliphatic Thiol, Dithiol and Dithiocarboxylic Acid. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *637*, 43–49.
- (35) Ko, C. H.; Huang, M. J.; Fu, M. D.; Chen, C. H. Superior Contact for Single-Molecule Conductance: Electronic Coupling of Thiolate and Isothiocyanate on Pt, Pd, and Au. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756–764.
- (36) Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. Contact Chemistry and Single-Molecule Conductance: A Comparison of Phosphines, Methyl Sulfides, and Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768–15769.
- (37) Marqués-González, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. a. K.; Martín, S.; Osorio, H. M.; García-Suárez, V. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Low, P. J. Simplifying the Conductance Profiles of Molecular Junctions: The Use of the Trimethylsilylethynyl Moiety as a Molecule–gold Contact. *Dalt. Trans.* **2013**, *111*, 338–341.
- (38) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.
- (39) Ballesteros, L. M.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Momblona, C.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene – Ethynylene

- Oligomer Langmuir–Blodgett Films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 9142–9150.
- (40) Pla-Vilanova, P.; Aragonès, A. C.; Ciampi, S.; Sanz, F.; Darwish, N.; Díez-Pérez, I. The Spontaneous Formation of Single-Molecule Junctions via Terminal Alkynes. *Nanotechnology* **2015**, *26*, 381001 (7 pp).
- (41) Olavarria-Contreras, I. J.; Perrin, M. L.; Chen, Z.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Van Der Zant, H. S. J. C-Au Covalently Bonded Molecular Junctions Using Nonprotected Alkynyl Anchoring Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8465–8469.
- (42) Bejarano, F.; Olavarria-Contreras, I. J.; Droghetti, A.; Rungger, I.; Rudnev, A.; Gutiérrez, D.; Mas-Torrent, M.; Veciana, J.; van der Zant, H. S. J.; Rovira, C.; et al. Robust Organic Radical Molecular Junctions Using Acetylene Terminated Groups for C-Au Bond Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1691–1696.
- (43) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.
- (44) Moreno-García, P.; Gulcur, M.; Manrique, D. Z.; Pope, T.; Hong, W.; Kaliginedi, V.; Huang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Lambert, C.; et al. Single-Molecule Conductance of Functionalized Oligoynes: Length Dependence and Junction Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12228–12240.
- (45) Al-owaedi, O. A.; Eaves, S. G.; Lemmer, M.; Skelton, B. W.; Osorio, H. M.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Long, N. J.; Lambert, C. J.; Low, P. J.; et al. Single-Molecule Conductance Studies of Organometallic Complexes Bearing 3-Thienyl Contacting Groups. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 2133–2143.
- (46) Jayamurugan, G.; Gowri, V.; Hernández, D.; Martin, S.; González-Orive, A.; Dengiz, C.; Dumele, O.; Pérez-Murano, F.; Gisselbrecht, J. P.; Boudon, C.; et al. Design and Synthesis of Aviram–Ratner-Type Dyads and Rectification Studies in Langmuir–Blodgett (LB) Films. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 10539–10547.
- (47) Martin, C. A.; Ding, D.; Sørensen, J. K.; Bjørnholm, T.; van Ruitenbeek, J. M.; van der Zant, H. S. J. Fullerene - Based Anchoring Groups for Molecular Electronics. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13198–13199.
- (48) Chinwangso, P.; Jamison, A. C.; Lee, T. R. Multidentate Adsorbates for Self-Assembled Monolayer Films. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 511–519.
- (49) Bertin, P. A.; Georganopoulou, D.; Liang, T.; Eckermann, A. L.; Wunder, M.; Ahrens, M. J.; Blackburn, G. F.; Meade, T. J. Electroactive Self-Assembled Monolayers on Gold via Bipodal Dithiazepane Anchoring Groups. *Langmuir* **2008**, *24*, 9096–9101.
- (50) Hirose, T.; Ie, Y.; Aso, Y. Synthesis of Tripodal-Anchor Units Having Pyridine or Amine Functional Groups and Their Adsorption Behavior on Metal Electrodes. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 204–205.
- (51) Casalini, S.; Leonardi, F.; Bortolotti, C. A.; Operamolla, A.; Omar, O. H.; Paltrinieri, L.; Albonetti, C.; Farinola, G. M.; Biscarini, F. Mono/bidentate Thiol Oligoarylene-Based Self-Assembled Monolayers (SAMs) for Interface Engineering. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 12155–12163.
- (52) Tsuji, Y.; Semoto, T.; Yoshizawa, K. A Bipodal Dicyano Anchor Unit for Single-Molecule Spintronic Devices. *ChemPhysChem* **2013**, *14*, 2470–2475.
- (53) Darwish, N.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. Surface-Bound Norbornylogous Bridges as Molecular Rulers for Investigating Interfacial Electrochemistry and as Single Molecule Switches. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 385–395.
- (54) Lindner, M.; Valášek, M.; Homberg, J.; Edelman, K.; Gerhard, L.; Wulfhekel, W.; Fuhr, O.; Wächter, T.; Zharnikov, M.; Kolivoška, V.; et al. Importance of the Anchor Group Position (Para versus Meta) in Tetraphenylmethane Tripods: Synthesis and Self-Assembly Features. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 13218–13235.
- (55) Krzykawska, A.; Szwed, M.; Ossowski, J.; Cyganik, P. Odd-Even Effect in Molecular Packing of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl-Substituted Fatty Acid on Ag(111). *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 919–928.
- (56) Leary, E.; La Rosa, A.; Gonzalez, M. T.; Rubio-Bollinger, G.; Agrait, N.; Martin, N. Incorporating Single Molecules into Electrical Circuits. The Role of the Chemical Anchoring Group. *Chem. Soc. Rev.* **2015**,

44, 920–942.

- (57) Valášek, M.; Lindner, M.; Mayor, M. Rigid Multipodal Platforms for Metal Surfaces. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 374–405.
- (58) Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martín, S. Nanofabrication Techniques of Highly Organized Monolayers Sandwiched between Two Electrodes for Molecular Electronics. *Nanofabrication* **2014**, *1*, 96–117.
- (59) Miguel, D.; Álvarez De Cienfuegos, L.; Martín-Lasanta, A.; Morcillo, S. P.; Zotti, L. A.; Leary, E.; Bürkle, M.; Asai, Y.; Jurado, R.; Cárdenas, D. J.; et al. Toward Multiple Conductance Pathways with Heterocycle-Based Oligo(phenyleneethynylene) Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13818–13826.
- (60) Gulcur, M.; Moreno-garcía, P.; Zhao, X.; Baghernejad, M. The Synthesis of Functionalised Diaryltetraynes and Their Transport Properties in Single-Molecule Junctions. *Chem. Eur. J.* **2014**, No. 20, 4653–4660.
- (61) Tanaka, Y.; Kiguchi, M.; Akita, M. Inorganic and Organometallic Molecular Wires for Single - Molecule Devices. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 4741–4749.
- (62) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milan, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; et al. Low Variability of Single-Molecule Conductance Assisted by Bulky Metal–molecule Contacts. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 75111–75121.
- (63) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From Tunneling to Hopping : A Comprehensive Investigation of Charge. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.
- (64) Karthäuser, S.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L.; Klare, J. E. Amine-Linked Single-Molecule Circuits: Systematic Trends across Molecular. *J Phys Condens Matter* **2008**, *20*, 374115 (14 pp).
- (65) Scott D. Edmondson et al. (2S,3S)-3-Amino-4-(3,3-Difluoropyrrolidin-1-Yl)-N,N-Dimethyl-4-Oxo-2-(4-[1,2,4]triazolo[1,5-a]-Pyridin-6-Ylphenyl)butanamide: A Selectiver -Amino Amide Dipeptidyl Peptidase IV Inhibitor for the Treatment of Type 2 Diabetes. *J. Med. Chem* **2006**, *49*, 3614–3627.
- (66) Zhou, N.; Wang, L.; Thompson, D. W.; Zhao, Y. OPE/OPV H-Mers: Synthesis, Electronic Properties, and Spectroscopic Responses to Binding with Transition Metal Ions. *Tetrahedron* **2011**, *67*, 125–143.
- (67) Beeby, A.; Findlay, K.; Low, P. J.; Marder, T. B. A Re-Evaluation of the Photophysical Properties of 1,4-Bis(phenylethynyl)benzene: A Model for Poly(phenyleneethynylene). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8280–8284.
- (68) Song, H.; Kim, Y.; Jang, Y. H.; Jeong, H.; Reed, M. A.; Lee, T. Observation of Molecular Orbital Gating. *Nature* **2009**, *462*, 1039–1043.
- (69) Wen, H.-M.; Yang, Y.; Zhou, X.-S.; Liu, J.-Y.; Zhang, D.-B.; Chen, Z.-B.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N.; Tian, Z.-Q. Electrical Conductance Study on 1,3-Butadiyne-Linked Dinuclear Ruthenium (II) Complexes within Single Molecule Break Junctions. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2471–2477.
- (70) Martín, S.; Grace, I.; Bryce, M. R.; Wang, C.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. Identifying Diversity in Nanoscale Electrical Break Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9157–9164.
- (71) Zhou, C.; Li, X.; Gong, Z.; Jia, C.; Lin, Y.; Gu, C.; He, G.; Zhong, Y.; Yang, J.; Guo, X. Direct Observation of Single-Molecule Hydrogen-Bond Dynamics with Single-Bond Resolution. *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 1–9.



Capítulo 6. Sistema PBP

Índice capítulo 6. Sistema PBP

1. Introducción.....	131
2. Síntesis.....	132
3. Fabricación, caracterización y propiedades eléctricas de las películas de Langmuir y Langmuir–Blodgett	134
3.1. Películas de Langmuir, interfase aire-agua.	135
3.1.1. Influencia del pH en la molécula PBP	139
3.2. Películas de Langmuir-Blodgett.	142
3.2.1. AFM	142
3.2.2. XPS	144
3.2.3. VC.....	146
3.3. Propiedades eléctricas de películas LB	147
3. Fabricación de monocapas autoensambladas (SAM)	150
4. Estudio de la molécula individual PBP	153
4.1. Propiedades eléctricas mediante la técnica $I(s)$	153
4.2. Estudio mediante la técnica BJ.	158
4.3. Resumen de los cálculos teóricos.	160
5. Resumen y conclusiones	163
6. Referencias	164

1. Introducción

Esta molécula ha sido diseñada y sintetizada con dos objetivos paralelos e inherentes al grupo funcional que se ha escogido como grupo de anclaje, el heterociclo de pirazol.

Estructura del hilo molecular PBP

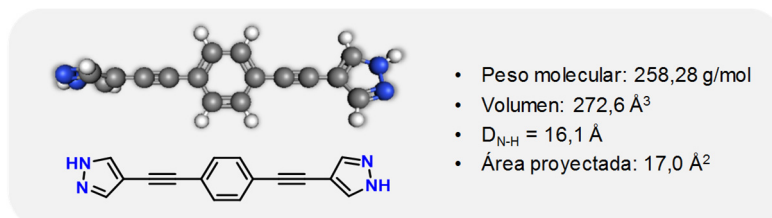


Figura 6.1. Estructura de la molécula: 1,4-bis (1*H*-pirazol-4-iletinil) benceno, **PBP**.

En el contexto de la electrónica molecular, se han estudiado previamente grupos funcionales nitrogenados como el grupo amino ($-NH_2$),¹⁻⁴ piridil ($-Py$),^{5,6,7} isotiocianato ($-SCN$),⁸ ciano ($-CN$)⁹ o nitro ($-NO_2$).¹⁰ Estos grupos presentan buenos resultados en cuanto a la estabilidad del anclaje al sustrato metálico o electrodo y a la conductividad obtenida en estos sistemas. La hipótesis fundamental en este capítulo es que el anillo de pirazol como grupo de anclaje bidentado mejore aún más dichas propiedades.

El grupo funcional terminal pirazol ha sido utilizado como ligando neutro monodentado y como ligando aniónico bidentado en el marco de otras aplicaciones, principalmente relacionadas con la química de formación de complejos de coordinación organometálicos,¹¹⁻¹⁷ mientras que no ha sido previamente estudiado ni empleado con fines similares a los que se presentan en este trabajo.

El pirazol es un heterociclo aromático de cinco miembros con dos átomos de nitrógeno en las posiciones 1 y 2, **figura 6.2**. La aromaticidad del anillo se debe a la presencia de cinco orbitales p que contienen en total seis electrones.



Figura 6.2. Estructura electrónica del heterociclo 1*H*-pirazol.

Los nitrógenos de este heterociclo aromático no son químicamente equivalentes; el nitrógeno numerado como **1**, es de tipo "azol" o "pirrol" y actúa como dador de electrones aportando un par de electrones no enlazantes al anillo, mientras que el nitrógeno numerado como **2**, denominado de tipo "azina" o "piridina" posee un par de electrones desapareados en un orbital sp^2 perpendicular a los orbitales p .^{18,19}

Debido tanto a sus propiedades como a su estructura, la química de coordinación del pirazol y del pirazolato (forma desprotonada) ha sido y es objeto de estudio en cuanto a la formación de complejos de coordinación con metales.¹⁹⁻²⁶ Existen distintos modos de coordinación²⁵ entre los que destacan: en el caso de 1*H*-pirazol, la coordinación con el átomo metálico a través del nitrógeno en la posición 2 (tipo piridina) del heterociclo (figura 6.3. modo A) y en el caso del pirazolato, mayoritariamente se dan dos tipos de coordinación al metal, el tipo B (figura 6.3.) donde el pirazolato actúa como puente entre dos o más átomos o iones metálicos y el tipo C (figura 6.3.), donde cada uno de los nitrógenos integrantes del heterociclo está unido a un centro metálico.

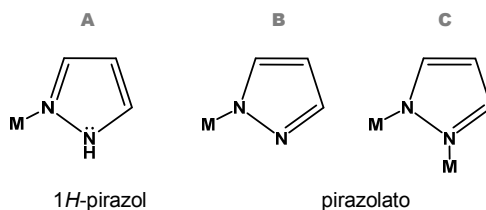


Figura 6.3. Estructura de los principales modos de coordinación de 1*H*-pirazol y pirazolato.

Se han descrito compuestos de coordinación del pirazol/pirazolato con distintos metales. Debido a que los sustratos sobre los que se va a depositar y estudiar el sistema son sustratos de oro sobre vidrio, o bien sustratos de oro sobre mica, este es el metal que más nos interesa. En cuanto a la coordinación con oro, los tres modos de coordinación principales anteriormente mencionados están definidos en bibliografía.²⁶⁻³¹

En este capítulo se presenta el trabajo realizado con la molécula PBP. En este caso el pH utilizado en la fabricación de las películas es una variable muy influyente. Además, este hilo molecular tanto individualmente como estructurado en monocapa presenta una fuerte interacción con los electrodos además de un comportamiento singular no descrito hasta el momento en cuanto a las propiedades eléctricas de la molécula individual.

2. Síntesis

La síntesis de esta molécula ha sido llevada a cabo en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la Facultad de Ciencias, para la que se han adaptado secuencias sintéticas previamente publicadas en la literatura.^{32,33} Tal como se muestra en la figura 6.4., la ruta sintética seguida en esta tesis se basa en tres etapas: protección de la posición del nitrógeno tipo pirrol, reacción de Sonogashira y desprotección. Los espectros realizados para la caracterización de los distintos compuestos están recogidos en el Anexo I.

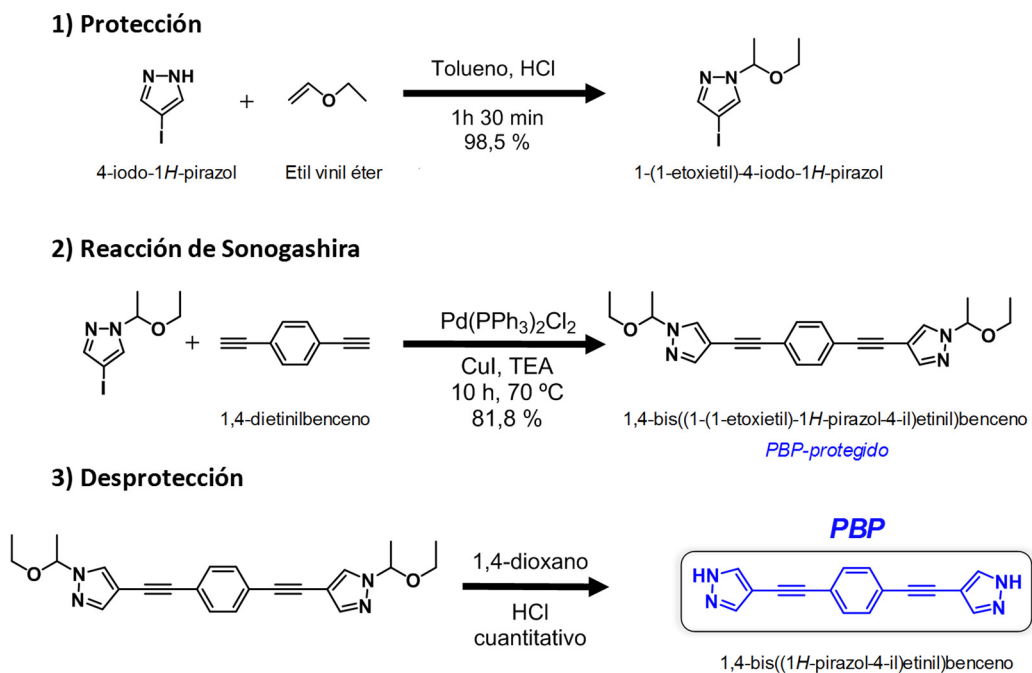


Figura 6.4. Resumen de la síntesis realizada para la obtención de la molécula PBP.

Para la etapa de protección del 4-iodopirazol, etapa 1, este reactivo de partida (3 g) se disuelve en tolueno (20 mL), una vez está todo disuelto se añade el etilviniléter (4 mL) y una pequeña cantidad de HCl concentrado. Se deja reaccionar durante hora y media a 36 °C mientras se sigue la reacción por CCF. Se deja enfriar la mezcla y se añade disolución acuosa saturada en NaHCO₃ (5 mL). La fase orgánica se seca con K₂CO₃ y se filtra a través de un lecho de alúmina neutra. Se evaporan los disolventes en rotavapor y se obtienen 4,113 g del producto 1-(1-etoxietil)-4-iodo-1*H*-pirazol.

Para llevar a cabo la reacción de Sonogashira, en un schlenk con agitador se introducen el producto de la reacción anterior (2,74 g, 10,3 mmol) y los catalizadores CuI (0,075 g, 0,39 mmol) y Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0,278 g, 0,39 mmol), junto con TEA seca (20 mL), se realizan 3 ciclos de vacío/argón y se deja cerrado el sistema. Paralelamente en otro schlenk se dispone el 1,4-dietinilbenceno (0,5 g, 3,96 mmol) en TEA seca (5 mL), se realizan tres ciclos vacío-argón y una vez se tiene una disolución homogénea se trasvasa el contenido de este schlenk al otro mediante canulación. El sistema de reacción se mantiene cerrado bajo agitación a 70 °C durante 24 horas. Se va siguiendo mediante CCF. Una vez se ha consumido todo el 1,4-dietinilbenceno, se deja enfriar el sistema de reacción y se lleva a sequedad por evaporación de los disolventes a vacío. Se disuelve el crudo de reacción en AcOEt, se filtra a través de celite® y se realiza una extracción de fases con disolución acuosa saturada en NaCl y NH₄OH acuoso (28 % NH₃). La fase orgánica se seca con Na₂SO₄ anhidro, se filtra, se evapora en rotavapor y a continuación se purifica mediante columna cromatográfica en silica gel (AcOEt-

Hexano en proporción 2:3 respectivamente). Se obtienen 1,59 g del compuesto puro denominado como *PBP-prottegido*, lo que supone un rendimiento de reacción de 81,8 %.

Para la desprotección, etapa 3, se disuelve el producto anterior en dioxano (30 mL) y se añade HCl concentrado (0,3 mL) y se deja agitando durante 30 minutos. Se filtra sobre placa filtrante y se lava el sólido con acetona y etanol (1:1). La desprotección es cuantitativa.

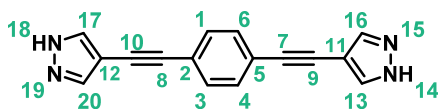


Figura 6.5. Estructura y etiquetado atómico del compuesto final PBP.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm)): 7,95 (s, 4H, H₁₃, H₁₆, H₁₇, H₂₀), 7,47 (s, 4H, H₁, H₃, H₄, H₆), 6,14 (ancho, H₁₄, H₁₈). **¹³C-RMN** (101 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm)): 136,6 (C_{13,16,17,20}), 131,2 (C_{1,3,4,6}), 122,5 (C_{2,5}), 100,8 (C_{7,8}), 89,2 (C_{11,12}), 84,0 (C_{9,10}). **AE**, experimental (teórico): % C 74,18 (74,40), % H 3,71 (3,91), % N 21,32 (21,69). **EM**: MALDI-TOF m/z: 258 (M⁺).

3. Fabricación, caracterización y propiedades eléctricas de las películas de Langmuir y Langmuir–Blodgett

Dado que la molécula es sólo parcialmente soluble en los disolventes que son apropiados para la técnica LB, como el CHCl₃, ha sido necesario trabajar con una mezcla de disolventes al igual que con la molécula descrita en el capítulo anterior, 2APyB. Concretamente la mezcla utilizada ha sido THF:CHCl₃ en proporción 1 a 4, respectivamente. De nuevo se utiliza la cantidad mínima del co-disolvente THF, ya que este es miscible en agua. Esta proporción de disolventes se ha utilizado de forma generalizada para todas las disoluciones de este compuesto.

El primer estudio a realizar tras la síntesis y caracterización del compuesto en polvo, consiste en cuantificar la dependencia de la absorbancia respecto de la concentración (ley Beer-Lambert), con la finalidad de determinar la concentración de trabajo adecuada para la preparación de las monocapas de Langmuir, evitando la presencia de agregados 3D en la disolución a dispersar.

En la [figura 6.6](#), se muestran los espectros UV-vis registrados a concentraciones comprendidas entre 1·10⁻⁶ M y 5·10⁻⁵ M, intervalo similar al utilizado previamente en la familia de moléculas OPE a la que se asemeja esta molécula. El máximo de absorbancia se encuentra a 314 nm junto con otros dos hombros situados a 331 y 374 nm asociados a transiciones electrónicas π-π*.³⁴

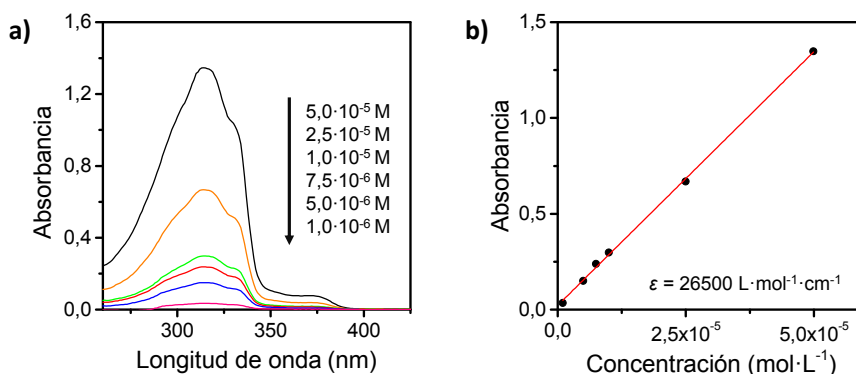


Figura 6.6. a) Espectros UV-vis obtenidos para la molécula PBP a las concentraciones indicadas. **b)** Absorbancia vs. concentración y ajuste lineal de los datos experimentales.

El cumplimiento de la ley de Beer-Lambert en el intervalo de concentraciones estudiadas, queda demostrado dada la linealidad obtenida en la relación entre absorbancia y concentración, figura 6.6. b. La absorptividad molar (ϵ) del compuesto PBP es de $26500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 314 nm.

3.1. Películas de Langmuir, interfase aire-agua.

Dada la posible influencia del pH en el comportamiento de esta molécula debido al protón asociado al nitrógeno tipo pirrol, se ha estudiado la formación de las películas de Langmuir y de Langmuir-Blodgett utilizando dos subfases diferentes, agua Milli-Q® (18,2 M Ω -cm, pH = 5,6), y una subfase básica (NaOH acuosa ajustada a pH = 11).

➤ Películas de Langmuir utilizando como subfase agua Milli-Q®

Se ha realizado un amplio trabajo experimental a fin de determinar las condiciones óptimas de fabricación de monocapas de L y LB. Concretamente se ha comprobado que no hay una influencia significativa para pequeñas variaciones de la concentración utilizada (dentro del intervalo estudiado en la espectroscopia UV-vis), así como tampoco del aumento de la proporción de CHCl_3 en la mezcla de disolventes utilizada, siempre que el compuesto sea inicialmente solubilizado en THF y sobre este se añada el CHCl_3 .

Las condiciones de trabajo utilizadas para la obtención de isoterms π -A (capítulo 2, apdo. 3.2.1.) reproducibles en este sistema son: concentración $2,5\cdot 10^{-5} \text{ M}$ en THF: CHCl_3 con proporción 1:4, área por molécula inicial de $1,49 \text{ nm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$ y velocidad de compresión mecánica de las barreras de $6 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ (cuba KSV). En la figura 6.7. se muestra una isoterma π -A reproducible de PBP registrada a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre una subfase acuosa de agua Milli Pore Milli-Q®.

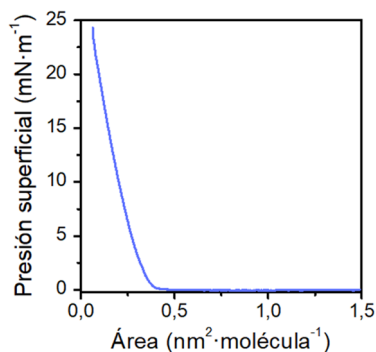


Figura 6.7. Isoterma π - A tipo registrada para la película de Langmuir del compuesto PBP utilizando una subfase de agua pura.

Las isotermas de PBP se caracterizan por una región completamente plana en la que la presión superficial se mantiene a cero en el rango de $1,5-0,42 \text{ nm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$, en esta región las moléculas se encuentran en fase gas bidimensional hasta que a $0,42 \text{ nm}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$ la isoterma despeg, es decir la presión comienza a aumentar, esto se debe a un cambio de fase en las moléculas que pasan de la fase gas (G) a la fase líquido expandido (LE). Una vez sobrepasada esta área por molécula, la presión superficial aumenta gradualmente a medida que el área por molécula va disminuyendo (compresión mecánica de las barreras).

Simultáneamente, mediante el acople físico del módulo complementario para la medida del potencial superficial, se registró la isoterma ΔV - A , figura 6.8., que proporciona información más detallada sobre las posibles fases o cambios de fase durante la formación de la monocapa de Langmuir en la interfase aire agua.

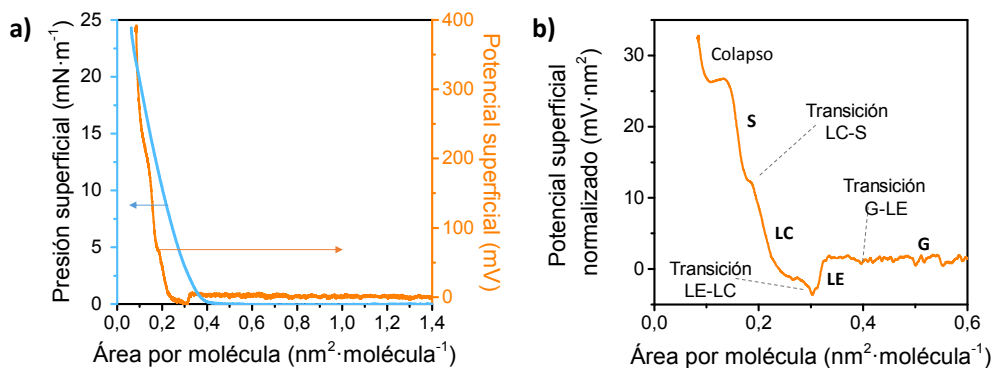


Figura 6.8. a) Isotermas π - A y ΔV - A del compuesto PBP. **b)** Isoterma ΔV_{r-A} , fases y cambios de fase.

Como se observa en la figura 6.8.b, al representar el potencial superficial normalizado respecto al área por molécula se observan distintas regiones en la isoterma ΔV_{r-A} ilustrándose las fases y transiciones de fase que se han asignado a cada una de las regiones.

Con el objetivo de visualizar la formación de la monocapa de Langmuir sobre la superficie de la interfase aire-agua se han tomado imágenes mientras se registra la isoterma π - A mediante microscopía de Ángulo Brewster (Capítulo 2, apdo. 3.2.3). En la figura 6.9. se muestra una selección de estas imágenes.

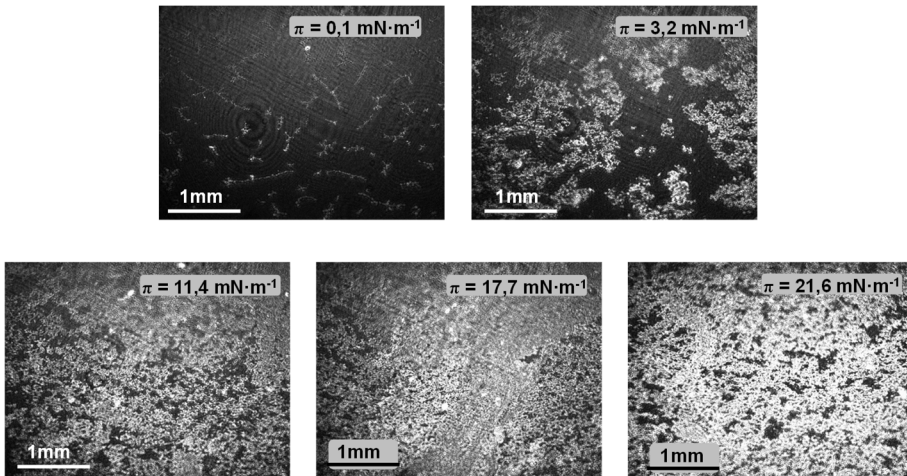


Figura 6.9. Imágenes de la formación de la película de Langmuir tomadas a la presión superficial indicada durante el proceso de compresión isotérmica mediante BAM. Subfase agua pura.

Como puede observarse en las imágenes, se forman dominios de moléculas que van aumentando su tamaño al disminuir el área disponible. Además, al comprimir la monocapa aumenta el brillo en las imágenes, lo que indica una mayor inclinación de las moléculas respecto a la interfase aire-agua. La película se va empaquetando hasta formar un sistema muy compacto que lleva al colapso y quizá a la formación de multicapas.

La técnica de reflexión UV-vis se ha utilizado para obtener información acerca de la formación de agregados en la interfase aire-agua. Algunos de los espectros registrados se muestran en la figura 6.10.

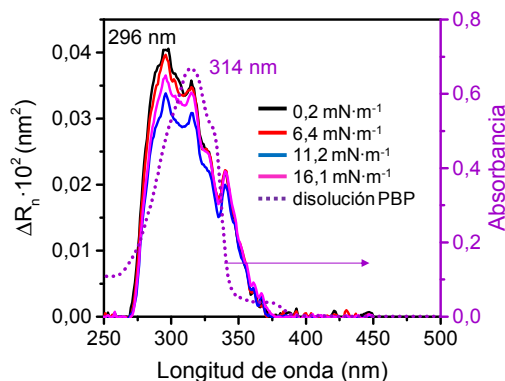


Figura 6.10. Espectros de reflexión UV-vis representativos de la molécula PBP en la interfase aire-agua en subfase de agua pura. La línea discontinua se corresponde con el espectro de la molécula PBP en disolución THF:CHCl₃ (1:4).

Como puede observarse, si se comparan los espectros normalizados de reflexión UV-vis con el espectro registrado para la molécula en disolución, línea punteada, hay un desplazamiento en las bandas de los espectros de 18 nm hacia el azul, que puede interpretarse en términos de la formación de agregados tipo H (capítulo 3) probablemente debidos a interacciones laterales π - π entre moléculas vecinas.³⁴⁻⁴³

➤ **Películas de Langmuir utilizando como subfase una disolución básica**

Para la elaboración de las películas de Langmuir en medio básico se han utilizado subfases con un pH = 10,7-11,8 (NaOH acuoso).

Como se aprecia en la gráfica comparativa de la figura 6.11., al emplear una subfase con pH básico, el despegue de la isoterma π -A tiene lugar a un área por molécula mayor respecto a la isoterma registrada utilizando agua pura, concretamente a $0,48 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1}$, esto es, que cada molécula ocupa $0,06 \text{ nm}^2$ más cuando se produce el cambio de la fase gas a la fase líquido expandido. Este fenómeno puede estar asociado a la desprotonación del nitrógeno tipo "pirrol" de la molécula, produciendo repulsión entre los grupos cargados y en consecuencia el distanciamiento entre moléculas.

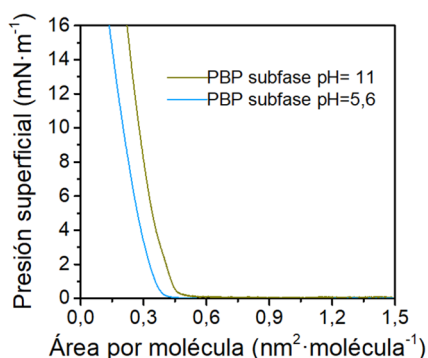


Figura 6.11. Comparativa de las isoterma π -A obtenidas para el compuesto PBP utilizando diferentes subfases.

El proceso experimental seguido es prácticamente igual para ambas subfases, una vez obtenidas isoterma π -A reproducibles, se han registrado imágenes durante la formación de la monocapa mediante BAM, figura 6.12. y se ha caracterizado la interfase aire-agua mediante reflexión UV-vis. En este caso, comparando los espectros registrados mediante la técnica de reflexión UV-vis con el compuesto en disolución, no se han detectado grandes diferencias respecto a lo observado con la subfase a pH=5,6, figura 6.13.

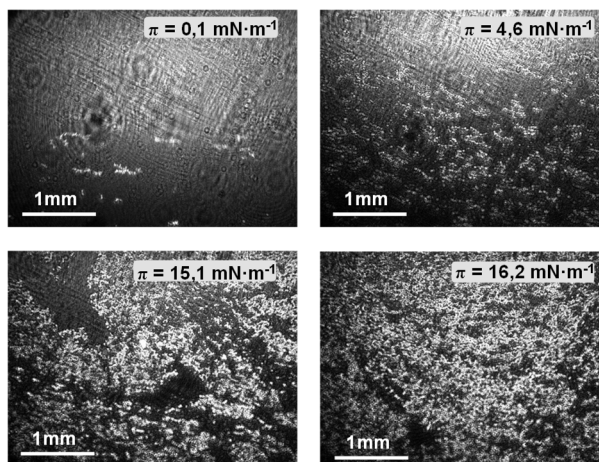


Figura 6.12. Imágenes de la formación de la película de Langmuir tomadas a la presión superficial indicada durante el proceso de compresión isotérmica mediante BAM. Subfase básica.

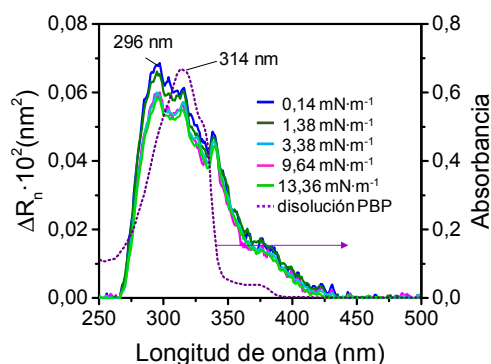


Figura 6.13. Espectros de reflexión UV-vis representativos de la molécula PBP en la interfase aire-agua utilizando una subfase básica. La línea discontinua se corresponde con el espectro de la molécula PBP en disolución THF:CHCl₃ (1:4).

3.1.1. Influencia del pH en la molécula PBP

Como se indica al comienzo del apartado, se esperaba que la presencia o ausencia del protón asociado al nitrógeno tipo pirrol diese lugar a modificaciones del comportamiento de la molécula en la interfase aire-agua. Hipótesis que ha sido confirmada con la diferencia encontrada en las isothermas π -A, figura 6.11. En consecuencia, también se espera observar diferencias en las propiedades asociadas a la película de Langmuir-Blodgett, como se comenta más adelante.

Se han realizado diferentes estudios a fin de constatar y caracterizar el cambio del anillo de pirazol a pirazolato, es decir, la desprotonación del nitrógeno tipo pirrol en respuesta a una modificación del pH.

Uno de los estudios consiste en la realización de resonancia magnética nuclear de protón del compuesto de interés. Una vez registrado el espectro, se añade directamente al tubo RMN un volumen conocido de disolución básica. **Figura 6.14.**

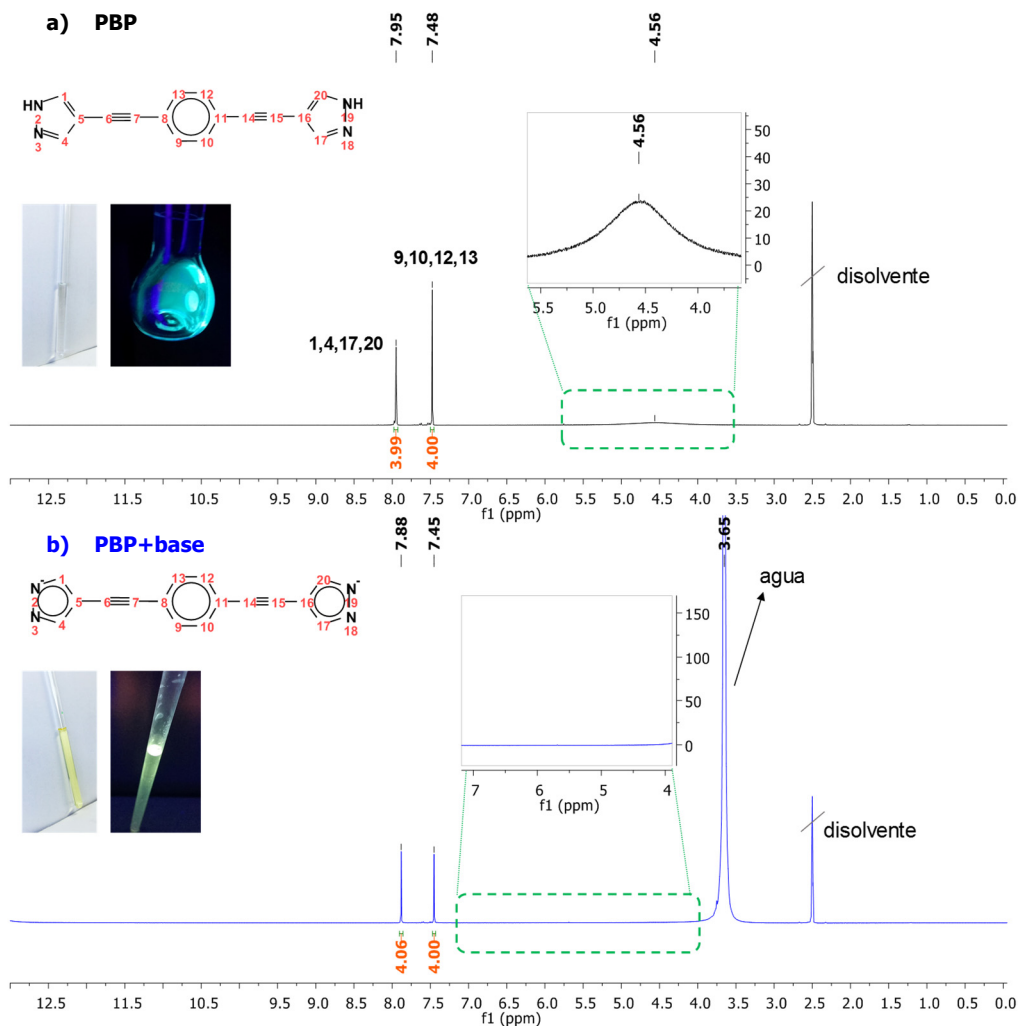


Figura 6.14. Espectros ^1H -RMN. **a)** Espectro del compuesto PBP obtenido en DMSO-d_6 . **b)** Espectro obtenido tras adicionar 50 μL de disolución NaOH (disolución acuosa al 5%) en el mismo tubo de RMN.

De acuerdo a lo que puede observarse en el espectro superior (**a**) de la **figura 6.14.**, aparecen dos señales claramente diferenciadas. La señal a 7,48 ppm corresponde a los protones del anillo bencénico central y la señal a 7,95 ppm corresponde a los protones de los carbonos presentes en el anillo de pirazol. Además, aparece una señal muy ancha asignada a los protones del nitrógeno tipo pirrol del anillo de pirazol a 4,56 ppm (recuadro ampliado). En este caso, estos protones dan lugar a intercambio con el agua que está presente siempre en el propio disolvente deuterado (DMSO), cuya señal debería aparecer a 3,33 ppm.

Tras introducir en el tubo de RMN 50 μL de disolución al 5 % en NaOH (acuosa, pH = 11,3), se observa un cambio en la coloración de la disolución de incolora a amarilla (imágenes en los espectros) y en cuanto al desplazamiento de las señales en el espectro, [figura 6.14. b](#), se observa que después de adicionar la base la señal ancha que aparecía previamente a 4,56 ppm, asignada a los protones del nitrógeno tipo pirrol, desaparece completamente del espectro, sin embargo, se observa la señal correspondiente al agua, aunque un poco desplazada ya que se ha añadido al tubo de RMN agua Milli-Q procedente de la disolución básica. Las señales correspondientes a los protones del anillo bencénico y a los protones de los carbonos del anillo de pirazol prácticamente no varían. Todo esto indica que al adicionar la base, la molécula tiene sus dos grupos funcionales terminales como pirazolato, es decir, en su forma desprotonada.

Otro fenómeno observado consiste en un cambio notable en la fluorescencia, ya que pasa de azul a amarilla ($\lambda_{aplicada}=365\text{ nm}$) como se muestra en las imágenes insertadas en los espectros de la [figura 6.14](#). Hecho que coincide con lo reportado en bibliografía para otros compuestos que contienen el anillo de pirazol en su estructura.⁴⁴

El segundo de los experimentos planteados, consiste en el registro del espectro UV-vis de la molécula PBP en disolución utilizando condiciones similares a las posteriormente empleadas en la fabricación de las monocapas LB. Una vez obtenido el espectro inicial, se añaden cantidades crecientes de disolución acuosa al 5 % en NaOH sobre la misma muestra y se registran los espectros correspondientes tras cada adición de volumen.

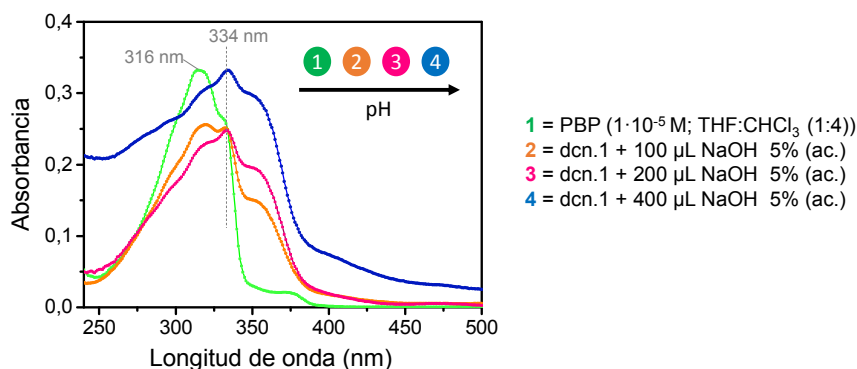


Figura 6.15. Espectros UV-vis de la molécula PBP al ir aumentando el pH de la disolución mediante la adición secuencial de disolución básica.

En la [figura 6.15.](#), se puede observar que conforme va aumentando la basicidad del medio, el máximo de absorbancia inicial de la molécula que aparece a 316 nm disminuye en intensidad mientras que se define el pico a 334 nm junto con un hombro a 357 nm. El cambio en el máximo de absorción hacia mayores longitudes de onda también se ha observado en otros compuestos que contienen el anillo de pirazol una vez este se encuentra como pirazolato.^{44,45}

En base a estos resultados parece lógico pensar que trabajando en una subfase neutra, el compuesto PBP en la interfase aire-agua cuenta con ambos grupos funcionales finales de anclaje como pirazol, es decir, protonados, mientras que al utilizar una subfase con un pH básico, ambos grupos funcionales finales del compuesto PBP están desprotonados en forma de pirazolatos.

3.2. Películas de Langmuir-Blodgett.

Tras obtener isothermas reproducibles π - A y caracterizar el sistema en la interfase aire-agua, se realiza la transferencia de la monocapa sobre distintos sustratos (mica, Au Arrandee® y Au/mica principalmente). Se ha trabajado paralelamente con ambas subfases, transfiriendo de esta forma la monocapa "protonada/neutra" en el caso de la subfase neutra y la monocapa "desprotonada/aniónica" en el caso de la utilización de la subfase básica.

Uno de los primeros estudios tras el ensamblado de la monocapa, consiste en comprobar que las condiciones experimentales son las adecuadas, es decir, que se obtiene una monocapa homogénea, en ausencia de agregados y densamente empaquetada. Para ello se utiliza la microscopía de fuerza atómica (AFM) a fin de visualizar la morfología de la monocapa, descartar la presencia de agregados tridimensionales y además calcular el espesor de la monocapa mediante el procedimiento del rascado de la monocapa ([capítulo 2, apdo. 3.3.4.](#)), ya que es un valor necesario para la determinación de las propiedades eléctricas del sistema.

3.2.1. AFM

A partir de las imágenes obtenidas de la caracterización en la interfase aire-agua mediante BAM, se ha estimado $\pi=10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ($21 \text{ \AA}^2\cdot\text{molécula}^{-1}$) como una presión de transferencia adecuada para la formación de las películas LB. Inicialmente se ha utilizado una subfase de agua pura. Las películas fabricadas en estas condiciones se han estudiado a través de microscopía de fuerza atómica, constatando la homogeneidad de la monocapa y la ausencia de agregados tridimensionales, [figura 6.16.a.](#)

A partir del tratamiento de las imágenes correspondientes al rascado mediante el software NanoScope Analysis V.1.40., [figura 6.16.b](#) y [c](#), se obtiene un valor para el espesor de la monocapa orgánica de $1,4 \pm 0,1 \text{ nm}$. Partiendo de este valor, se puede estimar el ángulo de inclinación de las moléculas que integran la monocapa orgánica, siendo este de 61° respecto a la superficie del sustrato, teniendo en cuenta la longitud de la molécula ($1,6 \text{ nm}$) calculada mediante el software Spartan'08 v1.2.0.

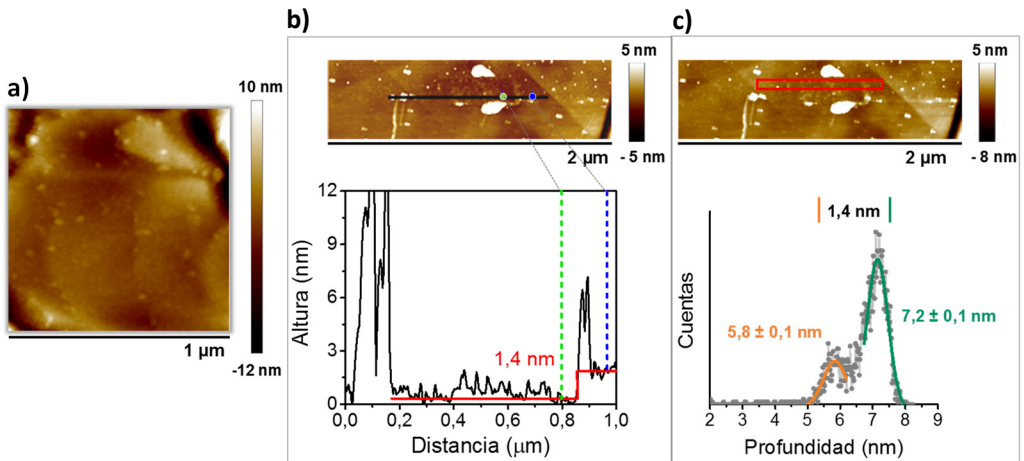


Figura 6.16. **a)** Imagen AFM de la película LB de PBP sobre sustrato de Au/vidrio (ensamblado en subfase acuosa). **b) parte superior:** imagen AFM tras el raspado de la monocapa. **Parte inferior:** análisis del perfil del raspado y resultado del espesor medido para la monocapa de PBP. **c) parte superior:** imagen AFM tras el raspado de la monocapa. **Parte inferior:** análisis de la profundidad en las dos áreas diferenciadas del raspado, ajuste y resultado obtenido para el espesor de la monocapa.

En el caso de la utilización de una subfase básica para la fabricación de la película LB, se realiza un proceso de caracterización similar, el resultado del estudio de la monocapa a través de microscopía de fuerza atómica se muestra en la [figura 6.17](#).

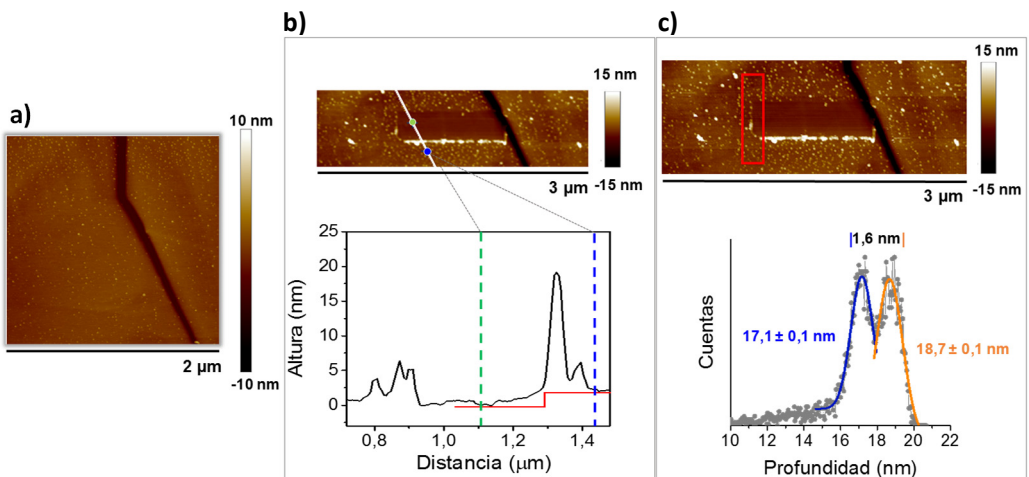


Figura 6.17. **a)** Imagen AFM de la película LB de PBP sobre sustrato de Au/mica (ensamblado en subfase básica). **b) Parte superior:** imagen AFM tras el raspado de la monocapa. **Parte inferior:** análisis del perfil del raspado y resultado del espesor medido para la monocapa de PBP. **c) Parte superior:** imagen AFM tras el raspado de la monocapa. **Parte inferior:** análisis de la profundidad en las dos áreas diferenciadas del raspado, ajuste y resultado obtenido para el espesor de la monocapa.

Para la película fabricada en subfase básica el espesor promedio obtenido es de 1,6 nm \pm 0,1 nm. De acuerdo a esta medida experimental, las moléculas se ordenan con una mayor verticalidad respecto al sustrato.

La variación en el ángulo de inclinación se puede atribuir a la presencia o ausencia del protón asociado al nitrógeno tipo pirrol. Por una parte, este hecho puede ser una consecuencia de la distinta ordenación de las moléculas que tiene lugar en la interfase aire-agua con y sin la presencia de este protón, ya que la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares es un hecho conocido^{46,47} y puede conducir fácilmente a una ordenación determinada en la interfase aire-agua completamente distinta en el caso de no tener estos enlaces de hidrógeno.

Por otro lado, se ha propuesto que otro factor influyente proviene de la interacción entre el grupo de anclaje y el sustrato en el momento del ensamblado. Se piensa que el hecho de disponer del grupo de anclaje directamente desprotonado, facilita una mayor libertad de orientación del N1, aportando verticalidad a la molécula y fortaleciendo la unión molecular.

3.2.2. XPS

Se ha utilizado la espectroscopía XPS para determinar las uniones químicas que se forman entre el grupo de anclaje de la molécula PBP y el sustrato. Para ello se han caracterizado tres tipos de muestras: el polvo del compuesto puro, una película LB preparada a partir de una subfase a pH = 5,6 y una película LB preparada a partir de una subfase a pH = 11, en las condiciones descritas previamente.

En la [figura 6.18.a](#), se muestra el espectro obtenido de la región N1s para la molécula en polvo donde se aprecian dos señales bien diferenciadas y con la misma intensidad a 400,70 eV y 399,55 eV. Este resultado es consistente con los dos tipos de nitrógenos presentes en el esqueleto molecular, el nitrógeno tipo piridina (N2, [fig.6.2.](#)) y el nitrógeno tipo pirrol (N1, [fig.6.2.](#)). En base a datos bibliográficos,⁴⁸⁻⁵⁰ el pico a 400,70 eV corresponde al N tipo pirrol y el pico a 399,55 al N tipo piridina.

Al analizar el espectro de la película LB preparada con la subfase de agua pura, [figura 6.18. b](#), la deconvolución de la señal mediante el software CasaXPS diferencia 3 señales a 401,30 eV, 400,60 eV y 399,55 eV. Dos de estas señales son casi iguales a las correspondientes al compuesto en polvo, asociadas al N tipo piridina y tipo pirrol, sin embargo, el pico a 401,30 eV no estaba presente en la situación anterior. Las señales se han asignado de la siguiente manera: el heterociclo orientado hacia el exterior de la monocapa presenta los dos tipos de nitrógeno con su energía de enlace prácticamente igual a la molécula en polvo, es decir, la señal a 400,60 eV se corresponde con el N tipo pirrol del heterociclo exterior y la señal a 399,55 eV con el nitrógeno N tipo piridina del heterociclo exterior. La señal a 401,30 eV corresponde al heterociclo de pirazol quimisorbido al sustrato de oro, en este caso los dos nitrógenos presentes en el grupo de anclaje son equivalentes debido a la interacción con el sustrato, puesto que el protón asociado al N tipo pirrol se

pierde, (conclusión extraída a partir de otros experimentos comentados más adelante en este capítulo, figura 6.23.).

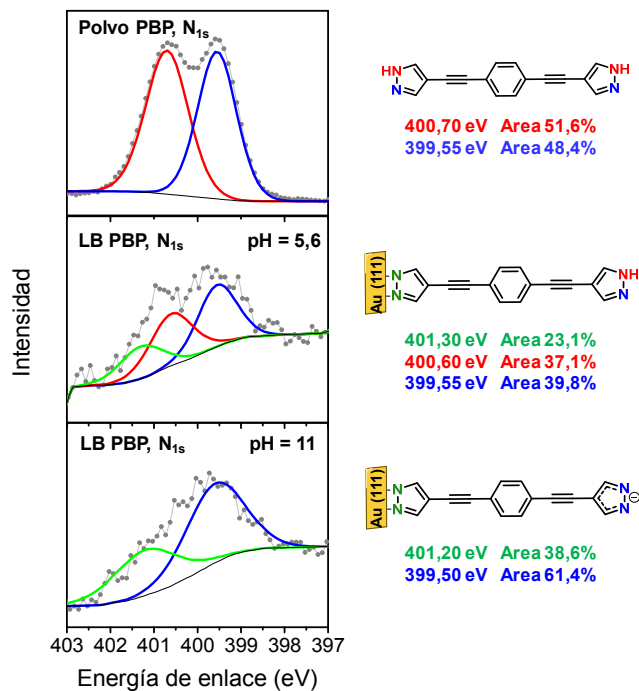


Figura 6.18. Espectros XPS de la región N_{1s} para: **a)** la molécula PBP en polvo; **b)** para la película LB sobre sustrato de Au (111) transferida utilizando una subfase con pH = 5,6; **c)** para la película LB sobre sustrato de Au (111) transferida utilizando una subfase con pH = 11.

Respecto al espectro de la película LB preparada con subfase básica, figura 6.18.c, se obtienen solamente dos señales, una a 401,20 eV que se atribuye a los nitrógenos del heterociclo de pirazol anclados a la superficie del oro, y otra señal a 399,55 eV. Esta última se corresponde con los nitrógenos del anillo de pirazol orientado hacia el exterior de la monocapa. Al utilizar la subfase básica el anillo está en su forma desprotonada, lo que provoca que ambos nitrógenos sean equivalentes y por ello sólo se aprecie una señal con una energía de enlace prácticamente igual que la asociada al N tipo piridina.

Hay que resaltar que además de determinar las uniones formadas y la influencia de la subfase utilizada, el resultado del XPS permite confirmar el doble anclaje al sustrato. De no ser de esta manera, se apreciaría una señal a otra energía de enlace.

3.2.3. VC

Se ha estudiado la presencia de defectos o huecos en la película LB de PBP mediante voltametría cíclica (capítulo 2, apdo. 3.3.1.). En la figura 6.19., se muestran los voltagramas obtenidos para el sustrato de oro desnudo y para las muestras LB del compuesto preparadas a partir de las subfases a distintos pH. La sonda redox utilizada para todas las muestras es 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ y el electrolito 0,1 M KCl.

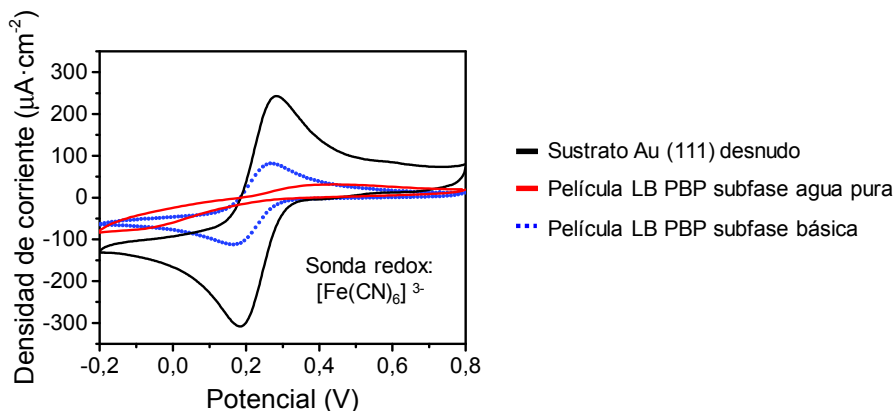


Figura 6.19. Voltagramas cíclicos registrados para el sustrato de oro desnudo (electrodo de trabajo) y para las monocapas de PBP ensambladas sobre el sustrato a partir de las subfases indicadas. Velocidad de barrido $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, sonda redox 1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y 0,1 M en KCl.

En el voltagrama correspondiente al sustrato de Au de la figura 6.19. que actúa como electrodo de trabajo y sobre el que posteriormente se ensambla la monocapa, aparecen los picos de oxidación y reducción correspondientes a la sonda redox utilizada. En presencia de la monocapa orgánica de PBP obtenida a partir de la subfase de agua pura, la superficie del electrodo queda bloqueada, resultando inaccesible para la sonda redox, por lo que no se observan los picos de oxidación y reducción si no un voltagrama comparativamente plano respecto al del electrodo desnudo. De esta forma queda demostrada la ausencia de poros o defectos en la película, por los que la especie electroactiva pueda acceder al electrodo de trabajo.

En el caso de la película LB obtenida a partir de la subfase básica, se obtiene un bloqueo del electrodo significativamente menor. Una de las posibles explicaciones se ha asociado a la sonda redox utilizada. Como se ha comentado en el capítulo 4, apdo. 3.1., esta sonda se ha clasificado como sensible a la superficie y además el pH medido de la misma es 6,5. Existe una alta probabilidad de que a este pH se dé una protonación en todos los pirazolatos libres en contacto con la disolución, es decir, que pueden darse cambios superficiales que afecten al comportamiento de la sonda dejando el resultado fuera de una interpretación estándar. En consecuencia, se ha dado más peso al resultado obtenido para la monocapa obtenida en subfase de agua pura, ya que en principio no debería darse ninguna modificación en la estructura superficial del sistema con la utilización de esta sonda redox.

Se ha medido el pH de otras sondas redox comúnmente utilizadas y no supondrían un cambio en esta situación por lo que no se ha ampliado el experimental en lo que se refiere a la VC. pH de la sonda $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 = 4,42$ y pH de la sonda Dopamina = 1,02.

Una vez se han fabricado monocapas con un alto grado de orden y empaquetamiento, dado que el propósito final de todos los sistemas planteados en esta tesis doctoral está orientado hacia la obtención de mejoras en las propiedades eléctricas ligadas a los mismos partiendo de una unión molécula-metal robusta y estable que se traduzca en una mejor conductancia se han realizado los estudios pertinentes mediante microscopía de efecto túnel (STM) para conocer las propiedades eléctricas del sistema.

3.3. Propiedades eléctricas de películas LB

El estudio de las propiedades eléctricas se ha llevado a cabo durante la estancia de investigación realizada en la Universidad de Liverpool, utilizando un microscopio de efecto túnel (STM) y la técnica TTC en el caso de las películas LB, de acuerdo a lo expuesto en el [apdo. 4, capítulo 2](#).

Se han medido las propiedades eléctricas del sistema Au|monocapa LB de PBP obtenido a partir de ambas subfases. Para cada muestra se han registrado más de 200 curvas I - V a distancias punta-sustrato mayores, menores y a la correspondiente al espesor de cada muestra previamente determinado (1,4 nm para el ensamblado preparado a pH = 5,6 y 1,6 para el ensamblado preparado a pH = 11,0), procedentes de diferentes muestras y de distintas zonas dentro de una misma muestra.

Para la calibración del sistema los parámetros que se han utilizado son $I_0 = 10$ nA y potencial aplicado de 0,6 V (U_t), con los que se obtuvo una pendiente ($d \ln I / ds$) media a partir de 20 curvas $I(s)$ de $7,2 \pm 1,2$ nm⁻¹ para la muestra a pH = 11,0 y de $5,6 \pm 0,8$ nm⁻¹ para la muestra a pH = 5,6. Valores que concuerdan con lo descrito previamente para otras monocapas orgánicas medidas de esta misma familia de compuestos con la misma técnica.^{5,34,37,39,51,52} Después de la calibración, aplicando la [ecuación 3.7](#) se obtienen los parámetros experimentales necesarios para posicionar la punta del STM a la distancia deseada respecto al sustrato, manteniendo un $U_t = 0,6$ V.

En la [figura 6.20](#), se muestran las medias de las curvas I - V registradas a las distancias punta-sustrato (s) indicadas a los distintos pH. Para ambas subfases, al registrar curvas I - V posicionando la punta del STM por encima de la monocapa (líneas punteadas en la [figura 6.20. a y b](#)), prácticamente no se observa corriente a través del sistema, es decir, la punta no tiene un buen contacto o directamente, no hay contacto. Posicionando la punta a la altura estimada mediante AFM para el espesor de la monocapa de PBP, (líneas continuas en la [figura 6.20. a y b](#)) observamos una curva sinusoidal simétrica con una corriente determinada. Finalmente, en el promedio de las curvas I - V registradas una vez la punta se introduce en la monocapa (líneas discontinuas en la [figura 6.20. a y b](#)) la corriente observada es mayor, lo que resulta lógico teniendo en cuenta la influencia de la distancia punta-sustrato, además de

que el área disponible es mayor y de que en esta situación se desconoce la interacción sonda-moléculas.

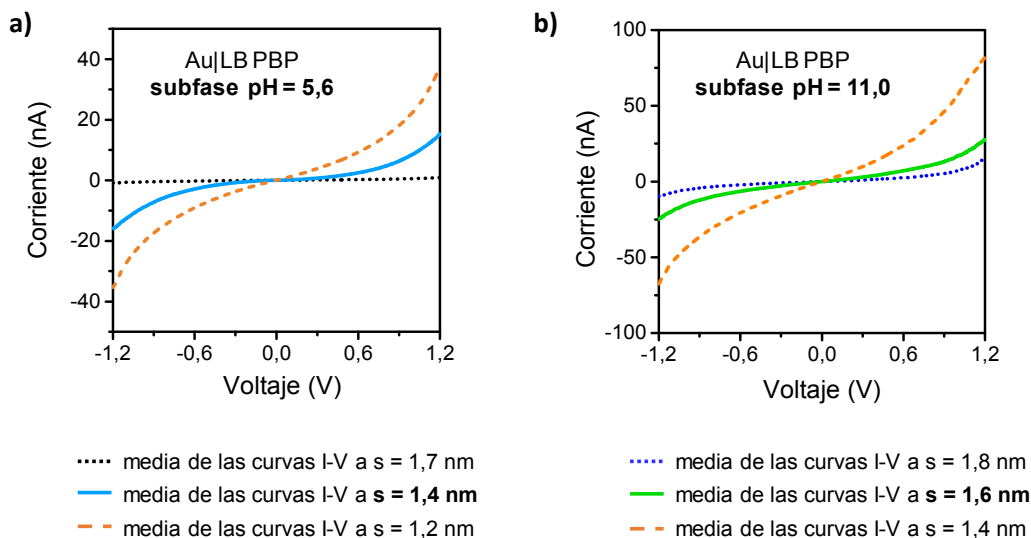


Figura 6.20. Media de las curvas I - V registradas para la película LB del sistema PBP mediante la técnica TTC al pH y distancia punta-sustrato indicadas.

Al igual que en sistemas anteriores, el valor de conductancia de la película LB de PBP, se determina a partir de la región óhmica de la curva I - V correspondiente al espesor de la monocapa,^{5,37,39,51,53} realizando el ajuste lineal de la media de las curvas I - V a bajos potenciales, figura 6.21. Se han obtenido los siguientes valores de conductancia: $2,12 \pm 0,02$ nS ($2,74 \cdot 10^{-5} G_0$), para la película a pH = 5,6 y $9,26 \pm 0,02$ nS ($1,19 \cdot 10^{-4} G_0$) para la película a pH = 11,0.

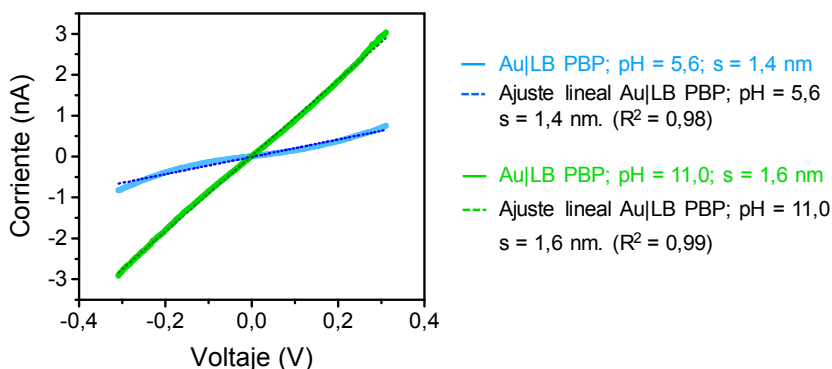


Figura 6.21. Ajuste lineal de las regiones a bajo potencial de la media de las curvas I - V registradas para la película LB del sistema PBP mediante la técnica TTC al pH y distancia punta-sustrato indicadas.

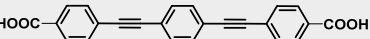
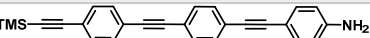
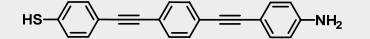
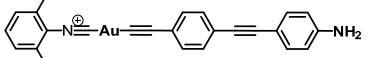
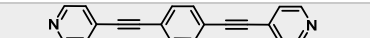
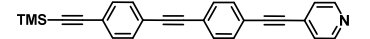
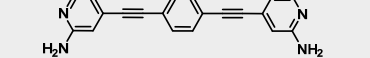
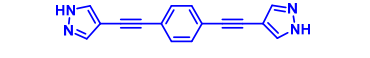
De esta gráfica comparativa figura 6.21, se desprende una vez más que el pH tiene una influencia muy significativa en este sistema. En el marco de las propiedades eléctricas de las monocapas ensambladas del compuesto PBP, disponer del grupo de anclaje exterior como

pirazolato, es decir en su forma desprotonada, obtenido a través de la utilización de una subfase básica, proporciona un sistema con mejor conductividad.

Este caso de estudio, resulta análogo en ciertos aspectos al descrito para la LB fabricada con el compuesto OPE2A, que es una molécula simétrica con ácidos carboxílicos como grupos terminales de anclaje.⁵¹ Para este compuesto la LB fabricada utilizando una subfase de pH neutro presenta un espesor y conductancia menores que la fabricada a partir de una subfase básica. Además, se demuestra la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares (para la LB a pH neutro) y que estos son lo suficientemente fuertes para dificultar interacciones superficiales de la monocapa con otras especies reactivas, contrariamente a lo que ocurre cuando la LB se fabrica en subfase básica.

Aun así, el valor de conductancia obtenido para ambas monocapas LB del compuesto PBP es mayor que el obtenido para sistemas similares, siendo incluso un orden de magnitud mayor en el caso de la monocapa fabricada utilizando una subfase básica, como se puede apreciar en la tabla 6.1.

Tabla 6.1.

Estructura molecular	Conductancia (G_0)	Espesor(nm)	Técnicas*
	0,26·10 ⁻⁵ (pH=5,6) 1,75·10 ⁻⁵ (pH=11,4)	1,80±0,1 2,0±0,1	LB; TTC ⁵¹
	1,20·10 ⁻⁵	1,5±0,04	LB; TTC ³⁷
	1,37·10 ⁻⁵	1,8±0,1	LB; TTC ³⁹
	3,90·10 ⁻⁵	2,0±0,1	LB; TTC ⁵²
	5,17·10 ⁻⁵	1,7±0,1	LB; TTC ⁵
	1,45·10 ⁻⁵	1,7±0,1	LB; TTC (capítulo 3)
	6,20·10 ⁻⁵	1,6±0,1	LB; TTC (capítulo 5)
	2,74·10 ⁻⁵ (pH=5,6) 1,19·10 ⁻⁴ (pH=11,0)	1,4±0,1 1,6±0,1	LB; TTC (este capítulo)

(*) técnica de ensamblaje; técnica de medida de las propiedades eléctricas; referencia.

Finalmente, con el promedio de las curvas $I-V$ de la LB fabricada en medio básico, se ha construido la gráfica Fowler-Nordheim, de donde se obtiene un valor del $V_{trans} = 0,88$ V, Figura 6.22.

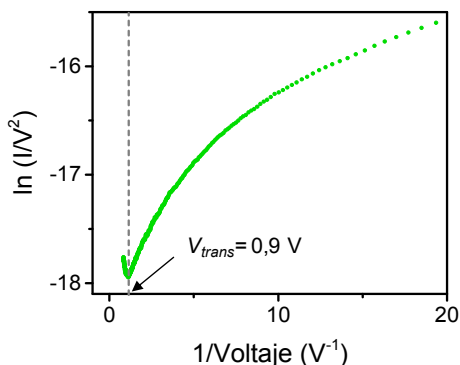


Figura 6.22. Gráfica Fowler-Nordheim construida a partir de la curva $I-V$ promedio del sistema Au|LB_{básica}PBP a $s = 1,6 \text{ nm}$. Obtención del V_{trans} .

3. Fabricación de monocapas autoensambladas (SAM)

La técnica del autoensamblaje ha sido aplicada de acuerdo a lo expuesto en el [apdo. 3.3.1.](#) del [capítulo 2](#). La concentración utilizada para la formación de la SAM del compuesto PBP es de $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ en $\text{CHCl}_3:\text{THF (4:1)}$. Los sustratos a utilizar se lavan y/o activan a llama previamente a su utilización.

Para determinar el recubrimiento superficial de PBP sobre la superficie de oro activa del sustrato se ha utilizado la QCM ([cap. 2 apdo. 3.3.2.](#)). La respuesta ideal esperada, consiste en observar un incremento de material depositado conforme aumenta el tiempo de incubación, o lo que es lo mismo, una disminución de la frecuencia de resonancia, hasta alcanzar un valor razonablemente estable que debe ser lo más próximo posible al valor teórico calculado para el máximo recubrimiento del sustrato. Este valor teórico calculado se obtiene a partir de las características de la molécula realizadas mediante modelización estructural en el software Spartan'08 V1.2.0.

Dado que para solubilizar el compuesto se necesita THF y existen antecedentes bibliográficos sobre modificaciones superficiales en sustratos de oro debido a su utilización,⁵⁴ los sustratos QCM han sido pre-incubados 24 h en THF (HPLC) previo a su uso. Tras lo cual se mide su frecuencia de resonancia antes de comenzar la incubación del sustrato en la disolución de interés, valor denominado como Q_0 (Hz).

El estudio mediante QCM se ha realizado varias veces obteniendo un resultado reproducible. A continuación, en la [tabla 6.2.](#) se muestra uno de ellos a título ilustrativo. Para facilitar la conclusión se muestra únicamente la variación de las frecuencias registradas a tiempos crecientes de incubación.

Tabla 6.2. Datos experimentales representativos de la tendencia registrada en diferentes estudios realizados mediante QCM para la molécula PBP.

	Tiempo de incubación (h)	f (Hz)	Δf (Hz)
Q_0	0	5011687	-
Q_1	24	5011665	↓ -22
Q_2	48	5011709	+44 ↑
Q_3	144	5011716	+7 ↑
Q_4	168	5011727	+11 ↑

Como se muestra en la [tabla 6.2.](#) la respuesta obtenida no es la esperada ya que para tiempos de incubación largos, no se aprecia una disminución progresiva de la frecuencia de resonancia, sino que se da un aumento de la misma, que se puede asimilar como una pérdida de material del propio sustrato puesto que se llega a superar la frecuencia de resonancia inicial del sustrato limpio (Q_0). Esta pauta experimental reproducida en varias ocasiones, se ha asumido como un comportamiento asociado a la molécula de PBP y no como hechos aislados.

Para entender este resultado se han realizado estudios a través de XPS. Concretamente el experimento realizado ha consistido en tomar alícuotas de la disolución a tiempos de incubación largos (3-4 gotas), depositarlas sobre un sustrato de vidrio (porta) y dejar evaporar. Una vez evaporada la alícuota, se recoge otra del mismo sistema y se deposita en el mismo lugar, a fin de acumular material suficiente para poder registrar un buen espectro.

Tras dejar evaporar 4 alícuotas, la muestra se analiza mediante XPS centrando el análisis en las regiones N1s y Au4f. Como se concluye a partir de los espectros de la [figura 6.23.](#), en la disolución de incubación hay N, tal como se espera y Au, elemento que no debería estar presente en la disolución, ya que sólo se encuentra en el sustrato sólido sobre el que se quiere fabricar la monocapa autoensamblada. Además, si comparamos las energías de enlace de los dos tipos de nitrógenos que aparecen en el espectro superior de la [figura 6.23. a](#), 400,2 y 398,9 eV, con las energías de enlace de los nitrógenos del compuesto en polvo a 400,7 y 399,6 eV (espectro inferior), sin entrar en asignaciones, se observa que hay un claro desplazamiento. En base a estos resultados, se ha propuesto la posibilidad de que la molécula esté coordinada a átomos de oro que se desprenden o se arrancan de la superficie del sustrato formando algún tipo de complejo intermolecular.²⁶

Se puede decir que los anillos de pirazol terminales de esta molécula tienen una gran tendencia a formar enlaces/complejos con el oro, siendo capaz incluso de arrancar átomos de oro de la superficie al menos cuando la molécula está en disolución y en exceso, como se da en las condiciones de trabajo para la preparación de monocapas autoensambladas, por lo tanto, a través de esta técnica no se pueden obtener ensamblados moleculares.

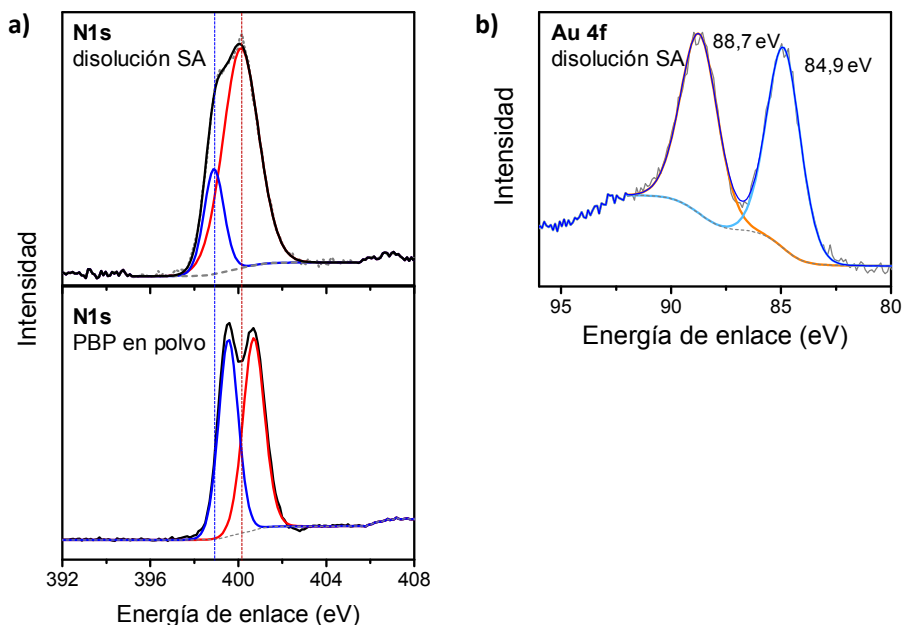


Figura 6.23. Espectros XPS obtenidos para el orbital 1s del N y 4f del Au, obtenidos de la disolución durante el proceso de incubación para la formación de una SAM de la molécula de PBP.

Para comprobar esta gran afinidad del grupo funcional pirazol por el oro y la desprotonación del mismo dando lugar a la coordinación a través del pirazolato, se ha diseñado otro experimento basado esta vez en espectros obtenidos mediante ^1H -RMN. En lugar de utilizar la molécula PBP se ha utilizado a modo de símil el compuesto comercial 3,5-dimetilpirazol.

El planteamiento de este experimento consiste en lo siguiente: tras obtener un espectro del compuesto 3,5-dimetilpirazol puro, se añade sobre el mismo tubo de RMN una disolución con AuNPs desnudas y se realiza un segundo espectro, para ver si se ha producido un desplazamiento en las señales o una desaparición del protón asociado al N tipo pirrol del compuesto 3,5-dimetilpirazol. La síntesis de las AuNPs que se han utilizado se ha explicado en el [cap. 4, apdo. 6.1](#).

En el espectro (1) de la [figura 6.24](#), se observa la señal correspondiente al H asociado al nitrógeno tipo pirrol a 12 ppm. Esta señal desaparece por completo en la mezcla 3,5-dimetilpirazol + AuNPs, espectro (2), si bien el resto de las señales del compuesto correspondientes a los protones de los metilos (2,12 ppm) y al protón en posición β respecto a los nitrógenos (5,73 ppm) se ven inalteradas. Los espectros tratados por separado están disponibles en el [Anexo I](#).

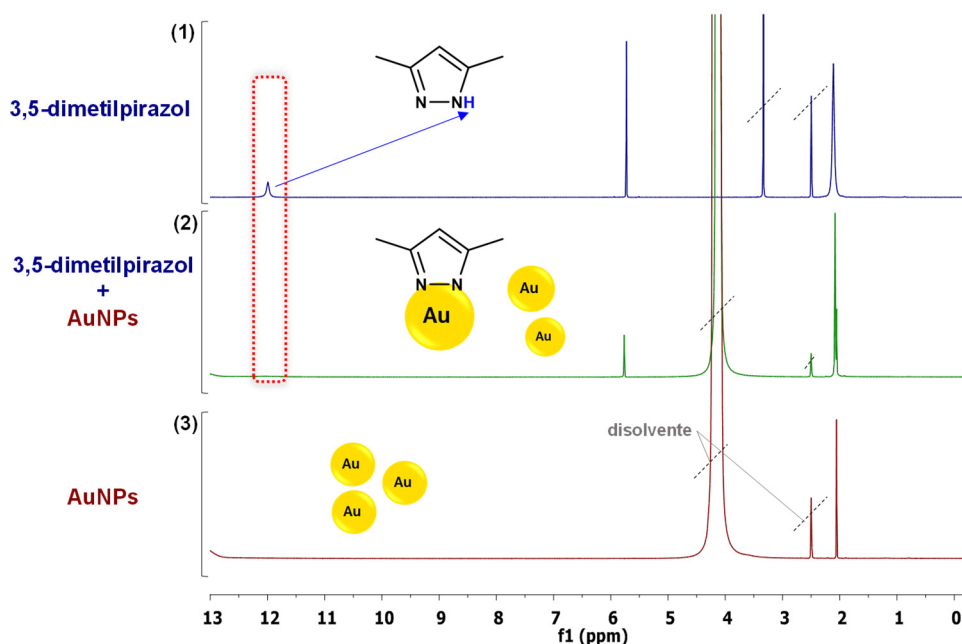


Figura 6.24. Espectros ^1H -RMN (400 MHz, DMSO-d_6 , δ (ppm)) de: **(1)** 3,5-dimetilpirazol, **(2)** mezcla de 3,5-dimetilpirazol y AuNPs, **(3)** dispersión de AuNPs (preparadas en agua Milli-Q®).

De este experimento se puede extraer la conclusión de que el 3,5-dimetilpirazol, en presencia de las AuNPs pierde fácilmente el protón dando lugar probablemente a complejos de coordinación organometálicos, tal como se describe en la bibliografía para derivados similares.^{26,27,29,30} Haciendo extensiva esta conclusión, en el caso de la formación de las LB del compuesto PBP, se podría decir que al entrar en contacto con el sustrato de Au (111), el grupo funcional terminal pirazólico queda quimisorbido como pirazolato dando lugar al doble anclaje que se observa en el espectro XPS. En este caso dado que el proceso de ensamblado es un proceso rápido, no se produce la eyección de átomos de oro superficiales.

4. Estudio de la molécula individual PBP

4.1. Propiedades eléctricas mediante la técnica $I(s)$.

El heterociclo pirazol no ha sido utilizado hasta el momento como grupo terminal de anclaje en el marco de la electrónica molecular, por lo que a fin de recabar información acerca de la unión que establece con el sustrato y determinar sus propiedades eléctricas asociadas, se ha realizado el estudio del hilo molecular PBP mediante microscopía de efecto túnel aplicando la técnica $I(s)$, comentada en el [capítulo 2 apdo. 4.1](#).

La preparación de las muestras consiste en la inmersión de un sustrato de Au (111) previamente lavado y activado a llama, en una disolución fresca del compuesto PBP de concentración $1 \cdot 10^{-4}$ M en THF anhidro durante 1 minuto, tras lo que se lava la muestra y se

coloca en el equipo. El sustrato Au (111) actúa como electrodo inferior y la punta de STM (oro) funciona como contacto superior completando el sistema de estudio metal/molécula/metall. Las curvas $I(s)$ se registran sobre diferentes muestras igualmente preparadas y en mesitileno. Como es habitual en el protocolo de aplicación de esta técnica de medida, inicialmente se registran más de 400 curvas $I(s)$ sobre diferentes muestras igualmente preparadas y en mesitileno, que presenten eventos asociados a la formación del puente molecular, ajustando los parámetros del STM a $I_0 = 60$ nA, y $U_t = -0,6$ V.

En el capítulo previo, al igual que ocurre en la mayoría de los sistemas, se ha visto que la forma característica de los eventos asociados a la formación del puente molecular, se ajusta al evento genéricamente denominado como "plateau", un ejemplo tipo de este evento se muestra en la siguiente figura y en la figura 5.18. del capítulo anterior.

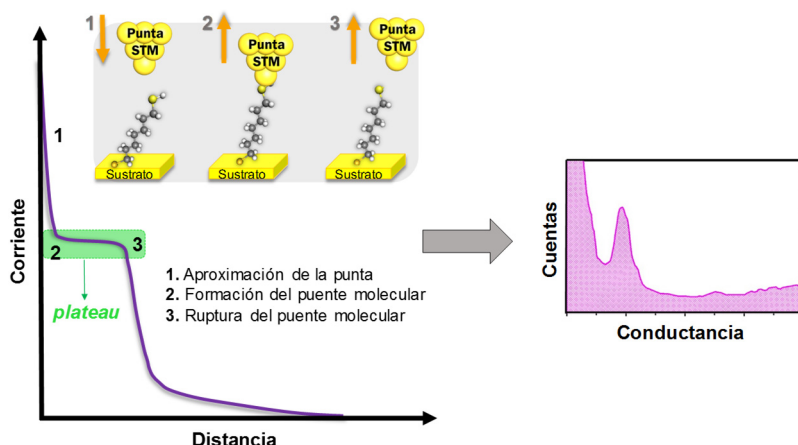


Figura 6.25. Izquierda: Esquema de la técnica $I(s)$ donde se representan los pasos de formación de la unión y ruptura molecular, así como una curva $I(s)$ simulada donde se muestra un evento *plateau* típico. **Derecha:** histograma 1D típicamente obtenido tras el tratamiento de los datos correspondientes a todas las curvas $I(s)$ registradas

Este tipo de eventos, figura 6.25. izquierda, se caracterizan por tener una región en la que el valor de la corriente se mantiene constante mientras que la distancia aumenta, o lo que es lo mismo, la corriente mantiene un valor muy similar desde que se forma el puente molecular hasta que este está completamente extendido y finalmente se rompe, con la consecuente caída en la corriente asociada.

Tomando como ejemplo el proceso presentado para el sistema 2APyB, capítulo 5, una vez se han registrado un número representativo de trazas que contienen un evento, se construyen los histogramas estadísticos de conductancia que permiten identificar un máximo en los valores de corriente. Valor que asume como el más probable para la conductancia del sistema, como se muestra en la figura 5.18. c.

En el caso del sistema PBP los *plateaux* no aparecen como eventos principales, sino que los eventos mayormente detectados mediante esta técnica presentan una forma de pico, como se muestra en la [figura 6.26. a](#). Si bien la forma de estos eventos resulta inicialmente bastante anómala en comparación con lo que se ha visto para otros sistemas, se ha aplicado el tratamiento estadístico habitual mediante la construcción de histogramas a partir de todas las curvas $I(s)$ registradas, [el resultado se muestra en la figura 6.26. b](#).

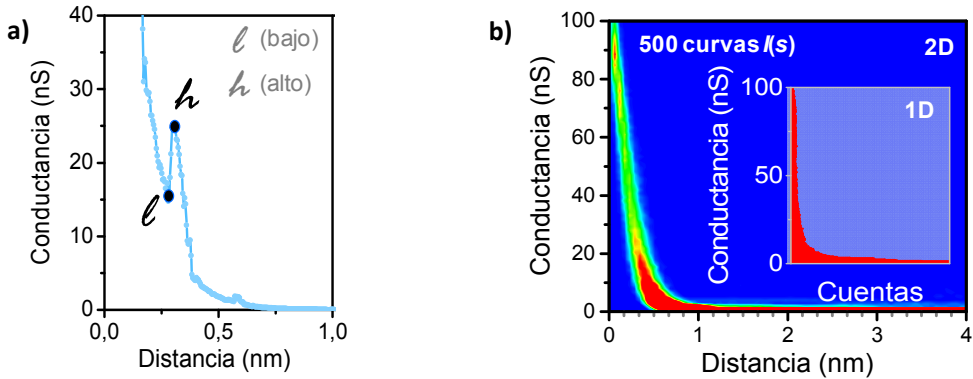


Figura 6.26. a) Curva $I(s)$ con evento tipo pico y etiquetado asignado. **b)** Histogramas 2D y 1D (interior) obtenidos a partir de las 500 curvas $I(s)$ registradas para el sistema PBP.

En consecuencia, si bien el puente molecular se forma claramente, [figura 6.26.a](#) y [6.27.](#), el tratamiento de datos habitual no aporta en este caso información útil para la obtención de la conductancia molecular. El hecho de que no aparezca ningún máximo en estos histogramas, [figura 6.26.b](#) se ha asociado a la propia base matemática de la construcción de los histogramas, donde la altura de cada barra (histograma 1D) es proporcional a la frecuencia con la que aparece cada valor.

Con referencia a lo anterior, en el evento tipo *plateau*, existe una región en la que el valor de la corriente permanece prácticamente constante, por lo tanto, la frecuencia con la que aparece un determinado valor aumenta, y junto con la acumulación de un número elevado de trazas registradas con el evento presente, hace que finalmente se pueda apreciar un máximo en el histograma. En cambio, en este caso y como se aprecia en la [figura 6.26.b](#), esto no ocurre.

Por esta razón, para poder interpretar los datos registrados mediante esta técnica para el sistema PBP, resulta necesario analizar cada una de las trazas de manera individual. Antes de esto, con el objetivo de corroborar que el tipo de evento que presenta principalmente este sistema es el que correspondiente al tipo pico mostrado en la [figura 6.26.a](#) y [6.27.b](#) en el que el valor de la conductancia aumenta con el desplazamiento, se ha realizado un análisis estadístico.

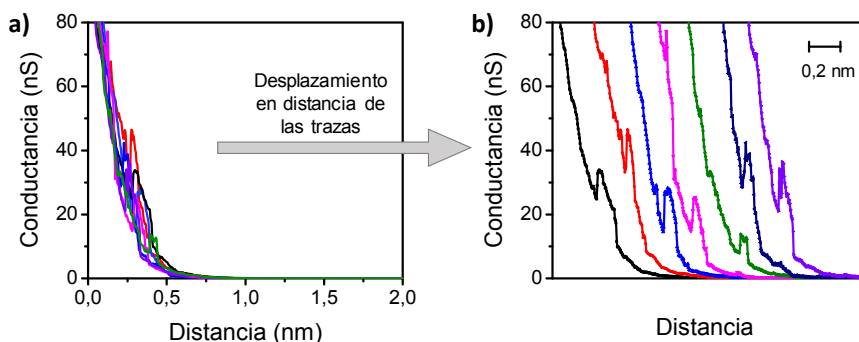


Figura 6.27. **a)** 7 curvas $I(s)$ obtenidas para el sistema PBP. **b)** 7 curvas $I(s)$ obtenidas para el sistema PBP desplazadas 0,2 nm entre sí.

El estudio estadístico realizado consiste en registrar 1000 curvas $I(s)$ (aparte de las ya registradas) sin excluir ninguna de ellas, teniendo en cuenta tanto las trazas que presentan eventos, como aquellas trazas donde no se forma el puente molecular. Los resultados se resumen en la [figura 6.28](#).

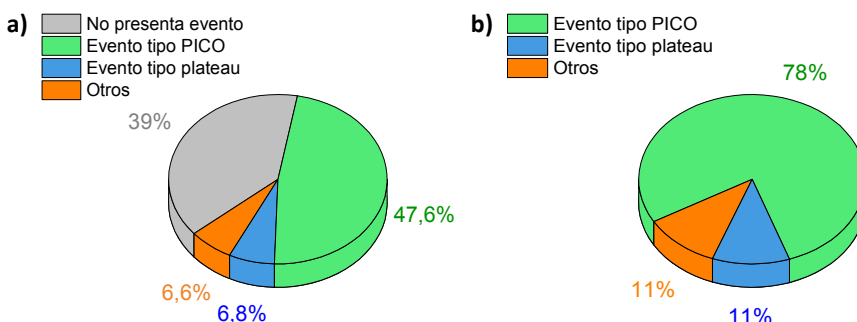


Figura 6.28. Resultados del estudio estadístico de formación de puente molecular, obtenidos a partir 1000 curvas $I(s)$ registradas para el sistema PBP. **a)** Porcentajes para cada una de las posibilidades observadas, con y sin formación de puente molecular. **b)** Porcentajes obtenidos teniendo en cuenta sólo las trazas donde se forma el puente molecular. *Nota: el % de "otros" se refiere a trazas con eventos muy pequeños o mezcla de comportamientos.*

De la [figura 6.28](#), se desprende que: de las 1000 curvas registradas, en el 60 % de éstas se produce una unión molecular con la punta del STM y que una vez se clasifican las curvas de acuerdo al tipo de evento que presentan, [figura 6.28. b\)](#), cerca del 80 % de los eventos del sistema PBP tienen forma de pico. Por lo que se puede concluir que para esta molécula el tipo de evento más frecuentemente registrado por la técnica $I(s)$ es el evento tipo pico.

Tras determinar que no se puede aplicar el tratamiento de datos utilizado hasta el momento para analizar estos eventos, se ha llevado a cabo un estudio particular para este sistema.

Se ha definido el evento tipo pico mediante 2 puntos distintos, como se indica en la [figura 6.26](#). **a**: el punto **L** (del inglés, *low*), corresponde al punto de inicio, donde se forma el puente molecular y el punto denominado como **H** (*high*), que responde al punto en el que se alcanza el mayor valor de conductancia. Atendiendo a la diferencia en términos de conductancia entre los puntos **L** y **H**, se ha asumido que pueden corresponderse con dos estados de conductancia distintos pertenecientes al mismo grupo de anclaje. Para determinar la conductancia de ambos estados, el procedimiento aplicado ha consistido en la obtención manual de los pares de coordenadas correspondientes a estos dos estados y en la construcción de histogramas a partir de estos datos acumulados. Los resultados se resumen en la [figura 6.29](#).

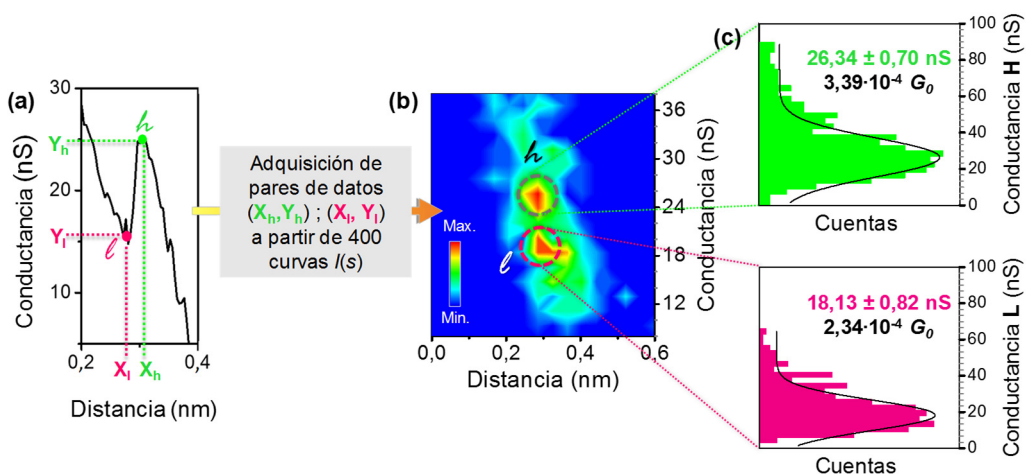


Figura 6.29. **a**) Esquema ilustrativo de la selección de datos procedentes de las curvas $I(s)$ registradas para el sistema PBP. **b**) Histograma 2D obtenido. **c**) Histogramas y valores de conductancia obtenidos para cada uno de los estados, denominados H y L.

El histograma 2D resultante, [figura 6.29. b](#), muestra de forma muy clara dos estados diferenciados, y además posibilita la obtención del dato de la conductancia molecular. El valor obtenido para cada uno de los estados tras el ajuste Gaussiano de los histogramas correspondientes es de $18,13 \pm 0,82$ nS ($2,34 \cdot 10^{-4} G_0$) para el estado **L**, y de $26,34 \pm 0,70$ nS ($3,39 \cdot 10^{-4} G_0$) para el estado **H**. Es decir, una vez el puente molecular se ha formado, la conductancia aumenta en ≈ 8 nS, hasta alcanzar el estado **H**.

Este comportamiento puede estar asociado a diferentes fenómenos, entre los que cabe destacar la posibilidad de un cambio en la interacción existente entre el grupo de anclaje y la sonda, así como un cambio en la coordinación del grupo funcional terminal pirazol, entendida como la presencia o ausencia del protón asociado al N tipo pirrol.

Por otro lado, utilizando estas mismas curvas $I(s)$ se ha calculado la distancia a la que se produce la ruptura de la unión molecular con la punta de STM conforme esta se retracta. Para ello, previamente se determina la distancia punta-sustrato inicial (s_0) mediante curvas de calibración, de acuerdo a lo explicado en [capítulo 2, apdo. 4.1](#). y al igual que se ha

realizado en capítulos anteriores (ejemplo en figura 5.19.). La pendiente media (dnI/ds) obtenida de esta calibración es de $6,9 \text{ nm}^{-1}$ y tras aplicar la ecuación 2.7, se obtiene una $s_0 = 1,2 \text{ nm}$, ($I_0 = 10 \text{ nA}$, $U_t = 0,6 \text{ V}$).

Una vez corregida la distancia (eje X) en las curvas $I(s)$ registradas para el compuesto PBP, se obtiene un valor de $1,5 \pm 0,1 \text{ nm}$, como se muestra en la figura 6.30. Longitud que concuerda perfectamente con la longitud de la molécula calculada mediante el software Spartan '08 V1.2.0, $D_{N-N} = 1,5 \text{ nm}$, lo que implica que en momento de la ruptura del puente molecular la molécula está completamente extendida, ortogonal a la superficie del sustrato.

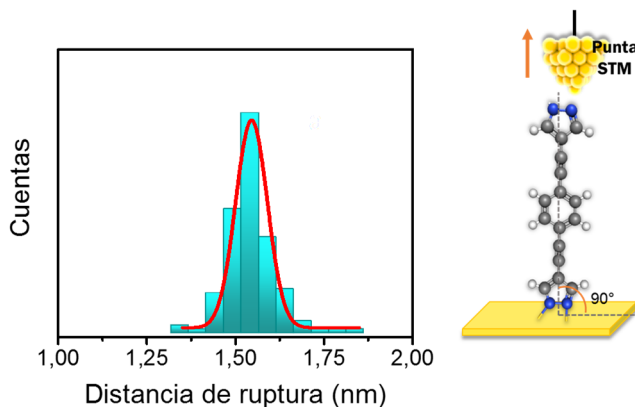


Figura 6.30. Ilustración e histograma obtenido para la distancia de ruptura del puente molecular.

4.2. Estudio mediante la técnica BJ.

Para descartar que el comportamiento tipo pico de este hilo molecular esté debido al método de medida utilizado, $I(s)$, se ha aplicado otra de las técnicas o metodologías para determinar las propiedades eléctricas en un STM, la conocida como unión por ruptura (*break-junction*), BJ.^{55,56} Estas medidas se han realizado en colaboración con el grupo de investigación del Prof. R. Nichols en la Universidad de Liverpool (UK).

Brevemente, en este método, la punta del STM es estrellada sobre el sustrato y posteriormente es retraída, de tal forma que se registra la intensidad de corriente respecto a la distancia. En el proceso de retracción de la punta, en primera instancia se forma un filamento de átomos metálicos, que se rompe al incrementar la distancia punta-sustrato, posibilitando la libre adsorción de las moléculas en el espacio que se forma entre la punta y el sustrato, dando lugar al puente molecular y en consecuencia a la presencia de eventos (*plateaux* de forma estándar) en las curvas registradas.

Se han registrado más de 1500 curvas con esta metodología y se ha comprobado que efectivamente, si bien en este caso no son el evento principal, se observan eventos tipo pico también mediante esta técnica. En la figura 6.31. se muestran algunas de estas trazas seleccionadas.

El objetivo de la utilización de esta técnica es la confirmación del perfil del evento que se registra. Además, a partir de la [figura 6.31](#), se puede apreciar que la conductancia a la que se da el puente molecular metal|molécula|metal, es del mismo orden de magnitud que la obtenida con la técnica $I(s)$, ($10^{-4} G_0$).

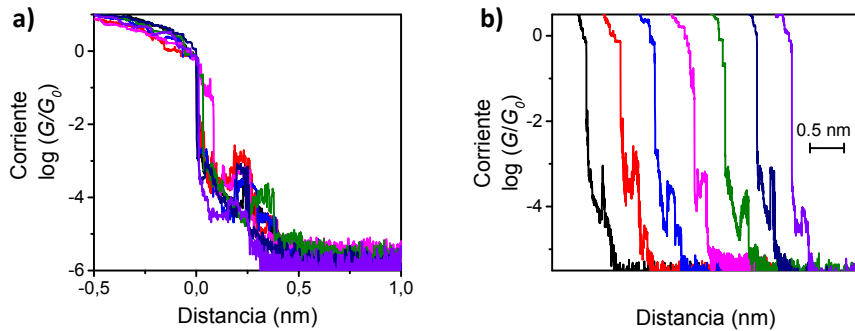


Figura 6.31. **a)** Curvas representativas registradas con la técnica BJ. **b)** Curvas representativas registradas con la técnica BJ desplazadas 0,5 nm para mayor claridad.

Las 1558 curvas registradas mediante la técnica BJ han sido analizadas estadísticamente, para determinar qué porcentaje de las mismas se corresponde con el evento pico, tal como se ha realizado previamente con la técnica $I(s)$, con la diferencia de que en este caso la clasificación de las mismas se ha realizado de forma automática. Los resultados obtenidos se muestran en la [figura 6.32](#).

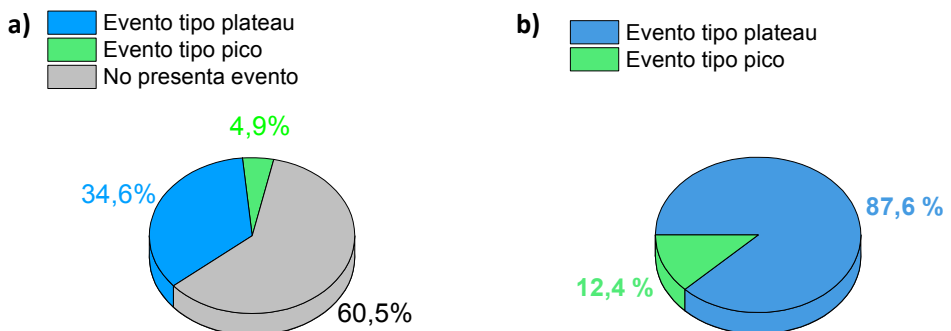


Figura 6.32. Resultados del estudio estadístico de formación de puente molecular, obtenidos a partir 1558 curvas. **a)** Porcentajes para cada una de las posibilidades observadas, con y sin formación de puente molecular. **b)** Porcentajes obtenidos teniendo en cuenta sólo las trazas donde se forma el puente molecular.

En este caso, el porcentaje de los eventos tipo pico es considerablemente menor respecto a lo observado en el caso de la técnica $I(s)$. Una posible explicación para esta diferencia estadística podría encontrarse en el principio de funcionamiento de la técnica BJ frente a la $I(s)$, ya que como se acaba de mencionar, los pasos previos a la formación de la unión molecular son significativamente distintos. Se volverá a incidir en este hecho más adelante en el capítulo.

4.3. Resumen de los cálculos teóricos.

Para comprender la respuesta eléctrica de este compuesto y los eventos tipo pico se han desarrollado cálculos teóricos mediante simulación computacional, DFT,^{57,58} a través de una colaboración con el Prof. C. Lambert perteneciente al departamento de Física de la Universidad de Lancaster (UK).

Desde un punto de vista global, y en base a los hechos experimentales, los cálculos teóricos realizados se inspiran en la hipótesis de un cambio en la formación de la unión molecular en función de la geometría de la interacción con la sonda, y también en la coordinación que tenga lugar con la misma en referencia al estado del grupo de anclaje, es decir, en la posibilidad de que el grupo funcional terminal esté en su forma protonada, pirazol, o en su forma desprotonada, pirazolato.

Los estudios teóricos planteados para esclarecer la geometría de la unión molecular así como el transporte electrónico, se han realizado en base a cálculos del funcional de densidad implementados con el código SIESTA⁵⁹ combinado con el código de transporte cuántico Gollum.⁶⁰

Se han realizado previamente estudios relativos a la evolución de las curvas $I(s)$ durante el proceso de unión y ruptura molecular con la sonda (técnica BJ), en los que se sugiere que inicialmente, en el caso de los grupos de anclaje de conformación planar, como es el caso de esta molécula, la unión presenta una geometría co-planar respecto a un electrodo (punta del STM) estructurado de forma piramidal.⁶¹⁻⁶⁶ Seguidamente, conforme se retrae la punta, la geometría de la unión molecular evoluciona hasta alcanzar la interacción con un único átomo de oro del electrodo, inmediatamente antes de la ruptura del puente molecular.

En base a esto, y a la influencia de la presencia o ausencia del protón del nitrógeno tipo pirrol, se han definido 4 posibles situaciones de interacción metal(sonda)|molécula a estudiar, denominadas como D_{cof} , P_{cof} , D_{tip} y P_{tip} , ilustradas en la [figura 6.33](#).

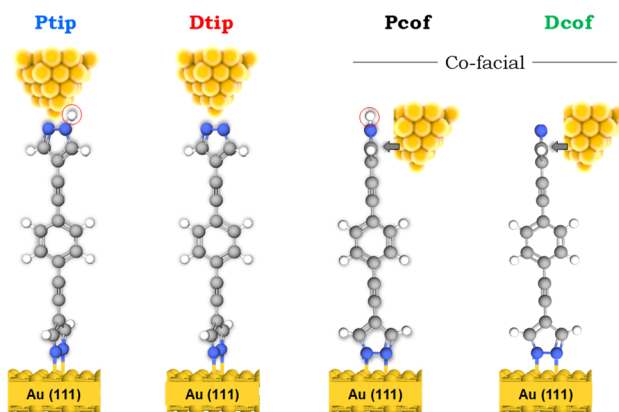


Figura 6.33. Ilustración de las cuatro posibles configuraciones planteadas y nombres asignados.

En la situación P_{tip} , el grupo funcional terminal pirazólico se une a la punta del STM a través de los últimos átomos de oro de la misma. La situación D_{tip} es igual que la anterior con la diferencia de que el anillo pirazólico está en su forma desprotonada. En la situación P_{cof} , el grupo funcional terminal pirazólico interactúa con la punta del STM con geometría coplanaria, y en la situación D_{cof} , se mantiene esta geometría, pero se considera que el grupo de anclaje está en la configuración desprotonada.

Se han calculado las distancias y energías de enlace óptimas para las cuatro situaciones planteadas utilizando DFT de nuevo con el código SIESTA y con corrección de errores BSSE. La distancia de enlace Z , se define como la distancia entre la superficie de oro y el átomo de nitrógeno del heterociclo.

Como puede apreciarse en la figura 6.34., para la geometría de contacto directo se ha determinado: en el caso de la situación P_{tip} , una distancia de equilibrio, Z (correspondiente con el mínimo de la curva), de 2,5 Å, asociada a una energía de enlace de 0,5 eV, para la situación D_{tip} la distancia Z es de 2,4 Å y está asociada a una energía de enlace de 2,5 eV. Para la geometría coplanaria, figura 6.35., se ha determinado: en el caso de la situación P_{cof} , una distancia Z de 2,9 Å, asociada a una energía de enlace de 0,6 eV, y para la situación D_{cof} la distancia Z es de 2,6 Å asociada a una energía de enlace de 1,9 eV.

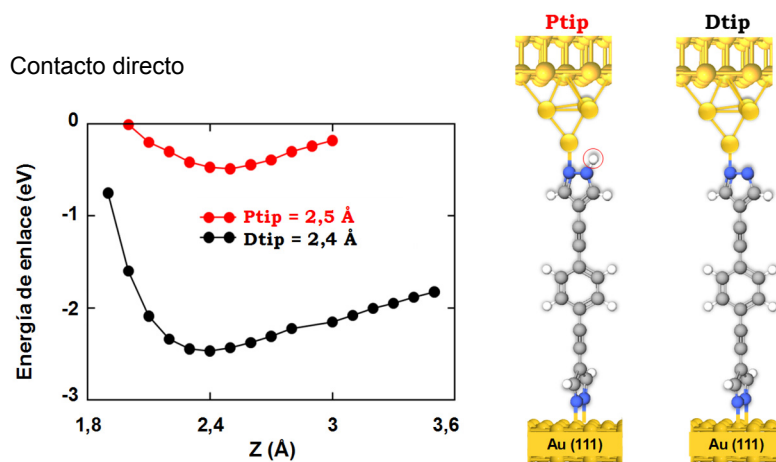


Figura 6.34. Energías de enlace calculadas para las dos configuraciones mostradas en los esquemas a la derecha, en función de la distancia de contacto entre la molécula y la punta del STM.

Tanto en el caso del contacto directo como el caso de la interacción coplanaria, los cálculos teóricos realizados indican que la interacción es más fuerte en las situaciones en las que el anillo pirazólico está en su forma desprotonada, es decir, D_{tip} y D_{cof} .

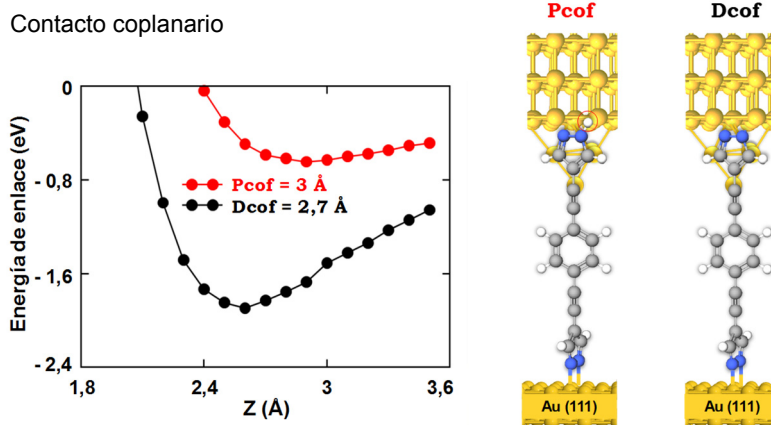


Figura 6.35. Energías de enlace calculadas para las dos configuraciones mostradas en los esquemas a la derecha, en función de la distancia de contacto entre la molécula y la punta del STM.

Los coeficientes de transmisión para cada una de las situaciones planteadas se muestran conjuntamente en la gráfica de la [figura 6.36](#). A partir de estos coeficientes de transmisión se han planteado tres posibles escenarios, denominados como A, B y C:

Escenario A: el puente molecular se forma inicialmente con la configuración de enlace P_{cof} . Conforme se aleja la punta (respecto del electrodo inferior) evoluciona a la configuración P_{tip} y seguidamente pasa a la configuración D_{tip} hasta que se produce la ruptura de la unión molecular. Si se asume que la energía de los electrones que se inyectan al sistema está dentro de la región marcada en azul en la [figura 6.36](#), entonces el coeficiente de transmisión, T , pasa desde la curva en línea negra a la azul, y de esta a la roja, lo que se traduciría en un evento tipo pico, como se muestra en el esquema de la izquierda de la misma figura. Este escenario cubre un intervalo de energía de 0,37 eV aproximadamente (en términos absolutos), lo que significa que la probabilidad de que esto ocurra es alta, tal como se desprende del experimental realizado mediante la técnica $I(s)$.

Escenario B: en este supuesto la unión molecular comienza de nuevo en la configuración P_{cof} del hilo molecular PBP, tras lo que evoluciona a la configuración D_{cof} y posteriormente a la configuración D_{tip} . Sin embargo, el intervalo cubierto por este escenario, marcado en línea discontinua en la [figura 6.36](#), es aproximadamente de 0,1 eV. Como se aprecia en esta misma figura, en el paso de la configuración D_{cof} a D_{tip} , hay un cambio muy pequeño del coeficiente de transmisión por lo que este escenario se podría traducir en el evento tipo *plateau*. Evento que en el caso de las medidas realizadas con la técnica $I(s)$, aparece en un porcentaje relativamente pequeño.

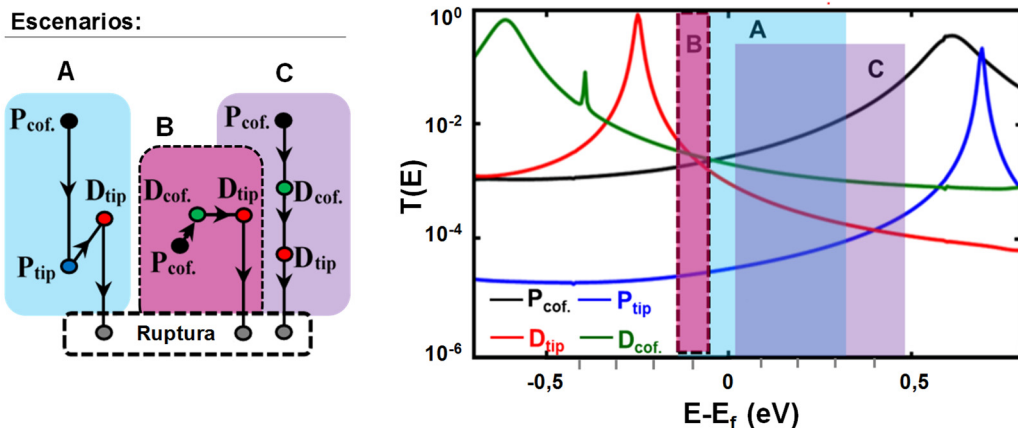


Figura 6.36. Izquierda: evolución de la configuración de la unión molecular en cada uno de los escenarios propuestos hasta la ruptura de la misma. **Derecha:** coeficientes de transmisión, $T(E)$, de las 4 configuraciones de enlace consideradas, P_{tip} , D_{tip} , P_{cof} y D_{cof} , y rango en el que tienen lugar los escenarios propuestos.

Escenario C: la secuencia seguida en este escenario es igual a la del escenario B, es decir, $P_{cof} \rightarrow D_{cof} \rightarrow D_{tip}$. No obstante, el intervalo energético en este caso se corresponde con el marcado en violeta en la [figura 6.36.](#), que abarca 0,5 eV aproximadamente. De acuerdo a los coeficientes de transmisión, en este caso se da un decrecimiento gradual, por lo que no se observaría claramente ninguno de los dos eventos esperados (*plateau* o *pico*).

Hay que resaltar que el rango que abarcan el escenario A y el C es similar, aunque existe un área de solapamiento comparativamente muy amplia, para la que no se ha determinado cual es la secuencia predominante.

El cambio que se produce al estar el grupo funcional terminal como pirazol o como pirazolato, lleva asociado un cambio de la carga de la molécula, por lo que se han realizado cálculos relativos a la polarización del espín para cada una de las configuraciones D_{cof} , P_{cof} , D_{tip} y P_{tip} . Concretamente se han comparado los coeficientes de transmisión de alto y bajo espín en cada configuración, sin encontrar en ningún caso diferencias entre las curvas calculadas.

5. Resumen y conclusiones

Este capítulo contiene el trabajo realizado con el hilo molecular denominado PBP que posee como grupo de anclaje bidentado el anillo heterocíclico pirazol. Además de la novedad del anclaje doble, este grupo funcional que no se ha utilizado previamente para aplicaciones en electrónica molecular aporta una geometría poco común en este ámbito. Dada la gran afinidad de esta molécula por el oro no es posible fabricar monocapas autoensambladas, no obstante, a través de la técnica LB se han fabricado y caracterizado películas con muy buenas propiedades y una gran influencia del pH. Concretamente las monocapas fabricadas en medio básico tienen un valor de conductancia 4 veces mayor que las preparadas en agua pura.

En el estudio de las propiedades eléctricas del compuesto PBP como molécula aislada se ha detectado un comportamiento inusual en las curvas $I(s)$ registradas, que exhiben eventos tipo pico en lugar del típico evento tipo plato que tiene lugar en las uniones metal-molécula. Se han definido dos estados de conductancia ($2,3 \cdot 10^{-4} G_0$ and $3,4 \cdot 10^{-4} G_0$) de un orden de magnitud mayor comparativamente a otros derivados de OPE monodentados. Gracias a la combinación entre cálculos teóricos (DFT) y el trabajo experimental realizado, la forma del evento tipo pico se ha atribuido a una desprotonación del anillo de pirazol terminal durante la retracción de la punta del STM en el proceso de medida.

6. Referencias

- (1) González, M. T.; Zhao, X.; Manrique, D. Z.; Miguel, D.; Leary, E.; Gulcur, M.; Batsanov, A. S.; Rubio-Bollinger, G.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R.; et al. Structural versus Electrical Functionalization of Oligo(phenylene Ethynylene) Diamine Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21655–21662.
- (2) Lu, Q.; Yao, C.; Wang, X.; Wang, F. Enhancing Molecular Conductance of Oligo(p-Phenylene Ethynylene)s by Incorporating Ferrocene into Their Backbones. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17853–17861.
- (3) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From Tunneling to Hopping : A Comprehensive Investigation of Charge. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.
- (4) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. Single-Molecule Circuits with Well-Defined Molecular Conductance. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458–462.
- (5) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.
- (6) Zhao, X.; Huang, C.; Gulcur, M.; Batsanov, A. S.; Baghernejad, M.; Hong, W.; Bryce, M. R.; Wandlowski, T. Oligo(aryleneethynylene)s with Terminal Pyridyl Groups: Synthesis and Length Dependence of the Tunneling-to-Hopping Transition of Single-Molecule Conductances. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 4340–4347.
- (7) Ie, Y.; Hirose, T.; Nakamura, H.; Kiguchi, M.; Takagi, N.; Kawai, M.; Aso, Y. Nature of Electron Transport by Pyridine-Based Tripodal Anchors: Potential for Robust and Conductive Single-Molecule Junctions with Gold Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3014–3022.
- (8) Ko, C. H.; Huang, M. J.; Fu, M. D.; Chen, C. H. Superior Contact for Single-Molecule Conductance: Electronic Coupling of Thiolate and Isothiocyanate on Pt, Pd, and Au. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756–764.
- (9) Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. Single-Molecule Junctions Based on Nitrile-Terminated Biphenyls: A Promising New Anchoring Group. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184–187.
- (10) Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. Contact Resistance in Metal-Molecule-Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268–11269.
- (11) Ardizzoia, G. A.; Monica, G. La; Maspero, A.; Moret, M.; Masciocchi, N. Silver(I) Pyrazolates. Synthesis and X-Ray and 31P-NMR Characterization of Triphenylphosphine Complexes and Their Reactivity toward Heterocumulenes. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2321–2328.
- (12) Sadimenko, A. P.; Basson, S. S. Organometallic Complexes of Heterocycles II. Complexes of Pyrazoles. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247–297.

- (13) Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Thompson, J. S. Novel Polypyrazolylborate Ligands: Coordination Control through 3-Substituents of the Pyrazole Ring. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507–1514.
- (14) Trofimenko, S. The Coordination Chemistry of Pyrazole-Derived Ligands. *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 497–509.
- (15) Barberá, J.; Elduque, A.; Giménez, R.; Oro, L. A.; Serrano, J. L. Pyrazolate'Golden' Rings: Trinuclear Complexes That Form Columnar Mesophases at Room Temperature. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, *35*, 2832–2835.
- (16) Estevan, F.; Hirva, P.; Ofori, A.; Sanaú, M.; Špec, T.; Angeles Úbeda, M. Pyrazole and Pyrazolate as Ligands in the Synthesis and Stabilization of New Palladium(II) and (III) Compounds. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2101–2113.
- (17) Yu, S. Y.; Jiao, Q.; Li, S. H.; Huang, H. P.; Li, Y. Z.; Pan, Y. J.; Sei, Y.; Yamaguchi, K. Self-Assembly of Tripyrazolate-Linked Macrotricyclic M12L 4 Cages with Dimetallic Clips. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1379–1382.
- (18) Pozharskii, A. F.; Soldatenkov, A. T.; Katritzky, A. R. *Heterocycles in Life and Society. An Introduction to Heterocyclic Chemistry, Biochemistry and Applications.*; Wiley, **2011**.
- (19) Sadimenko, A. P. Organometallic Complexes of Pyrazoles. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2001**, *80*, 157–240.
- (20) Ardizzoia, G. A.; Lamonica, G.; Maspero, A.; Moret, M.; Masciocchi, N. Pyrazolato Metal Complexes: Synthesis, Characterization and X-Ray Crystal Structures of Rhenium (I) Derivatives. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1503–1512.
- (21) Pitarch Jarque, J. *Química de Coordinación de Macrociclos Con Unidades 1H-Pirazol*. Tesis, Universidad de Valencia, **2015**.
- (22) Lalegani, A.; Khaledi Sardashti, M.; Salavati, H.; Asadi, A.; Gajda, R.; Woźniak, K. Syntheses and Structural Characterization of Mercury (II) Coordination Polymers with Neutral Bidentate Flexible Pyrazole-Based Ligands. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1108*, 288–293.
- (23) Pukenas, L.; Benn, F.; Lovell, E.; Santoro, A.; Kershaw Cook, L. J.; Halcrow, M. A.; Evans, S. D. Bead-like Structures and Self-Assembled Monolayers from 2,6-Dipyrazolylpyridines and Their Iron(ii) Complexes. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 7890–7896.
- (24) Umakoshi, K.; Yamauchi, Y.; Nakamiya, K.; Kojima, T.; Yamasaki, M.; Kawano, H.; Onishi, M. Pyrazolato-Bridged Polynuclear Palladium and Platinum Complexes. Synthesis, Structure, and Reactivity. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3907–3916.
- (25) Halcrow, M. a. Pyrazoles and Pyrazolides-Flexible Synthons in Self-Assembly. *Dalton Trans.* **2009**, *9226*, 2059–2073.
- (26) Crespo, O.; Gimeno, M. C.; Jones, P. G.; Laguna, A.; Naranjo, M.; Villacampa, M. D. Coordination Behaviour of Gold and Silver towards Pyrazole Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *1505*, 5408–5417.
- (27) Banditelli, G.; Laura, A.; Laura, A. Metal Derivatives of Azoles. Part VII. Gold(I) Derivatives of Pyrazoles. *Can. J. Chem* **1981**, *59*, 1241–1246.
- (28) Gallego, M. L.; Ovejero, P.; Cano, M.; Heras, J. V.; Campo, J. A.; Pinilla, E.; Torres, M. R. (Pyrazole)silver(I) and -gold(I) Complexes with Strong and Weak Hydrogen-Bonding Interactions as the Basis of One- or Two-Dimensional Structures. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, No. 15, 3089–3098.
- (29) Ovejero, P.; Mayoral, M. J.; Cano, M.; Lagunas, M. C. Luminescence of Neutral and Ionic gold(I) Complexes Containing Pyrazole or Pyrazolate-Type Ligands. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 1690–1697.
- (30) García-Pacios, V.; Arroyo, M.; Antón, N.; Miguel, D.; Villafañe, F. Non-Covalent Interactions at bis(pyrazole)silver(I) or -gold(I) Cations. *Dalt. Trans.* **2009**, 2135–2141.

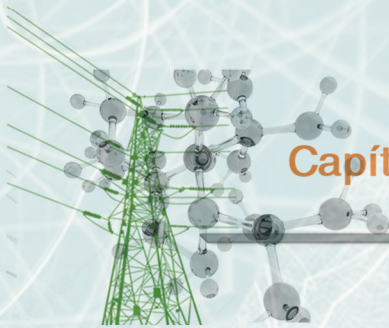
- (31) Sivaram, H.; Tan, J.; Huynh, H. V. Cationic gold(I) Heteroleptic Complexes Bearing a Pyrazole-Derived N-Heterocyclic Carbene: Syntheses, Characterizations, and Cytotoxic Activities. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 12421–12428.
- (32) Galli, S.; Maspero, a.; Giacobbe, C.; Palmisano, G.; Nardo, L.; Comotti, a.; Bassanetti, I.; Sozzani, P.; Masciocchi, N. When Long Bis(pyrazolates) Meet Late Transition Metals: Structure, Stability and Adsorption of Metal–organic Frameworks Featuring Large Parallel Channels. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 12208.
- (33) Padial, N. M.; Quartapelle Procopio, E.; Montoro, C.; López, E.; Oltra, J. E.; Colombo, V.; Maspero, A.; Masciocchi, N.; Galli, S.; Senkowska, I.; et al. Highly Hydrophobic Isorecticular Porous Metal–Organic Frameworks for the Capture of Harmful Volatile Organic Compounds. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 8290–8294.
- (34) Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. Fabrication, Characterization, and Electrical Properties of Langmuir–Blodgett Films of an Acid Terminated Phenylene–Ethynylene Oligomer. *Chem. Mater.* **2010**, 22, 2041–2049.
- (35) Pera, G.; Villares, A.; López, M. C.; Cea, P.; Lydon, D. P.; Low, P. J. Preparation and Characterization of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films from a Nitrile-Terminated Tolan. *Chem. Mater.* **2007**, 19, 857–864.
- (36) Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Cea, P. Characterization and Conductivity of Langmuir – Blodgett Films Prepared from an Amine-Substituted Oligo (Phenylene Ethynylene). *Chem Mater* **2008**, 20, 258–264.
- (37) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule–Metal Junctions in Langmuir–Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13398–13405.
- (38) Ballesteros, L. M.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Momblona, C.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene – Ethynylene Oligomer Langmuir–Blodgett Films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9142–9150.
- (39) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, 27, 3600–3610.
- (40) Villares, A.; Lydon, D. P.; Porrés, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P.; Royo, F. M. Preparation of Ordered Films Containing a Phenylene Ethynylene Oligomer by the Langmuir–Blodgett Technique. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 7201–7209.
- (41) Villares, A.; Pera, G.; Lydon, D. P.; López, M. C.; Low, P. J.; Cea, P. Mixing Behaviour of a Conjugated Molecular Wire Candidate and an Insulating Fatty Acid within Langmuir–Blodgett Films. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2009**, 346, 170–176.
- (42) Villares, A.; Martín, S.; Giner, I.; Díaz, J.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Cea, P. The Use of Scanning Polarization Force Microscopy to Study the Miscibility of a Molecular Wire Candidate and an Insulating Fatty Acid in Mixed LB Films. *Soft Matter* **2008**, 4, 1508–1514.
- (43) Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. Langmuir–Blodgett Films Incorporating Molecular Wire Candidates of Ester-Substituted Oligo(phenylene–Ethynylene) Derivatives. *Surf. Sci.* **2008**, 602, 3683–3687.
- (44) Lee, H.; Berezin, M. Y.; Tang, R.; Zhegalova, N.; Achilefu, S. Pyrazole-Substituted near-Infrared Cyanine Dyes Exhibit pH-Dependent Fluorescence Lifetime Properties. *Photochem. Photobiol.* **2013**, 89, 326–331.
- (45) Johnson, C. R.; Henderson, W. W.; Shepherd, R. E. Pyrazole/Imidazole and Pyrazolato/Imidazolato Complexes of Pentacyanoferrate (II/III) and Pentaammineruthenium (II/III). LMCT Transitions of Low-Spin d5 Complexes. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2754–2763.
- (46) Fayos, J.; Infantes, L.; Cano, F. H. Neural Network Prediction of Secondary Structure in Crystals: Hydrogen-Bond Systems in Pyrazole Derivatives. *Cryst. Growth Des.* **2005**, 5, 191–200.

- (47) Klein, O.; Aguilar-Parrilla, F.; Lopez, J. M.; Jagerovic, N.; Elguero, J.; Limbach, H. H. Dynamic NMR Study of the Mechanisms of Double, Triple, and Quadruple Proton and Deuteron Transfer in Cyclic Hydrogen Bonded Solids of Pyrazole Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11718–11732.
- (48) Katrib, A.; El-Rayyes, N. R.; Al-Karafi, F. M. N Ls ORBITAL BINDING ENERGIES OF SOME PYRAZOLE AND PYRAZOLINE COMPOUNDS BY XPS. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1983**, *31*, 317–321.
- (49) Goswami, A.; Koskey, S.; Mukherjee, T.; Chyan, O. Study of Pyrazole as Copper Corrosion Inhibitor in Alkaline Post Chemical Mechanical Polishing Cleaning Solution. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *3*, 293–297.
- (50) Matsuoka, M.; Isotani, S.; Mansano, R. D.; Sucasaire, W.; Pinto, R. a C.; Mittani, J. C. R.; Ogata, K.; Kuratani, N. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering. *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *2*, 92–102.
- (51) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett Films. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 5352–5363.
- (52) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Single Gold Atom Containing Oligo(phenylene)ethynylene: Assembly into LB Films and Electrical Characterization. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 784–793.
- (53) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Mombiona, C.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene – Ethynylene Oligomer Langmuir – Blodgett Films. *J. Phys. Chem. C.* **2012**, *116*, 9142–9150.
- (54) Barden, W. R. T.; Singh, S.; Kruse, P. Roughening of Gold Atomic Steps Induced by Interaction with Tetrahydrofuran. *Langmuir* **2008**, *24*, 2452–2458.
- (55) Huang, C.; Rudnev, A. V.; Hong, W.; Wandlowski, T. Break Junction under Electrochemical Gating: Testbed for Single-Molecule Electronics. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 889–901.
- (56) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milán, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; et al. Low Variability of Single-Molecule Conductance Assisted by Bulky Metal–molecule Contacts. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 75111–75121.
- (57) Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; John Wiley & Sons, **2015**.
- (58) Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471–2474.
- (59) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P. ; Sanchez-Portal, D. The SIESTA Method for Ab Initio Order-N Materials Simulation. *Condens. Matter.* **2002**, No. 16, 2745–2779.
- (60) Ferrer, J.; Lambert, C. J.; García-Suárez, V. M. Manrique, D. Z.; Visontai, D.; Oroszlany, L.; Rodríguez-Ferradás, R. Grace, I.; Bailey, S. W. D.; Gillemot, K.; Hatef, S.; Algharagholy, L. A. GOLLUM: A next-Generation Simulation Tool for Electron, Thermal and Spin Transport. *New J. Phys.* **2014**, No. 16, 93029.
- (61) Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Stigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. Mechanically Controlled Binary Conductance Switching of a Single-Molecule Junction. *Nat. Nanotechnol* **2009**, No. 4, 230–234.
- (62) Kamenetska, M.; Quek, S. Y.; Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. Conductance and Geometry of Pyridine-Linked Single-Molecule Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6817–6821.
- (63) Uo, S.; Hihath, J.; Díez-Pérez, I.; Tao, N. No Measurement and Statistical Analysis of Single-Molecule Current–voltage Characteristics, Transition Voltage Spectroscopy, and Tunneling Barrier Height. *J.*

Am. Chem. Soc. **2011**, No. 133, 19189–19197.

- (64) Xu, B. Q.; Li, X. L.; Xiao, X. Y.; Sakaguchi, H.; Tao, N. J. Electromechanical and Conductance Switching Properties of Single Oligothiophene Molecules. *Nano Lett.* **2005**, No. 5, 1491–1495.
- (65) Dednam, W.; Sabater, C.; Fernandez, M. A.; Untiedt, C.; Palacios, J. J.; Caturla, M. J. Simulating Cyclic Loading of Atomic-Sized Gold Tips on Gold Surfaces via Classical Molecular Dynamics and Density Functional Theory Transport Calculations. *Proc. 60th Annu. Conf. South African Inst. Phys.* **2016**, 487–492.
- (66) Sabater, C.; Untiedt, C.; Palacios, J. J.; Caturla, M. J. Mechanical Annealing of Metallic Electrodes at the Atomic Scale. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, No. 108, 205502.

Sección C. Formación del electrodo superior



Capítulo 7.

Sistema NOPEN

Índice capítulo 7. Sistema NOPEN

1. Introducción.....	169
2. Síntesis del hilo molecular NOPEN.....	171
3. Fabricación y caracterización de la monocapa autoensamblada, Au SAM NOPEN	172
4. Crecimiento del electrodo superior, PdNDs.....	174
4.1. Dispositivo experimental.....	174
4.2. Condiciones de síntesis.....	175
4.3. Mecanismo de nucleación, rol del monóxido de carbono y caracterización en fase líquida de los PdNSs.....	177
5. Caracterización del dispositivo Au SAM NOPEN PdNDs.....	179
5.1. Caracterización químico-física del dispositivo Au SAM NOPEN PdNDs	180
5.2. Caracterización de las propiedades eléctricas del dispositivo Au SAM NOPEN PdNDs.....	187
6. Conclusiones	190
7. Referencias	191

1. Introducción

En los últimos años se han conseguido progresos muy significativos en la síntesis de nuevos materiales funcionalizados^{1-8,9} así como en el desarrollo de métodos precisos y sofisticados para el ensamblaje de moléculas únicas o de monocapas sobre distintos electrodos, a fin de alcanzar uniones molécula-electrodo eficientes^{10,11,12,13,14} y también en el desarrollo de metodologías experimentales para la determinación de las propiedades eléctricas a nivel de molécula única^{15-20,21} o en monocapa.^{22,23} Sin embargo, existen todavía muchas cuestiones que abordar antes de que esta tecnología pueda incorporarse plenamente al mercado.²⁴

En lo referente a los dispositivos tipo sándwich con estructura metal|monocapa orgánica|metal, uno de los principales retos a resolver consiste en la fabricación del electrodo superior, si bien es cierto que desde hace más de 30 años existe actividad investigadora respecto a esta cuestión, todavía no se ha encontrado una solución satisfactoria para esta parte del sistema.^{14,25-29}

Previamente en bibliografía, se han descrito gran variedad de técnicas para depositar el electrodo metálico superior sobre una monocapa monomolecular, como son por ejemplo la evaporación directa o indirecta,^{10,30-37} la utilización de metales en fase líquida,^{10,33,38,39} la tecnología "flip-chip",^{33,40} la electrodeposición,⁴¹⁻⁴³ la deposición mediante difusión superficial,⁴³ la quimisorción de nanopartículas metálicas sobre monocapas funcionalizadas superficialmente,⁴⁴ la descomposición térmica inducida de monocapas organometálicas,⁴⁵ o la fotorreducción de precursores metálicos.^{46,47}

Los problemas más importantes respecto a esta cuestión están causados por el posible daño que se puede inferir sobre las moléculas o sobre el conjunto de la monocapa orgánica durante el proceso de metalización para la obtención del electrodo superior. Es decir, resulta complejo evitar la penetración del metal durante el proceso de crecimiento del electrodo superior a través la monocapa orgánica, dando como resultado la aparición de cortocircuitos por contacto entre los electrodos superior e inferior, invalidando de esta manera el correcto funcionamiento del dispositivo. Existen métodos denominados como "suaves" cuyo propósito es evitar este daño sobre la monocapa o moléculas orgánicas, sin embargo, poseen una importante desventaja, y es que el grado de recubrimiento o porcentaje superficial de metalización obtenido, es substancialmente menor.⁴⁴⁻⁴⁶

Dada la problemática hasta el momento comentada, en este capítulo de la tesis doctoral se describe la investigación realizada con el objetivo de desarrollar una nueva y accesible metodología, que permita el crecimiento del electrodo superior sobre una monocapa orgánica, sin que esta resulte dañada y además, conseguir simultáneamente un alto nivel de recubrimiento.

Para este propósito, a modo de cable molecular se ha utilizado la molécula NOPEN, presentada en la [figura 7.1](#).

Estructura del hilo molecular NOPEN

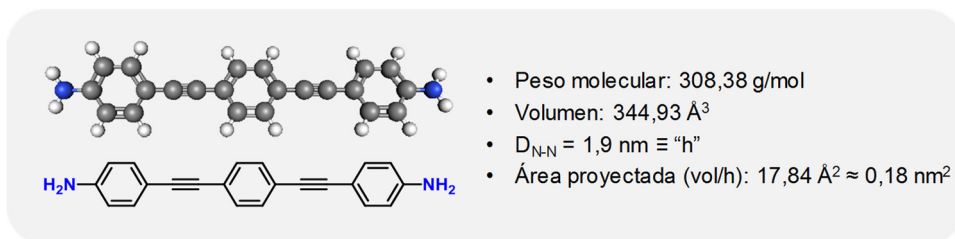


Figura 7.1. Estructura de la molécula 4,4'-(1,4-dienilbenceno) dianilina. NOPEN.

Esta molécula simétrica, se compone de un esqueleto hidrogenocarbonado tipo OPE (oligo fenileno etinileno), y dos grupos funcionales amina terminales como elementos de anclaje a la superficie metálica.^{48,49} El sistema global propuesto, que será desarrollado paso por paso a lo largo del capítulo, se ilustra en la [figura 7.2](#).

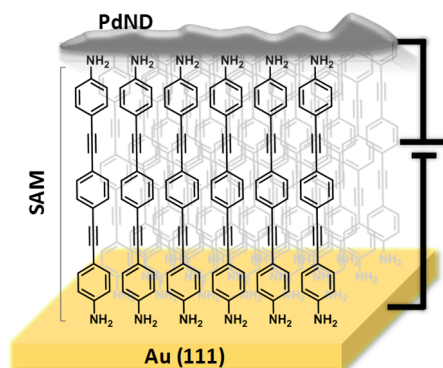


Figura 7.2. Estructura del dispositivo buscado Au|SAM NOPEN|PdND.

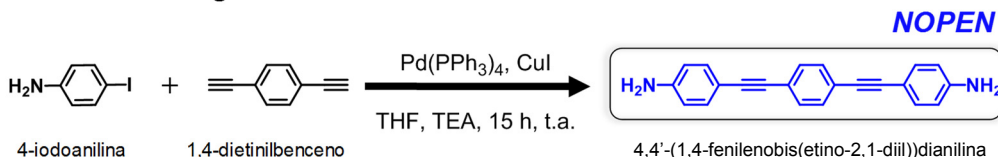
Como electrodo inferior se ha utilizado un sustrato de Au Arrandee™. La técnica empleada para el ensamblaje de la monocapa molecular del compuesto NOPEN sobre el electrodo inferior, es la técnica del autoensamblaje, previamente descrita en el [capítulo 2, apdo. 3.1.1](#). La estrategia aplicada para el crecimiento del electrodo superior, se basa en la producción anisótropa de nanodépósitos de paladio (PdNDs) mediante un proceso solvotermal a través de la utilización de monóxido de carbono confinado en un reactor.^{50,51}

La parte experimental correspondiente a la síntesis del electrodo superior ha sido realizada a través de una colaboración con el Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza, en concreto con el grupo del Prof. Jesús Santamaría.

2. Síntesis del hilo molecular NOPEN

La molécula NOPEN ha sido sintetizada en base a procedimientos previamente publicados,^{52,53} si bien las condiciones de síntesis han sido ligeramente modificadas. La ruta sintética seguida consta de una única etapa de reacción en la que se lleva a cabo la reacción de acoplamiento de Sonogashira tal como se muestra en el siguiente esquema:

Reacción de Sonogashira



Esquema 7.1. Síntesis de la molécula NOPEN.

Los reactivos de partida han sido adquiridos en casas comerciales. En el caso de la 4-iodoanilina el compuesto se utiliza directamente, mientras que en el caso del 1,4-dietinilbenceno se realiza un paso previo de sublimación inmediatamente antes de su utilización a fin de eliminar impurezas.

De acuerdo al protocolo utilizado de manera general para llevar a cabo la reacción de acoplamiento de Sonogashira, se ha trabajado en línea de vacío para mantener una atmósfera inerte libre de oxígeno mediante el uso de schlenks.

Procedimiento experimental: en un schlenk A, se introducen 7,7 mmol de 4-iodoanilina, junto con 0,264 mmol de $\text{Pd(PPh}_3)_4$, 0,346 mmol de CuI y 18 mL de THF seco. Paralelamente en un schlenk B se introducen 3,498 mmol de 1,4-dietinilbenceno junto con 3,5 mL de TEA seca. En ambos schlenks se realizan 3 ciclos de vacío-argón. Posteriormente se transfiere el contenido del B al A por canulación, se realizan de nuevo varios ciclos de vacío-argón y se deja el recipiente de reacción tapado, con agitación y a temperatura ambiente durante 15 h. El seguimiento de la reacción se efectúa mediante CCF, hasta observar la desaparición de los productos de partida. La mezcla de reacción se lleva a sequedad haciendo uso de la bomba de vacío y se comienza con el tratamiento de la mezcla de reacción. Se realiza una extracción de fases en $\text{DCM:H}_2\text{O}$. La fase orgánica se lava con H_2O destilada, disolución acuosa saturada en NaCl , y disolución acuosa de NH_4OH . Posteriormente esta fase orgánica se seca con MgSO_4 anhidro en polvo, se filtra y se lleva a seco en rotavapor, tras lo que se obtiene un sólido a purificar mediante columna cromatográfica en sílica gel en la que se utiliza como fase móvil una mezcla de hexano-acetato de etilo en la proporción 7:3. Finalmente se obtienen 0,78 g del producto puro denominado NOPEN. Rendimiento obtenido 79 %.

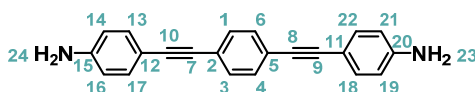


Figura 7.3. Estructura y etiquetado atómico del compuesto final NOPEN.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, δ (ppm)): 7,43 (s, 4H, H₁, H₃, H₄, H₆), 7,20 (d, 4H, H₁₃, H₁₇, H₁₈, H₂₂), 6,56 (d, 4H, H₁₄, H₁₆, H₁₉, H₂₁), 5,60 (s, 4H, H₂₃, H₂₄). **EM**: MALDI-TOF m/z: 308,2 (M⁺). **AE**, experimental (teórico): % C 85,22 (85,69), % H 5,21 (5,23), % N 8,69 (9,08).

3. Fabricación y caracterización de la monocapa autoensamblada, Au|SAM NOPEN

Una vez sintetizado y caracterizado el compuesto NOPEN en polvo, las monocapas autoensambladas se preparan mediante la inmersión del sustrato de interés (principalmente Au Arrandee™ previamente activado o bien Au/Mica) en una disolución de la molécula orgánica en concentración 10⁻⁴ M en THF (grado HPLC, ≥99,9%, libre de inhibidor) durante 48 horas. Tras este periodo de incubación, el ensamblado denominado como Au|SAM NOPEN se lava abundantemente mediante inmersión y por arrastre con THF de la misma calidad, finalmente se seca aplicando una corriente de N₂.

Para comprobar que se ha conseguido un Au|SAM NOPEN altamente empaquetado y en ausencia de poros o defectos en la monocapa orgánica autoensamblada, el sistema se caracteriza mediante voltametría cíclica (VC) y microscopía de fuerza atómica (AFM), confirmando así la ausencia de defectos y de agregados tridimensionales. En concreto, mediante VC se ha estudiado la respuesta electroquímica del par redox [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻, comparada con la respuesta electroquímica del electrodo de Au (111) en ausencia de la monocapa orgánica. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 7.4.

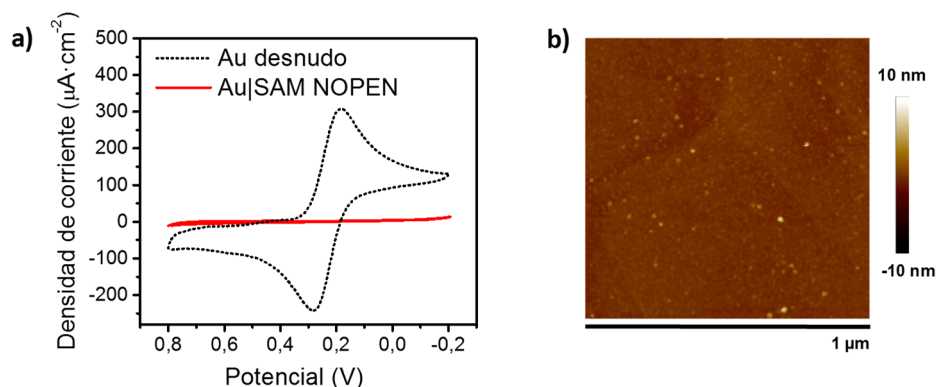


Figura 7.4. a) Voltagramas cíclicos registrados a 0,050 V·s⁻¹ en disolución acuosa 1 mM en K₃[Fe(CN)₆] y 0,1 M KCl para el oro desnudo y para Au|SAM NOPEN. Electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl 3M. **b)** Imagen AFM de Au|SAM NOPEN.

En el voltagrama registrado para el Au (111) desnudo, figura 7.4.a en línea discontinua, se observan los picos correspondientes a la oxidación y reducción del par redox Fe^{III}/Fe^{II}, sin embargo, una vez la monocapa orgánica está ensamblada sobre el mismo, se observa un bloqueo completo del electrodo, lo que se traduce en un voltagrama comparativamente plano sin la presencia de los picos correspondientes a la oxidación/reducción de la sonda, figura 7.4.a en línea continua.

La inhibición completa de la transferencia electrónica observada para el caso del Au|SAM NOPEN, junto con la disminución de la capacitancia en comparación con el electrodo de oro desnudo para la sonda redox $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{3-}$, resulta totalmente consistente con la formación de una monocapa muy compacta que bloquea de forma muy efectiva la difusión de los iones hacia el electrodo de oro subyacente. Teniendo en cuenta el tamaño de los iones de la sonda redox ferrocianuro, en bibliografía se estima que la completa inhibición de la transferencia electrónica se consigue cuando los defectos de las monocapas ensambladas son de un tamaño inferior a los 0,5 nm de diámetro.^{54,55}

La homogeneidad de la monocapa obtenida, así como la ausencia de agregados tridimensionales en la misma, se observa en las imágenes registradas mediante AFM, un ejemplo de estas se muestra en la [figura 7.4.b](#). A fin de corroborar la presencia de una única monocapa molecular, se comprueba el espesor de la misma mediante un rascado de la superficie con la punta del AFM y un posterior análisis de los perfiles profundidad/altura a partir de las imágenes registradas. Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, esta metodología permite, tras un análisis estadístico, obtener un valor del espesor con una buena precisión. Este estudio se muestra en [figura 7.5](#).

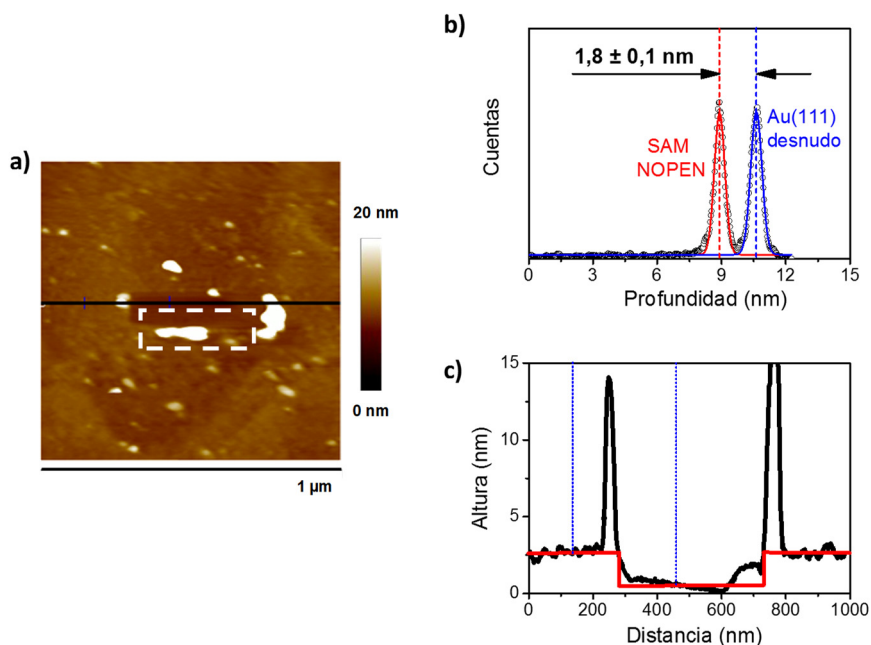


Figura 7.5. **a)** Imagen AFM ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$) obtenida tras realizar un rascado de la superficie de $500 \times 125 \text{ nm}^2$ sobre una terraza del sistema Au|SAM NOPEN. **b)** Histograma de profundidad correspondiente al rectángulo blanco marcado en línea discontinua (área de $400 \times 125 \text{ nm}^2$) donde se muestran las distribuciones de valores de profundidad obtenidos para el oro desnudo, en azul, y para el sistema Au|SAM NOPEN, en rojo. **c)** Perfil representativo del rascado realizado.

El valor del espesor promedio obtenido para la monocapa orgánica NOPEN, es de $1,8 \pm 0,1 \text{ nm}$, [figura 7.5.b](#). Este valor se obtiene de la diferencia entre la altura promedio obtenida para el sistema Au|SAM NOPEN y el obtenido para el Au (111) desnudo que queda accesible

una vez se ha realizado el raspado tras haber eliminado la monocapa orgánica con la punta del AFM. Ambas distribuciones se ajustan de manera independiente a una función Gaussiana.

Con el objetivo de confirmar el valor obtenido para el espesor de la monocapa, se ha utilizado la técnica XPS de la que podemos obtener de manera complementaria información sobre el espesor de la monocapa, tal como se ha comentado en el [apdo. 3.3.5., capítulo 2.](#) En este caso, el valor del espesor se obtiene de la atenuación en intensidad de la señal del orbital 4f del oro una vez está la monocapa orgánica ensamblada respecto de la señal obtenida del mismo orbital correspondiente al oro desnudo. El valor obtenido mediante esta técnica es de $1,8 \pm 0,1$ nm, [figura 7.6.](#), que coincide con el obtenido mediante AFM.

Una vez obtenido este valor experimental para el espesor de la monocapa, se puede calcular el ángulo que adoptan las moléculas integradas en la monocapa respecto a la superficie del sustrato, siendo este de 71° , teniendo en cuenta que la distancia entre los nitrógenos del grupo amino de la molécula NOPEN es de 1,9 nm, dato que se ha obtenido mediante modelización con el software Spartan'08 V1.2.0

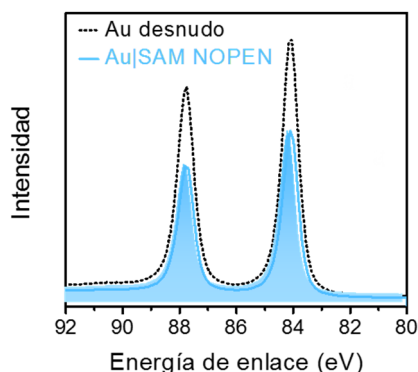


Figura 7.6. Espectro XPS obtenido para orbital 4f para el oro desnudo y para el ensamblado Au|SAM NOPEN.

4. Crecimiento del electrodo superior, PdNDs

Tras obtener el sistema Au|SAM NOPEN óptimo, el siguiente objetivo es la construcción del electrodo superior. Para ello, se ha implementado una metodología que permite el crecimiento de nanodepósitos de paladio (PdNDs) utilizando CO como agente reductor y de control del crecimiento.

4.1. Dispositivo experimental

El sistema utilizado está compuesto por un reactor autoclave de acero inoxidable con un recubrimiento interno de teflón. Se ha diseñado un soporte específico acorde con el formato de las muestras a utilizar. Este soporte, hecho de teflón, se introduce en el interior del reactor una vez se ha fijado la muestra de interés (Au|SAM NOPEN).

El soporte, tal como se aprecia en la imagen de la [figura 7.7.b y c](#), está formado por dos compartimentos, denominados de mezcla y de crecimiento, ambos están conectados mediante ventanas laterales, cuya función es asegurar que la transferencia de líquido entre las dos cámaras sea totalmente efectiva una vez el sistema está cerrado y con agitación, a fin de reducir la posible presencia de perfiles de concentraciones que pudiesen afectar a la homogeneidad o al porcentaje de recubrimiento de la superficie de la muestra.

La muestra Au|SAM NOPEN se fija a este soporte de manera que una vez se introduce en el reactor, la superficie con la monocapa autoensamblada queda boca abajo en el sistema. Con esta disposición, se evita la posible deposición por gravedad de cualquiera de los compuestos utilizados para la síntesis o subproductos de la misma, sobre la superficie de la muestra.

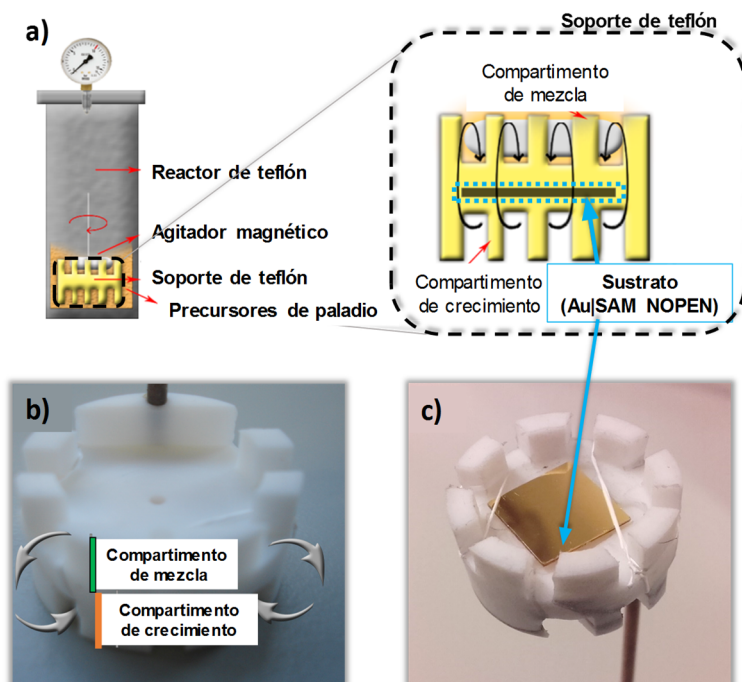


Figura 7.7. Esquema e imágenes del dispositivo utilizado para la síntesis de PdNDs sobre Au|SAM NOPEN.

4.2. Condiciones de síntesis

La disolución precursora de los nano-depósitos de paladio se prepara a partir de 11 mg de tetracloropaladato (II) de sodio y 130 mg de bromuro de potasio (ambos se utilizan tal como se reciben de la casa comercial) en 400 μL de agua Milli-Q®, de lo que resulta una disolución homogénea que se mezcla con 4 mL de dimetilformamida (DMF) y posteriormente se introduce en el reactor.

Esta disolución se agita vigorosamente por medio de un agitador magnético dispuesto en el compartimento de mezcla tal como se aprecia en la [figura 7.7.a](#). Finalmente se introduce

monóxido de carbono en el reactor y se presuriza hasta alcanzar 6 bar, se fija la temperatura a 80 °C y se deja reaccionar en estas condiciones durante 50 minutos. El mayor recubrimiento con propiedades adecuadas se ha conseguido al aplicar esta misma síntesis dos veces sobre la misma muestra. Finalmente se lleva a cabo el lavado abundante de la muestra utilizando agua Milli-Q®, así como etanol y DMF, tras lo que se aplica una corriente de nitrógeno a fin de secar correctamente la muestra antes de ser caracterizada a través de diferentes técnicas.

Estas condiciones de síntesis se han obtenido tras un trabajo de optimización del sistema en el que se han modificado variables como por ejemplo el disolvente o la presencia de compuestos limitantes del tamaño de los nano-depósitos. En la **figura 7.8.** se muestra un resumen de los distintos experimentos realizados y de los resultados principales obtenidos de un modo comparativo.

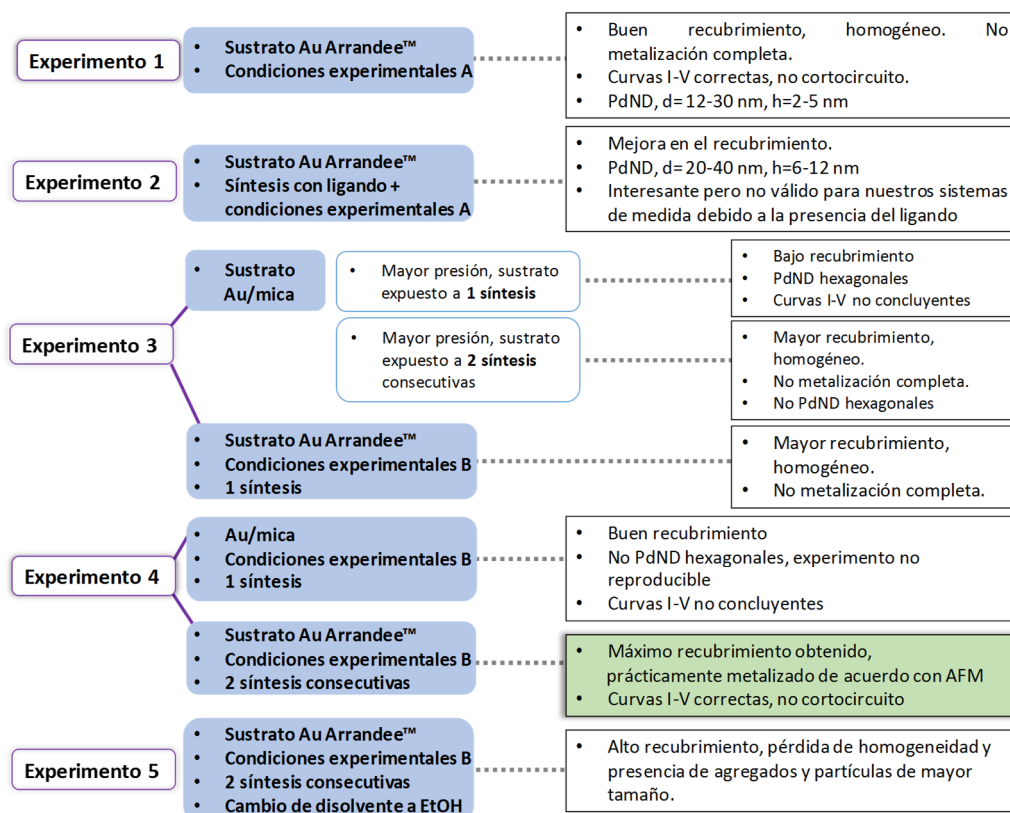


Figura 7.8. Resumen de los distintos experimentos realizados para la optimización del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdND

La utilización de agentes limitantes ha sido previamente reportada en bibliografía para la obtención de nanoláminas de paladio^{50,51} sin embargo, en el caso que nos ocupa, la presencia de una capa orgánica que recubra las nanoláminas metálicas se traduciría en una interferencia negativa a la hora de medir las propiedades eléctricas del dispositivo final

Au|SAM NOPEN|PdND por lo que se ha optado por evitar la utilización de estos agentes, consiguiendo así la unión directa entre la monocapa orgánica y los depósitos metálicos.

La diferencia entre las condiciones experimentales A y B reside únicamente en que la presión a la que se somete el sistema es mayor en el caso de las condiciones B, las demás variables se han mantenido constantes y son las referidas al principio de este apartado.

4.3. Mecanismo de nucleación, rol del monóxido de carbono y caracterización en fase líquida de los PdNSs

El mecanismo de nucleación y crecimiento de las nanopartículas en disolución ha sido ampliamente explorado y descrito previamente.⁵⁶⁻⁵⁹ De acuerdo al mecanismo de nucleación y crecimiento de nanopartículas tradicional de LaMer,⁶⁰ la nucleación puede tener lugar en condiciones homogéneas o en condiciones heterogéneas. La nucleación homogénea tiene lugar cuando los núcleos de crecimiento se forman de manera uniforme dentro de la misma fase inicial, mientras que la nucleación heterogénea comienza en defectos estructurales de la superficie. En consecuencia, la cinética del crecimiento de las nanopartículas, así como el tamaño de las mismas, son distintos dependiendo del mecanismo que sigan durante la nucleación. Sin embargo, aunque los procesos de nucleación suelen ser más rápidos para una interfase heterogénea, normalmente el crecimiento de nanopartículas sobre sustratos está dirigido por limitaciones en el proceso de difusión, lo que permite un crecimiento más regular y controlado, con una menor densidad de defectos en la distribución de partículas.⁶¹

Tal como se ha comentado anteriormente, en este caso particular no es viable el empleo de agentes limitantes del crecimiento que permitan controlar el tamaño o la morfología de las nanopartículas, y es aquí donde entra en juego la utilización del monóxido de carbono (CO) como variable principal sobre el control del crecimiento anisótropo del paladio.

Realmente, la utilización del CO tiene un doble objetivo, por un lado, promueve la formación de nanopartículas con morfologías laminares debido al anclaje preferencial del CO sobre el plano {111} de la nanopartícula de Pd en crecimiento y por otro lado, actúa como agente reductor del Pd²⁺ a Pd metálico.

El empleo de CO como agente reductor ha sido previamente publicado para la obtención de nanoláminas de Pd con morfologías triangulares y hexagonales^{62,63} así como para otras nanoestructuras metálicas.⁶⁴ Este fenómeno es debido a la gran afinidad del CO hacia las nanopartículas metálicas, y también al hecho de que presenta una quimisorción selectiva para ciertos planos o sitios activos.^{65,66} Esta adsorción preferencial es la que bloquea concretamente alguna de las caras de crecimiento de la nanopartícula, forzando a que se desarrolle por otro de los planos cristalográficos generando las morfologías previamente mencionadas. De este modo es posible conseguir un crecimiento anisótropo de paladio en delgadas nanoláminas, si bien es cierto que la morfología de estas nanoláminas depende también de otros factores como es por ejemplo la temperatura.⁶⁷

Como se ha indicado en la [figura 7.8.](#), tanto los reactivos de partida como las condiciones de reacción (presión de CO, tiempo y temperatura) se han optimizado a fin de obtener el máximo recubrimiento posible.

Para conocer y caracterizar las nanoláminas de paladio (PdNSs, *Palladium NanoSheets*) que se generan en el sistema, se ha partido de las nanoláminas que quedan en exceso en la disolución remanente en el reactor, es decir, una vez la reacción ya ha tenido lugar y el electrodo superior ya se ha generado. En las siguientes figuras, se muestra la caracterización de las PdNSs en disolución.

En este punto es necesario comentar que la forma y tamaño de estas PdNSs en disolución, formadas a través de un mecanismo de nucleación homogéneo, no tienen por qué presentar necesariamente la misma morfología que las integrantes del electrodo superior, si bien es cierto que el crecimiento ocurre bajo las mismas condiciones experimentales, el mecanismo de nucleación es heterogéneo en este último caso ya que crecen sobre la superficie de la monocapa orgánica.

En la [figura 7.9.](#), se muestran imágenes representativas de la morfología laminar de las nanoláminas colectadas en el reactor autoclave tras llevar a cabo la reacción. Las imágenes que se muestran pertenecen a fracciones recogidas del reactor tras la realización de experimentos independientes.

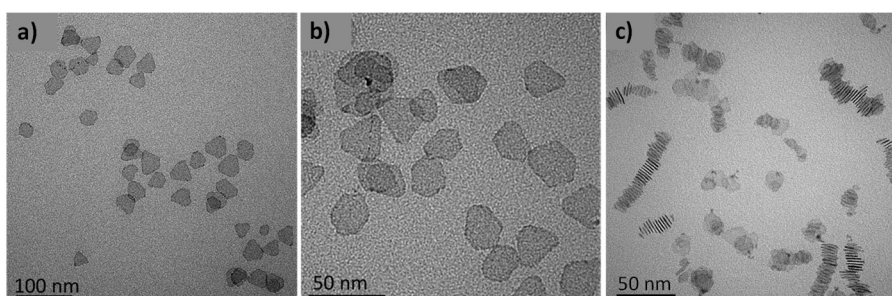


Figura 7.9. Imágenes TEM correspondientes a las nanoláminas de Pd procedentes del reactor tras llevar a cabo diferentes síntesis. En todas ellas se aprecia la morfología tipo lámina.

La composición de estas nanoláminas se ha determinado utilizando la espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (*EDS*) confirmando la presencia de Pd tal como se observa en la [figura 7.10.b](#). El diámetro encontrado para las PdNS dispersas en el medio de reacción tras el crecimiento del electrodo metálico superior, está entre los 21 y los 28 nm de promedio, teniendo en cuenta la morfología laminar triangular y la hexagonal.

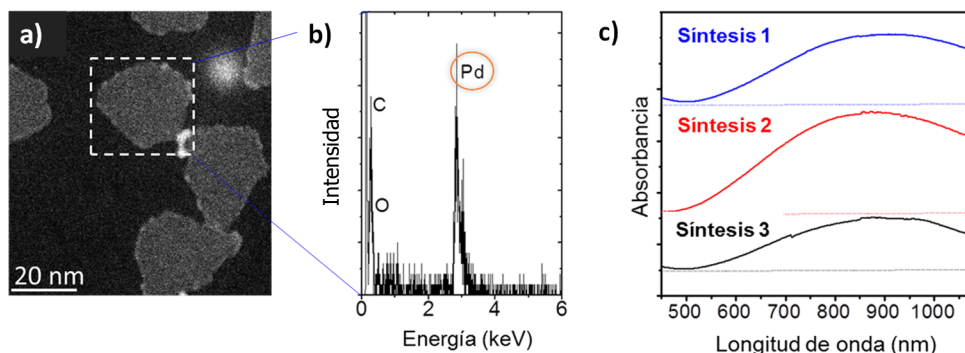


Figura 7.10. **a)** Imagen STEM-HAADF de las PdNS. **b)** Análisis EDS del recuadro marcado en a). **c)** Espectros UV-Vis de las dispersiones coloidales recogidas tras llevar a cabo el proceso sintético.

Tras registrar el espectro UV-vis de estas dispersiones coloidales se ha encontrado que el pico correspondiente a la banda del plasmón superficial (*SPR*) de las PdNS generadas, [figura 7.10.c](#), concuerda perfectamente con lo reportado previamente en bibliografía para otras nanoláminas de Pd de tamaños similares,^{50,51} además, dada la reproducibilidad obtenida en las propiedades ópticas en síntesis independientes, se puede asegurar la robustez del método implementado.

5. Caracterización del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs

Una vez se introduce el ensamblado Au|SAM NOPEN en el reactor, tiene lugar un crecimiento heterogéneo controlado mediante la presencia de CO que da lugar a nanodepósitos de paladio, PdNDs, que cubren prácticamente la totalidad de la monocapa orgánica formando una estructura global tipo sándwich que se ha denominado como Au|SAM NOPEN|PdNDs.

Finalizado el dispositivo tras el crecimiento del electrodo superior, el siguiente paso lógico es su caracterización. Este proceso se ha abordado desde dos puntos de vista, por un lado, se ha realizado la caracterización químico-física del mismo a fin de conocer la morfología y composición del electrodo superior, el grado de recubrimiento conseguido y las propiedades electroquímicas, para lo que se ha utilizado la combinación de las técnicas de AFM, VC y XPS. Por otro lado, para avalar la viabilidad del dispositivo generado, es necesario comprobar la ausencia de cortocircuitos, o lo que lo mismo, la inocuidad del método implementado respecto a un posible daño en la monocapa orgánica subyacente, puesto que si esta resultase dañada, el paladio metálico penetraría a través de la misma entrando en contacto con el electrodo inferior, generando asimismo cortocircuitos. Por esta razón se ha realizado un estudio de las propiedades eléctricas del dispositivo mediante AFM conductivo.

5.1. Caracterización químico-física del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs

En un primer paso se ha caracterizado mediante AFM la morfología del dispositivo completo para descartar la presencia de agregados tridimensionales. En la [figura 7.11.](#), se muestra tanto la imagen del ensamblado Au|SAM NOPEN previamente obtenida, [figura 7.11.a](#), como la del sándwich Au|SAM NOPEN|PdNDs, [figura 7.11.b](#).

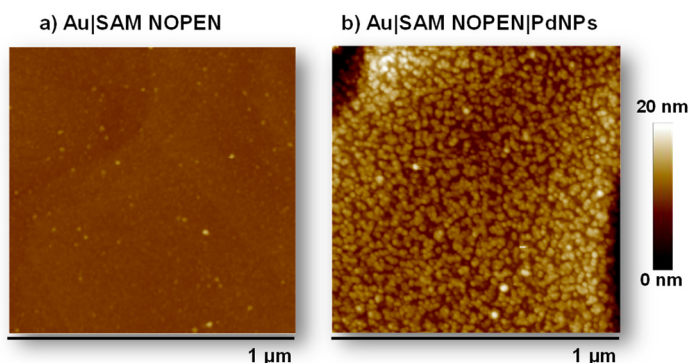


Figura 7.11. Imágenes AFM representativas de **a)** Au|SAM NOPEN y **b)** Au|SAM NOPEN|PdNDs.

Como se observa cualitativamente, la rugosidad ha aumentado en gran medida en la imagen correspondiente al dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs, lo que se asocia directamente a los nanodepósitos de Pd. Además, se puede apreciar la ausencia de agregados tridimensionales en la superficie, así como una distribución homogénea.

Cuantitativamente este aumento de rugosidad se ha estudiado en términos de la raíz cuadrática media de la rugosidad que abreviamos como rugosidad RMS de su acrónimo en inglés, a través del software Nanoscope v.1.40. Los valores de rugosidad RMS son de $0,5 \pm 0,1$ nm para la monocapa orgánica ensamblada y de $2,6 \pm 0,3$ nm para el dispositivo completo, tal como se indica en los histogramas correspondientes a ambos sistemas, [figura 7.12. c y f](#).

Además, una vez realizado el análisis estadístico de los datos procedentes de las imágenes de AFM, [figura 7.13.](#), los resultados indican que los PdNDs que conforman el electrodo superior presentan forma de disco, con un diámetro medio de $15,7 \pm 2,4$ nm, y una altura promedio de $7,3 \pm 1,5$ nm.

Para la construcción de los histogramas de las [figuras 7.13. c y d](#), se recogen 100 medidas correspondientes de PdNDs procedentes de diferentes imágenes registradas por AFM, tanto de altura como de diámetro. Una vez obtenido el histograma, se ajusta a la función de Gauss y se toma el valor promedio como el valor correspondiente a cada una de las dimensiones de los PdNDs.

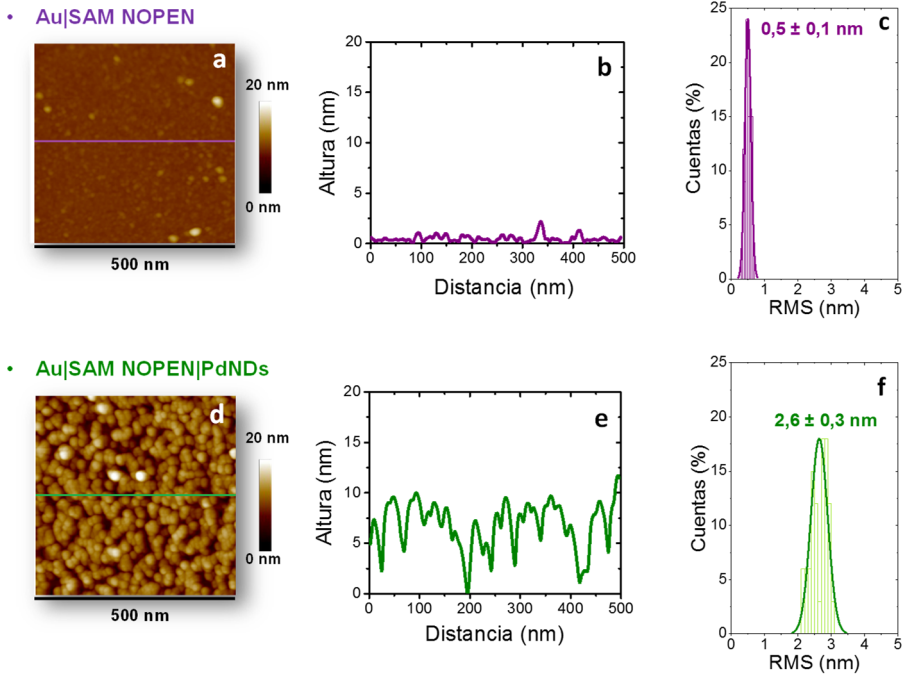


Figura 7.12. *Parte superior*, estudio de la rugosidad de la muestra Au|SAM NOPEN. **a)** Imagen AFM 500 x 500 nm². **b)** Sección transversal. **c)** Histograma descriptivo del análisis estadístico y valor de la rugosidad superficial RMS obtenida. *Parte inferior*, estudio de la rugosidad de la muestra una vez se ha depositado el electrodo superior. **e)** y **f)** mismo estudio que b) y c) referido al dispositivo.

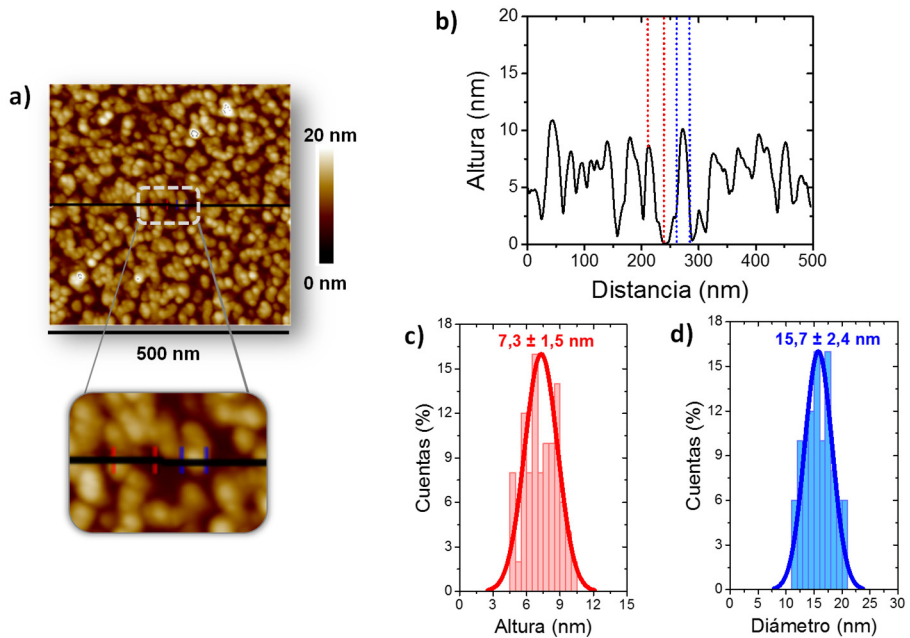


Figura 7.13. **a)** Imagen AFM del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs y ampliación del recuadro marcado en línea discontinua. **b)** Sección transversal representativa de las dimensiones de los PdNDs. **c)** Histograma descriptivo de la distribución de alturas medidas de los PdNDs. **d)** Histograma descriptivo de la distribución de diámetros medidos de los PdNDs.

Hasta el momento, aplicando otro tipo de metodologías para la elaboración o crecimiento del electrodo superior metálico sobre monocapas orgánicas, como la incubación en nanopartículas o el método TIDOC,⁴⁵ los recubrimientos más altos conseguidos sin imprimir daños sobre la misma han sido de un 25 % de recubrimiento superficial en el caso de la utilización de nanopartículas de oro⁴⁵ y de un 76 % de recubrimiento en el caso de nanopartículas de plata.⁴⁷

En el caso de esta nueva metodología desarrollada, si bien es cierto que ya directamente de las imágenes de AFM se puede deducir que se ha obtenido un grado de recubrimiento alto, tras realizar el análisis, de nuevo a través del software Nanoscope v.1.40., se ha determinado que el recubrimiento alcanzado es del 84,5 % de la superficie para las condiciones óptimas de síntesis.

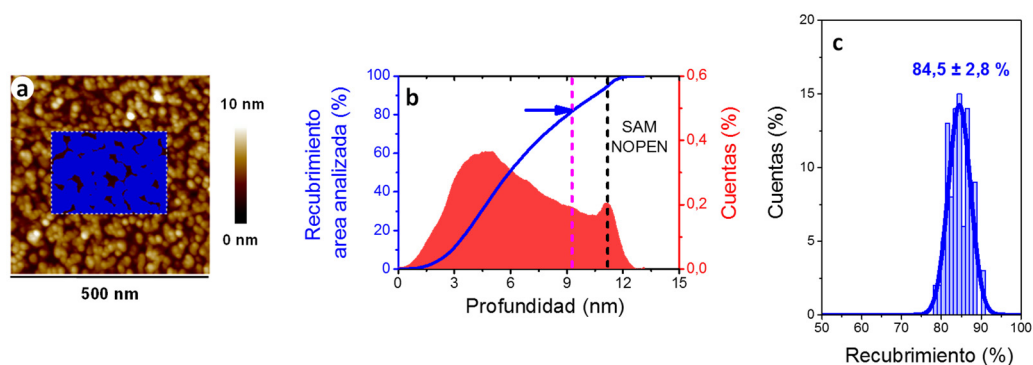


Figura 7.14. a) Imagen AFM representativa del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs. El recuadro marcado en línea discontinua ejemplifica una de las diferentes áreas de 300x300 nm² utilizadas para el estudio. **b)** Histograma de profundidades y análisis del recubrimiento. **c)** Histograma descriptivo del análisis estadístico realizado para los valores de recubrimiento y valor promedio obtenido.

El análisis que se realiza para determinar el grado de recubrimiento, se muestra en la [figura 7.14.b](#), y puede explicarse de la siguiente manera: el área marcada en rojo corresponde al perfil de profundidades de un área seleccionada en una determinada imagen registrada mediante AFM, recuadro en línea discontinua de la [figura 7.14.a](#). En este perfil de profundidades, la región más profunda y bien definida, se corresponde con la monocapa orgánica subyacente, punto marcado en línea discontinua en negro sobre los 11 nm, y el siguiente “hombro” en el perfil de profundidades, se asocia necesariamente con PdNDs, que se encuentran en un plano más profundo comparativamente a las más externas, que son aquellas que aparecen a menor profundidad (a 4-5 nm en el eje X). Por lo tanto, a partir de este punto, marcado en línea discontinua magenta, todo es electrodo superior de PdNDs.

Tras obtener el perfil de profundidades, se aplica una máscara sobre la misma región topográfica, en azul en la [figura 7.14.a](#), y se obtiene gráficamente una curva, curva azul en [figura 7.14.b](#), que representa el área relativa recubierta proyectada para cada valor de profundidad, a la que se ha denominado por simplicidad “recubrimiento del área analizada” (eje Y), aunque también se conoce como *bearing analysis*.

Por lo tanto, el valor del recubrimiento se obtiene de la intersección entre la curva del recubrimiento del área analizada con la línea correspondiente a los primeros planos de Pd depositado, es decir con la línea magenta discontinua.

Este análisis se ha realizado sobre 50 regiones de $300 \times 300 \text{ nm}^2$ provenientes de imágenes equivalentes pero diferentes, a partir de las que se obtiene un porcentaje de área recubierta y se construye un histograma, [figura 7.14. c](#), el valor promedio de esta forma obtenido para el recubrimiento es del 84,5 %.

Paralelamente, mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, se ha determinado un porcentaje de recubrimiento muy similar. Como se puede apreciar en la [figura 7.15.](#), utilizando esta técnica el recubrimiento obtenido es del 82 %, cifra muy semejante a la previamente obtenida mediante AFM.

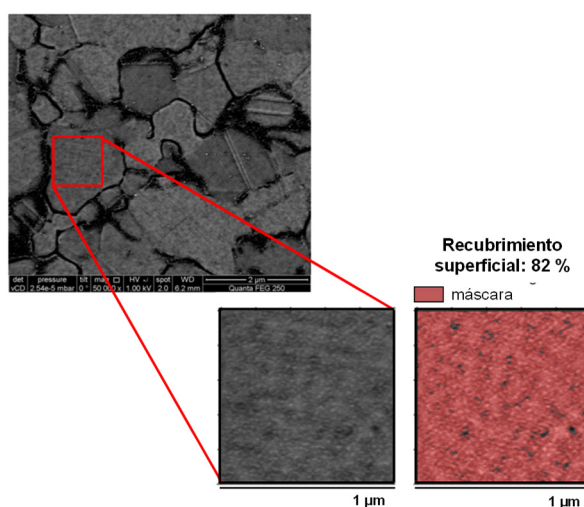


Figura 7.15. Arriba: Imagen SEM del sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs. Abajo: Imagen SEM correspondiente a la ampliación de la terraza señalada con el recuadro rojo. A la derecha se muestra esa misma imagen tras aplicar una máscara, color rosáceo, dejando a la vista las zonas sin recubrir.

Como se ha comentado previamente con este método de síntesis de PdNDs, se ha obtenido el recubrimiento más alto hasta el momento en comparación con sistemas similares. Para reafirmar idea de que el buen resultado obtenido es consecuencia del conjunto de variables aplicadas y principalmente de la metodología desarrollada para el crecimiento in situ del electrodo superior, se ha realizado una incubación simple con nanoláminas de Pd.

Concretamente, el experimento realizado, consiste en sumergir una muestra Au|SAM NOPEN, preparada bajo las mismas condiciones que las muestras que se introducen en el reactor, en una alícuota de la dispersión coloidal de nanoláminas de Pd preformadas, recogidas tras realizar uno de los procesos sintéticos, donde tenemos las nanoláminas mostradas en la [figura 7.9](#).

La muestra Au|SAM NOPEN se incuba durante 24 horas a temperatura ambiente en un recipiente cerrado. Tras este periodo de tiempo, se extrae, se lava copiosamente y se deja secar antes de caracterizar mediante AFM el grado de recubrimiento alcanzado. En la **figura 7.16.**, se muestra una imagen representativa y el tratamiento realizado.

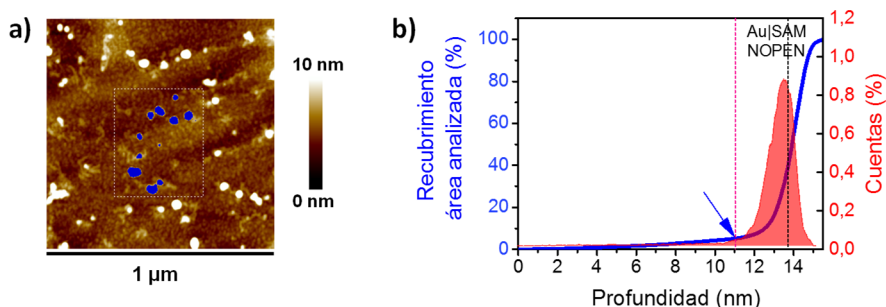


Figura 7.16. a) Imagen AFM obtenida de la muestra Au|SAM NOPEN incubada 24 h en una dispersión coloidal de nanoláminas de Pd. **b)** Histograma de profundidades y análisis del recubrimiento.

El recubrimiento obtenido con este proceso de incubación simple es del 5 % de la superficie, porcentaje que dista muchísimo del 85% obtenido con el método del CO-confinado, lo que demuestra que el proceso de crecimiento heterogéneo dentro del reactor autoclave así como las condiciones experimentales utilizadas resultan determinantes en la obtención de un alto grado de recubrimiento.

La deposición de los PdNDs sobre el ensamblado Au|SAM NOPEN, también se ha caracterizado mediante XPS.

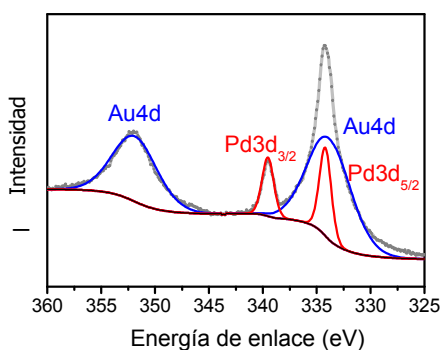


Figura 7.17. Espectro XPS del sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs.

En la **figura 7.17.**, se ha representado en gris el espectro obtenido, mientras que las líneas en azul y rojo representan la deconvolución del mismo en las contribuciones que corresponden al oro y al paladio respectivamente. Como se puede observar, hay 4 picos perfectamente diferenciados. Los picos situados a 333,7 y 351,8 eV corresponden al oro del electrodo inferior y los picos a 334,2 y 339,5 eV están asociados a los orbitales del paladio metálico ($3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$).⁶⁸⁻⁷⁰

Las propiedades electroquímicas del dispositivo se han estudiado mediante voltametría cíclica, de manera similar a lo realizado previamente para caracterizar las propiedades del ensamblado Au|SAM NOPEN.

Llamativamente, en el caso del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs se observa un perfil voltamétrico reversible análogo al que se obtiene para el electrodo de oro desnudo, figura 7.18.a, es decir, una vez obtenido el sistema electrodo inferior (Au)-monocapa orgánica (NOPEN)-electrodo superior (Pd), se recuperan los picos anódico y catódico correspondientes a la oxidación y reducción de la sonda redox, lo que indica que el transporte de carga ocurre desde el electrodo superior hasta el electrodo inferior pasando a través de la monocapa orgánica.

Este fenómeno de la recuperación de la transferencia de carga ha sido previamente descrito en bibliografía por Chazaviel y colaboradores,^{71,72-75} y ha sido atribuido al hecho de que cuando se aplica un potencial entre dos fases metálicas separadas por una capa orgánica, la transferencia electrónica es varios órdenes de magnitud más rápida, incluso teniendo que atravesar una capa orgánica, que la transferencia electrónica que tiene lugar entre un metal y una disolución continente de la especie redox.

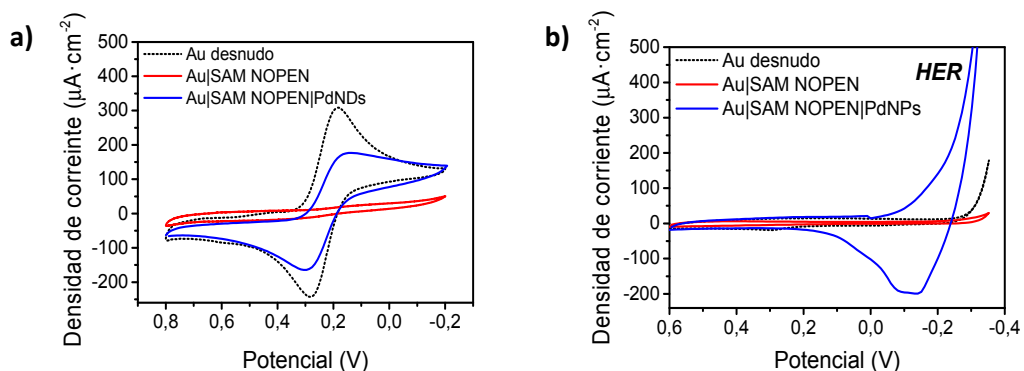


Figura 7.18. a) Voltagramas cíclicos registrados a $0,050 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en disolución 1 mM en $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ y $0,1 \text{ M}$ KCl. **b)** Voltagramas cíclicos registrados a $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en H_2SO_4 . Electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl 3M en ambos casos.

La separación de picos obtenida para el sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs (figura 7.18. a, voltagrama azul), es sólo ligeramente mayor ($0,056 \text{ V}$) que la relativa al oro desnudo (figura 7.18. a, voltagrama negro en línea punteada), no obstante, sí se da una disminución en la densidad de corriente del voltagrama registrado para el dispositivo respecto al del oro desnudo. Esta disminución en la densidad de corriente se ha relacionado con la dependencia que existe entre transferencia electrónica y la densidad superficial del electrodo superior nanoparticulado, ya que este efecto ha sido previamente documentado para otros sistemas compuestos por electrodo|capa orgánica|nanopartículas metálicas.^{71,73,76}

Asimismo, la densidad de corriente de sistemas electrodo|capa orgánica|nanopartículas metálicas, puede verse influida por el espesor de la capa orgánica. Se sabe que la transferencia electrónica es independiente del espesor de la capa orgánica hasta que se

alcanza un cierto valor, a partir del cual, cuando este valor de espesor es superado, a mayor valor del espesor de la capa orgánica, más lenta resulta la transferencia electrónica a través del dispositivo.^{74,75}

La diferencia entre tener una recuperación total de la transferencia electrónica (recuperación total de la densidad de corriente tras el crecimiento del electrodo superior sobre la capa orgánica), a tener una transferencia más impedida (y por ende una menor densidad de corriente) es dependiente a su vez de otra variable, el tamaño de las nanopartículas de que se compone el electrodo superior. Viéndose más impedida la transferencia electrónica cuanto más pequeñas son las nanopartículas.

Se ha visto que para nanopartículas metálicas de 16 nm de diámetro, el límite entre tener una transferencia electrónica dependiente del espesor de la capa orgánica o no, se encuentra a partir de los 2,5 nm de espesor aproximadamente.⁷⁴ En otros estudios experimentales, llevados a cabo por Gooding y colaboradores,⁷⁵ se ha observado que para nanopartículas de oro de un tamaño de 27 nm, el límite de espesor de la capa orgánica se encuentra alrededor de los 2 nm, sin embargo, para el caso del sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs, vemos que teniendo un espesor de monocapa de 1,8 nm la transferencia electrónica se ve ligeramente impedida.

Dado que tanto el paladio como el oro son metales donde puede darse la reacción de evolución de hidrógeno (HER), se ha aprovechado esta propiedad para caracterizar el sistema también mediante voltametría cíclica, como se muestra en la [figura 7.18.b](#). Si comparamos el voltagrama obtenido para el electrodo de Au (111) desnudo ([figura 7.18.b](#), en línea punteada), con el correspondiente al ensamblado Au|SAM NOPEN, voltagrama en rojo, se pueden extraer dos observaciones importantes. La primera es que la HER se ve considerablemente inhibida una vez la monocapa está ensamblada sobre el electrodo, y la segunda se refiere a la reducción de la corriente de carga de la doble capa eléctrica debido a la presencia de la SAM. Además, cuando el electrodo de oro se encuentra cubierto por la monocapa, la ventana de potencial en la que muestra un comportamiento independiente del potencial es más amplia. Estas observaciones son características de capas orgánicas delgadas con constantes dieléctricas pequeñas que bloquean la penetración de los iones o del disolvente.⁷⁷

Dentro de este estudio, resulta más llamativa la singular respuesta electroquímica que se registra una vez tenemos el dispositivo con el electrodo superior, [figura 7.18.b](#), voltagrama en azul, que está asociada a los PdNDs. Este pico voltamétrico tan característico, localizado entre +0,3 V y -0,3 V se atribuye principalmente a la electroadsorción/electrodesorción de átomos de hidrógeno justo antes de que se dé la reacción de evolución de hidrógeno, que además se solapa con la adsorción de hidrógeno.^{78,79} Por lo tanto, se puede determinar que tras el crecimiento de los PdNDs sobre la monocapa orgánica de NOPEN, la transferencia electrónica tiene lugar a través de la SAM comenzando en la interfase PdNDs|electrolito.

Finalmente, se ha realizado la desorción oxidativa sobre la muestra, tras la que no se observa ningún pico voltamétrico que pueda asociarse a la actividad electroquímica del paladio.

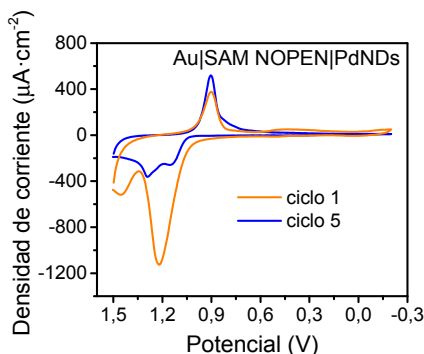


Figura 7.19. Voltagramas cíclicos registrados (ciclo 1 y ciclo 2) a $0,1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ en H_2SO_4 (ac) $0,1 \text{ M}$, para el sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs. Electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl (3M).

En trabajos previos,^{80,81} se ha demostrado que la respuesta electroquímica de paladio, depositado sobre electrodos de oro, es estable, dentro de una ventana de potencial determinada, e independiente del número de ciclos que se apliquen sobre la muestra, es decir, que sigue manteniéndose el pico correspondiente al paladio a lo largo de todos los ciclos aplicados.

En la [figura 7.19](#), se muestran los voltagramas registrados para el dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs, tras un ciclo (en naranja) y tras 5 ciclos (en azul). Como se puede observar, en el voltagrama obtenido tras aplicar un primer ciclo de potencial, aparece un gran pico irreversible, aproximadamente sobre $1,2 \text{ V}$, que se asocia con la desorción oxidativa de la monocapa orgánica por comparación con otros sistemas.^{82,83,84} Una vez se ha producido la desorción de la SAM, como puede verse en la respuesta electroquímica obtenida tras aplicar 5 ciclos, solo se observan picos característicos del Au (111), el electrodo inferior, como es la formación y reducción del monóxido de oro.⁸⁵ Por lo tanto, en este caso no se aprecian señales que puedan atribuirse a la actividad electroquímica del paladio, lo que indica que el paladio presente en el sistema queda liberado al mismo tiempo que se produce la desorción oxidativa de la monocapa orgánica. Además, este experimento sirve para descartar la posible migración de los PdNDs a través de la monocapa orgánica hasta alcanzar el electrodo de oro.

5.2. Caracterización de las propiedades eléctricas del dispositivo Au|SAM NOPEN|PdNDs

Como prueba de la viabilidad de esta metodología para la deposición del electrodo superior, es necesario explorar la presencia o ausencia de cortocircuitos en el dispositivo. Con este fin, se han registrado curvas I - V utilizando un AFM conductivo, ([capítulo 2 apdo. 4.2.](#)), en modo *peak-force tunneling*.

En este método de medida, se mantiene un contacto intermitente entre el cantiléver y la superficie de la muestra a una frecuencia determinada y aplicando la fuerza adecuada para no dañar la superficie. La utilización de este sistema de medida resulta muy adecuado si lo que se quiere es realizar un mapeo de conductividad sobre muestras blandas o frágiles, sin embargo, a la hora de registrar las curvas $I-V$, es necesario escoger bien y aplicar una fuerza de contacto punta-muestra adecuada (*set point-force* (nN)), puesto que en el caso de que esta fuerza aplicada sea demasiado alta, se transmitirá una deformación a la monocapa orgánica subyacente obteniendo una información no real sobre el sistema, y en el caso de aplicar una fuerza demasiado pequeña, se corre el riesgo de no tener un buen contacto eléctrico entre el cantiléver y los PdNDs. Por ello, antes de registrar curvas $I-V$ del sistema se ha realizado un estudio acerca de la deformación o daño que sufre la monocapa en función de la fuerza que se aplica, a fin de escoger aquella que nos asegure un buen contacto eléctrico provocando la mínima deformación, o ninguna, a la monocapa orgánica del sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs.

Concretamente se ha estudiado la deformación provocada por la fuerza aplicada sobre 3 nanodépósitos de paladio, [figura 7.20.a](#). El rango de fuerza aplicada estudiado está entre 1 y 20 nN. Como puede observarse en la gráfica de la [figura 7.20.b](#), entre los 1 y 8 nN la altura de los PdNDs no sufre grandes modificaciones, (señalar que el término altura está referido a la altura relativa de los PdNDs determinada respecto al alrededor inmediato de cada uno de los PdNDs) lo que indica que en este rango (de 1 a 8 nN) la monocapa no sufre grandes deformaciones y que no se están incrustando los PdNDs hacia la monocapa por efecto empuje de la punta del AFM. Si aumentamos esta fuerza aplicada hasta los 12 nN, se observa una disminución en la altura relativa de los PdNDs, lo que indica que en este caso ya se está infligiendo una deformación en la monocapa. Esta disminución en la altura se sigue dando conforme aumentamos la fuerza aplicada, y finalmente al aplicar una fuerza de 19,5 nN, dos de los PdNDs desaparecen de la imagen, manteniéndose sólo el PdND1, lo que indica que PdND2 y PdND3 están incrustados dentro de la monocapa.

La respuesta en términos de conductancia se muestra en la [figura 7.20.c](#), cada uno de los valores se obtiene del ajuste lineal de la región a bajos potenciales (+0,5V a -0,5V) de curvas $I-V$ registradas para cada una de las fuerzas aplicadas.

Como puede observarse, al aplicar una fuerza de 4 nN, la corriente obtenida es prácticamente nula, si pasamos a aplicar una fuerza de 8 nN, se observa algo de conductancia, sin embargo, se puede decir que, en este rango de 4 a 8 nN, el contacto entre los PdNDs y la punta, no es lo suficientemente bueno para obtener un flujo medible de corriente eléctrica. En el caso de aumentar la fuerza aplicada por encima de los 12 nN (rango de 12 a 27,3 nN), sí se obtienen flujos de corrientes medibles, por lo tanto, se entiende que el contacto eléctrico entre la punta y electrodo metálico superior es correcto.

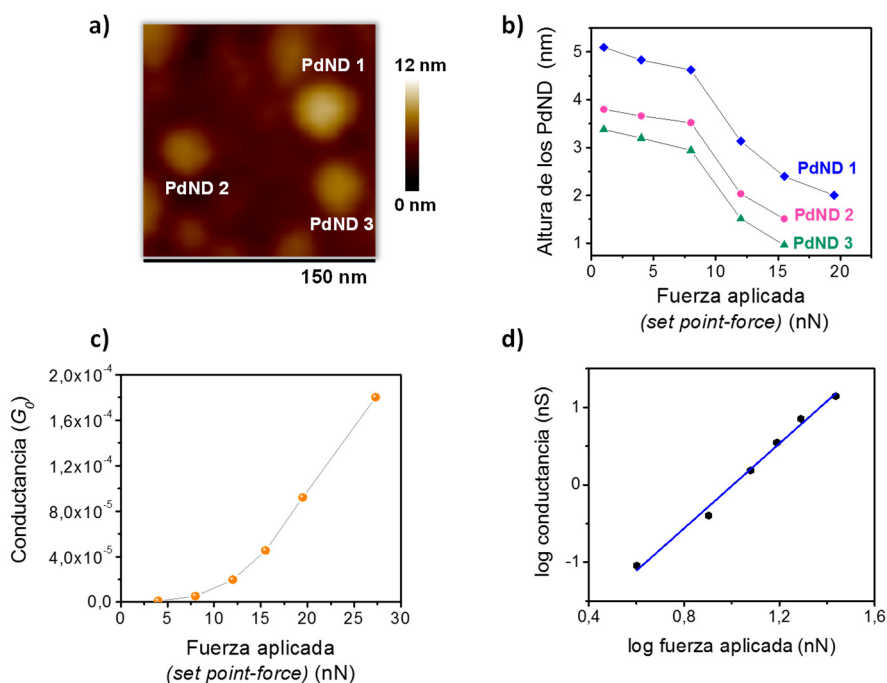


Figura 7.20. **a)** Imagen AFM representativa para el estudio de la influencia de la fuerza aplicada sobre la deformación del sistema. **b)** Perfil obtenido para cada una de los PdNDs a distintas fuerzas aplicadas. **c)** Valores de conductancia obtenidos para cada una de las fuerzas aplicadas. **d)** Gráfica log-log que muestra la relación directa entre la conductancia y la fuerza aplicada.

Además, en la gráfica donde se representa el logaritmo de la conductancia vs logaritmo de la fuerza lineal, **figura 7.20.d**, se observa una relación directa,^{86,87} es decir, en el intervalo estudiado el valor del $\log(\text{conductancia})$ es n veces directamente proporcional al valor del $\log(\text{fuerza aplicada})$, siendo la pendiente de la recta $n=2,73$.

Tras estas observaciones se ha determinado que utilizando una fuerza aplicada de 12 nN para el estudio de las propiedades eléctricas del sistema mediante curvas $I-V$, se alcanza el compromiso necesario entre tener un contacto razonablemente bueno para poder medir un flujo de corriente adecuado y evitar daños o deformaciones excesivas a la monocapa orgánica subyacente.

Se han registrado 250 curvas $I-V$ posicionando la punta del AFM encima de los PdNDs utilizando una fuerza aplicada de 12 nN, así como un potencial entre la punta y electrodo inferior de oro, tal como se representa en el esquema de la **figura 7.21.a**.

Cada una de las curvas $I-V$ registradas, presenta la típica forma descrita para uniones moleculares tipo metal-molécula-metal, donde se observa una parte lineal central en la región de bajos potenciales, también denominada región óhmica, que se acota de manera estandarizada entre 0,5 V y -0,5 V, y un incremento en la curvatura conforme aumenta el potencial tanto hacia regiones positivas como negativas, la **figura 7.21.b**. Lo verdaderamente

interesante en este caso es que a lo largo del proceso de medida no se han observado trazas correspondientes a cortocircuitos.

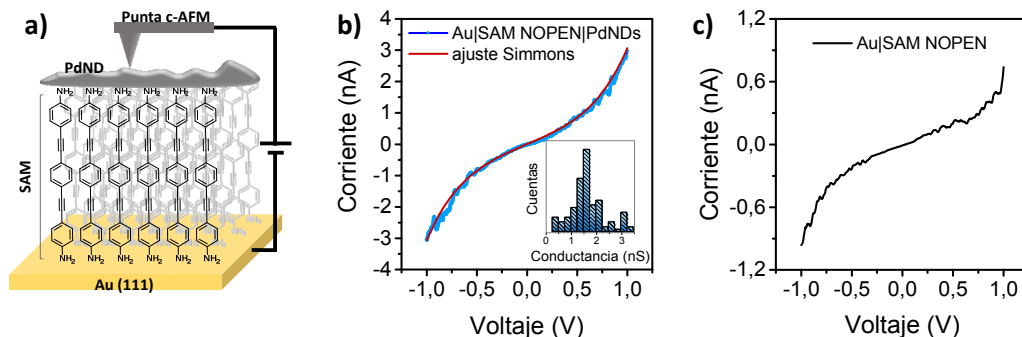


Figura 7.21. a) Esquema del método de medida. b) Curva I - V representativa registrada a 12 nN de fuerza aplicada para el sistema Au|SAM NOPEN|PdNDs en azul. Ajuste al modelo de Simmons en rojo. Gráfica interior: histograma de conductancia obtenido a partir de las 250 curvas I - V registradas. c) Curva I - V representativa para el ensamblado Au|SAM NOPEN registrada a 8 nN.

Dado que siguen existiendo pequeñas zonas sin recubrir ($\approx 15\%$ de la superficie) y que el equipo permite posicionarse sobre estas, se ha aprovechado para medir, dentro de una misma muestra, las propiedades eléctricas de la monocapa autoensamblada, sin los PdNDs, figura 7.21.c. Para estas medidas se ha considerado adecuado aplicar una fuerza de 8 nN para registrar curvas I - V sin dañar o deformar excesivamente la monocapa orgánica. Tal y como se observa, la forma de las curvas I - V se corresponde también con la esperada para uniones metal-molécula-metal, si bien para este caso, es la propia punta del AFM la que actúa como electrodo superior. De esta manera queda demostrado que el método utilizado para crecer el electrodo superior de Pd, no daña a la monocapa orgánica.

El promedio de las 250 curvas I - V registradas para el dispositivo completo, se ajusta perfectamente al modelo de transporte eléctrico propuesto por Simmons,⁸⁸ figura 7.21.b, línea punteada, ($\phi = 0,66$ eV; $\alpha=0,58$), por lo que se puede decir que un mecanismo de transporte túnel a través de las uniones moleculares, con altura de barrera efectiva (ϕ) de 0,66 eV, valor que se asemeja a otros OPEs previamente estudiados.^{52,89-91}

6. Resumen y conclusiones

La fabricación del electrodo superior sobre una monocapa orgánica sin que esta resulte dañada y sin que el material del mismo difunda hasta el electrodo inferior dando lugar a cortocircuitos, es uno de los retos más importantes para la producción de dispositivos electrónicos moleculares. En este capítulo se ha presentado una nueva metodología para la deposición del electrodo superior formado por nanodepósitos de paladio (PdNDs). Estos nanodepósitos se hacen crecer directamente encima de una monocapa orgánica altamente

empaquetada formada por el hilo molecular NOPEN (4,4'-(1,4-dietinilbenceno)dianilina)), para lo que se ha optimizado un procedimiento que utiliza un reactor presurizado con CO₂ que actúa además de como reductor, como agente de control del crecimiento de las nanoláminas de Pd. Los dispositivos metal|molécula|metal fabricados se han caracterizado mediante diferentes técnicas que revelan un electrodo superior muy bien empaquetado y que supone un recubrimiento superficial muy elevado. Además, se ha comprobado la ausencia de cortocircuitos en el sistema.

7. Referencias

- (1) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. *Molecular Devices and Machines – A Journey into the Nano World*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- (2) Tour, J. M. Transition to Organic Materials Science. Passive, Active, and Hybrid Nanotechnologies. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7477–7496.
- (3) Wang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; García-Suárez, V. M.; Lambert, C. J. Oligoynes Single Molecule Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15647–15654.
- (4) Mahapatro, A. K.; Ying, J.; Ren, T.; Janes, D. B. Electronic Transport through Molecules in Metal - Molecule - Metal Nanogap Junctions. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2131–2136.
- (5) Welte, L.; Calzolari, A.; Di Felice, R.; Zamora, F.; Gomez-Herrero, J. Highly Conductive Self-Assembled Nanoribbons of Coordination Polymers. *Nat Nano* **2010**, *5*, 110–115.
- (6) Aswal, D. K.; Koiry, S. P.; Jousseme, B.; Gupta, S. K.; Palacin, S.; Yakhmi, J. V. Hybrid Molecule-on-Silicon Nanoelectronics: Electrochemical Processes for Grafting and Printing of Monolayers. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2009**, *41*, 325–344.
- (7) Leary, E.; González, M. T.; Van Der Pol, C.; Bryce, M. R.; Filippone, S.; Martín, N.; Rubio-Bollinger, G.; Agraït, N. Unambiguous One -Molecule Conductance Measurements under Ambient Conditions. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2236–2241.
- (8) Low, P. Twists and Turns: Studies of the Complexes and Properties of Bimetallic Complexes Featuring Phenylene Ethynylene and Related Bridging Ligands. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1507–1532.
- (9) Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Martin, S.; Cea, P.; Van Der Zant, H. S. J.; Richter, M. M.; Low, P. J. Looking Ahead: Challenges and Opportunities in Organometallic Chemistry. *Organometallics* **2011**, *30*, 7–12.
- (10) McCreery, R. L.; Bergren, A. J. Progress with Molecular Electronic Junctions: Meeting Experimental Challenges in Design and Fabrication. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4303–4322.
- (11) Cheng, Z.-L.; Skouta, R.; Vazquez, H.; Widawsky, J. R.; Schneebeli, S.; Chen, W.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. In Situ Formation of Highly Conducting Covalent Au-C Contacts for Single-Molecule Junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 353–357.
- (12) Kiguchi, M.; Kaneko, S. Electron Transport through Single π -Conjugated Molecules Bridging between Metal Electrodes. *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 1116–1126.
- (13) Jia, C.; Guo, X. Molecule–electrode Interfaces in Molecular Electronic Devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5642–5660.
- (14) Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martín, S. Nanofabrication Techniques of Highly Organized Monolayers Sandwiched between Two Electrodes for Molecular Electronics. *Nanofabrication* **2014**, *1*, 96–117.
- (15) Haiss, W.; Wang, C.; Grace, I.; Batsanov, A. S.; Schiffrin, D. J.; Higgins, S. J.; Bryce, M. R.; Lambert,

- C. J.; Nichols, R. J. Precision Control of Single-Molecule Electrical Junctions. *Nat Mater* **2006**, *5*, 995–1002.
- (16) Tao, N. J. Electron Transport in Molecular Junctions. *Nat Nano* **2006**, *1*, 173–181.
- (17) Kiguchi, M.; Tal, O.; Wohlthat, S.; Pauly, F.; Krieger, M.; Djukic, D.; Cuevas, J. C.; Van Ruitenbeek, J. M. Highly Conductive Molecular Junctions Based on Direct Binding of Benzene to Platinum Electrodes. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 1–4.
- (18) Lafferentz, L.; Ample, F.; Yu, H.; Hecht, S.; Joachim, C.; Grill, L. Conductance of a Single Conjugated Polymer as a Continuous Function of Its Length. *Science* **2009**, *323*, 1193–1198.
- (19) Sedghi, G.; Garcia-Suarez, V. M.; Esdaile, L. J.; Anderson, H. L.; Lambert, C. J.; Martin, S.; Bethell, D.; Higgins, S. J.; Elliott, M.; Bennett, N.; et al. Long-Range Electron Tunnelling in Oligo-Porphyrin Molecular Wires. *Nat Nano* **2011**, *6*, 517–523.
- (20) Perrin, M. L.; Verzijl, C. J. O.; Martin, C. A.; Shaikh, A. J.; Eelkema, R.; van Esch, J. H.; van Ruitenbeek, J. M.; Thijssen, J. M.; van der Zant, H. S. J.; Dulić, D. Large Tunable Image-Charge Effects in Single-Molecule Junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 282–287.
- (21) Aradhya, S. V.; Venkataraman, L. Single-Molecule Junctions beyond Electronic Transport. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 399–409.
- (22) Luo, L.; Choi, S. H.; Frisbie, C. D. Probing Hopping Conduction in Conjugated Molecular Wires Connected to Metal Electrodes. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 631–645.
- (23) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Single Gold Atom Containing Oligo(phenylene)ethynylene: Assembly into LB Films and Electrical Characterization. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 784–793.
- (24) Xiang, D.; Wang, X.; Jia, C.; Lee, T.; Guo, X. Molecular-Scale Electronics: From Concept to Function. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 4318–4440.
- (25) Vuillaume, D. Molecular-Scale Electronics. *Comptes Rendus Phys.* **2008**, *9*, 78–94.
- (26) Akkerman, H. .; Boer, B. De. Electrical Conduction through Single Molecules and Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 13001.
- (27) Haick, H.; Cahen, D. Making Contact: Connecting Molecules Electrically to the Macroscopic World. *Prog. Surf. Sci.* **2008**, *83*, 217–261.
- (28) Vuillaume, D. Molecular Nanoelectronics. *Proc. IEEE* **2010**, *98*, 2111–2123.
- (29) Walker, A. V. Toward a New World of Molecular Devices: Making Metallic Contacts to Molecules. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2013**, *31*, 50816.
- (30) Costelle, L.; Räisänen, M. T.; Joyce, J. T.; Silien, C.; Johansson, L.-S.; Campbell, J. M.; Räisänen, J. Structural Evolution of Gas-Phase Coinage Metal Clusters in Thiolate Self-Assembled Monolayers on Au. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 22602–22607.
- (31) Lovrinčić, R.; Kraynis, O.; Har-Lavan, R.; Haj-Yahya, A.-E.; Li, W.; Vilan, A.; Cahen, D. A New Route to Nondestructive Top-Contacts for Molecular Electronics on Si: Pb Evaporated on Organic Monolayers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 426–430.
- (32) Metzger, R. M.; Xu, T.; Peterson, I. R. Electrical Rectification by a Monolayer of Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide Measured between Macroscopic Gold Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7280–7290.
- (33) Popoff, R. T. W.; Kavanagh, K. L.; Yu, H.-Z. Preparation of Ideal Molecular Junctions: Depositing Non-Invasive Gold Contacts on Molecularly Modified Silicon. *Nanoscale* **2011**, *3*, 1434–1445.
- (34) Scott, A.; Janes, D. B.; Risko, C.; Ratner, M. A. Fabrication and Characterization of Metal-Molecule-Silicon Devices. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 20–23.
- (35) Walker, A. V.; Tighe, T. B.; Cabarcos, O. M.; Reinard, M. D.; Haynie, B. C.; Uppili, S.; Winograd, N.;

- Allara, D. L. The Dynamics of Noble Metal Atom Penetration through Methoxy-Terminated Alkanethiolate Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3954–3963.
- (36) Shi, Z.; Lu, P.; Walker, A. V. UV Photoactivated Room Temperature CVD of Aluminum on Functionalized Self-Assembled Monolayers Adsorbed on Au. *Langmuir* **2012**, *28*, 16909–16916.
- (37) Zhu, Z.; Allara, D. L.; Winograd, N. Chemistry of Metal Atoms Reacting with Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 6686–6688.
- (38) Yaffe, O.; Scheres, L.; Segev, L.; Biller, A.; Ron, I.; Salomon, E.; Giesbers, M.; Kahn, A.; Kronik, L.; Zuilhof, H.; et al. Hg/Molecular Monolayer–Si Junctions: Electrical Interplay between Monolayer Properties and Semiconductor Doping Density. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10270–10279.
- (39) Har-Lavan, R.; Yaffe, O.; Joshi, P.; Kazaz, R.; Cohen, H.; Cahen, D. Ambient Organic Molecular Passivation of Si Yields near-Ideal, Schottky-Mott Limited, Junctions. *AIP Adv.* **2012**, *2*, 1–14.
- (40) Pookpanratana, S.; Robertson, J. W. F.; Jaye, C.; Fischer, D. A.; Richter, C. A.; Hacker, C. A. Electrical and Physical Characterization of Bilayer Carboxylic Acid-Functionalized Molecular Layers. *Langmuir* **2013**, *29*, 2083–2091.
- (41) Chiu, Y.-D.; Dow, W.-P.; Krug, K.; Liu, Y.-F.; Lee, Y.-L.; Yau, S.-L. Adsorption and Desorption of Bis-(3-Sulfopropyl) Disulfide during Cu Electrodeposition and Stripping at Au Electrodes. *Langmuir* **2012**, *28*, 14476–14487.
- (42) Silien, C.; Lahaye, D.; Caffio, M.; Schaub, R.; Champness, N. R.; Buck, M. Electrodeposition of Palladium onto a Pyridine-Terminated Self-Assembled Monolayer. *Langmuir* **2011**, *27*, 2567–2574.
- (43) Bonifas, A. P.; McCreery, R. L. 'Soft' Au, Pt and Cu Contacts for Molecular Junctions through Surface-Diffusion-Mediated Deposition. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 612.
- (44) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. Preparation of Nascent Molecular Electronic Devices from Gold Nanoparticles and Terminal Alkyne Functionalised Monolayer Films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7348–7355.
- (45) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. From an Organometallic Monolayer to an Organic Monolayer Covered by Metal Nanoislands: A Simple Thermal Protocol for the Fabrication of the Top Contact Electrode in Molecular Electronic Devices. *Adv. Mater. Interfaces* **2014**, *1*, 1400128 (6pp).
- (46) Martín, S.; Pera, G.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Marqués-González, S.; Low, P. J.; Pérez-Murano, F.; Nichols, R. J.; Cea, P. Towards the Fabrication of the Top-Contact Electrode in Molecular Junctions by Photoreduction of a Metal Precursor. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 3421–3426.
- (47) Martín, S.; Ballesteros, L. M.; González-Orive, A.; Oliva, H.; Marqués-González, S.; Lorenzoni, M.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Cea, P. Towards a Metallic Top Contact Electrode in Molecular Electronic Devices Exhibiting a Large Surface Coverage by Photoreduction of Silver Cations. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9036–9043.
- (48) Kim; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X.-Y.; Frisbie, C. D. Correlation between HOMO Alignment and Contact Resistance in Molecular Junctions: Aromatic Thiols versus Aromatic Isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970–4971.
- (49) Ashwell, G. J.; Williams, A. T.; Barnes, S. A.; Chappell, S. L.; Phillips, L. J.; Robinson, B. J.; Urasinska-Wojcik, B.; Wierzchowicz, P.; Gentle, I. R.; Wood, B. J. Self-Assembly of Amino–Thiols via Gold–Nitrogen Links and Consequence for in Situ Elongation of Molecular Wires on Surface-Modified Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4200–4208.
- (50) Huang, X.; Tang, S.; Mu, X.; Dai, Y.; Chen, G.; Zhou, Z.; Ruan, F.; Yang, Z.; Zheng, N. Freestanding Palladium Nanosheets with Plasmonic and Catalytic Properties. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *6*, 28.
- (51) Sebastián, V.; Smith, C. D.; Jensen, K. F.; Sebastian, V.; Smith, C. D.; Jensen, K. F. Shape-Controlled Continuous Synthesis of Metal Nanostructures. **2016**, 7534–7543.

- (52) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From Tunneling to Hopping: A Comprehensive Investigation of Charge. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.
- (53) González, M. T.; Zhao, X.; Manrique, D. Z.; Miguel, D.; Leary, E.; Gulcur, M.; Batsanov, A. S.; Rubio-Bollinger, G.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R.; et al. Structural versus Electrical Functionalization of Oligo(phenylene Ethynylene) Diamine Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 21655–21662.
- (54) Chailapakul, O.; Crooks, R. M. Interactions between Organized, Surface-Confined Monolayers and Liquid-Phase Probe Molecules. 4. Synthesis and Characterization of Nanoporous Molecular Assemblies: Mechanism of Probe Penetration. *Langmuir* **1995**, *11*, 1329–1340.
- (55) Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Nanostructured Monolayers on Carbon Substrates Prepared by Electrografting of Protected Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489–495.
- (56) Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S. Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7610–7630.
- (57) Kwon, S. G.; Hyeon, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-up Methods. *Small* **2011**, *7*, 2685–2702.
- (58) Kwon, S. G.; Piao, Y.; Park, J.; Angappane, S.; Jo, Y.; Hwang, N.-M.; Park, J.-G.; Hyeon, T. Kinetics of Monodisperse Iron Oxide Nanocrystal Formation by 'Heating-Up' Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12571–12584.
- (59) Finney, E. E.; Finke, R. G. Nanocluster Nucleation and Growth Kinetic and Mechanistic Studies: A Review Emphasizing Transition-Metal Nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *317*, 351–374.
- (60) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (61) Gascon, J.; Kapteijn, F.; Zornoza, B.; Sebastián, V.; Casado, C.; Coronas, J. Practical Approach to Zeolitic Membranes and Coatings: State of the Art, Opportunities, Barriers, and Future Perspectives. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 2829–2844.
- (62) Grigg, R.; Zhang, L.; Collard, S.; Ellis, P.; Keep, A. Facile Generation and Morphology of Pd Nanoparticles from Palladacycles and Carbon Monoxide. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 170–173.
- (63) Siril, P. F.; Ramos, L.; Beaunier, P.; Archirel, P.; Etcheberry, A.; Remita, H. Synthesis of Ultrathin Hexagonal Palladium Nanosheets. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5170–5175.
- (64) Rahman, M. T.; Krishnamurthy, P. G.; Parthiban, P.; Jain, A.; Park, C. P.; Kim, D.-P.; Khan, S. A. Dynamically Tunable Nanoparticle Engineering Enabled by Short Contact-Time Microfluidic Synthesis with a Reactive Gas. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2897.
- (65) Bradshaw, A. M.; Hoffmann, F. M. The Chemisorption of Carbon Monoxide on Palladium Single Crystal Surfaces: IR Spectroscopic Evidence for Localised Site Adsorption. *Surf. Sci.* **1978**, *72*, 513–535.
- (66) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- (67) Sebastián, V.; Smith, C. D.; Jensen, K. F. Shape-Controlled Continuous Synthesis of Metal Nanostructures. *Nanoscale* **2016**, *8*, 7534–7543.
- (68) Baunach, T.; Ivanovo, V.; Kolb, D. M.; Boyen, H. G.; Ziemann, P.; Büttner, M.; Oelhafen, P. A New Approach to the Electrochemical Metallization of Organic Monolayers: Palladium Deposition onto a 4,4'-Dithiodipyridine Self-Assembled Monolayer. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 2024–2028.
- (69) Tsyruľnikov, P. G.; Afonassenko, T. N.; Koshcheev, S. V.; Boronin, A. I. State of Palladium in Palladium-Aluminosilicate Catalysts as Studied by XPS and the Catalytic Activity of the Catalysts in the Deep Oxidation of Methane. *Kinet. Catal.* **2007**, *48*, 728–734.
- (70) Dressick, W. J.; Dulcey, C. S.; Georger, J. H.; Calabrese, G. S.; Calvert, J. M. Covalent Binding of Pd Catalysts to Ligating Self-Assembled Monolayer Films for Selective Electroless Metal Deposition. *J.*

- Electrochem. Soc.* **1994**, *141*, 210.
- (71) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Electrodeposition of Gold Nanoparticles on Aryl Diazonium Monolayer Functionalized HOPG Surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 1953–1960.
- (72) Barfidokht, A.; Ciampi, S.; Luais, E.; Darwish, N.; Gooding, J. J. The Influence of Organic-Film Morphology on the Efficient Electron Transfer at Passivated Polymer-Modified Electrodes to Which Nanoparticles Are Attached. *ChemPhysChem.* **2013**, *14*, 2190–2197.
- (73) García Raya, D.; Silien, C.; Blázquez, M.; Pineda, T.; Madueño, R. Electrochemical and AFM Study of the 2D-Assembly of Colloidal Gold Nanoparticles on Dithiol SAMs Tuned by Ionic Strength. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14617–14628.
- (74) Chazalviel, J.-N.; Allongue, P. On the Origin of the Efficient Nanoparticle Mediated Electron Transfer across a Self-Assembled Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 762–764.
- (75) Barfidokht, A.; Ciampi, S.; Luais, E.; Darwish, N.; Gooding, J. J. Distance-Dependent Electron Transfer at Passivated Electrodes Decorated by Gold Nanoparticles. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 1073–1080.
- (76) Diao, P.; Guo, M.; Zhang, Q. How Does the Particle Density Affect the Electrochemical Behavior of Gold Nanoparticle Assembly? **2008**, 7036–7046.
- (77) Felgenhauer, T.; Rong, H.; Buck, M. Electrochemical and Exchange Studies of Self-Assembled Monolayers of Biphenyl Based Thiols on Gold. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *551*, 309–319.
- (78) Abass, N. A. Al; Denuault, G.; Pletcher, D. The Unexpected Activity of Pd Nanoparticles Prepared Using a Non-Ionic Surfactant Template. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, No. 16, 4892–4899.
- (79) Gimeno, Y.; Hernández Creus, A.; González, S.; Salvarezza, R. C.; Arvia, A. J. Preparation of 100–160-Nm-Sized Branched Palladium Islands with Enhanced Electrocatalytic Properties on HOPG. *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1857–1864.
- (80) Corthey, G.; Rubert, A. A.; Benitez, G. A.; Fonticelli, M. H.; Salvarezza, R. C. Electrochemical and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Alkanethiols Adsorbed on Palladium Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2009**, No. 113, 6735–6742.
- (81) Pifferi, V.; Chan-Thaw, C.; Campisi, S.; Testolin, A.; Villa, A.; Falciola, L.; Prati, L. Au-Based Catalysts: Electrochemical Characterization for Structural Insights. *Molecules* **2016**, *21*, 261.
- (82) Aguilar-Sanchez, R.; Su, G. J.; Homberger, M.; Simon, U.; Wandlowski, T. Structure and Electrochemical Characterization of 4-Methyl-4'-(N-Mercaptoalkyl) Biphenyls on Au (111) - (1×1). *J. Phys. Chem.* **2007**, No. 111, 17409–17419.
- (83) Manrique, D. Z.; Huang, C.; Baghernejad, M.; Zhao, X.; Al-Owaedi, O. A.; Sadeghi, H.; Kaliginedi, V.; Hong, W.; Gulcur, M.; Wandlowski, T.; et al. A Quantum Circuit Rule for Interference Effects in Single-Molecule Electrical Junctions. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- (84) Mertens, S. F. L.; Bütikofer, A.; Siffert, L.; Wandlowski, T. Covalent versus Electrostatic Strategies for Nanoparticle Immobilisation. *Electroanalysis* **2010**, *22*, 2940–2946.
- (85) Vericat, C.; Benitez, G. A.; Vela, M. E.; Salvarezza, R. C.; Tognalli, N. G.; Fainstein, A. Restricted Surface Mobility of Thiolate-Covered Metal Surfaces: A Simple Strategy to Produce High-Area Functionalized Surfaces. *Langmuir* **2007**, *23*, 1152–1159.
- (86) Wold, D. J.; Frisbie, C. D. Fabrication and Characterization of Metal - Molecule - Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5549–5556.
- (87) Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. Simultaneous Nanoindentation and Electron Tunneling through Alkanethiol Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10011–10020.
- (88) Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*, 1793–1803.

- (89) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.
- (90) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600–3610.
- (91) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.



Capítulo 8.

Otras contribuciones en el marco de esta tesis doctoral

en el marco de esta tesis doctoral

Índice capítulo 8. Otras contribuciones

1. Introducción.....	197
2. <i>Large area and scalable electronic devices made of highly organized monolayers sandwiched between two carbonaceous electrodes.....</i>	197
3. <i>Towards molecular electronic devices based on 'all-carbon' wires</i>	200
4. <i>Nanofabrication and electrochemical characterization of self-assembled monolayers sandwiched between metal nanoparticles and electrode surfaces.....</i>	202
5. Referencias	205

1. Introducción

Este capítulo está dedicado al trabajo de investigación realizado durante la tesis doctoral fruto de mi participación en líneas de investigación al margen de los proyectos asociados a los contratos disfrutados como personal investigador, pero que han contribuido igualmente al proceso formativo como futura doctora en Ciencias y forman parte de mi tesis doctoral.

En particular, he participado en una investigación orientada a la electrónica molecular sobre electrodos basados en carbono, eludiendo el uso de metales (lo que abre paso a la optoelectrónica molecular así como a una electrónica más sostenible medioambientalmente y más económica). Por otra parte, también he colaborado en un trabajo orientado al uso de hilos moleculares totalmente basados en carbono. En ambas contribuciones, mi participación ha estado centrada en el uso de la química click y concretamente la CuAAC, que se ha utilizado para funcionalizar la superficie de diferentes sistemas y así obtener información adicional sobre las monocapas fabricadas. Como se ha comentado previamente ([apdo. 2.2.](#), [cap. 2](#)), la reacción consiste en la formación del anillo de triazol a partir de la reacción entre un bloque que contiene el grupo funcional azida y un bloque que contiene el alquino. Para todos los sistemas, el derivado de azida utilizado es el azidometilferroceno (FcCH_2N_3), sintetizado de acuerdo a procedimientos ya publicados.¹ La elección de este reactivo se debe a las propiedades redox del ferroceno, fácilmente detectable mediante voltametría cíclica.²⁻⁷ En cuanto al triple enlace que participa en la CuAAC, es el grupo funcional terminal de las moléculas que forman las monocapas ensambladas sobre los distintos sustratos. Estas contribuciones están resumidas en los apartados 2 y 3 de este capítulo.

Desde el punto de vista más formativo se ha realizado otra aportación, resumida en el apartado 4 de este capítulo. En este caso se trata de un trabajo de investigación dirigido al alumnado de estudios superiores y se ha planteado como una práctica de laboratorio y que ha sido publicado en la revista *Journal of Chemical Education*.

2. Large area and scalable electronic devices made of highly organized monolayers sandwiched between two carbonaceous electrodes

El objetivo de este trabajo es fabricar dispositivos electrónicos moleculares tipo sándwich donde los electrodos sean de naturaleza carbonosa y donde la unión molecular, al menos con el electrodo inferior, sea muy fuerte.

Con este objetivo se ha fabricado una monocapa ensamblada sobre un sustrato de HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) a partir del compuesto 4-(4-(4-(trimetilsilil etinil) fenil etinil) fenil etinil) anilina, [figura 8.1.](#), denominado como TMS-OPE-NH₂,⁸ mediante la técnica denominada *electrografting*.^{9,10}

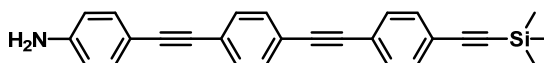


Figura 8.1. Estructura del compuesto TMS-OPE-NH₂

Gracias a la utilización de esta técnica, el *electrografting* (figura 8.2. paso de 1 a 2), se obtiene el sistema HOPG|OPE-TMS (punto 2, figura 8.2.), con un enlace C-C covalente como unión molecular. A continuación, se elimina el grupo trimetilsilano que protege al triple enlace orientado hacia el exterior de la monocapa mediante la incubación de la muestra en TBAF:THF, dando lugar al sistema HOPG|OPE (figura 8.2. punto 3).

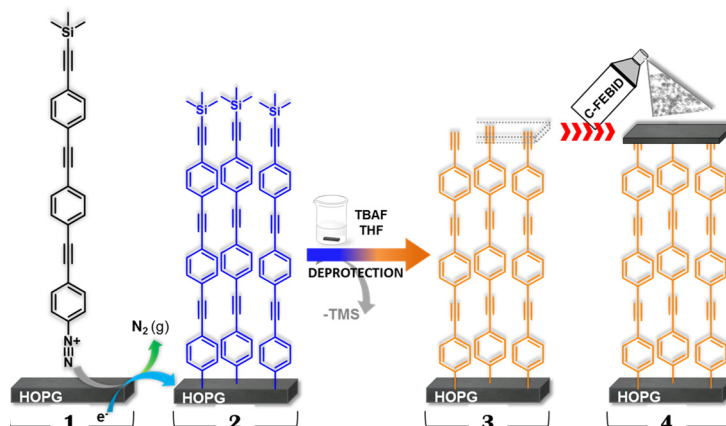


Figura 8.2. Esquema del proceso de fabricación del dispositivo.

Además de utilizar XPS, espectroscopia Raman, AFM y VC (ver Anexo III) para conocer las características de las monocapas fabricadas en este punto del proceso, (punto 3 de la figura 8.2.), se ha realizado la funcionalización de la misma mediante química click, tal como se ilustra en la figura 8.3.

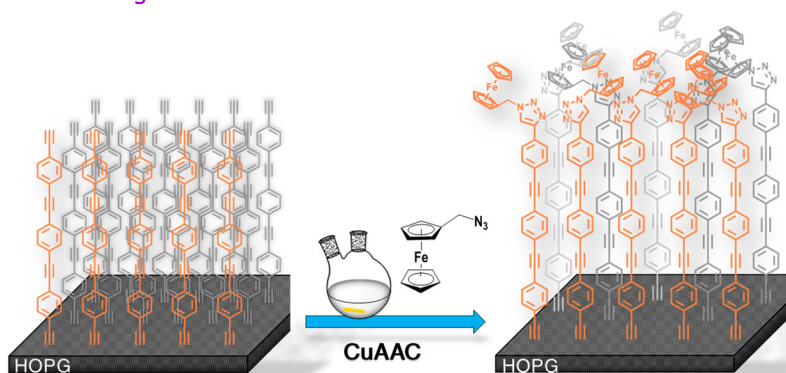


Figura 8.3. Ilustración de la funcionalización superficial de la monocapa mediante CuAAC.

Las condiciones de reacción para llevar a cabo la reacción de funcionalización de la monocapa son: en un schlenk se introducen las muestras HOPG|OPE junto con una disolución de FcCH₂N₃ (volumen final de 10 mL en un mezcla de disolventes EtOH:H₂O 1:1). Sobre este se añade una mezcla, previamente preparada en otro schlenk, que contiene 0,5 eq de CuSO₄·5H₂O, 0,5 eq de TBTA y 0,5 eq de ascorbato de sodio por eq de

FcCH₂N₃ presente en el volumen final, en EtOH:H₂O 1:1 y bajo atmósfera inerte. El sistema se mantiene cerrado, a 40 °C y en agitación durante 24 horas. Tras este tiempo de reacción se extraen las muestras y se lavan abundantemente tal como se ha indicado en el capítulo 2, apdo. 2.2.

Una vez las muestras están lavadas y secas, se realiza la voltametría cíclica a diferentes velocidades de barrido utilizando 0,1 M KClO₄ en ACN y 0,1 M KCl como sonda redox y electrolito respectivamente. Electrodo de referencia Ag/Ag⁺ (0,01 M AgNO₃ en ACN). Como se aprecia en la figura 8.4. a. se observan los picos correspondientes a la oxidación (pico anódico) y reducción (pico catódico) del ferroceno enlazado covalentemente.

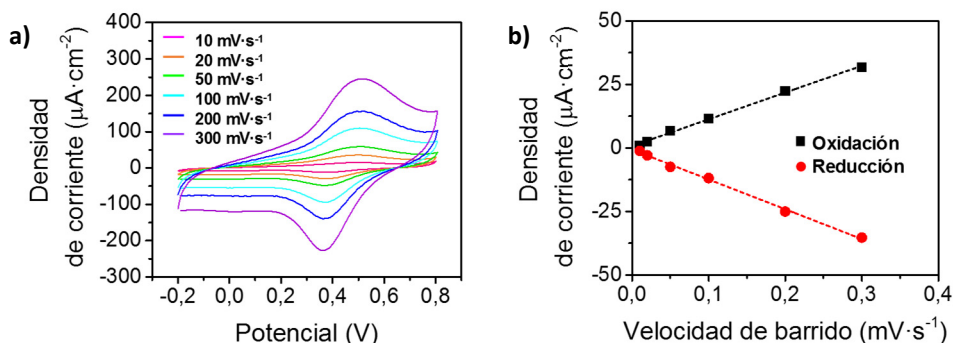


Figura 8.4. a) Voltagramas registrados tras la funcionalización superficial a las velocidades de barrido indicadas (0,1 M KClO₄). **b)** Densidad de corriente de los picos anódico y catódico, dependencia lineal de la velocidad de barrido aplicada.

Además, existe una relación lineal entre la velocidad de barrido aplicada y la densidad de corriente, figura 8.4. b., hecho que está asociado a la inmovilización de la especie redox activa (ferroceno) en la superficie. De acuerdo al trabajo publicado por P. Hapiot y Y. R. Leroux¹¹ se ha calculado el recubrimiento superficial conseguido (Γ) a través de la CuAAC en función de la respuesta electroquímica registrada, obteniéndose un $\Gamma = 3,05 \cdot 10^{-10}$ mol·cm⁻², valor que es acorde a lo reportado en bibliografía.^{11,12} Comparado con el valor teórico calculado para el recubrimiento superficial ($3,34 \cdot 10^{-10}$ mol·cm⁻²), se obtiene un ratio de recubrimiento alcanzado de $\theta = 0,91$, siendo 1 el máximo.

La constante heterogénea de velocidad de la transferencia eléctrica, K_{ET} , entre los ferrocenilos que ahora forman parte de la molécula y el plano basal subyacente del sustrato del HOPG, se ha calculado mediante el análisis de Laviron,¹³ ver Anexo III. El valor obtenido es $K_{ET} = 2,78 \pm 0,25$ s⁻¹, valor que resulta de un orden de magnitud mayor al obtenido para electrodos basados en grafeno 3D funcionalizados con derivados similares.¹³ Este hecho se ha atribuido a una mejora en la transferencia electrónica gracias a la mayor ordenación presente en el sistema HOPG|OPE.

El siguiente paso es la fabricación del electrodo superior basado en carbono, punto 4 de la figura 8.2. Para ello se ha utilizado naftaleno como precursor y el electrodo de carbono amorfo ha sido depositado sobre los sistemas HOPG|OPE mediante la técnica FEBID (*focused electron beam induced deposition*).^{14,15} Se han realizado nanodepósitos de

distintos tamaños de un espesor de 50 nm, **figura 8.5. a**. Posteriormente, se han registrado curvas $I-V$ (corriente vs potencial) *in situ* mediante micropuntas eléctricas, a fin de detectar la presencia de cortocircuitos en los dispositivos fabricados, **figura 8.5. b**. Satisfactoriamente, las medidas realizadas sobre un total de 23 dispositivos de diferentes tamaños, muestran la ausencia de cortocircuitos y además la escalabilidad del sistema, lo que resulta muy interesante para aplicaciones en electrónica molecular.

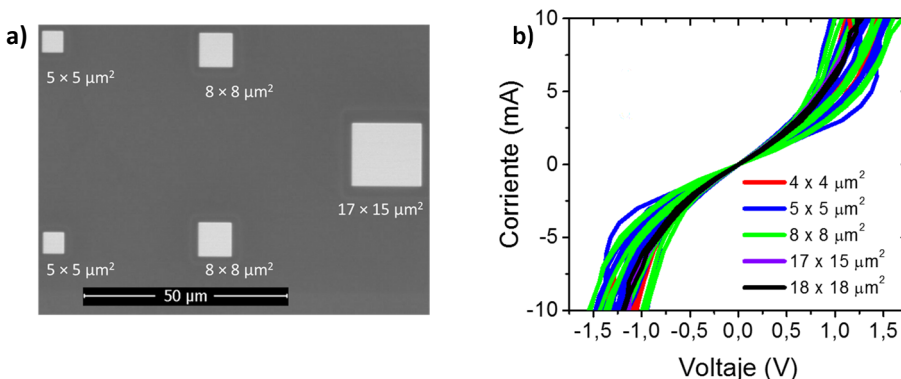


Figura 8.5. a) Imagen SEM en la que se observan 5 áreas distintas donde se ha depositado el electrodo superior. **b)** Ejemplos de curvas $I-V$ registradas para los dispositivos.

En el **Anexo III**, apdo. 2, se adjunta un borrador inicial de la futura publicación asociada a estos resultados en el que se incluyen los detalles experimentales.

3. Towards molecular electronic devices based on 'all-carbon' wires

Este trabajo consiste en la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares en los que el cable molecular integrado entre los electrodos metálicos está formado únicamente por carbono. La estrategia de trabajo seguida se resume en la **figura 8.6**.

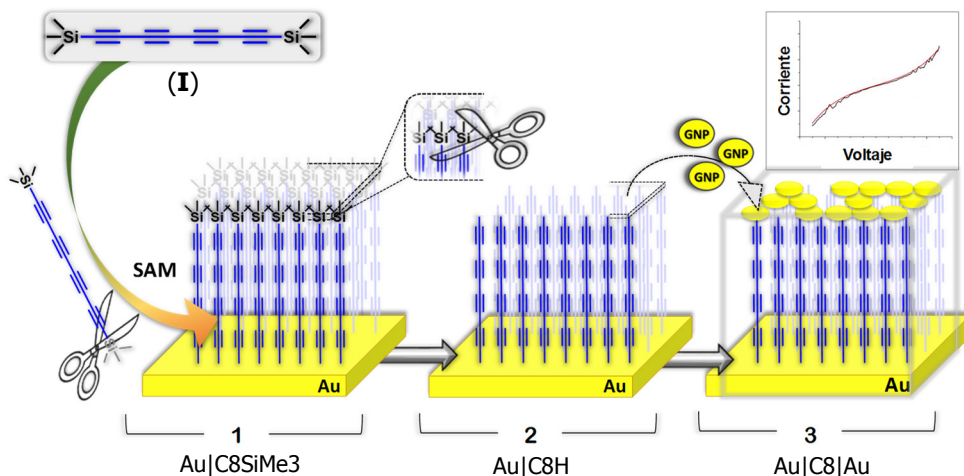


Figura 8.6. Estructura del compuesto 1,8-bis(trimetilsilil)octa-1,3,5,7-tetraeno, (**I**) y esquema global del proceso de fabricación de los dispositivos.

El primer paso hacia la elaboración de estos dispositivos es la obtención de una monocapa autoensamblada sobre un sustrato de Au (111) que actúa a modo de electrodo inferior. Esto se consigue tras optimizar las condiciones de incubación del sustrato en una disolución del compuesto **I**, en la que se emplea la cantidad exacta de TBAF para producir la desprotección sólo de uno de los triples enlaces terminales, dando lugar a la formación del ensamblado Au|C8SiMe₃, (figura 8.6.). En una segunda etapa, a través de la misma metodología se elimina el grupo protector –TMS dejando accesible el triple enlace terminal orientado hacia el exterior de la monocapa, estructura denominada como Au|C8H. Con esta desprotección secuencial se controla la reactividad de los acetilenos terminales ya que presentan facilidad de enlace con otras especies químicas y consigo mismos.¹⁶

Las muestras de Au|C8H se han caracterizado mediante QCM, AFM y espectroscopia Raman (Anexo III). Además de estas técnicas, la desprotección del triple enlace terminal se ha comprobado con la participación de este en la reacción de cicloadición CuAAC, dado que si no estuviese disponible no cabría la funcionalización con el azidometilferroceno.

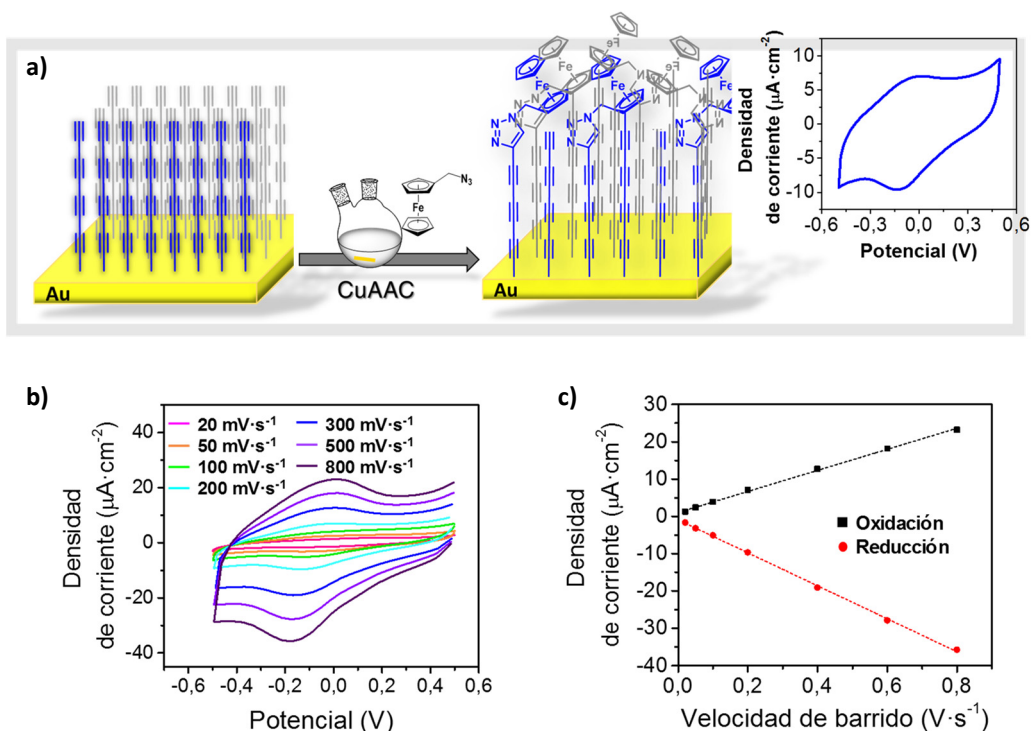


Figura 8.7. **a)** Ilustración de la funcionalización superficial de la monocapa mediante CuAAC. **b)** Voltagramas registrados tras la funcionalización superficial a las velocidades de barrido indicadas (HMIm-PF₆, electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl (3M)). **c)** Densidad de corriente de los picos anódico y catódico, dependencia lineal de la velocidad de barrido aplicada.

La metodología de funcionalización superficial de la monocapa, así como el registro de la respuesta electroquímica a diferentes velocidades son procedimientos muy similares al

caso previo y están disponibles en el [Anexo III](#). Una ilustración del sistema, así como los voltagramas registrados se encuentran resumidos en la [figura 8.7](#).

Una vez caracterizado el ensamblado Au|C8H, el siguiente paso es la fabricación del electrodo superior basado en GNPs. Para ello se realiza la incubación de las muestras en una disolución fresca de GNPs desnudas de acuerdo a las condiciones previamente optimizadas. De esta forma se fabrica el dispositivo Au|C8|Au, punto 3 de la [figura 8.6](#).

La deposición de las nanopartículas se ha confirmado de nuevo mediante espectroscopia Raman y AFM. De esta forma queda demostrado el enlace Au-C del hilo molecular tanto con el electrodo inferior como con el superior.

Finalmente se han registrado curvas $I-V$ sobre el sistema Au|C8|Au a través de un AFM conductivo. En este estudio se ha observado un buen comportamiento eléctrico del dispositivo traducido en la ausencia de cortocircuitos en el mismo.

Todos los datos experimentales obtenidos y la caracterización realizada durante la fabricación del dispositivo se encuentran en la publicación adjunta en el [Anexo III](#): A. Moneo, A. González-Orive, S. Bock, M. Fenero, L. Herrero, D. Costa-Milán, M. Lorenzoni, R.J. Nichols, P. Cea, F. Pérez-Murano, P. J. Low and S. Martín. *Nanoscale*, **2018**, 10 (29), 14128-14138.

4. Nanofabrication and electrochemical characterization of self-assembled monolayers sandwiched between metal nanoparticles and electrode surfaces

La fabricación y caracterización electroquímica de monocapas autoensambladas entre electrodos metálicos se ha planteado desde un punto de vista didáctico, con la finalidad de que pueda ser llevado a cabo por estudiantes de grado o de máster y sirva como introducción a la temática de modificaciones superficiales dentro de las amplias posibilidades que abarca el campo de la nanociencia y los nanomateriales. Como contenidos se incluye el aprendizaje de:

- la técnica del autoensamblaje
- los diferentes sustratos sobre los que se deposita una monocapa orgánica
- el manejo y principio básico de la QCM como técnica de caracterización
- el manejo e interpretación de la VC como técnica de caracterización
- la síntesis de nanopartículas de oro y su utilización como electrodo superior

De manera breve, el objetivo es observar el bloqueo de un electrodo inducido por la presencia de una monocapa orgánica compacta y sin defectos, así como la posterior recuperación de la respuesta electroquímica gracias a la fabricación de un electrodo superior fabricado con nanopartículas de oro (GNPs).

El compuesto utilizado es el bifenil-4,4'-ditiol que forma una monocapa autoensamblada altamente organizada sobre sustratos de Au. El proceso se sigue mediante QCM, figura 8.8. a., con la finalidad de determinar el tiempo de incubación adecuado para obtener el grado de recubrimiento máximo. Una vez se obtiene el ensamblado Au|SAM, se estudia su comportamiento electroquímico mediante VC.

Si se compara la respuesta electroquímica del electrodo de Au desnudo (figura 8.8. b., línea continua negra), con la registrada para la muestra Au|SAM se observa un bloqueo completo de la transferencia electrónica (figura 8.8. b., línea punteada). Es decir, no se observan los picos de oxidación y reducción correspondientes a la sonda redox utilizada, $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)^{3+}$ 1 mM (acuosa), hecho que está asociado a la presencia de la monocapa.¹⁷

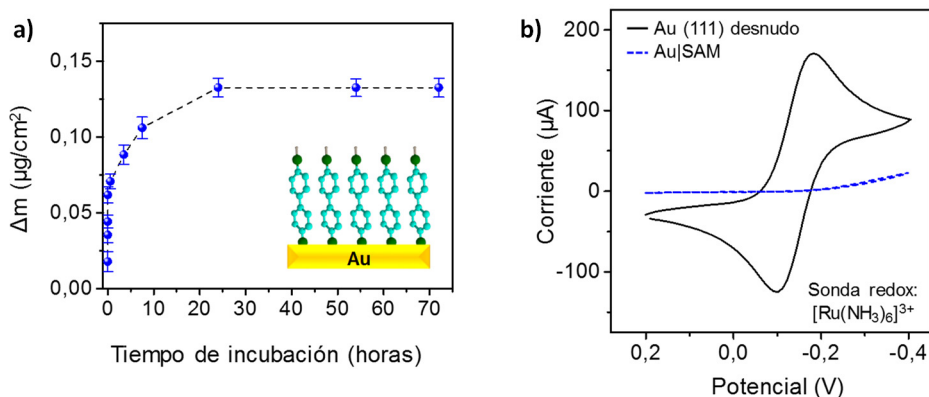


Figura 8.8. a) Evolución temporal del recubrimiento superficial de un sustrato de oro incubado en una disolución de bifenil-4,4'-ditiol. **b)** Voltagramas registrados para un sustrato Au (111) desnudo y para el sustrato de Au (111) con la monocapa autoensamblada tras 24 h de incubación.

Una vez se ha observado este efecto bloqueo, el siguiente paso consiste en depositar GNPs sobre la SAM a modo de electrodo superior mediante la incubación de la muestra Au|SAM en una disolución previamente preparada de GNPs.

* Síntesis de nanopartículas de Au desnudas (GNPs).

Para estos dispositivos, lo que se quiere obtener es un contacto directo entre la molécula o monocapa orgánica de interés y las nanopartículas metálicas. Por lo tanto, no es posible utilizar especies químicas que sirvan para limitar o controlar el tamaño de las nanopartículas en formación y que además eviten la agregación entre nanopartículas, ya que es bastante probable que estos compuestos generen una interferencia en las medidas eléctricas. No obstante, la síntesis de nanopartículas recubiertas es la más abundante en la bibliografía.^{18,19,20}

Con la finalidad de obtener nanopartículas de oro desnudas y poder utilizarlas en los sistemas de trabajo que se abordan en este trabajo de investigación, se ha adaptado uno de los procedimientos ya existentes, eliminando el compuesto que envuelve la

nanopartícula,²¹ además de trabajar en concentraciones menores (dos órdenes de magnitud) con el objetivo de minimizar la agregación entre ellas.

En los últimos años se ha estado utilizando una metodología²² en la que la dispersión de GNPs se preparaba a partir de disoluciones acuosas de NaBH₄ y HAuCl₄ en proporción 1,6:1 en moles respectivamente. Dado que hasta el momento no se había estudiado la influencia de la proporción de reductor y recientemente se ha visto que es un parámetro que puede influir en las propiedades de las nanopartículas,^{23,24} paralelamente se ha realizado un estudio aumentando la proporción de este reductor y midiendo los diámetros de las nanopartículas obtenidas mediante DLS (*dynamic light scattering*). El equipo utilizado es un Zetasizer Nano ZS. Los resultados obtenidos se resumen en la [tabla 8.1](#).

Tabla 8.1.

HAuCl ₄ :NaBH ₄ (1:1,6)	Diámetro hidrodinámico (nm)*	Nº de poblaciones / Índice polidispersidad* ²
Medida 1	5,2	1 población. IPD≥1
Medida 2	7,8	1 población. IPD≥1
Medida 3	16,3	1 población. IPD=0,8
HAuCl ₄ :NaBH ₄ (1:2,5)	Diámetro hidrodinámico (nm)*	Nº de poblaciones / Índice polidispersidad
Medida 1	7,9	1 población. IPD≥1
Medida 2	9,0	1 población. IPD=0,8
Medida 3	8,5	1 población. IPD=0,4
HAuCl ₄ :NaBH ₄ (1:5)	Diámetro hidrodinámico (nm)*	Nº de poblaciones / Índice polidispersidad
Medida 1	8,5	1 población. IPD=0,5
Medida 2	8,5	1 población. IPD=0,8
Medida 3	8,3	1 población. IPD=0,3

(*) % número

(²) El índice de polidispersidad (IPD) es un parámetro que proporciona directamente el equipo para cada medida realizada, que provee información sobre la muestra medida: valores cercanos a 0 indican que la muestra es monodispersa así como valores cercanos a la unidad indican que la muestra presenta gran variedad de tamaños.

Como se desprende de los resultados mostrados en la [tabla 8.1](#), al aumentar la proporción de reductor respecto al precursor de Au, se obtiene un diámetro de nanopartícula más reproducible con un PDI menor, por lo tanto, se han actualizado las condiciones de síntesis de las GNPs a estas últimas, confirmando mediante UV-vis se ha visto que el plasmón de resonancia superficial de estas GNPs aparece a 528 nm.

Volviendo al sistema bajo estudio, de nuevo el tiempo de incubación necesario para obtener el máximo recubrimiento de GNPs se controla mediante QCM, [figura 8.9. a](#). Tras fabricar el sistema Au|SAM|GNPs se realiza de nuevo la VC sobre la muestra.

En este paso final de caracterización electroquímica se observa la recuperación de la transferencia electrónica, **figura 8.9. b**, es decir, se reactiva el transporte de carga a través del electrodo superior, las GNPs en este caso y por ende a través de la monocapa autoensamblada hasta llegar al sustrato de Au subyacente. En otras palabras, se observan de nuevo los picos de oxidación y reducción relativos a la sonda redox, tal como se muestra en el voltagrama rojo de la **figura 8.9. b**. correspondiente al dispositivo Au|SAM|GNPs.

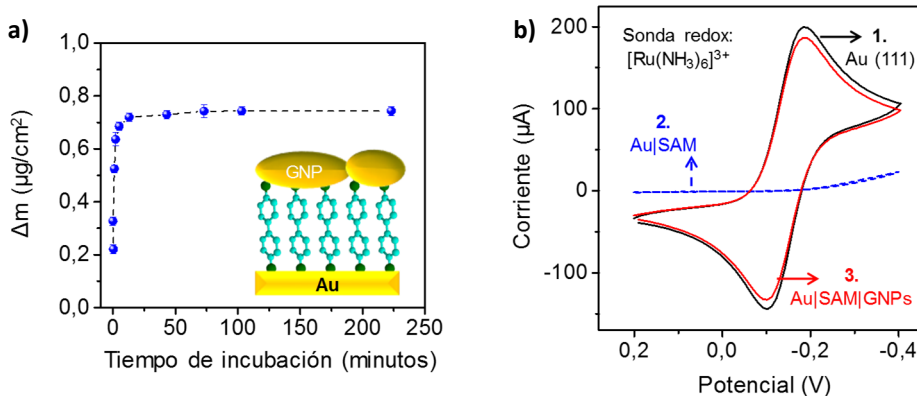


Figura 8.9. a) Evolución de la masa de GNPs depositadas en función del tiempo de incubación sobre una muestra Au|SAM. **b)** Voltagramas registrados para: 1. sustrato de Au (111) desnudo, 2. sustrato de Au (111) con la monocapa autoensamblada tras 24 horas de incubación, 3. muestra Au|SAM incubada en la disolución de GNPs durante 100 minutos.

Los detalles del experimental utilizado y de todos procedimientos se encuentran en el artículo adjunto en el **Anexo III**: P. Cea, S. Martín, A. González-Orive, H.M. Osorio, P. Quintín and L. Herrer. *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93 (8), 1441–1445.

5. Referencias

- (1) Casas-Solvas, J. M.; Vargas-Berenguel, A.; Capitán-Vallvey, L. F.; Santoyo-González, F. Convenient Methods for the Synthesis of Ferrocene – Carbohydrate Conjugates. *Org. Lett.* **2004**, 6, 3687–3690.
- (2) Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noë, J.-M.; Ment Roux, C.; Hapiot, P. Efficient Covalent Modification of a Carbon Surface: Use of a Silyl Protecting Group To Form an Active Monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 14039–14041.
- (3) Lee, L.; Brooksby, P. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Mixed Monolayer Organic Films via Sequential Electrografting from Aryldiazonium Ion and Arylhydrazine Solutions. *Langmuir* **2013**, 29, 3133–3139.
- (4) Ciampi, S.; Choudhury, M. H.; Ahmad, S. A. B. A.; Darwish, N.; Brun, A. Le; Gooding, J. J. The Impact of Surface Coverage on the Kinetics of Electron Transfer through Redox Monolayers on a Silicon Electrode Surface. *Electrochim. Acta* **2015**, 186, 216–222.
- (5) Leroux, Y. R.; Hui, F.; Hapiot, P. A Protecting-Deprotecting Strategy for Structuring Robust Functional Films Using Aryldiazonium Electroreduction. *J. Electroanal. Chem.* **2013**, 688, 298–303.
- (6) Pla-Vilanova, P.; Aragonès, A. C.; Ciampi, S.; Sanz, F.; Darwish, N.; Díez-Pérez, I. The Spontaneous Formation of Single-Molecule Junctions via Terminal Alkynes. *Nanotechnology* **2015**, 26, 381001 (7 pp).

- (7) Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L. Bilayer Molecular Electronics: All-Carbon Electronic Junctions Containing Molecular Bilayers Made with 'Click' Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1–4.
- (8) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398–13405.
- (9) Baranton, S.; Bélanger, D. In Situ Generation of Diazonium Cations in Organic Electrolyte for Electrochemical Modification of Electrode Surface. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6961–6967.
- (10) Breton, T.; Bélanger, D. Modification of Carbon Electrode with Aryl Groups Having an Aliphatic Amine by Electrochemical Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711–8718.
- (11) Leroux, Y. R.; Hapiot, P. Nanostructured Monolayers on Carbon Substrates Prepared by Electrografting of Protected Aryldiazonium Salts. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 489–495.
- (12) Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Covalently Anchored Carboxyphenyl Monolayer via Aryldiazonium Ion Grafting: A Well-Defined Reactive Tether Layer for on-Surface Chemistry. *Langmuir* **2014**, *30*, 7104–7111.
- (13) Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J. Electrochemistry of Redox-Active Self-Assembled Monolayers. *Coord Chem Rev* **2010**, *254*, 1769–1802.
- (14) Utke, I.; Hoffmann, P.; Melngailis, J. Gas-Assisted Focused Electron Beam and Ion Beam Processing and Fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2008**, *26*, 1197–1276.
- (15) Van Dorp, W. F.; Hagen, C. W. A Critical Literature Review of Focused Electron Beam Induced Deposition. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 81301 (42 pp).
- (16) Chalifoux, W. A.; Tykwinski, R. R. Synthesis of Polyyynes to Model the Sp-Carbon Allotrope Carbyne. *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 967–971.
- (17) Cea, P.; López, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. The Use of Cyclic Voltammetry to Probe the Passivation of Electrode Surfaces by Well-Ordered Self-Assembly and Langmuir-Blodgett Films. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 723–725.
- (18) Stankus, D. P.; Lohse, S. E.; Hutchison, J. E.; Nason, J. A. Interactions between Natural Organic Matter and Gold Nanoparticles Stabilized with Different Organic Capping Agents. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 3238–3244.
- (19) Liu, X.; Atwater, M.; Wang, J.; Huo, Q. Extinction Coefficient of Gold Nanoparticles with Different Sizes and Different Capping Ligands. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2007**, *58*, 3–7.
- (20) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- (21) Itoh, H.; Naka, K.; Chujo, Y. Synthesis of Gold Nanoparticles Modified with Ionic Liquid Based on the Imidazolium Cation. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3026–3027.
- (22) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascón, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. Preparation of Nascent Molecular Electronic Devices from Gold Nanoparticles and Terminal Alkyne Functionalised Monolayer Films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7348–7355.
- (23) Wagner, J.; Tshikhudo, T. R.; Köhler, J. M. Microfluidic Generation of Metal Nanoparticles by Borohydride Reduction. *Chem. Eng. J.* **2008**, *135S*, S104–S109.
- (24) Lin, C.; Tao, K.; Hua, D.; Ma, Z.; Zhou, S. Size Effect of Gold Nanoparticles in Catalytic Reduction of P-Nitrophenol with NaBH₄. *Molecules* **2013**, *18*, 12609–12620.



Chapter 9.

PhD summary

& conclusions

The subject of this thesis may be described as the design, synthesis and assembly of new functional materials for use in molecular electronics together with the development of novel methods of device fabrication. The objective of this work is to contribute to overcome the main challenges in the topical area of molecular electronics which is widely regarded in the scientific literature as a platform for the future electronic technology. In such a technology it is expected that either single molecules or monolayers can work as functional units or basic elements in circuitry.

In the next paragraphs brief summaries of each of the thesis chapters are presented, underlying the most relevant conclusions.

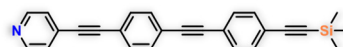
Chapter 1

In chapter 1 the historical context of molecular electronics is introduced together with the key milestones in the field achieved to date. An exhaustive list of the main challenges and also bottlenecks in the area is presented. Finally, the research and academic objectives of the thesis are described.

Chapter 2

In chapter 2 the synthesis protocols together with the techniques used for the characterization of the novel compounds prepared in this work are presented. Additionally, a summary of the Self-Assembly and Langmuir-Blodgett methodologies of film formation is included, and also a description of all the techniques used for the characterization of the nanostructured materials fabricated within this work.

Chapter 3

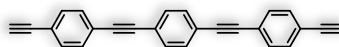


The role played by the anchor group is of fundamental importance for the development of robust and highly efficient electron transport molecular junctions. In chapter 3 a new OPE derivative incorporating a pyridine terminal group on one termini of the OPE rigid skeleton and a trimethylsilane group on the other end of the molecule (compound called TMS-OPE-Py in this work) is synthesized. The pyridine group, accordingly to the literature, ensures a robust and stable molecular junction with the bottom electrode. The trimethylsilane group, due to its hydrophobic character, does not compete with the pyridine one upon the anchoring of the molecule at the air-water interface in Langmuir films and ensures the formation of directionally oriented monolayers by the LB method in which the trimethylsilane is oriented to air. In addition, this group can be subsequently cleaved leaving the underlying terminal acetylene freely available for later functionalization. The LB monolayers of TMS-OPE-Py here fabricated are characterized by a wide variety of spectroscopic, microscopic and electrochemical techniques revealing the formation of

homogeneous, densely-packed films, free of defects or 3D aggregates. The electronic properties are studied through *I-V* curves recorded with an STM by using the TTC method.

The new TMS-OPE-Py molecular wire here studied shows a conductance value similar to that of other *state-of-the-art* monodentate OPE derivatives, which makes this compound a suitable candidate for molecular electronics applications.

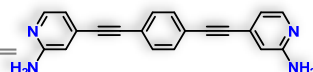
Chapter 4



In Chapter 4 well-ordered and tightly-packed monolayer films of 1,4-bis(2-(4-ethynylphenyl)ethynyl)benzene, HOPEH, are fabricated *via* a simple self-assembly process on gold, taking advantage of the ready formation of alkynyl C-Au σ -bonds. In contrast with gold-supported monolayer films of comparable OPE derivatives which incorporate other anchoring groups, the electrochemical measurements using several electrochemical redox reveal that this molecular junction presents a remarkably low charge transfer barrier. The very low voltage transition ($V_{trans} = 0.51$ V) from direct tunneling (rectangular barrier) to field emission (triangular barrier) is indicative of a low tunneling barrier and is consistent with the facile charge transport observed through the C-Au contacted SAM of this molecule.

These observations – low charge transfer barrier and low voltage transition in molecular wires contacted through a C-Au junction - might be used as a starting point for the smart design of versatile, robust and large platforms with potential applications in the fabrication of electrochemical sensors and immunosensors, plasmonics, electrocatalysis, electroanalysis, and photovoltaics devices.

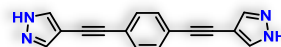
Chapter 5



There are very few studies in the literature reporting molecular junctions of bidentate anchoring groups but the results published so far suggest that such groups may result in more conducting molecular junctions with improved stability. The novelty introduced in Chapter 5 is the exploration of the surface and the electrical behavior of a symmetric molecular wire (here called 2APyB) incorporating a bidentate anchor group, namely a 2-aminopyridine group which is deposited on gold. Single molecule studies of this molecular junction reveal a conductance value one order of magnitude larger than the *state-of-the-art* monodentate materials of OPE derivatives. High quality LB films of 2APyB also show large conductance values, with these studies opening the door towards further research to understand the influence of hydrogen bonds in the electrical behavior of this compound.

The improved conductance of the novel molecular wire 2APyB generates new expectations for the development of improved molecular junctions by the use of bidentate anchoring groups.

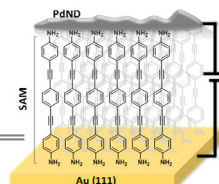
Chapter 6



To further confirm the main conclusion of chapter 5, in Chapter 6 another bidentate OPE derivative is synthesized. 1,4-bis((1H-pyrazol-4-yl)ethynyl)benzene, abbreviated as PBP, is probed to exhibit a large affinity for gold. The molecule in solution is capable of capturing gold atoms from a flat metal surface forming complex dispersed aggregates. Single molecule electrical studies of this compound exhibit an unconventional behavior, with current vs. distance curves featuring peak-shape events vs. the classical plateau-like events observed in metal-molecule junctions. Two conducting states are observed with large conductance values ($2.3 \cdot 10^{-4} G_0$ and $3.4 \cdot 10^{-4} G_0$), i.e. one order of magnitude higher than other monodentate OPE derivatives. A combination of experimental and theoretical calculations (DFT) indicates that the peak-shape event can be attributed to a change in the pyrazolyl protonation state upon the STM tip retraction step. Additionally, the electrical behavior of LB films incorporating PBP exhibit a remarkable influence of the pH of the subphase, with films prepared onto a basic subphase having a conductance value 4 times larger than those prepared onto pure water.

To conclude, PBP is a very promising molecular wire for both large-ensemble and single molecule approaches due to its high conductance values, the very robust molecular junction provided by the pyrazolyl moiety, and a switching response upon pH variations.

Chapter 7



Deposition of the top-contact electrode without detrimental of the underneath organic monolayer or formation of short-circuits is a significant challenge in the production of large area molecular electronic devices. In Chapter 7 a new methodology for the deposition of a metallic top-contact electrode is proposed. Palladium nanodeposits (PdNDs) have been deposited onto a highly-packed SAM monolayer of a symmetric amine-terminated OPE derivative on gold (the bottom electrode). The PdNPs growth-procedure takes place inside a CO_2 -pressurized reactor under optimized experimental conditions. The as-obtained metal|monolayer|metal device has been characterized by several techniques revealing a densely packed top-contact PdNDs electrode with a remarkably high surface area coverage (85 %) onto an undamaged organic monolayer. Importantly, these nascent gold|SAM|PdNDs devices are free of short-circuits as evidenced by conductive-AFM (PF-TUNATM) experiments.

The PdNDs- CO_2 confined growth methodology here proposed is a successful and innovative approach for the metallic top-contact fabrication onto organic monolayers.

Chapter 8

Chapter 8 briefly describes the contribution of the PhD candidate to other projects running in the group. One of this projects is oriented to the development of a carbon-based molecular electronics technology (with potential advantages such as limiting the use of expensive metals, avoiding quenching by metals in optomolecular electronic applications, as well as the development of transparent, flexible and foldable devices, moving towards a future bio-integrable electronic technology). The contribution of the PhD candidate in two papers is presented. In the first one an "all-carbon" molecular wire assembled on gold is reported and in the second one an "all-carbon" electrodes based molecular electronic device is fabricated. These results open the door to future investigations in the field of a carbon based electronic technology. Finally, a contribution in an educational paper is also presented, where electron transfer across self-assembled monolayers mediated by gold nanoparticles is analysed as a topic for debate in order to stimulate interest of undergraduates and master students in the fields of nanoscience and nanotechnology.

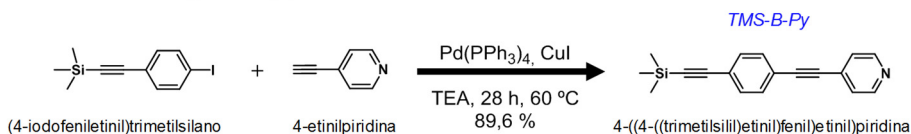
Anexos

Anexo I. Espectros.....	I
Anexo II. Tablas.....	XIII
Anexo III. Publicaciones.....	XIX

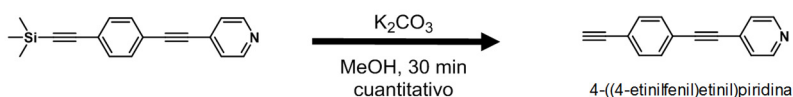
• Molécula TMS-OPE-Py

Ruta sintética

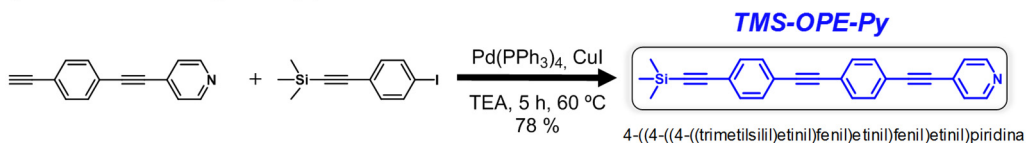
1) Reacción de Sonogashira (1)



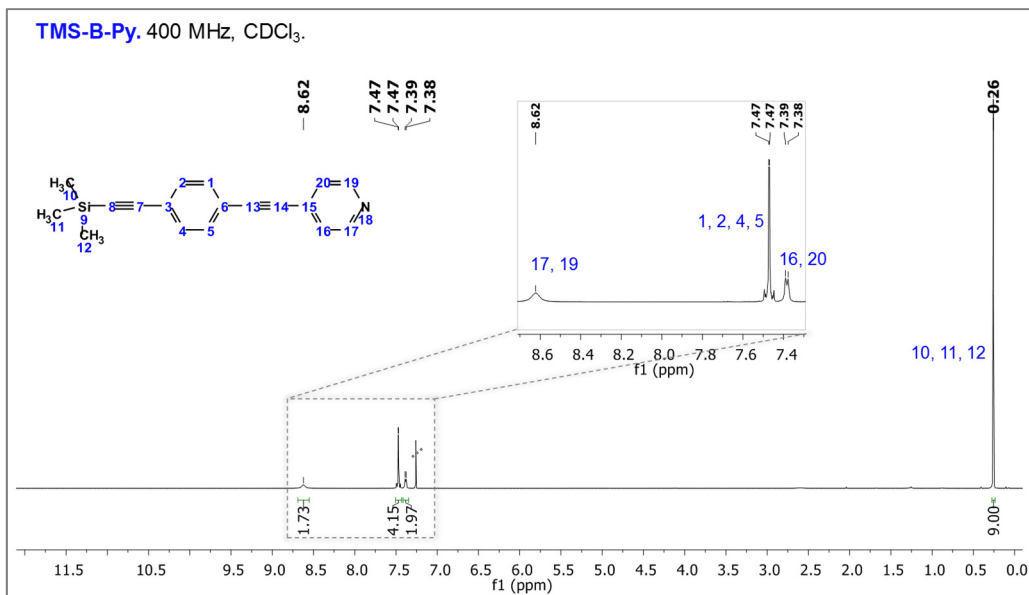
2) Desprotección



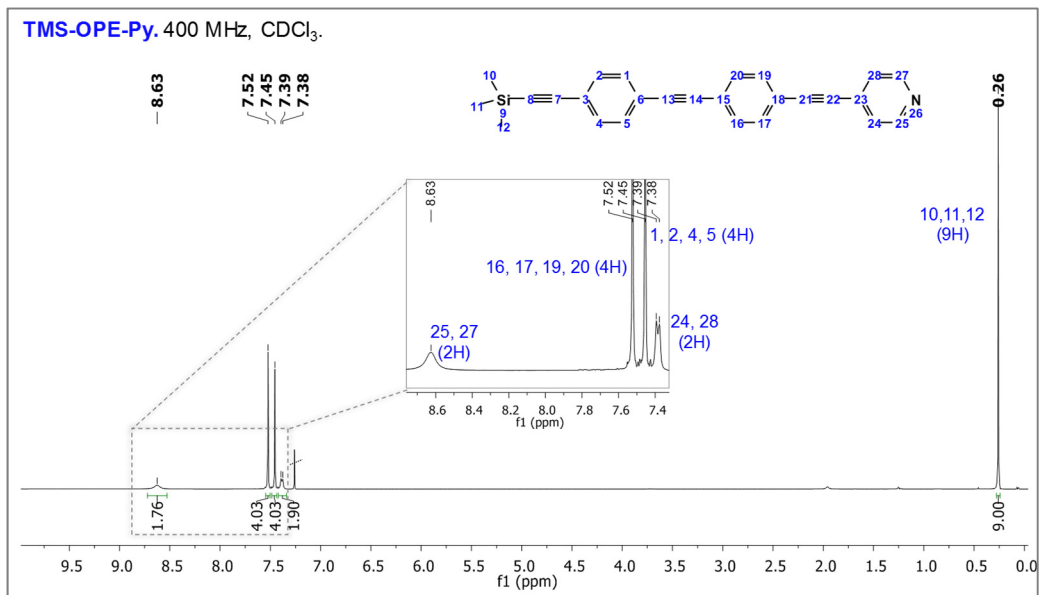
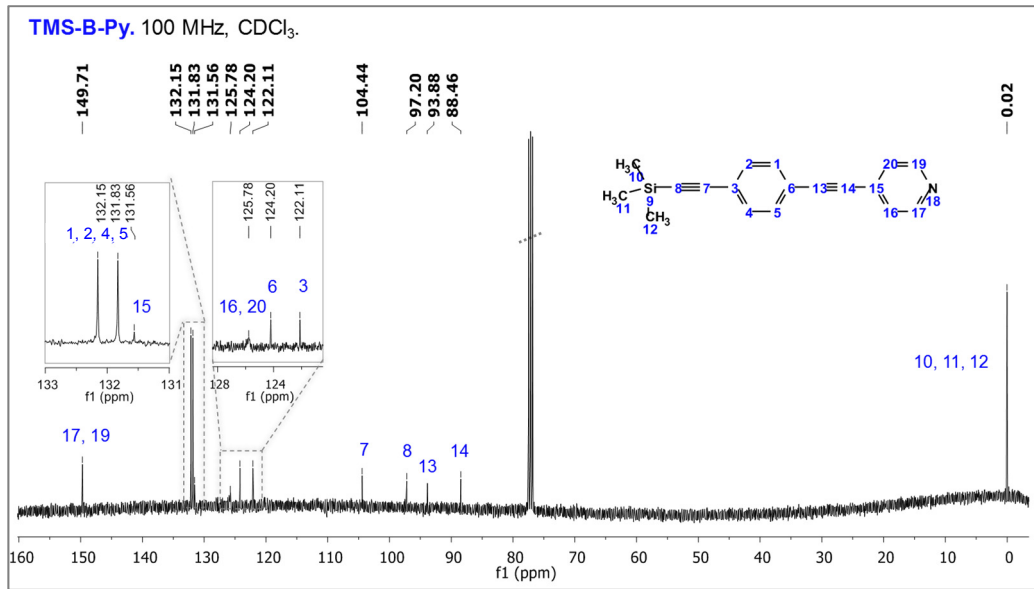
3) Reacción de Sonogashira (2)

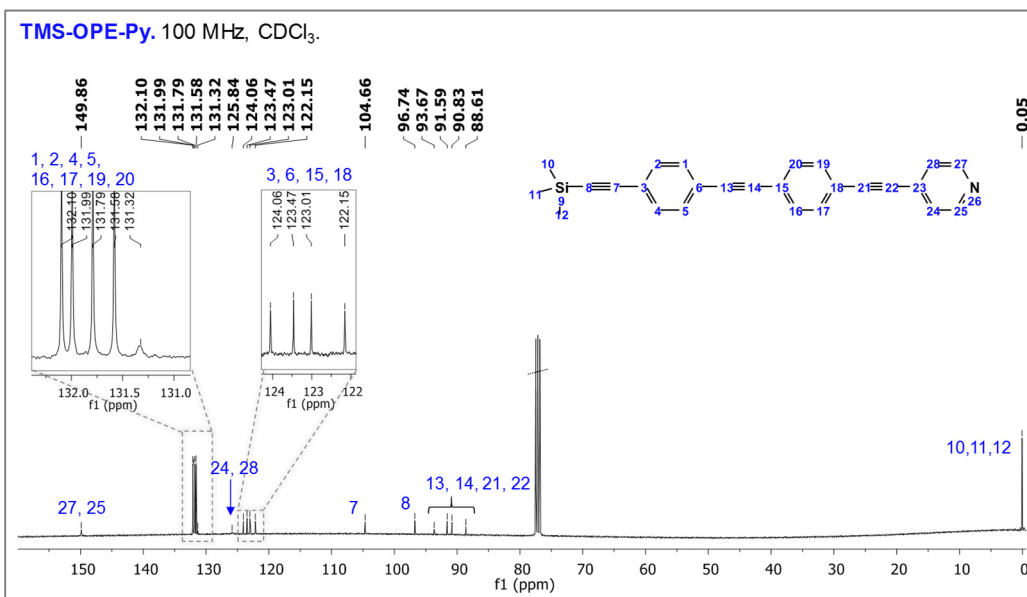


Espectros RMN (^1H y ^{13}C)

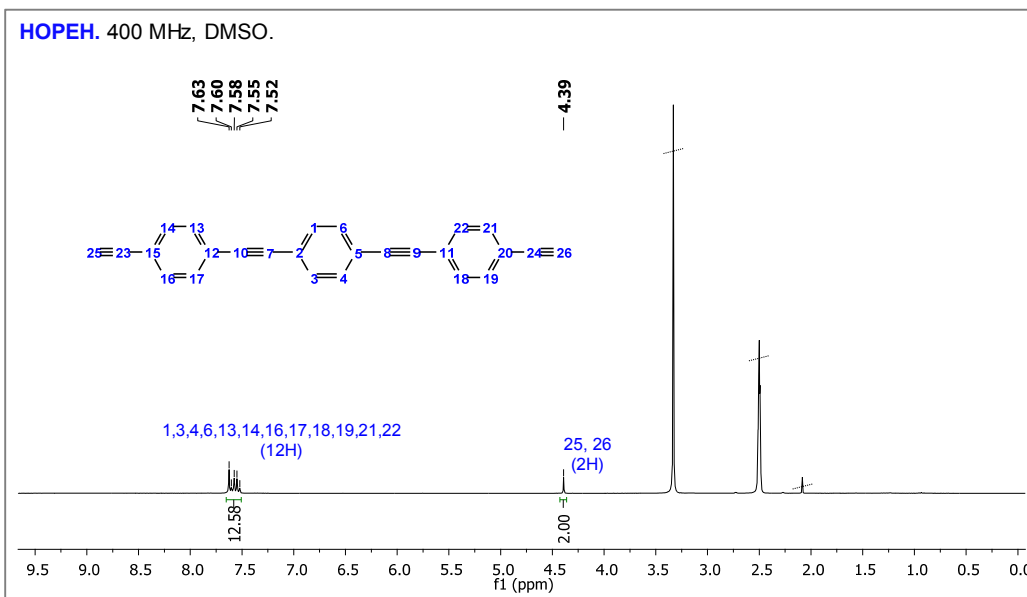


Espectros





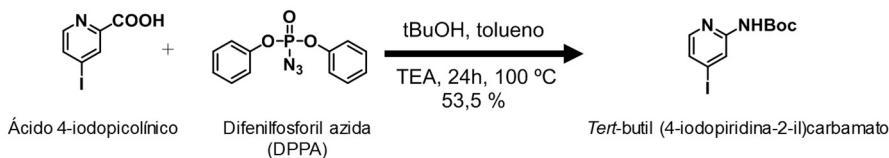
• **Molécula HOPEH**



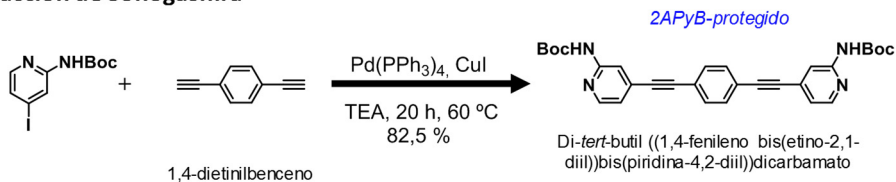
• Molécula 2APyB

Ruta sintética

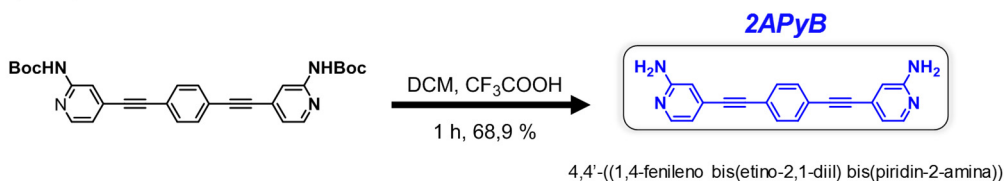
1) Protección



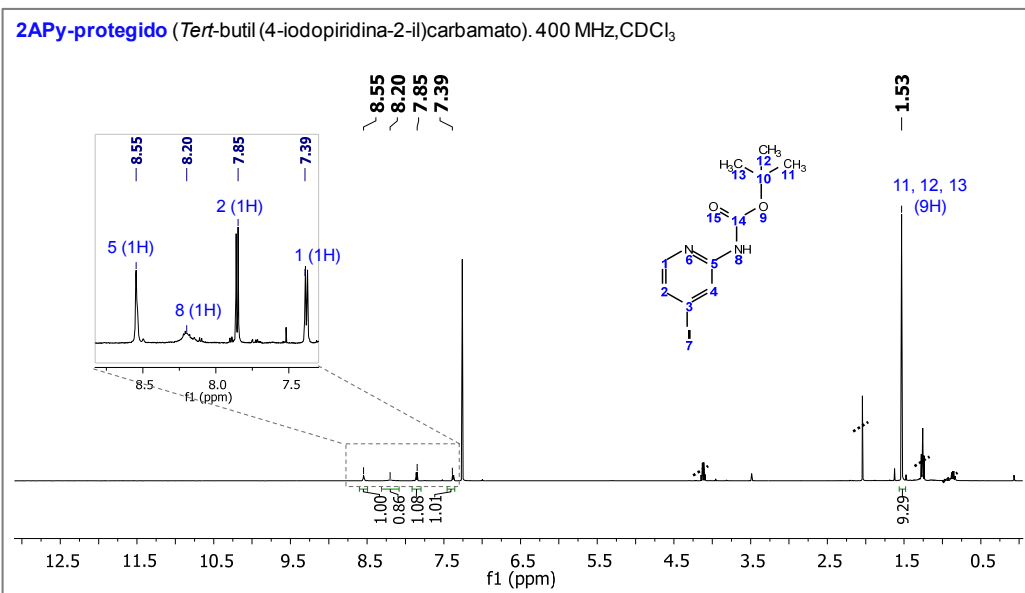
2) Reacción de Sonogashira

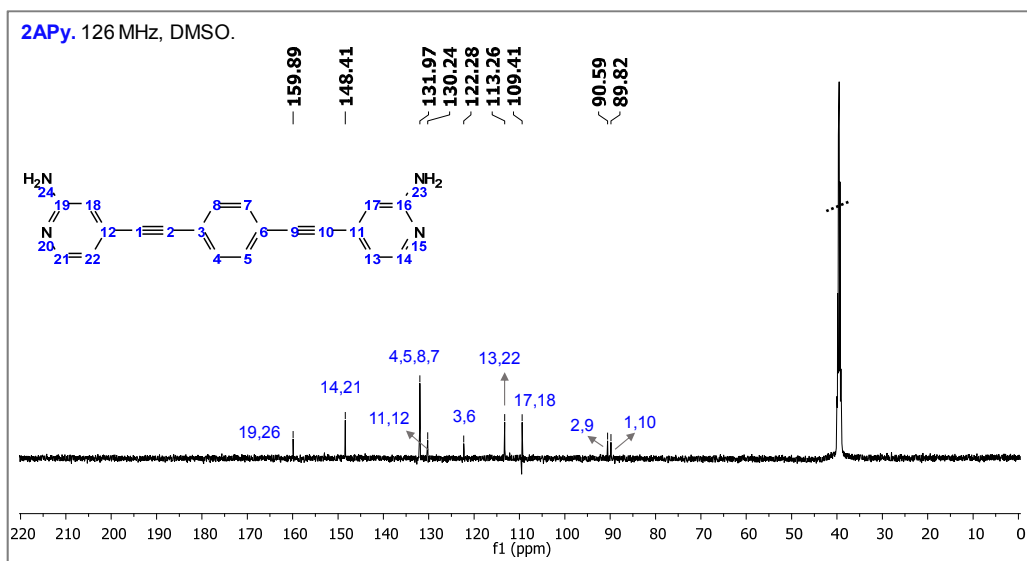
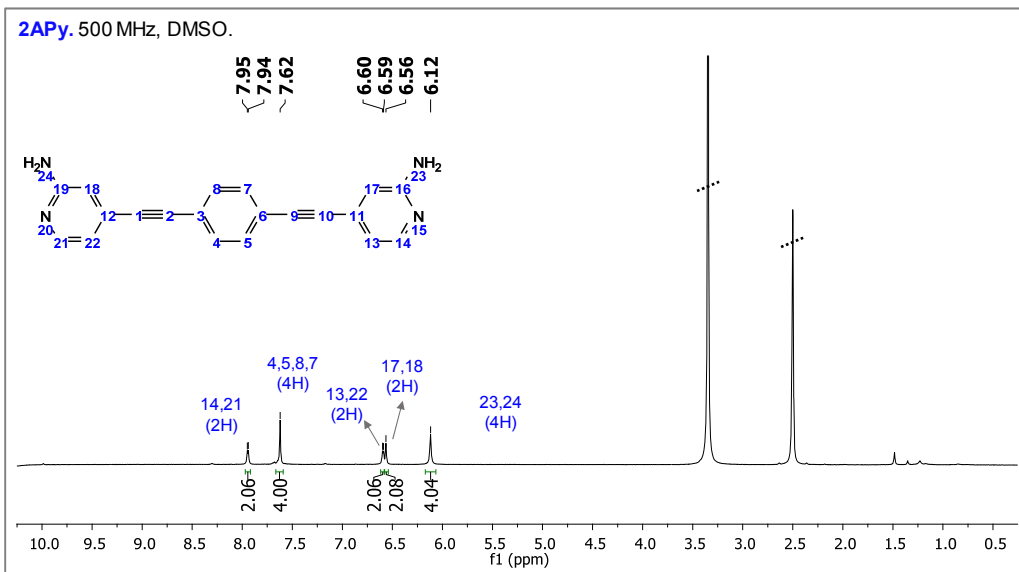


3) Desprotección



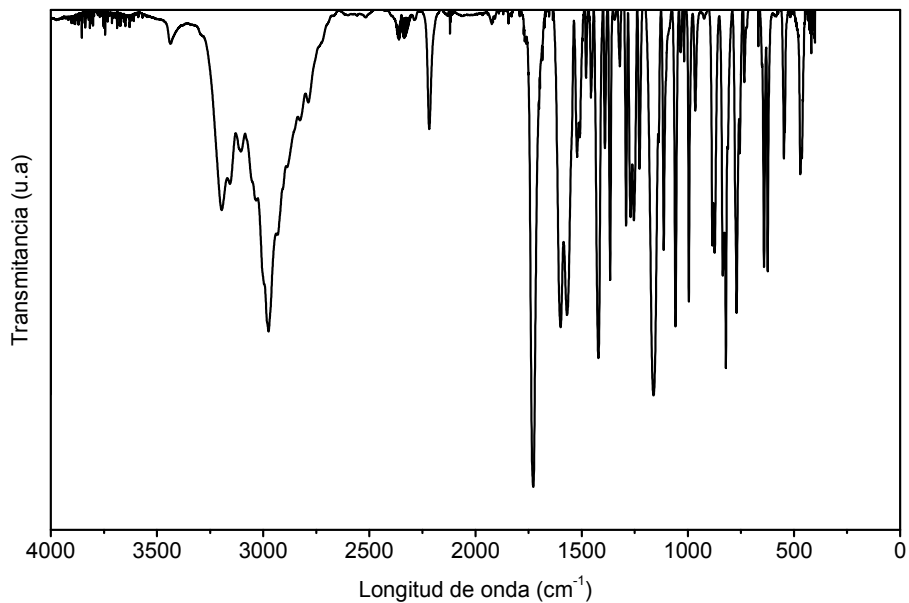
Espectros RMN (^1H ^{13}C)



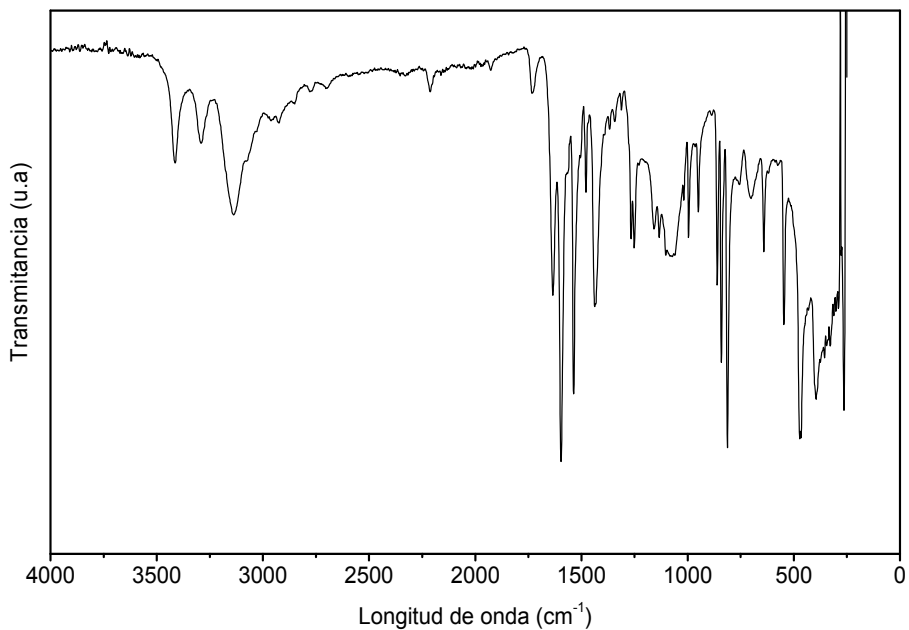


Espectros IR

2APyB-protegido



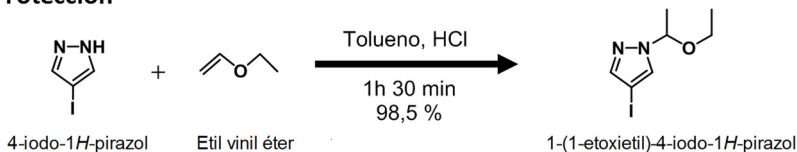
2APyB



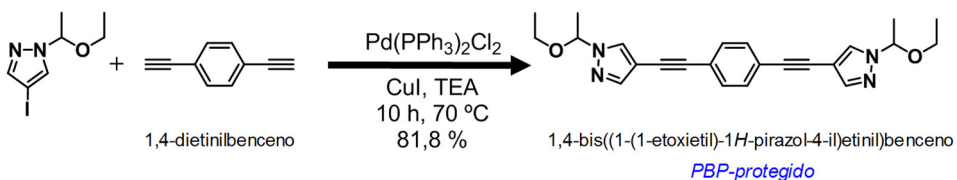
• Molécula PBP

Ruta sintética

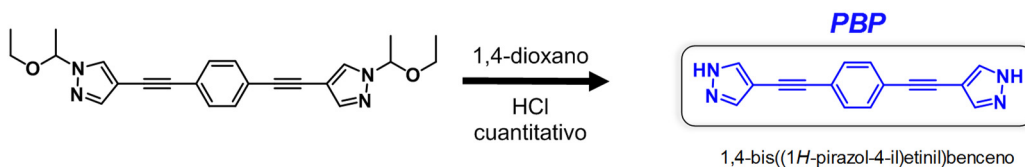
1) Protección



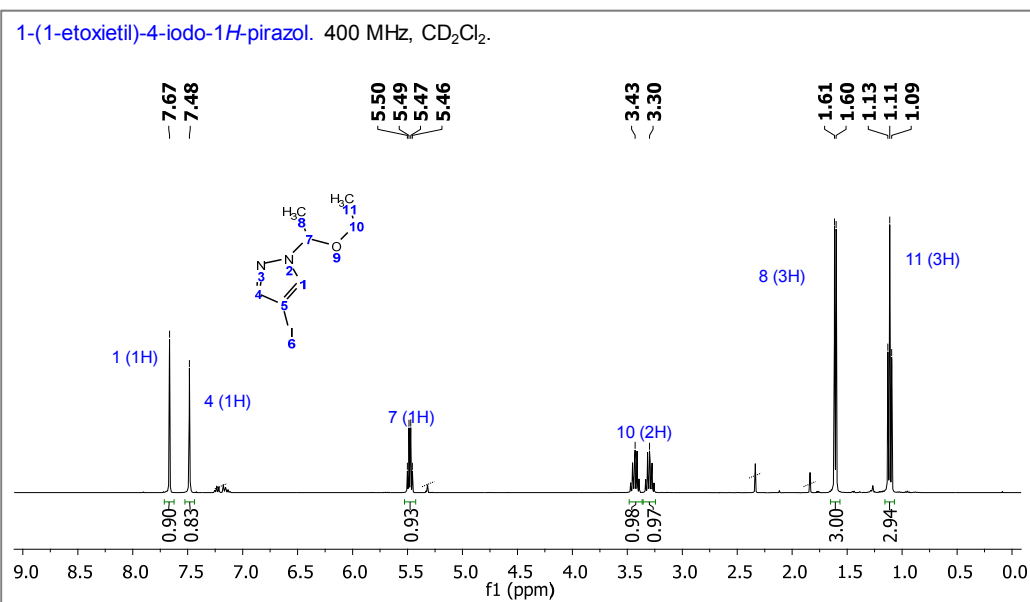
2) Reacción de Sonogashira



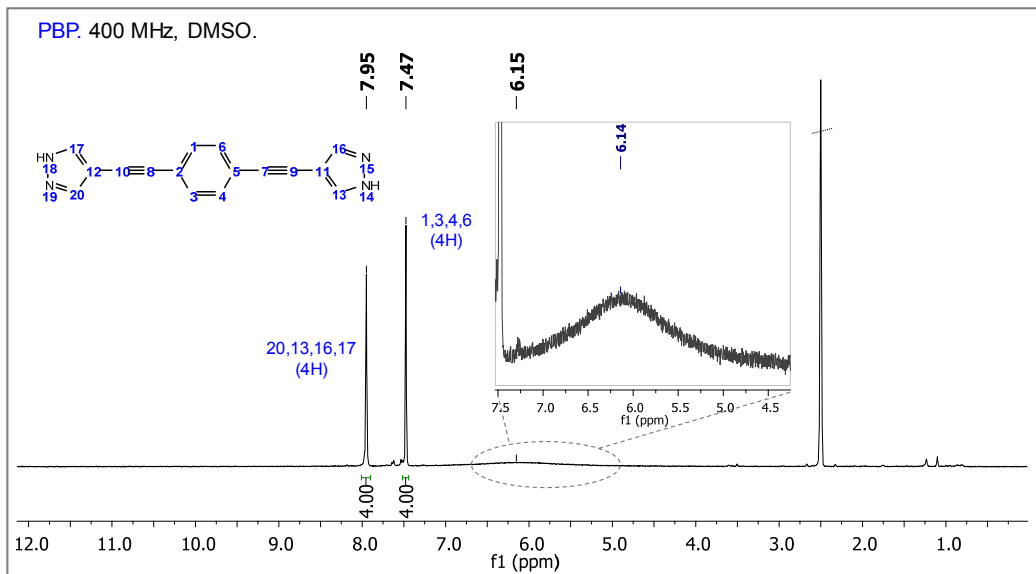
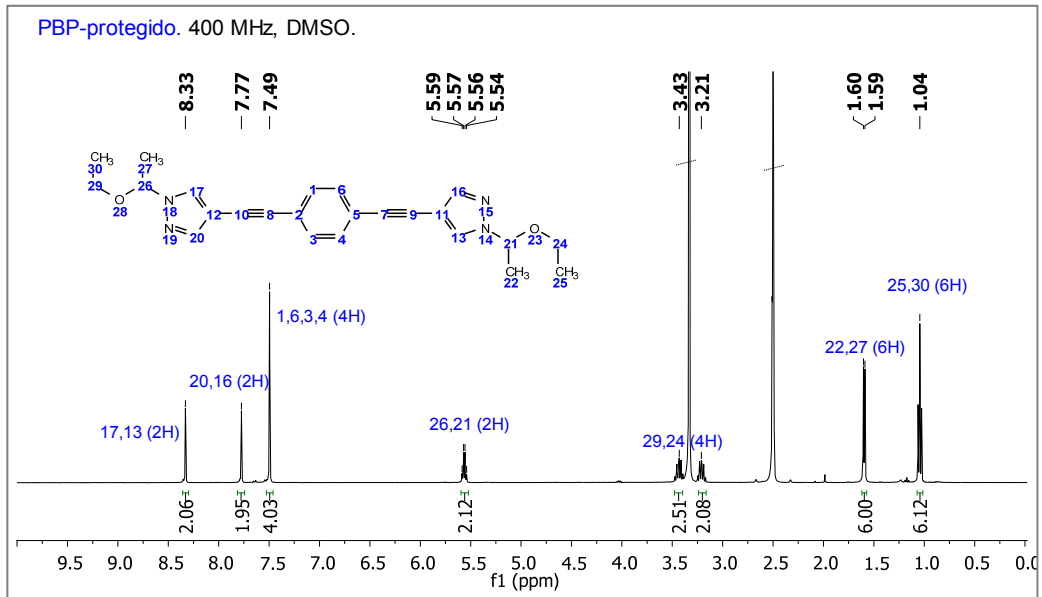
3) Desprotección

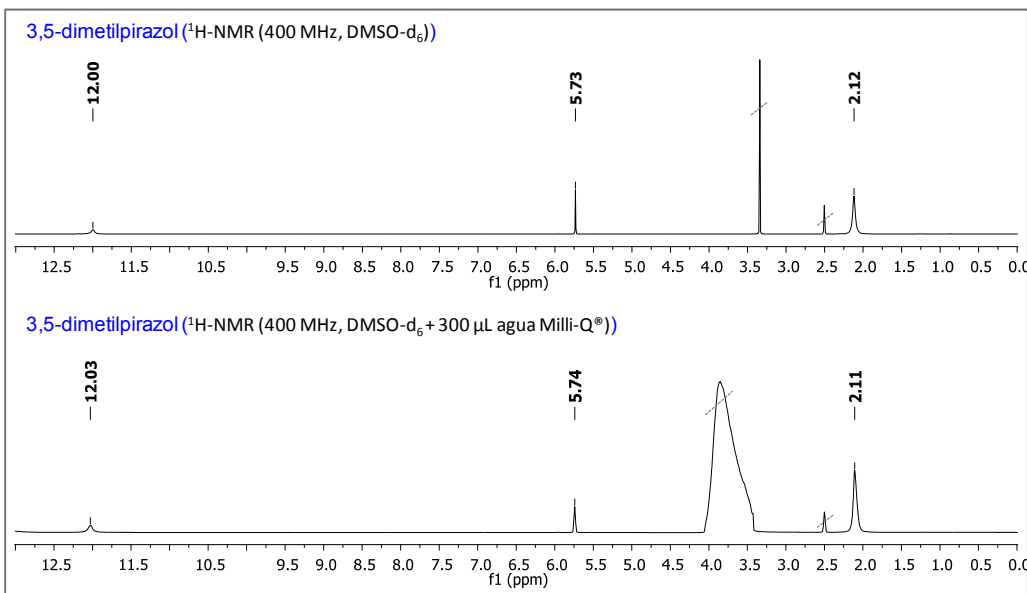
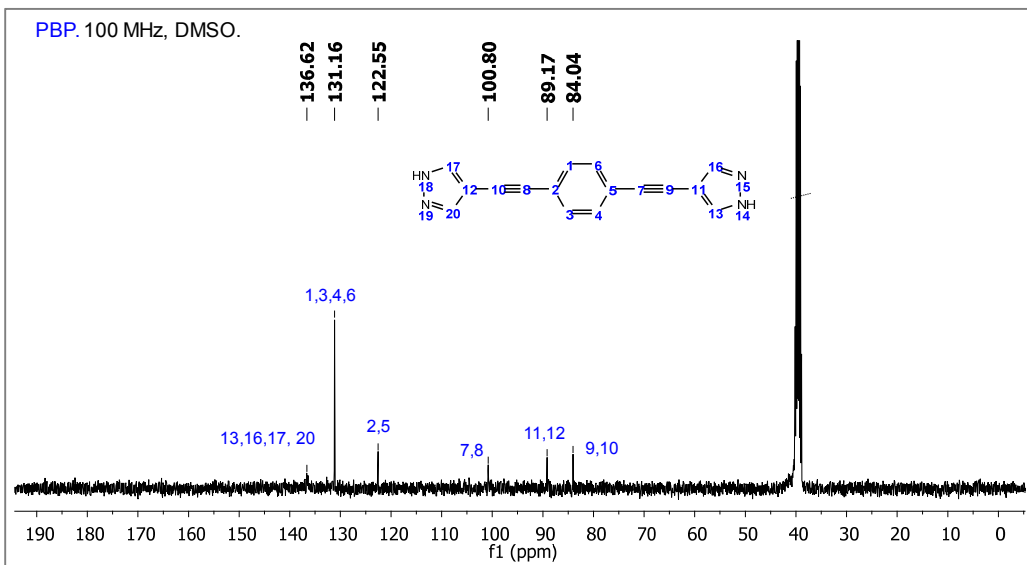


Espectros RMN (^1H y ^{13}C)

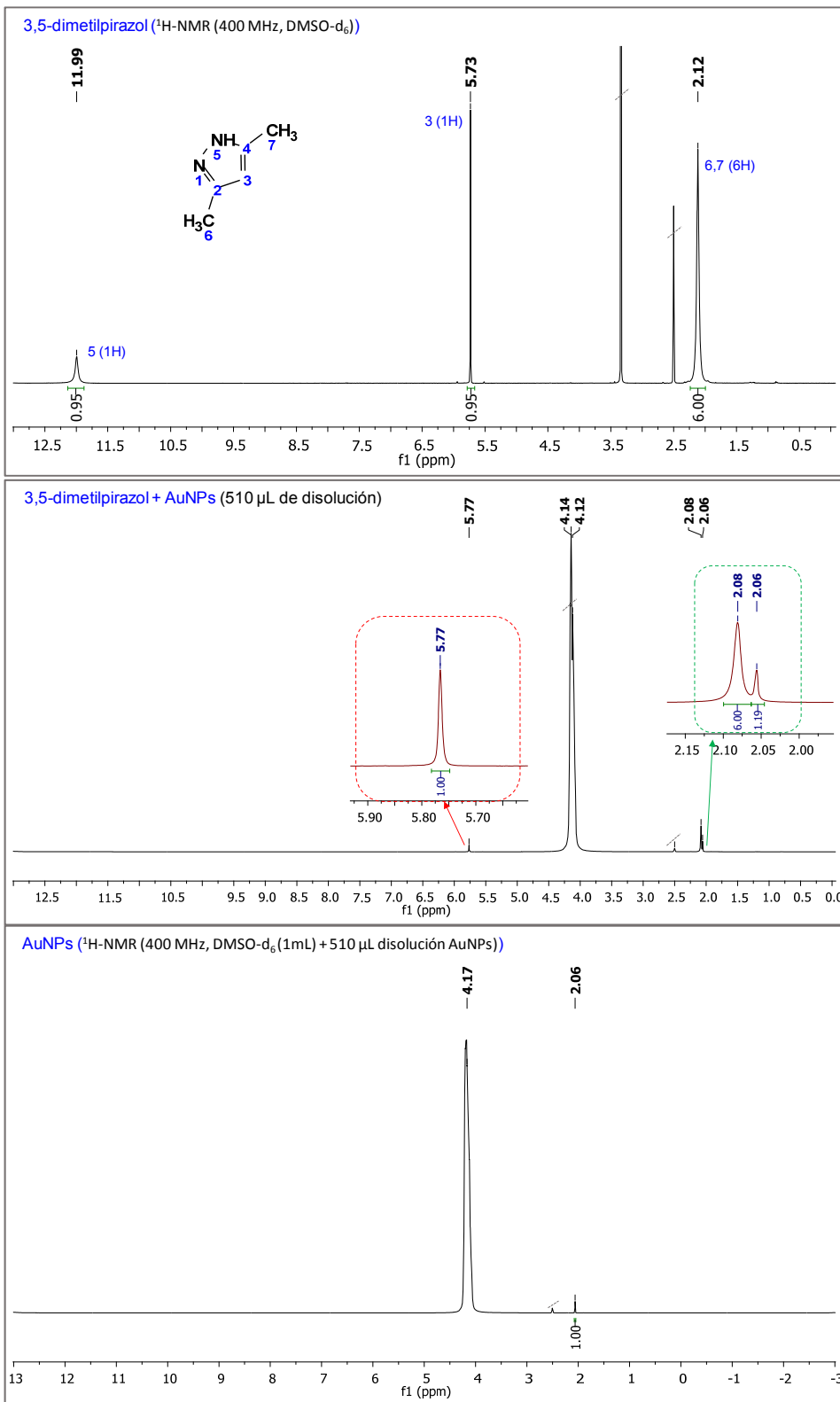


Espectros





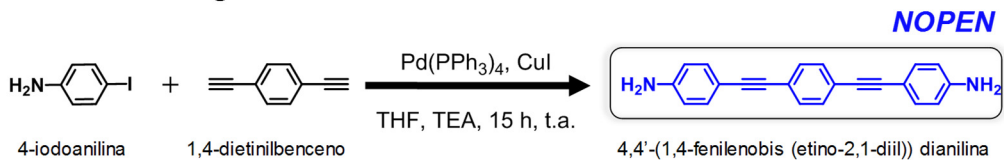
Espectros



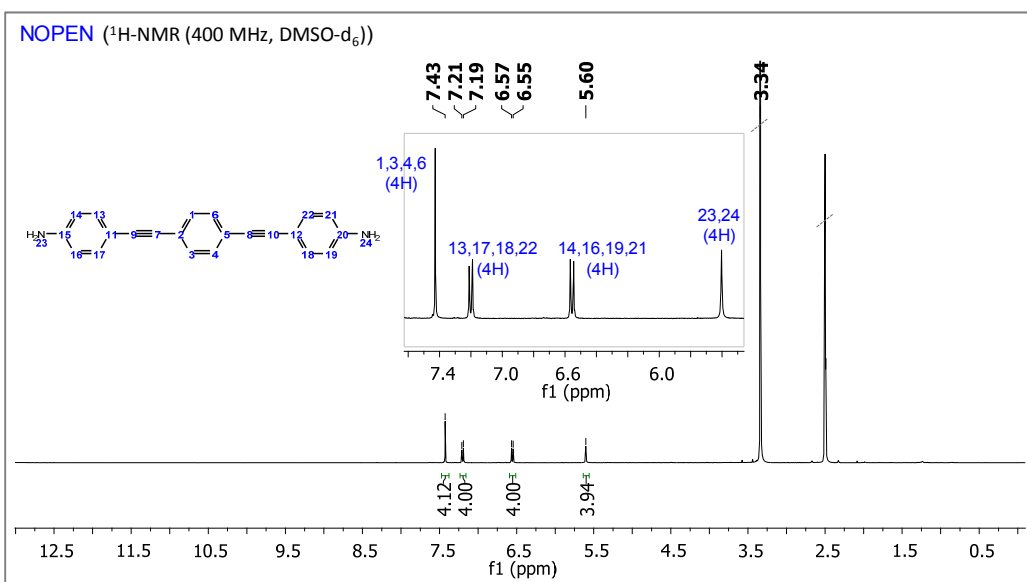
• Molécula NOPEN

Ruta sintética

Reacción de Sonogashira



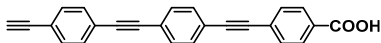

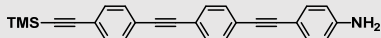

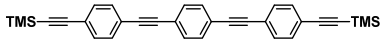

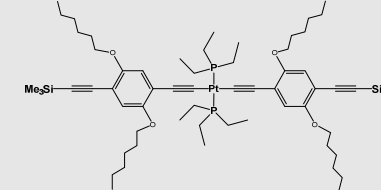

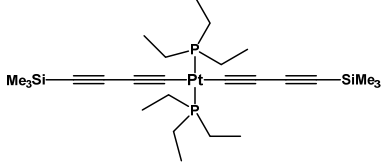

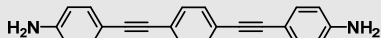

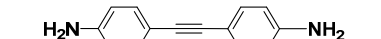

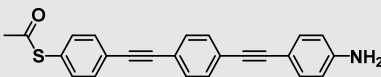

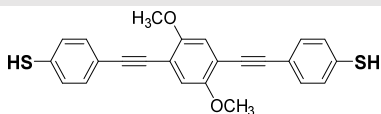

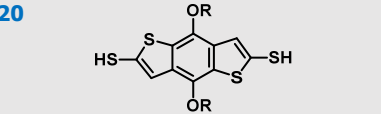

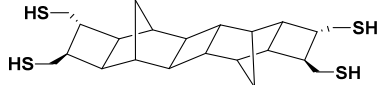

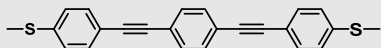

Espectro $^1\text{H-RMN}$



- Table I. Single molecule conductance

	Molecule	Anchor Group	Conductance (G_0)	Measurement technique
1			$4.5 \cdot 10^{-4}$	MCBJ ¹
2			$4.8 \cdot 10^{-5}$	MCBJ ¹
3			$2.5 \cdot 10^{-4}$	MCBJ ²
4			$1.3 \cdot 10^{-4}$	MCBJ ³
5			$8.3 \cdot 10^{-5}$	Self-breaking method ⁴
6			$5.4 \cdot 10^{-5}$	$I(s)$ ⁵
7			$4.0 \cdot 10^{-5}$	BJ ⁶
4b			$7.9 \cdot 10^{-6}$	MCBJ ³
8			$0.7 \cdot 10^{-5}$	Self-breaking method ⁴
9			$6.7 \cdot 10^{-6}$	$I(s)$ ⁷
10			$1.8 \cdot 10^{-5}$	$I(s)$ ⁸

Tablas

11			$1.48 \cdot 10^{-5}$ (LB value)	$I(s)^9$
12			$1.2 \cdot 10^{-5}$ $2.4 \cdot 10^{-5}$	$I(s)^{10}$ $I(s)^{11}$
13			$2.7 \cdot 10^{-5}$ $2.4 \cdot 10^{-5}$	$I(s)^{12}$ $I(s)^{11}$
14			$3.2 \cdot 10^{-5}$	$I(s)^{12}$
15			$4.9 \cdot 10^{-5}$	$I(s)^{12}$
16			$1.2 \cdot 10^{-4} (*)$ $2.4 \cdot 10^{-5}$	BJ^{13} $I(s)^{11}$
17			$5.7 \cdot 10^{-4}$	BJ 14
18			$1.8 \cdot 10^{-5}$ $1.8 \cdot 10^{-5}$ (LB values)	$I(s)^{15}$
19			$2.2 \cdot 10^{-5}$ $1.2 \cdot 10^{-4}$	$I(s)^{16}$ MCBJ ¹⁷
20			$8.02 \cdot 10^{-4}$	BJ ¹⁸
21			$3.5 \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$	BJ ¹⁹
22			$4.6 \cdot 10^{-5}$ $1.3 \cdot 10^{-4}$ $5.1 \cdot 10^{-6}$ $0.96 \cdot 10^{-4}$	BJ^4 BJ^{20} EC-MCBJ ²¹ MCBJ ^{21,22}

23			$2.5 \cdot 10^{-3}$	BJ ²⁰
24			$3.2 \cdot 10^{-5}$	BJ ²³
25			$3.9 \cdot 10^{-4}$	BJ ²³
26			$16.0 \cdot 10^{-5}$	Self-breaking method ⁴
27			$4.9 \cdot 10^{-6}$ $1.95 \cdot 10^{-5}$ (*2)	$I(s)^{24}$
28			$0.42 \cdot 10^{-4}$ $2.83 \cdot 10^{-4}$	$I(s)$ method BJ ²⁵
29			$0.98 \cdot 10^{-4}$ $3.12 \cdot 10^{-4}$	$I(s)$ method BJ ²⁵
30			$10^{-3,7}$ $10^{-2,1}$	BJ ²⁶
31			$1.0 \cdot 10^{-4}$	BJ ⁶
32			$2.0 \cdot 10^{-4}$	BJ ⁶
33			$4.0 \cdot 10^{-6}$	BJ ⁶
34			$4.0 \cdot 10^{-7}$	BJ ⁶
35			$4.2 \cdot 10^{-3}$	BJ ²⁷


(*) Data obtained from Single Molecule Resistance value.

(*2) Single Molecule Conductance range, depending on applied potential.

ANCHOR GROUP TO THE BOTTOM GOLD-SUBSTRATE

• Table II. V_{trans}

	Molecule	Anchor Group	V_{trans}
1			1.28 ± 0.12^{28}
2			1.20 ± 0.08^{28}
3			1.26 ± 0.08^{28}
4			0.57 ± 0.07^{28}
5			0.60 ± 0.18^{28}
6			0.80 ± 0.13^{28}
7			0.59^{13}
8			0.64^{13}
9			0.65^{13}
10			1.23^{13}

 ANCHOR GROUP TO THE BOTTOM GOLD-SUBSTRATE

References

- (1) Olavarria-Contreras, I. J.; Perrin, M. L.; Chen, Z.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; Van Der Zant, H. S. J. C-Au Covalently Bonded Molecular Junctions Using Nonprotected Alkynyl Anchoring Groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (27), 8465–8469.
- (2) Hong, W.; Li, H.; Liu, S. X.; Fu, Y.; Li, J.; Kaliginedi, V.; Decurtins, S.; Wandlowski, T. Trimethylsilyl-Terminated Oligo(phenylene Ethynylene)s: An Approach to Single-Molecule Junctions with Covalent Au-C Sigma Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (47), 19425–19431.
- (3) Huang, C.; Chen, S.; Baruël Ørnsø, K.; Reber, D.; Baghernejad, M.; Fu, Y.; Wandlowski, T.; Decurtins, S.; Hong, W.; Thygesen, K. S.; et al. Controlling Electrical Conductance through a π -Conjugated

- Cruciform Molecule by Selective Anchoring to Gold Electrodes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2015**, *54* (48), 14304–14307.
- (4) Tanaka, Y.; Kiguchi, M.; Akita, M. Inorganic and Organometallic Molecular Wires for Single-Molecule Devices. *Chem. Eur. J.* **2017**, *23* (20), 4740–4749.
- (5) Osorio, H. M.; Martín, S.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical Characterization of Single Molecule and Langmuir-Blodgett Monomolecular Films of a Pyridine Terminated Oligo(phenylene-Ethynylene) Derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6* (1), 1145–1157.
- (6) Gulcur, M.; Moreno-garcía, P.; Zhao, X.; Baghernejad, M. The Synthesis of Functionalised Diaryltetraynes and Their Transport Properties in Single-Molecule Junctions. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 4653–4660.
- (7) Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. Fabrication, Characterization, and Electrical Properties of Langmuir-Blodgett Films of an Acid Terminated Phenylene-Ethynylene Oligomer. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (6), 2041–2049.
- (8) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the Structural and Electrical Properties of Diacid Oligo(phenylene Ethynylene) Langmuir-Blodgett Films. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (17), 5352–5363.
- (9) Ballesteros, L. M.; López, M. C.; Marqués-González, S.; Momblona, C.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Acetylene Used as a New Linker for Molecular Junctions in Phenylene – Ethynylene Oligomer Langmuir–Blodgett Films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, No. 116, 9142–9150.
- (10) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-Molecule-Metal Junctions in Langmuir-Blodgett Films Using a New Linker: Trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (45), 13398–13405.
- (11) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milan, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; et al. Low Variability of Single-Molecule Conductance Assisted by Bulky Metal–molecule Contacts. *RSC Adv.* **2016**, *6* (79), 75111–75121.
- (12) Al-Owaedi, O. A.; Bock, S.; Milan, D. C.; Oerthel, M.-C.; Inkpen, M. S.; Yufit, D. S.; Sobolev, A. N.; Long, N. J.; Albrecht, T.; Higgins, S. J.; et al. Insulated Molecular Wires: Inhibiting Orthogonal Contacts in Metal Complex Based Molecular Junctions. *Nanoscale* **2017**, *9* (28), 9902–9912.
- (13) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From Tunneling to Hopping: A Comprehensive Investigation of Charge. *ACS Nano* **2009**, *3* (12), 3861–3868.
- (14) Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Nuckolls, C. Amine-Linked Single-Molecule Circuits: Systematic Trends across Molecular Families. *J Phys Condens Matter* **2008**, *20* (37), 374115.
- (15) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3600–3610.
- (16) Martín, S.; Grace, I.; Bryce, M. R.; Wang, C.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Higgins, S. J.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. Identifying Diversity in Nanoscale Electrical Break Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (26), 9157–9164.
- (17) Huber, R.; González, M. T.; Wu, S.; Langer, M.; Grunder, S.; Horhoiu, V.; Mayor, M.; Bryce, M. R.; Wang, C.; Jitchati, R.; et al. Electrical Conductance of Conjugated Oligomers at the Single Molecule Level. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (3), 1080–1084.
- (18) Cai, Z.; Lo, W. Y.; Zheng, T.; Li, L.; Zhang, N.; Hu, Y.; Yu, L. Exceptional Single-Molecule Transport Properties of Ladder-Type Heteroacene Molecular Wires. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (33), 10630–10635.
- (19) Darwish, N.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. Surface-Bound Norbornylogous Bridges as Molecular Rulers for Investigating Interfacial Electrochemistry and as Single Molecule Switches. *Acc. Chem. Res.*

2014, 47(2), 385–395.

- (20) Xing, Y.; Park, T. H.; Venkatramani, R.; Keinan, S.; Beratan, D. N.; Therien, M. J.; Borguet, E. Optimizing Single-Molecule Conductivity of Conjugated Organic Oligomers with Carbodithioate Linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132(23), 7946–7956.
- (21) Zheng, J. T.; Yan, R. W.; Tian, J. H.; Liu, J. Y.; Pei, L. Q.; Wu, D. Y.; Dai, K.; Yang, Y.; Jin, S.; Hong, W.; et al. Electrochemically Assisted Mechanically Controllable Break Junction Studies on the Stacking Configurations of Oligo(phenylene Ethynylene)s Molecular Junctions. *Electrochim. Acta* **2016**, 200, 268–275.
- (22) Wen, H.-M.; Yang, Y.; Zhou, X.-S.; Liu, J.-Y.; Zhang, D.-B.; Chen, Z.-B.; Wang, J.-Y.; Chen, Z.-N.; Tian, Z.-Q. Electrical Conductance Study on 1,3-Butadiyne-Linked Dinuclear Ruthenium(ii) Complexes within Single Molecule Break Junctions. *Chem. Sci.* **2013**, 4(6), 2471.
- (23) Miguel, D.; Álvarez De Cienfuegos, L.; Martín-Lasanta, A.; Morcillo, S. P.; Zotti, L. A.; Leary, E.; Bürkle, M.; Asai, Y.; Jurado, R.; Cárdenas, D. J.; et al. Toward Multiple Conductance Pathways with Heterocycle-Based Oligo(phenyleneethynylene) Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137(43), 13818–13826.
- (24) Henry M. Osorio, P. C. Preparation of Nascent Molecular Electronic Devices from Gold Nanoparticles and Terminal Alkyne Functionalised Monolayer Films, Universidad de Zaragoza, Facultad de Ciencias, **2015**.
- (25) Al-owaedi, O.; Eaves, S.; Lemmer, M.; Skelton, B.; Osorio, H.; Higgins, S.; Cea, P.; Long, N.; Lambert, C.; Low, P. J. Single-Molecule Conductance Studies of Organometallic Complexes Bearing 3-Thienyl Contacting Groups. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23(9), 2133–2143.
- (26) Mao, J. C.; Peng, L. L.; Li, W. Q.; Chen, F.; Wang, H. G.; Shao, Y.; Zhou, X. S.; Zhao, X. Q.; Xie, H. J.; Niu, Z. J. Influence of Molecular Structure on Contact Interaction between Thiophene Anchoring Group and Au Electrode. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121(3), 1472–1476.
- (27) Xiang, L.; Hines, T.; Palma, J. L.; Lu, X.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Zhou, G.; Tao, N. Non-Exponential Length Dependence of Conductance in Iodide-Terminated Oligothiophene Single-Molecule Tunneling Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138(2), 679–687.
- (28) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Measuring Relative Barrier Heights in Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano* **2008**, 2(5), 827–832.

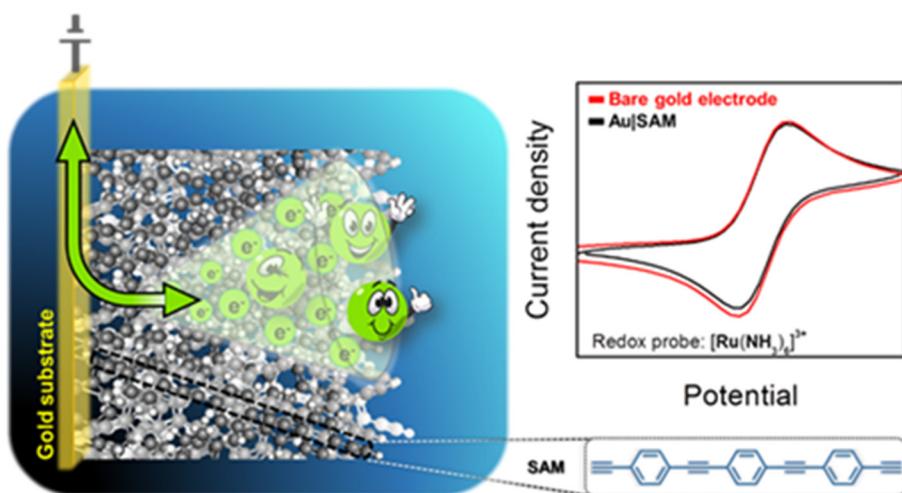
Anexo III

Propuestas preliminares de futuras publicaciones

- Electrically transmissive monolayers chemically anchored through a covalent Au-C σ -bond **XIX**
- Large Area and Scalable Electronic Devices Made of Highly Organized Monolayers Sandwiched Between Two Carbonaceous Electrodes..... **XXXIX**

1. Electrically transmissive monolayers chemically anchored through a covalent Au-C σ -bond

L. Herrero, A. González-Orive, S. Martín, R. J. Nichols, J. L. Serrano, P. J. Low, P. Cea.



ABSTRACT

Well-ordered, tightly-packed (surface coverage $0.97 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) monolayer films of 1,4-bis(2-(4-ethynylphenyl)ethynyl)benzene (**1**) on gold are prepared via a simple self-assembly process, taking advantage of the ready formation of alkynyl C-Au σ -bonds. In contrast with gold-supported monolayer films of other oligo(phenylene ethynylene) derivatives of comparable length and surface coverage with different contacting groups, electrochemical measurements using $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, and ferrocenylmethanol ($\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$) redox probes indicate that the alkynyl C-Au contacted monolayer of **1** presents a very low barrier for electron transfer. Additionally, a low voltage transition ($V_{\text{trans}} = 0.51 \text{ V}$) from direct tunnelling (rectangular barrier) to field emission (triangular barrier) is observed. The voltage at which V_{trans} occurs is linearly correlated with the energy offset between the metal Fermi level and the highest occupied molecular orbital (HOMO), which is also indicative of a low tunnel barrier, consistent with the facile electron transport observed through the C-Au contacted SAM of **1**.

INTRODUCTION

The search for robust and reliable metal-molecule contacts represents an on-going issue in the development of opto-electronic devices and molecular electronics based on self-assembled monolayers (SAMs) of active molecular materials or components on metal substrates. Similar surface-molecule interactions also underpin the development of surface-functionalised metal nanoparticles (NPs), and such systems have great promise in areas

including microelectronics, microelectromechanical systems, molecular electronics, surface protection, sensing, electrochemistry, electrocatalysis, plasmonics, drug delivery, etc.^{1,2-4} Thiols (as thiolates) have been widely used as capping agents in metal (particularly in gold and silver) nanoparticles. Thiols have also been the contacting group in exploratory molecule-metal (gold) junctions for molecular electronics.^{5,6} However, despite the strength of the Au-S bond and the ease of fabrication of thiol-on-gold single-molecule contacts and SAMs, the fluxional nature of the Au-S bond coupled with oxidation, thermal instability, and degradation of thiolate-contacted molecules on metals in aqueous and ambient environments represent a severe impediment to their wider application. Other functional groups, including amines,⁷ carboxylic acids,⁷⁻⁹ dithiocarboxylic acids,¹⁰ esters,¹¹ pyridyl,¹²⁻¹⁵ cyano,^{16,17} isocyano,^{18,19} isothiocyanate,²⁰ nitro,¹⁶ methylselenide,²¹ methylthiol,²¹ dimethylphosphine,²¹ ethynyltrimethylsilane,²²⁻²⁸ viologens,²⁹ fullerenes,^{8,30} have been studied as potential molecule-contacting groups for various metal surfaces. However, these metal|molecule contacts are also characterized by fluxional bonds to the surface leading to structural rearrangements of the films, surface etching and reforming, and, in the case of molecular electronic studies, the observation of multiple conductance signals, stochastic on-off switching of the molecule-metal contact, high contact resistance and other issues.³¹⁻³⁵

In recent years, robust molecule-on-gold or, in efforts to move away from mobile gold electrodes, molecule-on-carbon assemblies with direct Au-C^{14,36-41} or C-C⁴²⁻⁴⁵ bonds formed either by chemical or electrochemical procedures have been developed. These methods molecule-surface contact have taken advantage of the ready generation of aryl radicals from aryl diazonium compounds, oxidative addition of benzyl stananes to gold, alkynyl anions from fluoride-initiated desilylation of alkynyl silanes, or direct reactions of terminal alkynes with metallic gold.^{46,47} These physically robust direct carbon-to-surface contacts result in improved conductance of metal|molecule molecular junctions, which has been attributed to the improved electrode-molecule coupling,^{14,36-39} and, with care given to the molecular design and fabrication conditions, true carbon-contacted monolayer films rather than multilayered structures can be readily obtained.

In this contribution we describe the formation of a self-assembled monolayer film of the oligo(phenyl ethynyl) (OPE) derivative 1,4-bis(2-(4-ethynylphenyl)ethynyl)benzene (**1**) (*Figure 1*) through direct activation of a terminal ethynyl moiety on an Au(111) electrode. The absence of solubilising side-chains or bulky-substituents in the molecular structure of **1** permits close π - π stacking of the material in the monolayer and formation of a densely packed film. The inclusion of the second terminal alkyne group that forms the top-surface of the monolayer provides a site for further post-assembly functionalization of the film, demonstrated here by the linkage of gold nanoparticles, and providing opportunities for future fabrication of a metal top contact electrode that may be useful in subsequent molecular electronic applications.³⁸ The Au-C contacted monolayers of **1** exhibit a significantly lower barrier for electron transfer (ET) between the molecule and the electrode in electrochemical experiments^{36,48-50} than closely related OPE-monolayers contacted to gold electrodes by groups such as thiols, amines, acids, etc.,^{7,51,52} The facile formation of alkynyl C-Au contacts and remarkable ET characteristics of the resulting Au-C contacted SAMs suggest new avenues

for molecular design strategies in the pursuit of highly conductive monomolecular films and approaches for the capping and stabilisation of metal nanoparticles which may be of interest for a wide range of applications.

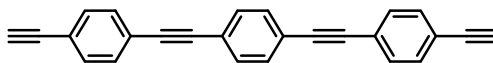


Figure 1. Molecular structure of 1,4-bis((4-ethynylphenyl)ethynyl)benzene, **1**.

EXPERIMENTAL

Compound **1** was prepared from the bis(trimethylsilylethynyl)-protected precursor 1,4-bis((4-trimethylsilylethynylphenyl)ethynyl)benzene,⁵⁶ and subsequently desilylated⁵⁷ using minor modifications to the literature procedures. Thus, a Schlenk flask was charged with dried, degassed NEt_3 (20 mL), to which $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{CH}$ (0.37 g, 1.5 mmol), 1,4-diiodobenzene (0.23 g, 0.70 mmol), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.09 g, 0.10 mmol)⁵⁸ and CuI (0.02 g, 0.10 mmol) were added and the resulting suspension stirred at room temperature overnight. The precipitate was collected by filtration and washed thoroughly with hexane.

The product was then recrystallized from toluene, yielding 1,4-bis((4-trimethylsilylethynylphenyl)ethynyl)benzene as white needles (0.13 g, 0.28 mmol, 40 %). [^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.50 (s, 4H), 7.45 (s, br, 8H), 0.26 (s, 18H)]. [^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 132.1, 131.7, 131.6, 123.4, 123.2, 123.3, 104.8, 96.6, 91.2, 91.1, 0.1].

A solution of 1,4-bis((4-trimethylsilylethynylphenyl)ethynyl)benzene (0.05 g, 0.11 mmol) in THF (35 mL) was treated with a solution of K_2CO_3 (0.04 g, 0.29 mmol) in methanol (5 mL) and the mixture allowed to stir overnight. The solvent was removed under reduced pressure and the residue re-dissolved in CHCl_3 (50 mL). The solution was washed with water (2 x 50 mL), brine (1 x 25 mL) and the organic layer dried over MgSO_4 . The solvent was removed giving **1** as a rather insoluble white powder (0.029 g, 0.088 mmol, 81%). [^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.51 (s, 4H), 7.48 (s, 8H), 3.18 (s, 2H)]. IR (Nujol): 3271 m, $\nu(\equiv\text{C-H})$.

The preparation of self-assembled monolayers (SAMs) was carried out under an oxygen free environment by using standard Schlenk techniques. Chloroform (CHCl_3 , HPLC grade, 99.9%) was deoxygenated by three freeze pump vacuum cycles before use. All other reactants were purchased from Sigma and used as received.

SAMs were prepared by immersion of a clean gold electrode within a freshly prepared $1 \cdot 10^{-4}$ M solution of **1** in deoxygenated CHCl_3 , containing $2 \cdot 10^{-4}$ M of dry triethylamine NEt_3 and stirred overnight at 45 °C under an argon atmosphere. After reaction, the substrate was removed and rinsed with copious amounts of CHCl_3 to remove physisorbed material and dried under a stream of N_2 . The as prepared samples were stored under inert atmosphere before use.

Quartz Crystal Microbalance (QCM) measurements were carried out using a Stanford Research System instrument and employing AT-cut, α -quartz crystals with a resonant frequency of 5 MHz having circular gold electrodes patterned on both sides. Contact angle

measurements were performed with a commercial optical tensiometer Theta Lite from Attension. AFM images were obtained in tapping and Peak-Force modes using a Multimode 8 microscope equipped with a Nanoscope V control unit from Bruker operating in ambient air at a scan rate of 0.5–1.2 Hz, using RFESPA-75 (75–100 kHz, and 1.5–6 N·m⁻¹, nominal radius of 8 nm) and ScanAsyst-Air-HR (130–160 kHz, and 0.4–0.6 N·m⁻¹, nominal radius of 2 nm) tips, purchased from Bruker. Root Mean Squared (RMS) roughness, Bearing and Depth statistical analysis were carried out off-line with Nanoscope v. 1.40 and Gwyddion v. 2.41 software packages. An Agilent 5500 SPM microscope running the Agilent Picoscan 5.3.3 software was used for determining the electrical properties of the SAM by using the “STM touch-to-contact” method. STM tips were freshly prepared for each experiment by etching of a 0.25 mm Au wire (99.99%) in a mixture of HCl (50%) and ethanol (50%) at +2.4 V. Whilst, STM imaging was carried out by using a Nanoscope IIIa (Digital Instruments/Veeco) operating in air at room temperature. Pt-Ir tips purchased from Bruker were used in these measurements. Typical bias potentials, tunnelling currents, and scan rates were in the range of 0.3–0.6 V, 0.2–0.5 nA, and 1–6 Hz, respectively. The assessment of the surface coverage of raised islands, vacancies and pits, as well as depth histograms, were performed with the WSxM, Gwyddion and Nanoscope software. The gold films were flame-annealed at approximately 800–1000 °C with a Bunsen burner immediately prior to use. This procedure is known to result in atomically flat Au(111) terraces. Gold substrates were purchased from Arrandee, Germany.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were acquired on a Kratos AXIS ultra DLD spectrometer with a monochromatic Al K α X-ray source (1486.6 eV) using a pass energy of 20 eV. The photoelectron take-off angle was 90 ° with respect to the sample plane. To provide a precise energy calibration, the XPS binding energies were referenced to the Au(4f_{7/2}) peak at 84.0 eV. The thickness of these SAMs on the gold substrates was estimated using the attenuation of the Au-4f signal from the substrate according to $I_{\text{SAM}} = I_{\text{substrate}} \exp(-d / \lambda \sin \theta)$,⁵³ where d is the SAM thickness, I_{SAM} and $I_{\text{substrate}}$ are the average of the intensities of the Au(4f_{5/2}) and Au(4f_{7/2}) peaks attenuated by the SAM and from bare gold, respectively, θ is the photoelectron take-off angle, and λ is the effective attenuation length of the photoelectron (4.2 ± 0.1 nm).⁵⁴

Cyclic voltammetry (CV) experiments were carried out using an Autolab potentiostat from Eco Chemie and a standard three electrode cell, where the working electrode was a gold electrode (bare gold or covered by a SAM of **1**) connected to the potentiostat by means of a cable terminated in a metallic crocodile clip that held the electrode.⁵⁵ The reference electrode was Ag/AgCl, KCl (3M), and the counter electrode was a Pt sheet.

RESULTS

SAMs of **1** were prepared by incubation of gold electrodes in a 1·10⁻⁴ M solution in CHCl₃ for 24 hours (unless stated otherwise) under an inert atmosphere at 45 °C (see experimental section for further details). Afterwards, the film was thoroughly rinsed with CHCl₃ to remove any physisorbed material, and dried with a N₂ stream. Quartz Crystal Microbalance (QCM)

studies indicate that the SA films exhibit a surface coverage of $0.97 \cdot 10^{-9}$ mol \cdot cm $^{-2}$, similar to values reported for tightly-packed monolayers of other OPE derivatives.^{15,52} Further evidence of the monolayer deposition was obtained by measuring the contact angle of a drop of water onto a bare gold electrode (39°) and onto the same gold electrode after the deposition of the monolayer (92°). Large-area imaging of the modified surface using Atomic Force Microscopy (AFM) revealed a homogenous surface structure free of significant three-dimensional aggregates or large voids (Figure 4.4. chapter 4, upcoming SI). By scratching the surface with the AFM tip and by carrying out a statistical analysis of the depths of the scratched region and surrounding areas, the thickness of the organic layer can be accurately assessed.^{59,60} An average thickness of the SAM of **1** on the gold substrate of 1.7 ± 0.2 nm was estimated from this technique. A very similar estimation of the film thickness, 1.7 ± 0.1 nm, was obtained by measuring the attenuation of the Au-4f signal from the substrate in X-ray photoelectron spectroscopy experiments (XPS) after deposition of the SAM film as explained in the experimental section and further detailed in the Supplementary Information (Figure 4.5. chapter 4, upcoming SI). Given the molecular length of **1** (2.3 nm, estimated from computational molecular models (Spartan'08 V1.2.0)) it can be concluded that within the film the molecules of **1** exhibit an average tilt angle of 43° with respect to the surface normal of the electrode. This result is in good agreement with the tilt angle reported for other ethynylbenzene monolayers on gold substrates.⁶¹

The freshly formed σ Au-C \equiv C-R covalent bonding would provide a strong electronic coupling because of an uninterrupted conjugation (π -delocalized electrons) between the gold electrode and the molecule. In contrast to the classical proposed structure consisting of **1** molecules arranged in an upright configuration adsorbed at fcc hollow sites, the high value measured for the tilt angle, namely 43°, would point out to different geometries. This tilting could be related to a reduction of the tail to tail distance in order to maximize intermolecular interactions, being this quite likely for long molecules. Some authors have proposed for ethynylbenzene SA formation the arrangement of phenylstyrene or phenylvinylidene moieties at gold adsorption sites. The first one would exhibit a tilted configuration with a twisted phenyl ring. In the second case, the π -conjugation between the phenyl ethylene units and the double bond is preserved. Most importantly, the formation of complexes of ethynylbenzene molecules with arising gold adatoms have been proposed in a recent work by Jiang *et al.* In this seminal work the authors provide reliable evidences obtained by first principles density functional theory (DFT) for the formation of R-C \equiv C-Au_{adatom}-C \equiv C-R complexes when gold adatoms are available in the Au(111) surface. The latter staple adatom moieties would be energetically favored in comparison with the R-Ph-C \equiv C- motifs adsorbed at fcc hollow sites. In this regard, the formation of equivalent staple structures, namely RS-Au_{adatom}-SR, for alkane and aryl thiols, even for OPE-based moieties, has largely been reported for both Au(111) and gold nanoclusters surfaces. Indeed, some recent contributions have shown that both aliphatic and aromatic ethynyl-terminated molecules give rise to SAMs on Au(111) surfaces which are very similar to those exhibited by analogous thiol-terminated molecules in terms of surface coverage and electrochemical behavior.

Further studies of the molecular organization in the SAM are important to get a full picture of the properties of the SAM of **1**, including specifically the electrical behavior described in this contribution. Thus, to better understand the nature of the SAMs of **1**, high-resolution scanning tunneling microscopy (STM) was used to study the growth of the film at early and late incubation times in the self-assembly process. *Figure 2.a and figure 2.b* show the STM images obtained for a SAM of **1** prepared onto Au(111) surfaces after incubation times, t_i , of 1 h and 24 h, respectively.

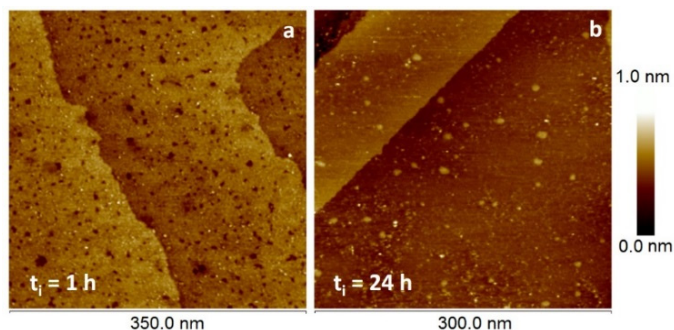


Figure 2. STM images of a SAM of **1** for: **(a)** incubation of a gold substrate into a $1 \cdot 10^{-4}$ M solution of **1** in CHCl₃ for 1 hour and **(b)** after 24 hours of incubation.

To understand the results and information provided by these STM images, alkyl- and arylthiol molecules can be taken as reference model systems and some common patterns regarding the self-assembly features on Au(111) surfaces can be observed. Typically, the exposure of pristine gold substrates to alkanethiol solutions, when both the concentrations and deposition times are properly optimized, results in densely packed monolayers with the molecules slightly tilted versus the surface normal ($\sim 30^\circ$). It is well-known that upon the formation of the SAM, the Au(111) surface undergoes structural alterations such as lifting of the herringbone reconstruction, formation of vacancy islands (etched pits), and the production of gold adatoms which can, under certain circumstances, provide energetically favored adsorption sites.^{62,63} On such a reconstructed surface an alkanethiol molecule occupies a surface adsorption site confined by three gold atoms (namely fcc hollow, hcp hollow, bridge or on top adsorption sites), whilst lateral van der Waals interactions between neighboring alkyl chains of the adsorbed molecules are maximized. The fractional surface coverage (θ), is defined as the quotient between the number of adsorption sites occupied by molecules and the number of adsorption sites available (gold atoms). Simple alkanethiols result in a molecular fractional surface coverage of $\theta = 1/3$ (0.33), with nearest neighbor sulfur-sulfur distances of ~ 0.5 nm, as determined by XPS, STM and electrochemical measurements.⁶⁴⁻⁶⁶ Subsequently, if 1 cm^2 of Au(111) is occupied by $1.4 \cdot 10^{15}$ gold atoms, then a gold surface density of $2.32 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ is obtained. For the maximum saturated ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30° lattice and $c(4 \times 2)$ superlattice (unit cell of the adsorption sites), a fractional surface coverage of $\theta = 0.33$ (i.e. one molecule out of each three gold atoms) results in a maximum molecule surface coverage of $7.75 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.⁶⁷ Different surface coverages are possible depending on the molecular concentration, incubation time, structure and nature of the bridging molecule, distal functional groups, etc.^{64,68} In particular, for aromatic thiols

slightly lower values of fractional surface coverage have been reported in comparison to those of alkyl thiols,^{64,68,69} although by increasing the number of phenyl units in the molecule backbone, both the structural order and the surface coverage are noticeably increased.⁷⁰ At relatively early stages of formation of the SAM of **1** (e.g, $t_i = 1$ h) numerous vacancies or pits distributed over the sample surface are observed, *figure 2.a*. The depth of these pits (0.24 nm) corresponds to one single gold atom and the average width of the pits is 5.4 ± 1.5 nm (*Figure 4.15. b and c* at *chapter 4*, upcoming SI). A fractional surface coverage, θ_{PT} , of 0.11 (i.e. 11 % of the gold surface area corresponds to vacancies/pits) has been estimated from the STM images of the SAM of **1** for $t_i = 1$ h (*Figure 4.15. d and e*, at *chapter 4*, upcoming SI). Interestingly, the STM images obtained for $t_i = 1$ h also exhibit regions where both pits/vacancies and also gold islands are present (*Figure 4.16. chapter 4*, upcoming SI), together with some isolated areas exhibiting short-range molecular ordering of the growing monolayer (no long-range ordering is detected). High-resolution STM images obtained for the SAM of **1** for $t_i = 1$ h are depicted in *Figure 4.17. (chapter 4*, upcoming SI), where parallel rows of molecules are clearly observable, exhibiting a molecular periodicity in the order of 1.1 nm. Comparable inter-row distances of 1.2 nm were reported by Matisons *et al.*⁶¹ for ethynylbenzene SAMs prepared on gold from dichloromethane solutions. Also similar results have been obtained by Buck and co-workers⁷¹ for biphenylthiol SAMs at low incubation times, which arranged into an incommensurate ($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) lattice. Thus, the surface coverage of vacancies for $t_i = 1$ h, i.e. $\theta_{PT} = 0.11$, along with the gold adatoms coming from the lifting of the herringbone reconstruction, i.e., $\theta = 0.045$,⁶⁹ results in an adatom surface coverage of $\theta_{ad} = 0.155$.

Interestingly, this value of the adatom surface coverage is nearly half as much as is required to satisfy the gold adatom requirements for a 1:1 RC≡C-Au complex in a densely packed ($\theta = 0.33$, i.e. the fractional surface coverage corresponding to a commensurate lattice) SAM of **1** on Au(111). Consequently, a SAM of **1** with a stoichiometry of a RC≡C-Au_{adatom}-C≡CR complex (i.e. *two* RC≡C- adsorbates per gold adatom) is proposed here by assuming that the surface density of pits is related to the gold atoms lifted from the surface, which are subsequently available to form adatom constructions. The proposed structures, i.e. RC≡C-Au_{adatom}-C≡CR complexes as well as gold adatom islands, justify the tilt angle observed for the SAM of **1** by AFM and XPS measurements and also account for a noticeable coverage of the Au(111) surface.

Some general concepts regarding the SA topographical features, namely the differential fractional surface coverage, the lifting of the herringbone, the formation of pits/ vacancies as well as the arising of the adatoms upon ethynyl-terminated molecule self-assembly onto pristine Au(111) substrates, have been thoroughly discussed in the SI for clarifying purposes.

Finally, it is also worth of note that when the incubation time is increased to 24 h, the SAM of **1** is much more homogeneous, and pits/vacancies are no longer detected (*Figure 2.b*). On the contrary, gold islands, with a single atom height, are observed decorating the triangular-shaped terraces of Au(111). Cross section profiles showing the dimensions exhibited by these adatom islands are depicted in *Figure 4.19. (chapter 4*, upcoming SI).

This behaviour, namely the occurrence of pits/ vacancies for short incubation times and their progressive replacement by gold islands for longer immersion times, has also been reported for aromatic-based thiol SAMs on Au(111) and related to a significant increase in the surface coverage and decrease in the area per molecule. Indeed, Wöll and co-workers showed for SAMs of 4-methyl-4'-mercaptobiphenyl on Au(111) ordered domains alternated by depressions exhibiting a depth of 2.4 Å, i.e. pits, with relatively high values of molecule area. However, for longer immersion times, monoatomic high gold islands along with a higher molecule surface coverage, exhibiting ordered phases arranged in a $(2\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ and $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ unit cells and showing an area per molecule of 21.6 Å², are obtained. Most importantly, the latter commensurate lattices have also been obtained for the result of the self-assembly of OPE-based thiol molecules, i.e. arenethiol with three phenyl rings, on gold, for high coverage specimens (long incubation times). Matei *et al.* found a tightly packed hexagonal (2 x 2) lattice exhibiting an area per molecule of 28.7 Å² for the result of the self-assembly of 1,1'-biphenyl-4-thiol on Au(111). For long immersion times, gold terraces appeared decorated with gold islands exhibiting irregular shapes and sizes below 20 nm. The nucleation of gold islands has been related to the formation of RS-Au adatom complexes. Additionally, SAMs exhibiting a σ Au-C \equiv N-R bonds from isocyanide-terminated OPE-based molecules have also been reported to form densely packed SAMs on Au(111) and Pd(111) substrates as well. In both cases, a tilt angle of $\sim 24^\circ$ was reported. Crudden *et al.* described the formation of carbene-based SAMs on Au(111) exhibiting the formation of pits/ vacancies and structures stable and compact enough as not to allow for alkanethiol incorporation/ replacement. Finally, as previously stated, Matison *et al.* also reported condensed and highly tilted SAMs of ethynylbenzene ($\sim 41^\circ$ measured by ellipsometry).

As previously stated, the SA of **1** onto pristine Au(111) surfaces is basically determined by the balance between the R-C \equiv C-Au surface interaction and the van der Waals interactions occurring between the tail phenyl rings. In this regard, Jiang *et al.* have proposed two different R-C \equiv C-Au_{adatom}-C \equiv C-R staple motifs for ethynyl-terminated phenyl-based molecules depending on both the nature of the bonds established with the surrounding gold atoms and the packing density as well. The authors provided reliable evidences obtained by DFT for the formation of R-Ph-C \equiv C-Au_{adatom}-C \equiv C-Ph-R complexes when gold adatoms are available in the Au(111) surface. The latter staple adatom moieties would be energetically favored in comparison with the R-Ph-C \equiv C- motifs adsorbed at fcc hollow sites. These structures are similar to the thoroughly reported RS-Au_{adatom}-SR complexes for organic thiol SAMs on gold surfaces. However, by applying first principles molecular dynamics (MD), an additional stabilizing effect due to the π -bonding of the C \equiv C to the gold atoms immediately below could be established for the R-C \equiv C-Au_{adatom}-C \equiv C-R complex, giving rise then to what has been called the π -staple motif. Therefore, the latter new π -staple structure would adopt a more lying-down configuration than the σ -stapled one which would exhibit a more vertical but still tilted structure. Thus, according to the authors, at low coverages, the **1** molecules would chemisorb onto the Au(111) surface by mainly adopting this π -staple-R-C \equiv C-Au_{adatom}-C \equiv C-R complex. On the other hand, at higher coverages, the increasing van der Waals interactions between the tail phenyl rings of **1** molecules should overcome this additional π -C \equiv C-Au

bonding, favoring then the σ -staple motif and decreasing thus the tilt angle with respect to the surface normal. Consequently, the latter would be energetically favored for high incubation times, namely $t = 24$ h. Accordingly, the thicknesses that have been obtained by means of AFM scratching of the **1** molecule layer, i.e. 1.2 nm for $t = 1$ h, [figure 4.18](#). ([chapter 4](#), upcoming SI), and 1.7 nm for $t = 24$ h, [figure 4.4](#). ([chapter 4](#), upcoming SI), would be in very good agreement with/ would hint at an evolution from an initial lying-down n -staple motif to the final standing-up σ -R-C \equiv C-Au_{adatom}-C \equiv C-R complex, as elegantly predicted by Jiang *et al.* Most importantly, both the σ and π Au_{adatom}-C \equiv C-R covalent bondings would provide a strong electronic coupling because of an uninterrupted conjugation (π -delocalized electrons) between the gold electrode and the chemisorbed **1** molecules.

The proposed structures, i.e. σ -staple R-C \equiv C-Au_{adatom} complexes as well as gold adatom islands, would justify the high tilt angle observed for the SAM of **1** by AFM and XPS measurements, and, together with the QCM and contact angle results, would also account for a noticeable coverage of the Au(111) surface.

The identification of well-ordered and tightly packed SAMs of the 'wire-like' OPE derivative **1** on gold substrates prompted us to consider the electron-transfer behavior of these molecule-on-metal assemblies. By making use of cyclic voltammetry experiments in the presence of electrochemical redox probes, valuable information about the overall charge transfer processes through the SAM of **1** can be obtained. Depending on the shape, peak current intensities, and potential peak separations exhibited by the voltammograms, it is possible to identify and distinguish contributions to the faradaic current due to tunneling electrons through the organic layer and those arising from diffusion of the redox-probe molecules through defects/pinholes in the SAM to the underlying metal electrode surface.⁷² Furthermore, redox probes can be classified according to the sensitivity of their electron transfer kinetics to the surface chemistry of the electrode.⁷³ Heterogeneous outer-sphere redox systems, such as [Ru(NH₃)₆]³⁺ and FcCH₂OH, are considered to be not especially sensitive to the electrode surface.⁷⁴⁻⁷⁶ In contrast, in heterogeneous inner-sphere electrode reactions, specific interactions between the redox probe and the surface of the electrode or materials deposited on this surface occur during the electron transfer reaction. Therefore, the rate constant of a heterogeneous inner-sphere electrode reaction should be highly dependent on the electrode material and very sensitive to the surface state. The redox probe [Fe(CN)₆]³⁻ exhibits certain "inner-sphere" characteristics and a surface sensitive redox response.⁷³ Significant and even total suppression of the electron transfer reactions of [Fe(CN)₆]³⁻ resulting in decreased peak currents and increasing the potential peak separation (i.e. faradaic process blocking behavior) have been reported for gold electrodes modified by aryl-monolayer^{69,77} and oligo(phenylene ethynylene) derivatives anchored by various groups including thiols, amines and carboxylic acids.^{7,9,26,51,52,55,78,79}

The reversible diffusion-controlled electrochemical response of the [Ru(NH₃)₆]³⁺ electrochemical redox probe at the SAM-modified gold electrode is almost indiscernible from that recorded using a bare gold electrode (**Figure 3. a**). A similar result was achieved with ferrocenylmethanol (Fe(η^5 -C₅H₄CH₂OH)(η^5 -C₅H₅); FcCH₂OH), with little decrease in the

faradaic current through the surface-modified electrode compared with the bare gold electrode (Figure 3.b). The monolayer of **1** is therefore nearly transparent to the electron transfer in contrast with other monolayers of OPE compounds that significantly or completely block the electrode.^{7,9,26,52,79-81}

Consistent with the change in heterogeneous electron transfer mechanism, the electrochemical response of $K_3[Fe(CN)_6]$ displays a more significant attenuation in peak current and a more significant, but far from complete, blocking effect of the SAM of **1** when this redox probe is used compared to the outer-sphere redox species studied in this work. For comparison purposes, the complete blocking effect of a SAM of octadecanethiol (**2**) onto a gold electrode is also shown in **Figure 3**. It therefore appears that the SAM of **1** is an effective electron-transfer medium, with little blocking behavior between the molecule and the electrode.

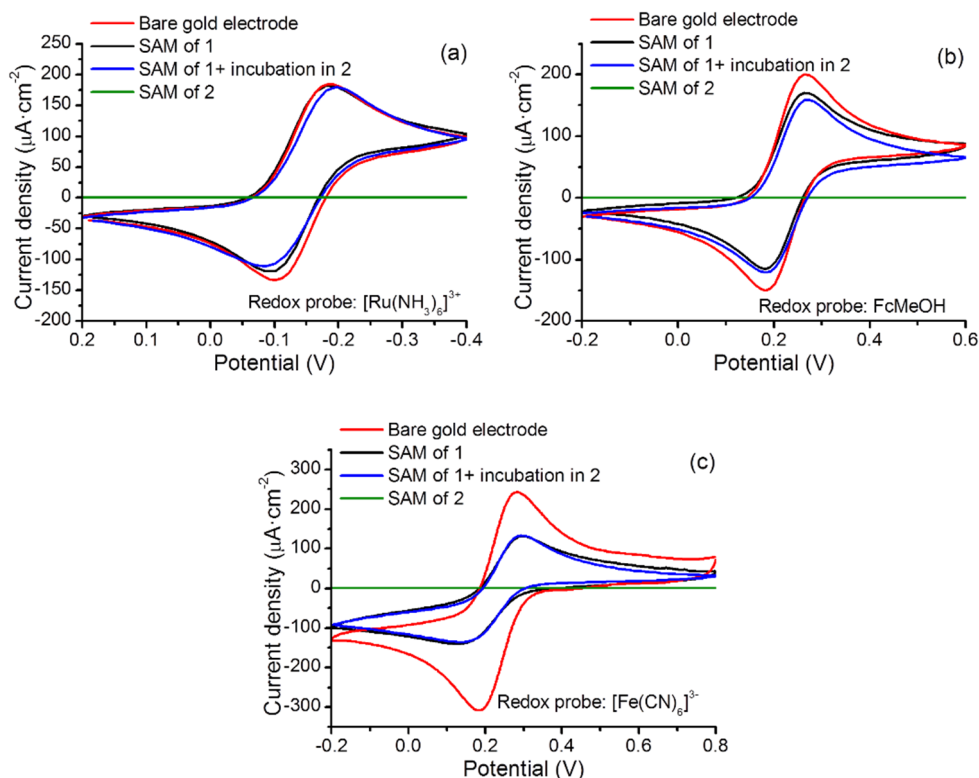


Figure 3. Cyclic voltammograms for the indicated redox probes of a bare gold electrode, a SAM of **1** deposited onto a gold electrode, a SAM of **1** deposited onto a gold electrode and further incubated in a **2** solution for 24 h, a SAM of **2**. In all cases the scan rate was $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentration of the redox probes and electrolytes used were: **(a)** $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 1 mM and 0.1 M in KCl; **(b)** FcMeOH 1 mM and 0.1 M KCl; **(c)** $K_3[Fe(CN)_6]$ 1 mM and 0.1 M in KCl.

Although the high surface coverage of the monolayer determined from the QCM, AFM and STM experiments indicates a closely packed monolayer, it could be argued that the electrochemical results in Figure 3 might arise from penetration of the redox probes through the monolayer to the underlying electrode surface. To rule out this possibility, a SAM-modified

electrode was incubated in a $1 \cdot 10^{-3}$ M solution of octadecanethiol (**2**) for 24 hours. Thiols strongly chemisorb onto gold substrates and should effectively infill any putative pores or holes in the monolayer of **1**. However, as shown in Figure 3, the obtained voltammogram for the SAM of **1** incubated in **2** remains barely unaltered compared to the SAM of **1**, i.e., there is no significant inhibition of the electrode response after incubation of the modified electrode in the thiol solution. Additionally, the mixed SAM exhibits an analogue behavior in terms of the enhanced kinetics for the ET to electrochemical redox probes.

The incubation experiment demonstrates that the $\text{RC}\equiv\text{C-Au}$ bond can be considered at least as strong and as stable as the thiolate RS-Au chemisorbed contact. The relative stability of Au-C bonds vs Au-S has also been explored by Crudden *et al.*⁸³ who incubated a SAM of a carbene derivative in a dodecanethiol solution for 24 h at room temperature and demonstrated in a manner similar to that described above that the thiol was not incorporated into these stable Au-C anchored, self-assembled monolayers of N-heterocyclic carbenes on gold. Electrochemical capacitance measurements were also carried out for a bare gold and a gold electrode covered by the SAM of **1**, as capacitance has been proven to be a good measure of the macroscopic permeability of the SAM. Fast cyclic voltammograms recorded at high scan rates ($1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$) in the window potential from -0.1 V to -0.6 V in 0.5 M KCl were obtained (**Figure 4**). The double layer capacitance noticeably decreased from $35.0 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ for the bare gold electrode to $5.2 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ for the gold electrode covered by the SAM of **1**.⁸² This result further confirms deposition of a contiguous film on top of the gold substrate.

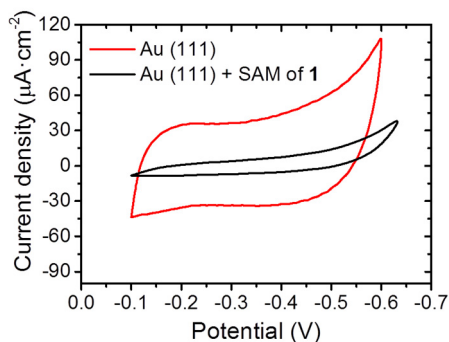


Figure 4. Cyclic voltammograms (first scan) for a gold electrode (red) and a gold electrode covered by a SAM of **1** (black).

To provide further evidence for this hypothesis of a monolayer that is nearly transparent to the electron transfer, the electrochemical behavior of the bare and modified gold substrate was also analyzed. The unmodified Au(111) electrode in aqueous 0.1 M NaOH exhibits the typical sharp peaks at 0.13 and 0.33 V, associated with^{84,85} the gold oxide adsorption of Cl^- ions on the gold surface coming from the reference electrode (A1) and adsorption of OH^- ions and oxidation of the Au(111) surface with formation of AuO (A2), and the subsequent electroreduction in the cathodic scan (C), (**Figure 5**, red voltammogram). A modified Au(111) electrode incorporating a SAM of **1** does not exhibit the peak corresponding to the gold oxide formation (Figure 5, black voltammogram) whereas only a small wave

corresponding to the reduction of the native gold oxide layer is detected, suggesting thus a good inhibition of the gold oxidation process by the SAM of **1** and few defects/pinholes in the monolayer. The SAM of **1** therefore efficiently protects the gold surface, blocking access of the water molecules and OH⁻ ions required to form the gold oxide. Similar inhibition of gold surface oxidation has been reported by Krings *et al.* for SAMs of thiolated aromatic and π -conjugated moieties on Au(111).⁸⁶ These observations together are indicative of a compact SAM of **1** that efficiently permits electron transfer through the SAM to redox couples approaching from solution.

After the incubation of the Au(111) + SAM of **1** device into a solution of AuNPs, following a procedure previously reported by us,³⁸ the voltammogram (the dashed one in **Figure 5**) exhibits a non-peaked featureless profile corresponding to polycrystalline gold nanoparticles, as reported elsewhere and also a density current increase at the electroreduction peak. Consequently, the dashed voltammogram cannot be the result of diffusion of OH⁻ ions and water molecules through hypothetical defects or pinholes in the organic layer, but it is associated with the electrochemical response of the attached GNPs. Therefore, this set of experiments reveals that a compact SAM of **1** is formed onto the gold electrode.

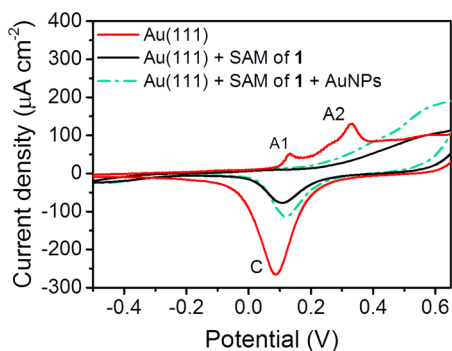


Figure 5. Cyclic voltammograms corresponding to the oxidation of the gold surface on the indicated bare or the indicated modified electrodes registered in aqueous 0.1 M NaOH at 0.1 V·s⁻¹ vs Ag/AgCl.

These observations together (**Figures 4 and 5**) are indicative of a compact monolayer coverage of **1** which, nevertheless, still efficiently permits electron transfer through the SAM to redox couples approaching from solution. The facile electron-transfer characteristics of the SAM of **1** on gold led to further analysis by determining the electrical properties of these monolayers. It is well known that the charge transport mechanism in electronic junctions of a series of π -conjugated molecules similar to **1** undergoes a transition from direct tunneling (rectangular barrier) to field emission (triangular barrier) upon increasing the applied bias. The voltage at which this transition occurs (V_{trans}) is linearly correlated with the energy offset between the metal Fermi level and the highest occupied molecular orbital (HOMO), a feature that allows us to probe the effective energy barrier to charge transport by measuring V_{trans} . Thus, V_{trans} is a measurable quantity, which does not require any assumptions or fit parameters for its determination and, in addition, its value is sensitive to the molecular topology, metal-molecule linking group, and electrode composition. For obtaining the V_{trans}

value, I - V curves were registered with a scanning tunneling microscope (STM) using the "STM touch-to-contact" method (see SI for further details). By using as set point parameters $U_t = 0.6$ V (tip bias) and $I_0 = 0.33$ nA (set point current) a tip-substrate distance of 1.7 nm (s) was obtained which is in agreement with the monolayer thickness indicating that when these parameters are used, the STM is positioned immediately above and just touching the SAM. Under these conditions, more than 400 I - V curves for a SAM of **1** were recorded; a representative I - V curve is shown in inset of **Figure 6**. Nevertheless, in terms to obtain V_{trans} , a Fowler-Nordheim plot ($\ln(I/V^2)$ against $1/V$) using this I - V curve was constructed (Figure 6).^{87,88} As can be seen, a V_{trans} value of 0.51 ± 0.05 V is obtained; which is significantly lower than V_{trans} values obtained for other OPE derivatives also with three aromatic rings in the structure but with other terminal linkers such as amine or thiol (experimental V_{trans} in the 0.66-0.84 V range) revealing a better correlation between the metal Fermi level and the highest occupied molecular orbital (HOMO) for **1**.⁸⁸⁻⁹¹ This result is indicative of an enhanced electronic transport through **1** caused by having an alkynyl C-Au σ -bond between **1** and the substrate.

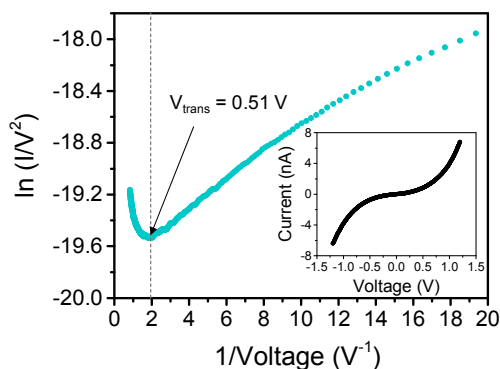


Figure 6. Fowler-Nordheim plot for a SAM of **1** obtained from the inset I - V curve. The dashed vertical line corresponds to the voltage at which the tunneling barrier transition occurs (V_{trans}).

Finally, in order to assess the electrochemical stability of the SAM of **1** on Au(111), oxidative and reductive cyclic voltammetry experiments were carried out in 0.1 M NaOH and 0.1 M HClO₄. In 0.1 M HClO₄ a SAM of **1** is electrochemically inert until a large oxidation wave is observed at 1.45 V (**Figure 7**). The electrochemical charge involved in this oxidation wave on the initial cycle is related to both the oxidative desorption of **1** and to contributions arising from the formation of the gold oxide monolayer. The peak current decreases on repetitive cycling of the voltammogram, until only a residual wave with consistent peak current corresponding to gold oxide formation is observed (**Figure 7**), which is almost identical in on-set voltage and current to a bare Au(111) electrode of the same dimensions (**Figure 7**). Therefore, the oxidative desorption of **1** does not foul the Au(111) surface. In addition, by integrating the electrochemical charge involved in the oxidative electrodesorption peak, (black voltammogram in **Figure 7**), and by subtracting the anodic charge registered in the later scan (blue voltammogram in **Figure 7**), a value of $1064 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ is obtained. This value is nearly twice as much as that reported for SAMs of alkanethiols, but analogous to that shown by dithiols.

Reductive desorption experiments of a SAM of **1** on an Au(111) electrode in 0.1 M NaOH are characterized by a large cathodic peak at -1.25 V vs. Ag/AgCl (Figure 4.11. a, chapter 4, upcoming SI) with an associated Faradaic charge of $-1.32 \text{ mC}\cdot\text{m}^{-2}$. This Faradaic charge is significantly higher than that proceeding exclusively from a one single-electron electrochemical desorption of **1** (estimated from the electrode area and SAM packing density as \sim maximum of $-0.08 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$). This large reductive Faradaic charge, in agreement with previous observations,⁹² could be attributed to a combination of the electrodesorptive reduction of **1**, HER (hydrogen evolution reaction) and enhanced HER due to the close presence to the electrode of the monolayer suspended in the interface plane with its two dimensional ordered structure preserved. It is remarkable that taking all the aforementioned desorption experiments into account, a window potential stability range as large as 2.7 V is obtained for the gold electrode modified with the SAM of **1**.

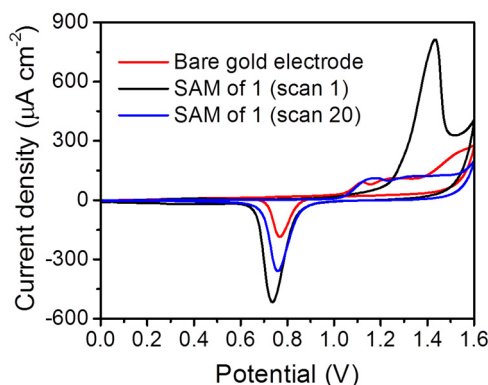


Figure 7. Cyclic voltammograms for the electrochemical desorption of the SAM of **1**, registered at $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ in aqueous 0.1 M HClO_4 .

CONCLUSIONS

A complete set of experimental data that include QCM, AFM, STM and CV have clearly demonstrated that SAMs of **1** are tightly packed. These monolayers exhibit a surface coverage of $0.97\cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$ and they are nearly free of defects, holes or three-dimensional aggregates. Additionally, the current density and the electron transfer constant rates/kinetics exhibited by a bare gold electrode and a gold electrode modified by a SAM of **1** for the $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$ redox probe appear to be barely indistinguishable (neither decrease of the faradaic current density nor increase of the peak potential separation were observed). These results together account for a negligible contribution of defects and pinholes to the faradaic current and points out to fast electron transfer tunneling through the organic layer. Transition voltage spectroscopy (TVS) analysis further supports an enhanced electronic transport through the SAM of **1**. Importantly, gold electrodes modified with a SAM of **1** also feature a wide electrochemical window of some 2.7 V. These investigations together with previous observations in the literature of a much higher conductance through Au-C molecular junctions lay the groundwork of a global strategy to fabricate versatile, robust and large platforms with a high molecular density and enhanced electron transfer through organic materials deposited onto a gold electrode. The observed phenomenon may have significant applications in the

fabrication of electrochemical sensors and immunosensors, plasmonics, electrocatalysis, electroanalysis, and photovoltaics.

REFERENCES

- (1) Vilan, A.; Aswal, D.; Cahen, D. Large-area, ensemble molecular electronics: motivation and challenges. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 1 4248-4286.
- (2) Maity, P.; Takano, S.; Yamazoe, S.; Wakabayashi, T.; Tsukuda, T. Binding motif of terminal alkynes on gold clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9450-9457.
- (3) Jia, C.; Guo, X. Molecule-electrode interfaces in molecular electronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 5642-5660.
- (4) Wan, K.-K.; Xu, W. W.; Yuan, S.-F.; Gao, Y.; Zeng, X.-C.; Wang, W.-M. A near-infrared-emissive alkynyl-protected Au₂₄ nanocluster. *Angw. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 9683-9686.
- (5) Richter, L. J.; Yang, C. S.-C.; Wilson, P. T.; Hacker, C. A.; van Zee, R. D.; Stapleton, J. J.; Allara, D. L.; Yao, Y.; Tour, J. M. Optical characterization of oligo(phenylene-ethynylene) self-assembled monolayers on gold. *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 12547-12559.
- (6) Häkkinen, H. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nat. Chem.* **2012**, 4, 443-455.
- (7) Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Cea, P. Characterization and conductivity of Langmuir-Blodgett films prepared from an amine-substituted oligo(phenylene ethynylene). *Chem. Mater.* **2008**, 20, 258-264.
- (8) Martin, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; López, M. C.; Nichols, R. J. A comprehensive study of the single molecule conductance of alpha,omega-dicarboxylic acid-terminated alkanes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 3941-3948.
- (9) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the structural and electrical properties of diacid oligo(phenylene ethynylene) Langmuir-Blodgett films. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 5352-5363.
- (10) Xing, Y.; Park, T. H.; Venkatramani, R.; Keinan, S.; Beratan, D. N.; Therien, M. J.; Borguet, E. Optimizing single-molecule conductivity of conjugated organic oligomers with carbodithioate linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 7946-7956.
- (11) Villares, A.; Lydon, D. P.; Robinson, B. J.; Ashwell, G.; Royo, F. M.; Low, P. J.; Cea, P. Langmuir-Blodgett films incorporating molecular wire candidates of ester-substituted oligo(phenylene-ethynylene) derivatives. *Surf. Sci.* **2008**, 602, 3683-3687.
- (12) Xu, B. Q.; Tao, N. J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* **2003**, 301, 1221-1223.
- (13) Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Stigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nature Nanotechnol.* **2009**, 4, 230-234.
- (14) Hong, W.; Li, H.; Liu, S.-X.; Fu, Y.; Li, J.; Kaliginedi, V.; Decurtins, S.; Wandlowski, T. Trimethylsilyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s: an approach to single-molecule junctions with covalent Au-C σ-bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19425-19431.
- (15) Osorio, H. M.; Martin, S.; Carmen Lopez, M.; Marques-Gonzalez, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical characterization of single molecule and Langmuir-Blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo(phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein Nanotechnol.* **2015**, 6, 1145-1157.
- (16) Zotti, L. A.; Kirchner, T.; Cuevas, J. C.; Pauly, F.; Huhn, T.; Scheer, E.; Erbe, A. *Small* **2010**, 6, 1529.
- (17) Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bulrkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 184-187.

- (18) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Tam, I. W.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. N. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 458-462.
- (19) Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. Correlation between HOMO alignment and contact resistance in molecular junctions: Aromatic thiols versus aromatic isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970-4971.
- (20) Ko, C.; Huang, M.; Fu, M.; Chen, C. Superior contact for single-molecule conductance: electronic coupling of thiolate and isothiocyanate on Pt, Pd, and Au. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756-764.
- (21) Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. Contact chemistry and single-molecule conductance: A comparison of phosphines, methyl sulfides, and amines. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768-15769.
- (22) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Taillemite, S.; Fichou, D.; Chouraqui, G.; Aubert, C.; Malacria, M. A molecular approach to self-assembly of trimethylsilylacetylene derivatives on gold. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2574-2581.
- (23) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D.; Barret, N. Investigation on the nature of the chemical link between acetylenic organosilane self-assembled monolayers and Au(111) by means of synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 9-16.
- (24) Nion, A.; Katsonis, N.; Marchenko, A.; Aubert, C.; Fichou, D. Influence of molecular length on the adsorption of linear trimethylsilylacetylene derivatives at the n-tetradecane/Au(111) interface: chemisorption vs. physisorption. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 2261.
- (25) Petrov, E. G.; Marchenko, A.; Kapitanchuk, O.; Katsonis, N.; Fochou, D. Conductance mechanism in a linear non-conjugated trimethylsilyl-acetylene molecule: tunneling through localized states. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2014**, *589*, 3-17.
- (26) Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-molecule-metal junctions in Langmuir-Blodgett films using a new linker: trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398-13405.
- (27) Marqués-González, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Martín, S.; Osorio, H. M.; Garcia-Suarez, V. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Low, P. J. Simplifying the conductance profiles of molecular junctions: the use of the trimethylsilylethynyl moiety as a molecule-gold contact. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 338-341.
- (28) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milan, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; García-Suárez, V. M.; Martín, S. Low variability of single-molecule conductance assisted by bulky metal-molecule contacts. *RSC Advances* **2016**, *75111-75121*.
- (29) Osorio, H. M.; Martín, S.; Milan, D. C.; Gonzalez-Orive, A.; Gluyas, J. B. G.; Higgins, S. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Influence of surface coverage on the formation of 4,4'-bipyridinium (viologen) single molecular junctions. *Journal of Materials Chemistry C* **2017**, *5*, 11717-11723.
- (30) Fock, J.; Sorensen, J. K.; Lortscher, E.; Vosch, T.; Martin, C. A.; Riel, H.; Kilsa, K.; Bjornholm, T.; van der Zant, H. A statistical approach to inelastic electron tunneling spectroscopy on fullerene-terminated molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14325-14332.
- (31) Ramachandran, G. K.; Hopson, T. J.; Rawlett, A. M.; Nagahara, L. A.; Primak, A.; Lindsay, S. M. A bond-fluctuation mechanism for stochastic switching in wired molecules. *Science* **2003**, *300*, 1413-1416.
- (32) Keane, Z. K.; Ciszek, J. W.; Tour, J. M.; Natelson, D. Three-terminal devices to examine single-molecule conductance switching. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1518.
- (33) Yasuda, S.; Yoshida, S.; Sasaki, J.; Okutsu, Y.; Nakamura, T.; Taninaka, A.; Takeuchi, O.; Shigekawa, H. Bond fluctuation of S/Se anchoring observed in single-molecule conductance measurements using the point contact method with scanning tunneling microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7746-7747.
- (34) Marques-Gonzalez, S.; Yufit, D. S.; Howard, J. A. K.; Martín, S.; Osorio, H. M.; Garcia-Suarez, V. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S. J.; Cea, P.; Low, P. J. Simplifying the conductance profiles of molecular junctions:

- the use of the trimethylsilylethynyl moiety as a molecule-gold contact. *Dalton Transactions* **2013**, 42, 338-341.
- (35) Vuillaume, D. Molecular nanoelectronics. *Proc. IEEE* **2010**, 98, 2111-2123.
- (36) Cheng, Z. L.; Skouta, R.; Vazquez, H.; Widawsky, J. R.; Schneebeli, S.; Chen, W.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. In situ formation of highly conducting covalent Au-C contacts for single-molecule junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 353-357.
- (37) Hines, T.; Díez-Pérez, I.; Nakamura, H.; Shimazaki, T.; Asai, Y.; Tao, N. Controlling formation of single-molecule junctions by electrochemical reduction of diazonium terminal groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 3319-3322.
- (38) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascon, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, 2, 7348-7355.
- (39) Bejarano, F.; Olavarria-Contreras; Droghetti, A.; Rungger, I.; Rudnev, A.; Gutiérrez, D.; Mas-Torrent, M.; Veciana, J.; van der Zant, H.; Rovira, C.; Burzurí, E.; Crivilliers, N. Robust organic radical molecular junctions using acetylene terminated groups for C-Au bond formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 10.1021/jacs.1027b10019.
- (40) Fu, Y.; Chen, S.; Kuzume, A.; Rudnev, A.; Huang, C.; Kaliginedi, V.; Baghernejad, M.; Hong, Q. J.; Wandlowski, T.; Decurtins, S.; Liu, S.-X. Exploitation of desilylation chemistry in tailor-made functionalization on diverse surfaces. *Nat Commun* **2015**, 6, 6403.
- (41) Liang, J.; Smith, R. E. G.; Vezzoli, A.; Xie, L.; Milan, D. C.; Davidson, R.; Beeby, A.; Low, P. J.; Higgins, S. J.; Mao, B.; Nichols, R. J. Electrochemically grafted single molecule junctions exploiting a chemical protection strategy. *Electrochimica Acta* **2016**, 220, 436-443.
- (42) Delamar, M.; Desarmot, G.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Modification of carbon fiber surfaces by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: application to carbon epoxy composites. *Carbon* **1997**, 35, 801-807.
- (43) Allongue, P.; Delamar, M.; Desbat, B.; Fagebaume, O.; Hitmi, R.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. Covalent modification of carbon surfaces by aryl radicals generated from the electrochemical reduction of diazonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 201-207.
- (44) Combellas, C.; Kanoufi, F.; Pinson, J.; Podvorica, F. I. Time-of-flight secondary ion mass spectroscopy characterization of the covalent bonding between a carbon surface and aryl groups. *Langmuir* **2005**, 21, 280-286.
- (45) Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Canderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K.; Tobe, Y.; Uji-I, H.; Mertens, S. F. L.; De Feyter, S. Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry: tunable grafting and nanomanipulation. *ACS Nano* **2015**, 5520-5535.
- (46) Pinson, J.; Podvorica, F. Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 429-439.
- (47) Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martín, S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *Nanofabrication* **2014**, 1, 96-117.
- (48) Chen, W.; Widawsky, J. R.; Vazquez, H.; Schneebeli, S.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R.; Venkataraman, L. Highly conducting pi-conjugated molecular junctions covalently bonded to gold electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 17160-17163.
- (49) Hong, W.; Manrique, D. Z.; Moreno-García, P.; Gulcur, M.; Mishchenko, A.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R.; Wandlowski, T. Trimethylsilyl-terminated oligo(phenylene ethynylene)s: an approach to single-molecule junctions with covalent Au-C σ -Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 19425-19431.

- (50) Widawsky, J. R.; Chen, W.; Vázquez, H.; Kim, T. W.; Breslow, R.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. Length-dependent thermopower of highly conducting Au–C bonded single molecule junctions. *Nano Lett.* **2013**, 13, 2889-2894.
- (51) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; López, M. C.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally oriented LB films of an OPE derivative: assembly, characterization, and electrical properties. *Langmuir* **2011**, 27, 3600-3610.
- (52) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Momblona, C.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Acetylene used as a new linker for molecular junctions in phenylene–ethynylene oligomer Langmuir–Blodgett films. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 9142-9150.
- (53) Liu, K.; Li, G.; Wang, X.; Wang, F. Length dependence of electron conduction for oligo(1,4-phenylene ethynylene)s: a conductive probe-atomic force microscopy investigation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 4342-4349.
- (54) Bain, C. D.; Whitesides, G. M. Attenuation lengths of photoelectrons in hydrocarbon films. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 1670-1673.
- (55) Cea, P.; Martín, S.; González-Orive, A.; Osorio, H. M.; Quintín, P.; Herrero, L. Nanofabrication and electrochemical characterization of self-assembled monolayers sandwiched between metal nanoparticles and electrode surfaces. *J. Chem. Ed.* **2016**, 93, 1441-1445.
- (56) Khairul, W. M.; Porres, L.; Albesa-Jove, D.; Senn, M. S.; Jones, M. G.; Lydon, D. P.; Howard, J. A. K.; Beeby, A.; Marder, T. B.; Low, P. J. Metal cluster terminated "molecular wires". *J. Cluster. Sci.* **2006**, 17, 65-85.
- (57) Coskun, A.; Akkaya, E. U. Signal Ratio Amplification via Modulation of Resonance Energy Transfer: Proof of Principle in an Emission Ratiometric Hg(II) Sensor. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14474-14475.
- (58) Coulson, D. R.; Satek, L. ; Grim, S. O. Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0). In *Inorganic Syntheses*. Vol. XIII; Cotton, F. A., Ed.; McGraw-Hill, Inc **1972**.
- (59) Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono- and multilayer formation by diazonium reduction on carbon surfaces monitored with atomic force microscopy "scratching". *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3837-3844.
- (60) Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L. Bilayer molecular electronics: all-carbon electronic junctions containing molecular bilayers made with "click" chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 12972-12975.
- (61) McDonagh, A. M.; Zareie, H. M.; Ford, M. J.; Barton, C. S.; Ginic-Markovic, M.; Matison, J. G. Ethynylbenzene monolayers on gold: a metal-molecule binding motif derived from a hydrocarbon. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3533-3538.
- (62) Carro, P.; Torrelles, X.; Salvarezza, R. C. A novel model for the (root 3 x root 3)R30 degrees alkanethiolate-Au(111) phase based on alkanethiolate-Au adatom complexes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 19017-19023.
- (63) Wang, Y.; Chi, Q.; Hush, N. S.; Reimers, R.; Zhang, J.; Ulstrup, J. Gold Mining by Alkanethiol Radicals: Vacancies and Pits in the Self-Assembled Monolayers of 1-Propanethiol and 1-Butanethiol on Au (111). *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 10630-10639.
- (64) Vericat, C.; Vela, M. E.; Benitez, G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1805-1834.
- (65) Love, J. C.; Estroff, L. A.; Kriebel, J. K.; Nuzzo, R. G.; Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1169.
- (66) Burgi, T. Properties of the gold-sulphur interface: from self-assembled monolayers to clusters. *Nanoscale* **2015**, 7, 15553-15567.
- (67) Suroviec, A. H. Determining Surface Coverage of Self-Assembled Monolayers on Gold Electrodes. *Chem. Educator* **2012**, 17, 83-85.

- (68) Pensa, E.; Carro, P.; Rubert, A. A.; Benítez, G.; Vericat, C.; Salvarezza, R. C. Thiol with an Unusual Adsorption–Desorption Behavior: 6-Mercaptopurine on Au(111). *Langmuir* **2010**, *26*, 17068-17074.
- (69) González, M. C. R.; Orive, A. G.; Carro, P.; Salvarezza, R. C.; Creus, A. H. Structure and electronic and charge-transfer properties of mercaptobenzoic acid and mercaptobenzoic acid–undecanethiol mixed monolayers on Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 30013-30022.
- (70) Salvarezza, R. C.; Carro, P. The electrochemical stability of thiols on gold surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2018**, 234–239.
- (71) Azzam, W.; Fuxen, C.; Birkner, A.; Rong, H.-T.; Buck, M.; Wöll, C. Coexistence of different structural phases in thioaromatic monolayers on Au(111). *Langmuir* **2003**, *19*, 4958-4968.
- (72) Chailapakul, O.; Crooks, R. M. Interactions between organized, surface-confined monolayers and liquid-phase probe molecules. 4. Synthesis and characterization of nanoporous molecular assemblies: mechanism of probe penetration. *Langmuir* **1995**, *11*, 1329-1340.
- (73) McCreery, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2646-2687.
- (74) Tanimoto, S.; Ichimura, A. Discrimination of inner- and outer-sphere electrode reactions by cyclic voltammetry experiments. *J. Chem. Edu.* **2013**, *90*, 778-781.
- (75) Chen, P. H.; Fryling, M. A.; McCreery, R. L. Electron transfer kinetics at modified carbon electrode surfaces: the role of specific surface sites. *Anal. Chem.* **1995**, 3115-3122.
- (76) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*; 2nd ed.; Wiley: New York, **2001**.
- (77) Felgenhauer, T.; Rong, H. T.; Buck, M. Electrochemical and exchange studies of self-assembled monolayers of biphenyl based thiols on gold. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 550–551, 309-319.
- (78) Cea, P.; Lopez, M. C.; Martín, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. The use of cyclic voltammetry to probe the passivation of electrode surfaces by well-ordered self-assembly and Langmuir-Blodgett films an advanced undergraduate laboratory experiment in surface science and nanomaterials chemistry. *J. Chem. Ed.* **2009**, *86*, 723-725.
- (79) Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. Fabrication, characterization, and electrical properties of Langmuir–Blodgett films of an acid terminated phenylene–ethynylene oligomer. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2041-2049.
- (80) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Pera, G.; Schauer, P. A.; Kay, N. J.; C. Lopez, M.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Directionally Oriented LB Films of an OPE Derivative: Assembly, Characterization, and Electrical Properties. *Langmuir* **2011**, *27*, 3600-3610.
- (81) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Marqués-González, S.; Lopez, M. C.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Single Gold Atom Containing Oligo(phenylene)ethynylene: Assembly into LB Films and Electrical Characterization. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 784-793.
- (82) Miller, C.; Cuendet, P.; Grätzel. Adsorbed w-hydroxy thiol monolayers on gold electrodes: evidence for electron tunneling to redox species in solution. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 1991.
- (83) Crudden, C. M.; Horton, J. H.; Ebraldize, I. I.; Zenkina, O. V.; McLean, A. B.; Drevniok, B.; She, Z.; Kraatz, H. B.; Mosey, N. J.; Seki, T.; Keske, E. C.; Leake, J. D.; Rousina-Webb, A.; Wu, G. Ultra stable self-assembled monolayers of N-heterocyclic carbenes on gold. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 409-414.
- (84) Hamelin, A.; Sottomayor, M. J.; Silva, F.; Chang, S. C.; Weaver, M. J. Cyclic voltametric characterization of oriented monocrystalline gold surfaces in aqueous alkaline-solution. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 295, 291-300.
- (85) Wurster, B.; Grumelli, D.; Hötger, D.; Gutzler, R.; Kern, K. Driving the Oxygen Evolution Reaction by Nonlinear Cooperativity in Bimetallic Coordination Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 3623-3626.

Propuestas

- (86) Krings, N.; Strehblow, H. H.; Kohnert, J.; Martin, H. D. Investigations on the monolayer structure of thiol SAMs and the influence of conjugated π -bonds on the electronic molecular conductivity. *Electrochim. Acta* **2003**, *1*, 167-164.
- (87) Ballesteros, L. M.; Martin, S.; Marqués-González, S.; López, M. C.; Higgins, S.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Single gold atom containing oligo(phenylene)ethynylene: assembly into LB films and electrical characterization. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 784-773.
- (88) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
- (89) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From tunneling to hopping: a comprehensive investigation of charge transport mechanism in molecular junctions based on oligo(p-phenylene ethynylene)s. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861-3868.
- (90) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy. *ACS Nano* **2008**, *2*, 827-832.
- (91) Martín, S.; Ballesteros, L. M.; González-Orive, A.; Oliva, H.; Marqués-González, S.; Lorenzoni, M.; Nichols, R.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Cea, P. Towards a metallic top contact electrode in molecular electronic devices exhibiting a large surface coverage by photoreduction of silver cations. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 9036-9043.
- (92) Muglali, M. I.; Erbe, A.; Chen, Y.; Barth, C.; Koelsch, P.; Rohwerder, M. Modulation of electrochemical hydrogen evolution rate by araliphatic thiol monolayers on gold. *Electrochim. Acta* **2013**, *90*, 17-26.

2. Large Area and Scalable Electronic Devices Made of Highly Organized Monolayers Sandwiched Between Two Carbonaceous Electrodes

A. García-Serrano, S. Sangiao, S. Sangtarash, A. González-Orive, H. Sadeghi, S. Martín, L. Herrer, R.J. Nichols, P. J. Low, C. J. Lambert, P. Cea, J. M. de Teresa

ABSTRACT

Electrical conductance of molecular electronic devices is strongly determined by the nature of the molecular junction. In this contribution 4-(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl)phenylethynyl) aniline was deposited onto a highly oriented pyrolytic graphite electrode by electrografting resulting in tightly-packed monolayers remarkably free of 3D defects and pores. An amorphous carbon top-contact electrode was formed on top of the monolayer from a naphthalene precursor using the Focused Electron Beam Induced Deposition technique. This allows the deposition of a carbon top-contact electrode with well-defined shape, thickness, and precise positioning on the film with nm resolution. Significant results were obtained in terms of the good processability of the devices (no short circuits were observed) as well as in terms of their scalability. A combination of theory and experiments is used to understand the conductance of molecular junctions between an organic functional material and C-based electrodes showing that the formation of C-C bonds between the molecule and the electrode results in a better performance of the device. Also the presence of defects in the top carbon electrode seems to enhance the electrical properties. These results represent a substantial step towards the realization of integrated molecular electronic devices based on monolayers and carbon electrodes.

INTRODUCTION

The current electronic technology faces several challenges that include not only a further miniaturization process¹⁻³ – a decrease in the size of the transistors fits a greater number of them in a same chip and therefore there is a global improvement in performance, that is, they are faster and more efficient – but also the development of a more sustainable technology capable to reduce the e-waste as well as the use of expensive and contaminant sources in the production of electronic devices.⁴ In fact, the environmental impact of the CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) industry is very high due to the use of polluting materials in its manufacture that affect workers and environment (heavy metals, arsenic, gallium, gallium arsenide, arsine, indium phosphate, cyanides, chrome hexavalent, cadmium, lead, perfluorocarbon sulfonates, epoxy resins, etc.), consumption of scarce and natural resources concentrated in some of the poorest and most troubled regions of the planet (metals such as tantalum, tin, silver, gold, hafnium, etc.) as well as air emissions (silicon tetrahydride, aerosols of sulfuric, hydrochloric and hydrofluoric acids, pyrophosphoric gases, nitrogen oxides, greenhouse gases), and in general difficulties in waste management, some of which are very toxic. Based on these problems, the term "green electronics" has recently been coined⁴ to define an emerging area of research whose purpose is the development of materials of natural or synthetic origin with applications in the field of

electronics that have little or no impact in the environment, both in terms of the production process of electronic devices and in their recycling.

Taking into account this scenario, molecular electronics represents an emergent technology that uses the electrical properties of molecules located between two or three electrodes to perform electrical functions in an electronic device.⁵ This opens the door to the use of organic molecules as possible sub-10 nm electrical devices⁶ with the first commercial molecular electronics device for audio processing already in the market.⁷ Additionally, the possibility of assembling molecular functional units between non-metallic electrodes may also represent an efficient solution to the environmental issues above mentioned and has been reflected in some recently published seminal works.⁸⁻¹⁴ A C-based molecular electronics technology may provide additional advantages such as a more facile processability of the devices, the fabrication of transparent, flexible and stretchable devices, which are also of maximum interest in the field of optomolecular electronics.¹⁵ However, further research is needed for the development of processing strategies of organic compounds onto carbon-based electrodes and also for a better understanding and optimization of these molecular junctions.

Our aim in this contribution is to fabricate a C-based electrodes molecular electronic device that can serve as a benchmark to analyze the role of a carbon-carbon covalent bond between the molecule and the bottom electrode. A monolayer of 4-(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl)phenylethynyl) aniline, henceforward compound **1** as indicated in **Figure 1**, was deposited onto an HOPG electrode by using the electrografting technique which leads to the formation of C-C bonds between the molecular wire and the electrode. In addition, a carbon based electrode deposited by FEBID (focused electron beam induced deposition) serves as the top-contact electrode. **Scheme I** illustrates the fabrication process of these carbon-based nascent molecular electronic devices. As it can be understood from this scheme, the terminal amine group of compound **1** is needed for the in situ production of the diazonium salt that after the application of a voltage results in the electrografted film. The trimethylsilyl (TMS) group has been introduced in the molecular structure to protect the 3 and 5 positions of the linked benzene ring upon the electrografting process avoiding the formation of multilayered films. Additionally, the TMS group can be subsequently removed by a simple chemical procedure.

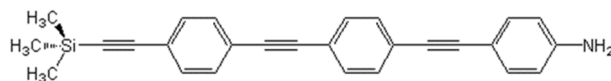
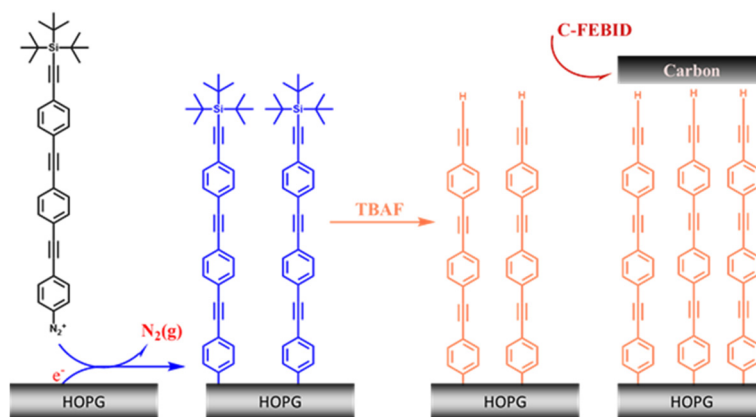


Figure 1. Chemical structure of 4-(4-(4-(trimethylsilylethynyl)phenylethynyl)phenylethynyl) aniline, compound **1**.



Scheme I. Fabrication process used in this work for the development of C-based molecular electronic devices.

RESULTS AND DISCUSSION

Electrografting of the in situ generated diazonium salt of **1** was performed onto HOPG electrodes to form well-ordered and tightly packed monolayers (**scheme I**). Electrografted films of **1** were fabricated in the electrochemical cell containing an acetonitrile solution of: tert-butyl nitrite (reductor, 7.5 mM), tetraethylammonium tetrafluoroborate (supporting electrolyte and reagent, 0.1 M), and compound **1** (2.5 mM). The reaction was kept up for 30 minutes under stirring and with a nitrogen flux. Afterwards, a cyclic voltammetry cycle in-between 0.4 V and -0.8 V was (applied) carried out and subsequently the grafted HOPG electrode was thoroughly rinsed with acetonitrile, ethanol, acetone and finally sonicated into an acetonitrile bath during 5 minutes. Electrografting and cleaning processes were repeated twice. As explained in the introduction section, TMS was used as protecting group to limit the three dimensional growing of the electrografted film but, for the purpose of this contribution, this group was removed after the film deposition to achieve an efficient electron transfer between the organic monolayer and the top contact electrode. This deprotection step was done by immersion of the HOPG |electrografted film of **1** (**scheme I** in blue), into a solution of tetrabutylammonium fluoride (TBAF, 50 mM) and tetrahydrofuran (THF) for 90 minutes. Afterwards, the sample was thoroughly rinsed in THF, ethanol and acetone. The resulting monolayer will be henceforward abbreviated as HOPG/monolayer of **1'** (**scheme I** in orange). The HOPG/monolayer of **1'** was characterized by XPS and compared to the powder of **1** spectrum (**Figure S1** in the SI). The disappearance of the N1s peak at 399.2 eV in the HOPG/monolayer of **1'** spectrum compared to the powder spectrum of **1** confirms that no unreacted amine, protonated amine, or diazonium ions of **1** have remained physisorbed onto the graphite surface.¹⁶ In addition, the lack of Si2p signals in the HOPG/monolayer of **1'** spectrum is indicative of a full withdrawal of the protecting TMS group.

Over the last few years significant contributions have addressed the electrografting of aryl moieties onto Csp² hybridized lattice surfaces, namely the basal plane of graphene and HOPG¹⁷⁻¹⁸ and its further characterization by Raman spectroscopy. In this regard, the

presence of a D-band in the spectrum of HOPG/monolayer of **1'** (**Figure 2**) is due to the occurrence of lattice defects in the Csp² hybridized lattice surfaces and therefore can be used to confirm the Csp³ rehybridation due to covalent attachment of electrografted molecules onto HOPG substrates. The peaks at 1336, 1576, and 2679 cm⁻¹ correspond to the D, G, and 2D-bands, respectively. No D-band is detected in the basal plane of the pristine HOPG indicating that no significant defect sites are present. Conversely, after the electrografting process a large D-band is clearly appreciated rendering an I_D/I_G of 0.2. These results are in very good agreement with those shown by Greenwood et al.¹⁷ and demonstrate that by using the TMS protecting group and removing physisorbed oligomers at every stage of the electrografting process, covalent attachment of **1'** molecules with Csp³ rehybridation onto the basal plane of HOPG unambiguously occurs in a large extent.

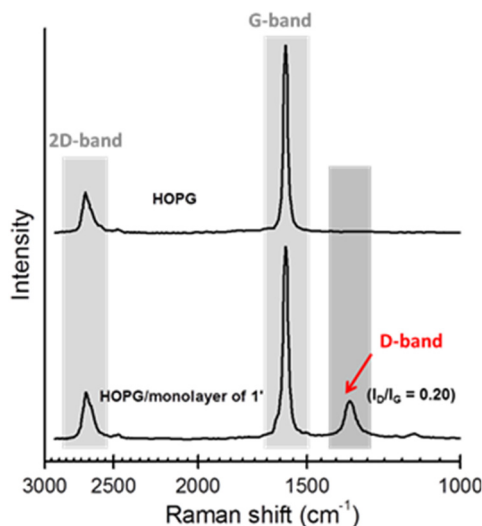


Figure 2. Raman spectra of a HOPG substrate (top) and a HOPG/monolayer of **1'** (bottom).

AFM imaging was carried out with the aim of characterizing the topographic features exhibited by the HOPG/monolayer of **1'** system. In this regard, **Figure 3.a** shows the atomically flat characteristic terraces present on the basal plane of pristine HOPG together with cleavage steps. **Figure 3. b** exhibits a representative AFM image of HOPG/monolayer of **1'**. The AFM image of the HOPG/monolayer of **1'** accounts for the formation of a very homogeneous and tightly-packed organic layer. This organic layer has a significant low occurrence of defects, pinholes and 3D-aggregates, where the characteristic features of the underlying substrate, i.e. smooth terraces and cleavage steps, are still visible. The latter is indicative of very thin layer formation.

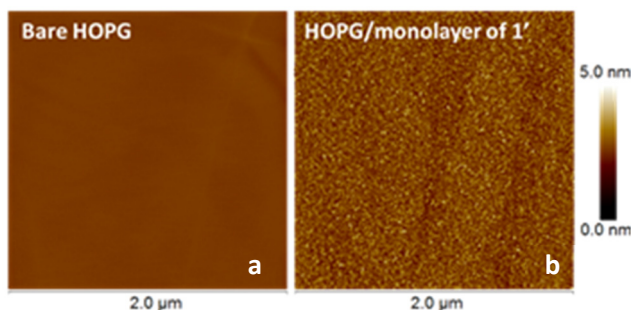


Figure 3. Representative $2.0 \times 2.0 \mu\text{m}^2$ AFM images of **(a)** bare HOPG and **(b)** HOPG/monolayer of **1'**.

Surface roughness measurements, expressed in terms of the Root Mean Square (RMS) roughness, have been carried out. The pristine HOPG electrode exhibits, as expected for a low defective Csp^2 hybridized lattice surface, an extremely low RMS value, i.e. 0.07 ± 0.02 nm (see **Figure S2**). After modification of HOPG with the electrografted organic layer and subsequent deprotection of the TMS group, the RMS rises to 0.48 ± 0.05 nm, (**Figure S2**), which is in very good agreement with the value obtained for a tightly packed carboxylate-terminated olygo(phenylethynyl)-monolayer prepared by the Langmuir-Blodgett technique onto HOPG.¹⁹ The thickness of the monolayer of **1'** was quantitatively assessed by scratching the surface with the AFM tip to reveal the underlying bare HOPG surface, followed by performing cross section and depth profiles across the scratched area.²⁰ **Figure S3** in the SI shows a $500 \times 125 \text{ nm}^2$ scratch from which a thickness of 2.1 ± 0.2 nm was estimated. This film thickness is in very good agreement with the theoretically calculated length of the molecule, namely 2.2 nm (Spartan 08 V1.0.0), and is consistent with a monolayer film in which the molecules are assembled into a 2D arrangement almost perpendicular to the HOPG surface.

The electrochemical behavior exhibited by a bare HOPG electrode as well as the modified HOPG electrode in presence of different redox probes has been investigated in order to assess the permeability shown by the HOPG/monolayer of **1'** and the electron transfer kinetics. Ferrocyanide is a redox probe exhibiting a predominantly inner-sphere²¹ character that can be useful to study the permeation through grafted layers.²² The electrochemical oxidation/reduction of ferrocyanide redox probe is significantly suppressed in the HOPG/monolayer of **1'** system, confirming thus the exalted charge transfer blocking properties of the monolayer of **1'** (**Figure S4a** in the SI). Dopamine has also been shown to assess effectively the presence of defects and pinholes in organic layers deposited onto carbonaceous electrodes since the $2\text{H}^+/2\text{e}^-$ oxidation/reduction of dopamine molecules is catalyzed by its adsorption onto bare carbon surfaces and, additionally, no electron tunneling is allowed,²³⁻²⁴ which makes dopamine an ideal redox probe to unveil small pinholes and defects in thin grafted layers. The HOPG/monolayer of **1'** also exhibits a large decrease in the dopamine peak current with respect to the bare HOPG electrode and an increase in the peak potential separation (**Figure S4b** in the SI) which is indicative of a monolayer having a low density of defects and pinholes.

Additional information about the monolayer was obtained by means of the functionalization of the monolayer of 1' with azidomethylferrocene through the copper(I)-catalyzed azide alkyne cycloaddition (CuAAC), according a well-established methodology published elsewhere,^{9, 25} see SI for experimental details. After functionalization of the HOPG/monolayer of 1' with azidomethylferrocene, the classical two-peaked quasi-reversible electrochemical response corresponding to oxidation/reduction of chemisorbed ferrocene active redox groups is obtained (**Figure 4 b**). Both the anodic and cathodic peak currents exhibit a linear dependence with the scan rate as expected for an adsorbed electrochemical redox probe, (**Figure 4 c**). The surface concentration of active ferrocene groups attached covalently on the surface of the monolayer of 1' can be related to the initial surface coverage of active ethynyl-aryl groups present in the monolayer. In this regard, the surface coverage of ferrocene (Fc) active groups, Γ_{Fc} , covalently attached to the monolayer of 1' can be obtained from the following equation:²⁶

$$\Gamma_{Fc} = \frac{4aRT}{F^2S} \quad (\text{eq.1})$$

where a is the slope corresponding to the linear dependence of IP vs. the scan rate, w , F is the Faraday constant and S is the surface area of the sample. The obtained $\Gamma_{Fc} = 3.05 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ surface coverage of active ferrocene groups is in the order of $10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ which corresponds to a large amount of reactive ethynyl-aryl groups on the surface. In fact, by considering an hexagonal packing of 1' molecules onto the basal plane of the HOPG and 0.758 nm for the TMS protecting group diameter,²⁶ the theoretical surface coverage of ferrocene methanol molecules onto the monolayer of 1' is $3.34 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$.²⁷ This theoretically estimated value is in very good agreement with the experimental surface coverage, resulting in an apparent fractional surface coverage ratio,²⁸ $\theta = \Gamma_{Fc} / \Gamma_{\text{theoretical}}$, of 0.91. As calculated by Nicholson's equation,²⁹ **Figure S5** in the SI, HOPG substrates exhibit a fast ET to FcMeOH redox probe with a $k_0 = 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, indicating thus that ferrocene groups are suitable to monitor ET through the monolayer. Additionally, the heterogeneous rate constant, k_{ET} , between the chemisorbed ferrocene groups and the underlying basal plane of HOPG has been calculated by the Laviron equation, see **Figure S6** in the SI. The as-obtained k_{ET} is $2.78 \pm 0.25 \text{ s}^{-1}$. Interestingly, this value is one order of magnitude higher than that obtained for Fc groups equally attached covalently by click chemistry to an ethynyl-aryl multilayered film of analogous thickness tethered to 3D textured graphene.³⁰ This result can be tentatively attributed to the highly conjugated n -electron system in the monolayer of 1' which would promote enhanced ET rates in contrast to those exhibited by more disordered ethynyl-aryl-based multilayers.

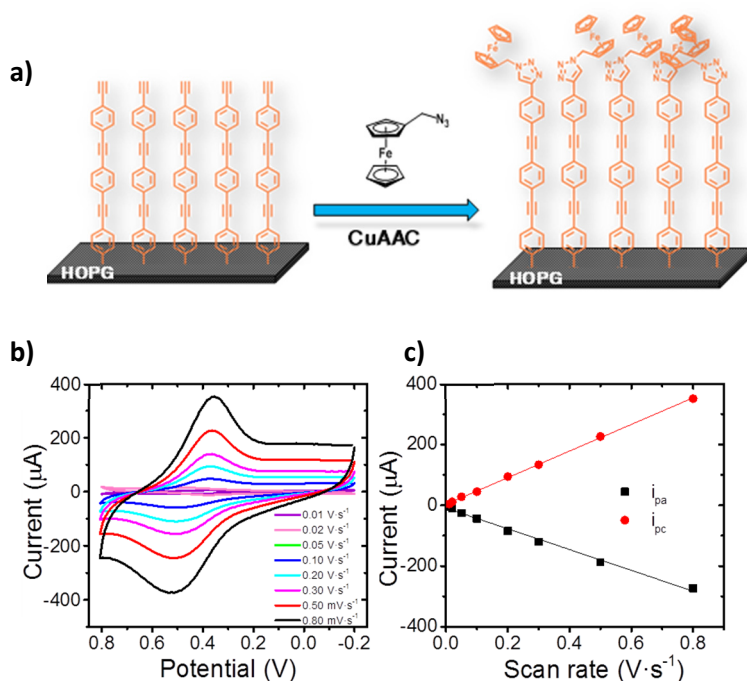


Figure 4. (a) Scheme of the surface functionalization by the CuAAC click chemistry based reaction. (b) Cyclic voltammograms recorded for HOPG/monolayer of 1' functionalized with azidomethylferrocene in a 0.1 M KClO₄ electrolyte solution at several scan rates ranging from 0.01 to 0.8 V·s⁻¹. (c) Faradaic cathodic and anodic peak currents exhibiting a linear dependence with scan rate.

An in-situ method was used to create a carbon-based top contact electrode on the HOPG/monolayer of 1' system. The top contact was fabricated by means of a dual-beam equipment. A carbon-based deposit was precisely deposited by focused electron beam induced deposition (FEBID) onto the monolayer of 1'. FEBID is an additive lithography technique where the precursor (naphthalene, C₁₀H₈) was delivered onto the surface by a nearby gas injection system and a focused electron beam was scanned, dissociating the precursor gas molecules and, thus, creating a carbon-based nanodeposit (C-FEBID) with the same shape of the electron beam scan. The thickness of the as-obtained C-FEBID/Pt-FIBID top contact (ca. 50 nm) was determined by means of AFM (**Figure S7**). Additionally, a Pt-based deposit (120 nm in thickness) is created onto the C-FEBID deposit by focused ion beam induced deposition (FIBID) to ensure the conductance in the plane and therefore that all molecules in the device are measured simultaneously. Analogously to FEBID, in FIBID a precursor is delivered onto the surface (in this step we used the methylcyclopentadienyl-trimethyl platinum precursor, with formula (CH₃)₃Pt(CpCH₃)) and the scanning of the focused ion beam on the surface dissociates the precursor gas molecules and creates a platinum-based nanodeposit (Pt-FIBID). As a result of this fabrication process, each single device has a top contact of controllable area made of C-FEBID/Pt-FIBID. Several devices with top contact areas ranging from 5×5 to 17×15 μm² fabricated on the same HOPG/monolayer of 1' can be observed in **Figure 5**.

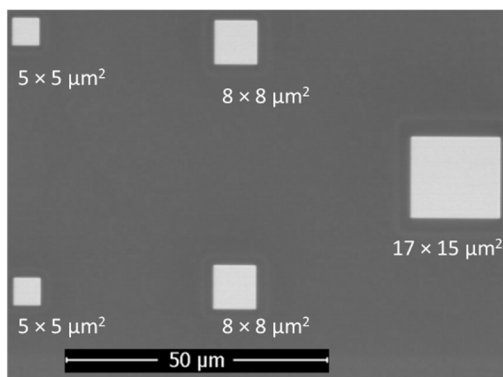


Figure 5. SEM micrograph of a HOPG/monolayer of 1' containing five devices with top contact made of C-FEBID (thickness of 50 nm)/Pt-FIBID (thickness of 120 nm) deposits. The areas of each deposit are indicated in the image.

The electrical properties of these nascent molecular electronic devices were determined by contacting two in-situ electrical microprobes. The electrical microprobes were connected to the top and the bottom electrodes and a bias was applied. In order to ensure the reproducibility and scalability of the device fabrication process, twenty three devices created on different regions of two separately formed HOPG/monolayer of 1' systems were fabricated and electrically characterized. Importantly, none of the 23 studied devices exhibited any electrical behavior that could be attributed to the formation of short-circuits. The top contact area of the devices was varied from 4×4 to $18 \times 18 \mu\text{m}^2$. The J-V curves collected for the twenty-three devices studied are shown in **Figure 6**. All the J-V measured curves follow a similar trend, despite the significant differences in the size of the devices under study. This demonstrates the scalability of this device fabrication process and the low occurrence of defects in the monolayer of 1' over large areas.

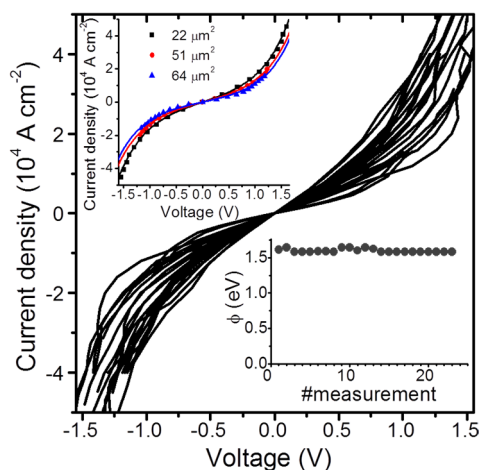


Figure 6. J-V measurements of twenty-three different HOPG/monolayer of 1'/C-FEBID molecular electronic devices. Top inset: J-V curves of three HOPG/monolayer of 1'/C-FEBID molecular electronic devices for the indicated top contact areas. Solid lines are fittings to the Simmons expression with $\phi = (1.60 \pm 0.03)$ eV and $\alpha = 0.39 \pm 0.02$. Bottom inset: values obtained for the effective barrier height, ϕ , of the tunneling transport across the molecular electronic devices in all the measurements performed.

The J-V measurements obtained on the different devices (Figure 6) can be fitted to the Simmons expression of transport across a tunneling barrier according to the following equation:³¹

$$J = \frac{e}{4\pi^2 \hbar s^2} \left\{ \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] - \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\Phi + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} s \right] \right\}$$

(eq. 2)

where s is the width of the tunneling barrier, Φ is the effective barrier height of the tunneling junction, V is the potential applied to the junction, α is a parameter related to the effective mass of the electrons in the tunneling process and e and m are the charge and the mass of the electron, respectively. The fits of the experimental J - V curves to the above expression have been performed by assuming that the width of the tunneling barrier s is fixed and equal to the value obtained in the AFM experiments, i.e. 2.1 nm, and allowing Φ and α to behave as free parameters. Some examples of the fittings obtained following this procedure are shown in the top inset of **Figure 6** for devices with top contact area ranging from 22 μm^2 to 64 μm^2 . Taking into account the values of the effective tunneling barrier height and the parameter α obtained in the best fit of each measurement, the value of both parameters is estimated to be $\Phi = (1.60 \pm 0.03)$ eV and $\alpha = 0.39 \pm 0.02$. The small spread in the values obtained in both parameters for each sample (bottom inset of **Figure 6**) indicates a high degree of reproducibility among the different devices fabricated. The conductance of the HOPG/monolayer of 1'/C-FEBID as determined from current vs. voltage characteristic in the low voltage range, for a device with area $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ and assuming a surface density of 3.6×10^{10} mol·cm⁻² (maximum surface coverage considering the TMS group size) is $9.8 \cdot 10^{-7} G_0$. This value is ca. 1.4 times larger than the one observed for monolayers of an OPE derivative physisorbed onto a HOPG electrode.

In order to understand the transport properties of the junction, we performed transport calculations using a material-specific Hamiltonian obtained from SIESTA implementation of density functional theory (DFT),³² see computational methods in the experimental section. **Figure 7** shows the transmission coefficient of the HOPG/monolayer of 1'/C-FEBID junction. The conductance value that is obtained from the theoretical calculation, $10^{-7} G_0$, is in good agreement (same order of magnitude) than the one obtained experimentally.

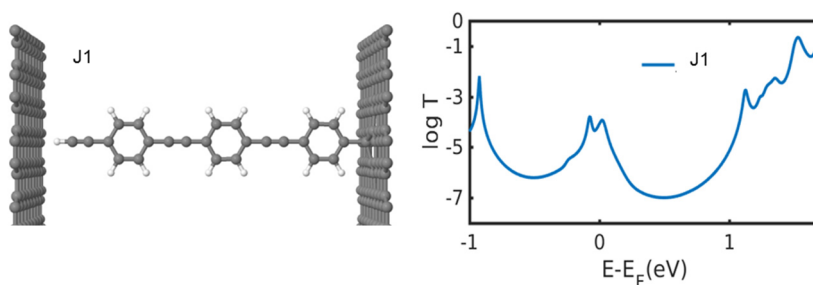


Figure 7. Relaxed structure and transmission coefficient of the HOPG/monolayer of 1'/C-FEBID junction.

To understand the effect of the chemical structure of the junction on the physical properties of the device we studied a series of different junctions. In all cases, we calculated the transmission coefficient $T(E)$ of electrons with energy E passing from one carbon-based electrode to the other through the molecule using the Gollum implementation of non-equilibrium Green's function method,³³ combined with the mean field Hamiltonian obtained from DFT for each structure (see methods). First we compared the transport properties of molecule shown in **Figure 7** (J1 configuration) with other configurations in which the molecules are non-covalently bonded to neither the bottom nor the top-contact electrode (J2 configuration) or covalently bonded to the bottom electrode through a C-C bond as expected from an electrografted film as well as covalently bonded to the top-contact electrode through two possible configurations (see **Figure 8**, J3 and J4 configurations). From these results it can be concluded that when the molecule is covalently bonded to both electrodes the transmission increases (J3 and J4). However, when there is no covalent bond (J2) the transmission significantly drops. Therefore, transport is very sensitive to the binding configuration and may differ by up to five orders of magnitude.

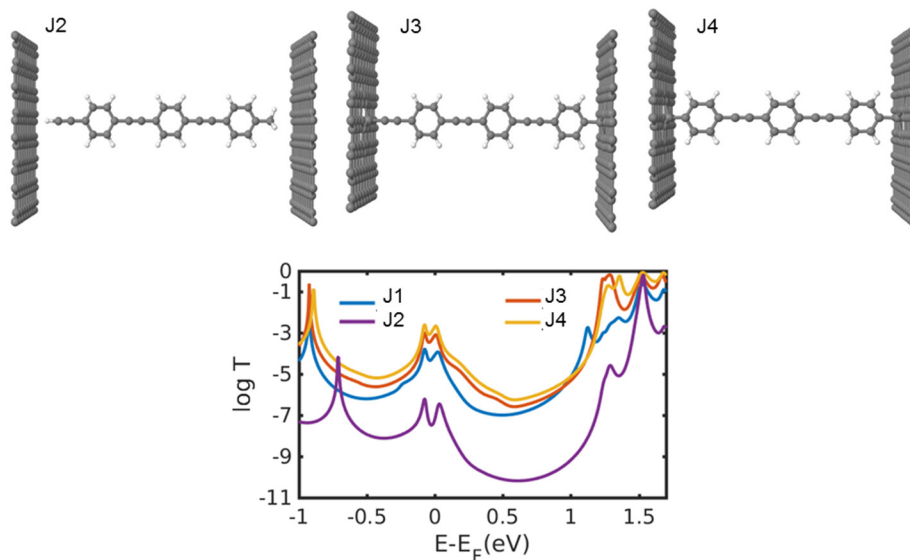


Figure 8. Relaxed structure and transmission coefficient of different junctions with various binding to electrodes compared with J1.

EXPERIMENTAL

Materials and Reagents. Compound **1** was synthesized as described before.³⁴ Anhydrous acetonitrile (ACN) was purchased from Sigma-Aldrich (99.9%). Tetraethylammonium tetrafluoroborate ($\geq 99.0\%$), TEt_4BF_4 , was provided by Sigma-Aldrich and it was dehydrated at 80 °C in vacuum for 24 hours. Tert-butyl nitrite (90 %) was also purchased from Sigma-Aldrich and used as received. The electrochemical redox probes employed in this work, namely ferrocyanide ($\geq 99\%$) and dopamine or 3,4-dihydroxyphenylethylamine ($\geq 99.9\%$), DA, were provided by Scharlau and Sigma-Aldrich, respectively. The redox probes together with the corresponding electrolytes, either 0.1 M TEt_4BF_4 or 0.1 M KCl (99 % from Fluka), 0.1 M

KClO₄ and 0.1 M H₂SO₄, were dissolved in ACN or Millipore Milli-Q[®] water (resistivity 18.2 MΩ·cm), respectively. SPI-2 quality grade HOPG substrates were purchased from SPI supplies.

In situ generation of the diazonium salt. The diazonium salt of **1** was in situ synthesized in the electrochemical cell where subsequently the electrografting reaction took place according to a well-established procedure.¹⁶, 35 A 2.5 mM solution of **1** in ACN was used for the synthesis of the diazonium salt. This solution was also 0.1 M in TET₄BF₄ (electrolyte), and 7.5 mM in tert-butyl nitrite (reductor). The system was deoxygenated by a thorough bubbling of nitrogen and allowed to react for 30 minutes prior to the electroreduction of the diazonium salt of **1**.

Electrochemical methods. All electrochemical measurements were performed using an Autolab PGSTAT302N potentiostat (Metrohm-Autolab, BV, the Netherlands). The counter electrode was a Pt sheet. The reference electrode employed in the electrografting experiments was a non-aqueous Ag/Ag⁺ (0.01 M AgNO₃ in ACN) electrode purchased from BAS. This reference electrode was calibrated versus the redox potential of Fc/Fc⁺ redox probe, namely 90 mV versus the Ag/Ag⁺ electrode. The reference electrode used in the electrochemical experiments in aqueous solution was an Ag/AgCl, 3M KCl from Metrohm. The working electrode was a HOPG substrate freshly cleaved using a scotch tape prior to its use. The electrografted films were obtained by repetitive cycling between 0.4 and -0.8 V. After every single scan, grafted HOPG samples were thoroughly rinsed in ACN, EtOH, and acetone, and sonicated for 5 min. in ACN to remove the physisorbed material. After that, samples were dried under a nitrogen flux. All potentials in the text are referred to Ag/Ag⁺ (0.01M AgNO₃ in ACN) when voltammograms were conducted in ACN and to Ag/AgCl (3M KCl) when the electrochemical response was measured in aqueous solution.

Deprotection of silyl groups. In order to remove TMS protecting groups, monolayers of **1'** were dipped into a solution containing 50 mM TBAF in THF for 90 min. The as-treated samples were thoroughly rinsed in THF, EtOH and acetone, finally they were dried under a nitrogen flux.

AFM Measurements. AFM images were obtained in Tapping and Peak-Force modes using a Multimode 8 microscope equipped with a Nanoscope V control unit from Bruker operating in ambient air conditions at a scan rate of 0.5–1.2 Hz. To this end, RFESPA-75 (75-100 kHz, and 1.5–6 N·m⁻¹, nominal radius of 8 nm) and ScanAsyst-Air-HR (130–160 kHz, and 0.4–0.6 N·m⁻¹, nominal radius of 2 nm) tips, purchased from Bruker, were used. Determination of the RMS and depth statistical analysis were carried out by means of Nanoscope off-line v. 1.40 and Gwyddion v. 2.41 package softwares.

XPS. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were acquired on a Kratos AXIS ultra DLD spectrometer with a monochromatic Al K_α X-ray source (1486.6 eV) using a pass energy of 20 eV. To provide a precise energy calibration, the XPS binding energies were referenced to the C1s peak at 284.6 eV.

Propuestas

Top contact electrode. The C-FEBID electrode was deposited by means of a FEI dual beam instrument, which combines a 30 kV scanning electron microscope (SEM) and a 30 kV focused ion beam placed inside the process chamber at 52° and having a coincidence point, which will be the working area.

Electrical measurements. The electrical properties of the sandwich-like all-carbon molecular electronic junctions were determined by contacting two in situ electrical microprobes from Kleindiek, connected via a feed-through to a combined Keithley system featuring a 6220 dc current source and a 2182 nanovoltmeter located out of the microscope chamber.

Computational studies. The optimized geometry and ground state Hamiltonian and overlap matrix elements of each structure studied in this paper was self-consistently obtained using the SIESTA32 implementation of density functional theory (DFT). SIESTA employs norm-conserving pseudo-potentials to account for the core electrons and linear combinations of atomic orbitals (LCAO) to construct the valence states. The real-space grid is defined with an equivalent energy cut-off of 250 Ry. The geometry optimization for each structure is performed to the forces smaller than 20 meV Å⁻¹.

For transport calculations, the generalized gradient approximation (GGA) of the exchange and correlation functional is used with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) parameterization and a double- ζ polarized (DZP) basis set. The mean-field Hamiltonian obtained from the converged SIESTA DFT calculation was combined with our implementation of the non-equilibrium Green's function method, the Gollum,³³ to calculate the phase-coherent, elastic scattering properties of the each system consist of left (source) and right (drain) carbon-based leads connected to the scattering region formed from monomer wires with different structures. The transmission coefficient $T(E)$ for electrons of energy E (passing from the source to the drain) is calculated via the $T(E) = \text{Trace}(\Gamma_R(E)G^R(E)\Gamma_L(E)G^{R\dagger}(E))$. In this expression, $\Gamma_{L,R}(E) = i(\Sigma_{L,R}(E) - \Sigma_{L,R}^\dagger(E))$ describes the level broadening due to the coupling between left (L) and right (R) electrodes and the central scattering region, $\Sigma_{L,R}(E)$ contains the retarded self-energies associated with this coupling and $G^R = (ES - H - \Sigma_L - \Sigma_R)^{-1}$ is the retarded Green's function, where H is the Hamiltonian and S is the overlap matrix. Using obtained transmission coefficient $T(E)$, the conductance could be calculated by Landauer formula $G = G_0 \int dE T(E)(-\partial f(E,T)/\partial E)$ where $G_0 = 2e^2/h$ is the conductance quantum, $f(E) = (1 + \exp((E - E_F)/k_B T))^{-1}$ is the Fermi-Dirac distribution function, T is the temperature and $k_B = 8.6 \times 10^{-5}$ eV K⁻¹ is Boltzmann's constant.

CONCLUSIONS

In this contribution a sandwiched organic monolayer between two carbon-based electrodes has been prepared and characterized. The organic film was electrografted onto a HOPG bottom electrode resulting in a tightly-packed film with a thickness of 2.1 nm consistent with a monolayer. This monolayer is remarkably free of 3D defects and holes as demonstrated by AFM and cyclic voltammetry experiments. In addition, Raman spectroscopy

probed the formation of C-C bonds between the HOPG and the organic molecules. Importantly, the C-FEBID deposition method used for the fabrication of the top-contact electrode does not result in short-circuits. In addition, the devices are scalable and they maintain the same electrical properties despite their area. The effective barrier height of the tunneling junction of the HOPG/monolayer of 1'/C-FEBID is significantly lower than the one of an equivalent system in which the monolayer is physisorbed onto the bottom electrode. Also an increase in the conductance is observed. These results have been attributed to an enhancement of electron transport through the C-C junction. DFT studies further confirm this result and show that the presence of defects in the top-contact carbon electrode also enhances the electrical performance of the devices. Further studies onto different C-based platforms in which the molecule is chemically attached to both electrodes are of large interest in molecular electronics. Some of them are under progress in our laboratories.

REFERENCES

1. Sicard, E. Introducing 7-nm FinFET technology in Microwind. *HAL-01558775* **2017**.
2. Williams, R. S. What's Next? *Comput. Sci. Eng.* **2017**, *2*, 7-13.
3. Iannaccone, G.; Bonaccorso, F.; Colombo, L.; Fiori, G. Quantum Engineering of Transistors Based on 2D Materials Heterostructures. *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *3*, 183-191.
4. Irimia-Vladu, M. "Green" electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 588-610.
5. Editorial Does molecular electronics compute? *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 377-377.
6. Ratner, M. A brief history of molecular electronics. *Nat. Nanotechnology* **2013**, *8*, 378.
7. Bergren, A. J.; Zeer-Wanklyn, L.; Semple, M.; Pekas, N.; Szeto, B.; McCreery, R. L. Musical Molecules: The Molecular Junction as an Active Component in Audio Distortion Circuits. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *9*, 094011.
8. Yan, H.; Bergren, A. J.; McCreery, R. L. All-carbon molecular tunnel junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19168-19177.
9. Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L. Bilayer molecular electronics: all-carbon electronic junctions containing molecular bilayers made with "click" chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12972-12975.
10. Seo, S.; Min, M.; Lee, S. M.; Lee, H. Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes. *Nat. Communications* **2013**, *4*, 1920-1927.
11. Zhu, J.; McMorro, J.; Crespo-Otero, R.; Ao, G.; Zheng, M.; Gillin, W. P.; Palma, M. Solution-Processable Carbon Nanoelectrodes for Single-Molecule Investigations. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2905-2908.
12. Burzurí, E.; Island, J. O.; Díaz-Torres, R.; Fursina, A.; González-Campo, A.; Roubeau, O.; Teat, S. J.; Aliaga-Alcalde, N.; Ruiz, E.; van der Zant, H. S. J. Sequential Electron Transport and Vibrational Excitations in an Organic Molecule Coupled to Few-Layer Graphene Electrodes. *ACS Nano* **2016**, *10*, 2521-2527.
13. Aragonès, A. C.; Darwish, N.; Ciampi, S.; Sanz, F.; Gooding, J. J.; Díez-Pérez, I. Single-molecule electrical contacts on silicon electrodes under ambient conditions. *Nat. Com.* **2017**, *8*, 15056.
14. Sangiao, S.; Martin, S.; Gonzalez-Orive, A.; Magen, C.; Low, P. J.; de Teresa, J. M.; Cea, P. All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir-Blodgett Monolayers. *Small* **2017**, *13*.
15. Battacharyya, S.; Kibel, A.; Kodis, G.; Liddell, P. A.; Gervaldo, M.; Gust, D.; Lindsay, S. Optical modulation of molecular conductance. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2709-2714.
16. Breton, T.; Bélanger, D. Modification of carbon electrode with aryl groups having an aliphatic amine by electrochemical reduction of in situ generated diazonium cations. *Langmuir* **2008**, *24*, 8711-8718.
17. Greenwood, J.; Phan, T. H.; Fujita, Y.; Li, Z.; Ivasenko, O.; Canderlinden, W.; Van Gorp, H.; Frederickx, W.; Lu, G.; Tahara, K., et al. Covalent modification of graphene and graphite using diazonium chemistry: tunable grafting and nanomanipulation. *ACS. Nano* **2015**, 5520-5535.
18. Koehler, F. M.; Jacobsen, A.; Ensslin, K.; Stampfer, C.; Stark, W. J. Selective chemical modification of graphene surfaces: distinction between single- and bilayer graphene. *Small* **2010**, *6*, 1125-1130.
19. Sangiao, S.; Martin, S.; González-Orive, A.; Magen, C.; Low, P. J.; De Teresa, J. M.; Cea, P. All-Carbon Electrode Molecular Electronic Devices Based on Langmuir-Blodgett Monolayers. *Small* **2017**, 1603207.

20. Anariba, F.; DuVall, S. H.; McCreery, R. L. Mono- and multilayer formation by diazonium reduction on carbon surfaces monitored with atomic force microscopy "scratching". *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 3837-3844.
21. McCreery, R. L. Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2646-2687.
22. Cea, P.; Martín, S.; González-Orive, A.; Osorio, H. M.; Quintín, P.; Herrero, L. Nanofabrication and electrochemical characterization of self-assembled monolayers sandwiched between metal nanoparticles and electrode surfaces. *J. Chem. Ed.* **2016**, *93*, 1441-1445.
23. Du Vall, S. H.; McCreery, R. L. Self-catalysis by catechols and quinones during heterogeneous electron transfer at carbon electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6759-6764.
24. Lhenry, S.; Leroux, Y.; Hapiot, P. Use of catechol as selective redox mediator in scanning electrochemical microscopy investigations. *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 7518-7524.
25. Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient covalent modification on a carbon surface: use of a silyl protecting group to form an active monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 14039-14041.
26. Leroux, Y. R.; P., H. Nanostructured monolayers on carbon substrates prepared by electrografting of protected aryldiazonium salts. *Chem. Mater.* **2015**, *25*, 489-495.
27. Lee, L.; Ma, H.; Brooksby, P. A.; Brown, S. A.; Leroux, Y. R.; Hapiot, P.; Downard, A. J. Covalently Anchored Carboxyphenyl Monolayer via Aryldiazonium Ion Grafting: A Well-Defined Reactive Tether Layer for On-Surface Chemistry. *Langmuir* **2014**, *30*, 7104-7111.
28. Leroux, Y.; Hui, F.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Downard, A. J.; Hapiot, P. Design of Robust Binary Film onto Carbon Surface Using Diazonium Electrochemistry. *Langmuir* **2013**, *27*, 11222-11228.
29. Bosh-Navarro, C.; Laker, Z. P.; Rourke, J. P.; Wilson, N. R. Reproducible, stable and fast electrochemical activity from easy to make graphene on copper electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29628-29636.
30. Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A.-S.; Jaffrezic-Renault, N.; Donnet, C.; Barrelié, F., et al. Robust electrografting on self-organized 3D graphene electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1424-1433.
31. Simmons, J. G. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *J. Appl. Phys.* **1963**, *281*, 1793-1803.
32. Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; García, A.; Junquera, J.; Ordejón, P.; Sánchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. *J. Phys. Cond. Matter.* **2002**, *14*, 2745.
33. Ferrer, J.; Lambert, C. J.; García-Suárez, V. M.; Manrique, D. Z.; Visontai, D.; Oroszlany, L.; Rodríguez-Ferradás, R.; Grace, I.; Bailey, S. W. D.; Gillemot, K., et al. GOLLUM: a next-generation simulation tool for electron, thermal and spin transport. *New J Phys* **2014**, *16*, 093029.
34. Pera, G.; Martín, S.; Ballesteros, L. M.; Hope, A. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Metal-molecule-metal junctions in Langmuir-Blodgett films using a new linker: trimethylsilane. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13398-13405.
35. Baranton, S.; Bélanger, D. In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6961-6967.

SUPPORTING INFORMATION

1. XPS

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was used to verify the electrografting process of compound **1** by the disappearance of the $-NH_2$ terminal group as well as the efficient deprotection of the TMS group by the disappearance of the Si signal after incubation of HOPG/monolayer of **1'** in TBAF.

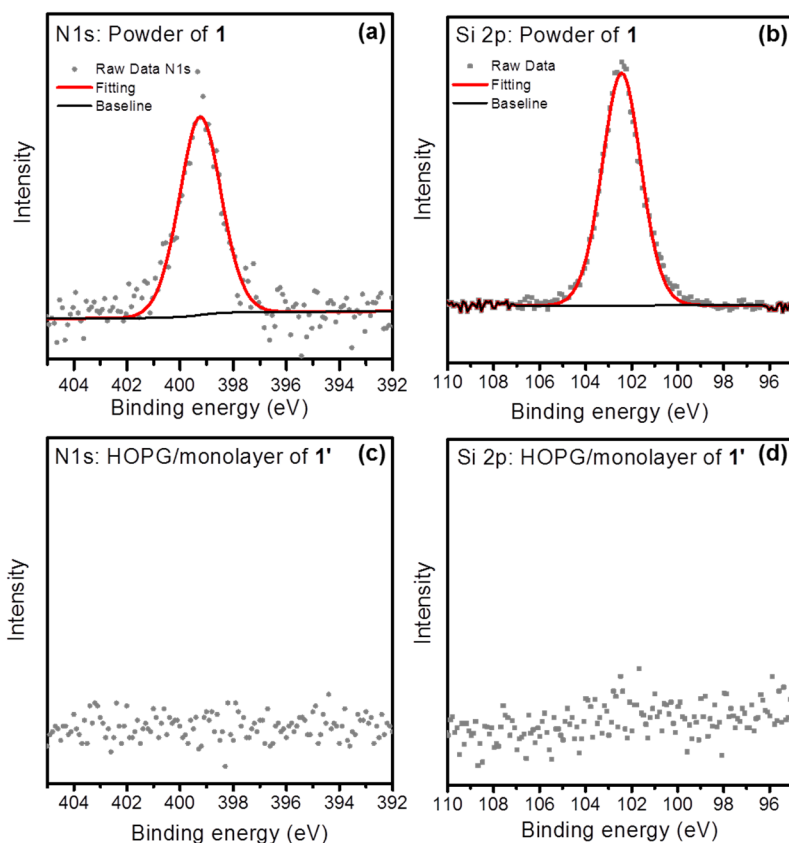


Figure S1. XPS spectra of the **(a)** N1s region for the powder of **1**; **(b)** Si2p region for the powder of **1**; **(c)** N1s region for the HOPG/monolayer of **1'**; **(d)** Si2p region for the HOPG/monolayer of **1'**.

2. RMS Roughness

Root Mean Squared (RMS) roughness values for the pristine HOPG substrate and the HOPG/monolayer of **1'** have been determined. In each case the RMS roughness measurements were conducted on $300 \times 300 \text{ nm}^2$ areas of the AFM images corresponding to one-single smooth terrace of the underlying HOPG surface (to discard the influence of steps and defects), averaged over at least 30 AFM images extracted from different zones in each sample and also from distinct but equivalent samples.

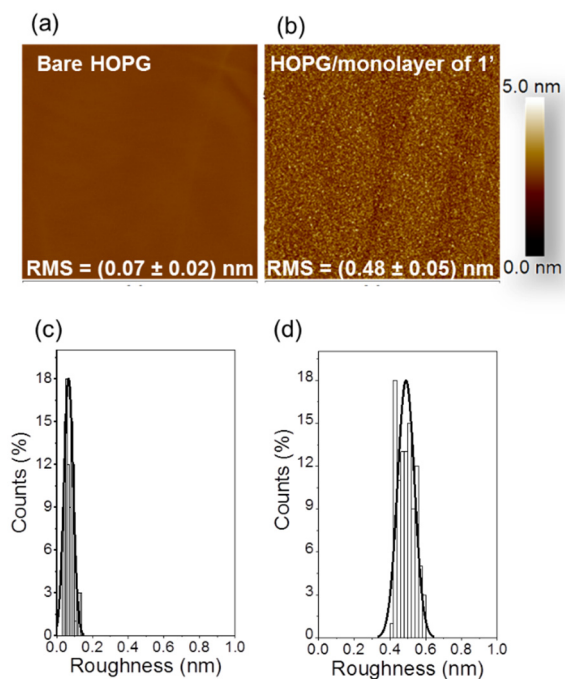


Figure S2. Top: **(a)** 1.0 x 1.0 μm² AFM images showing the topography of the pristine HOPG and **(b)** HOPG/monolayer of 1'. Bottom: Histograms showing the average RMS roughness obtained for the **(c)** bare HOPG electrode and **(d)** HOPG/monolayer of 1'.

3. Film Thickness

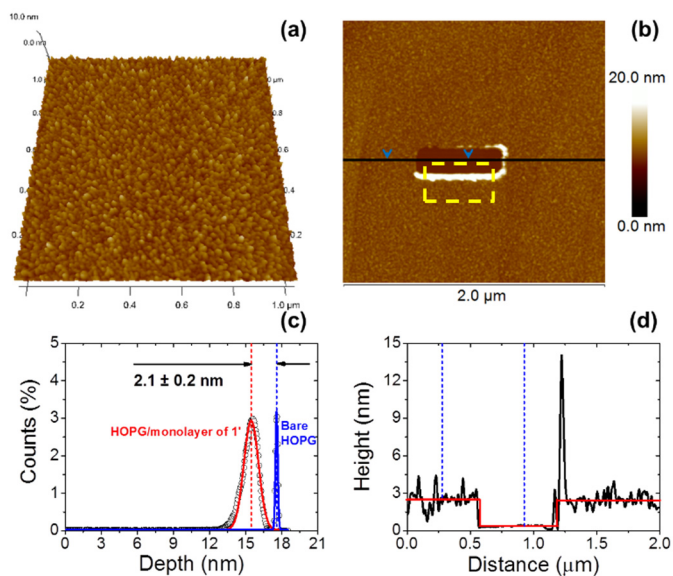


Figure S3. (a) $1.0 \times 1.0 \mu\text{m}^2$ AFM image showing the topography of a HOPG/monolayer of **1'**. (b) $2.0 \times 2.0 \mu\text{m}^2$ AFM image of a $500 \times 125 \text{ nm}^2$ scratch made in the organic film. (c) Depth profile histogram corresponding to the dashed yellow-boxed $400 \times 100 \text{ nm}^2$ area, exhibiting the depth value distributions related to HOPG bare surface, blue line, and the organic monolayer, red line. From the height difference between the later, the thickness of the layer of **1'**, i.e. 2.1 nm, can be obtained. (d) Representative cross-section profile across the scratch.

4. Electrochemical Characterization

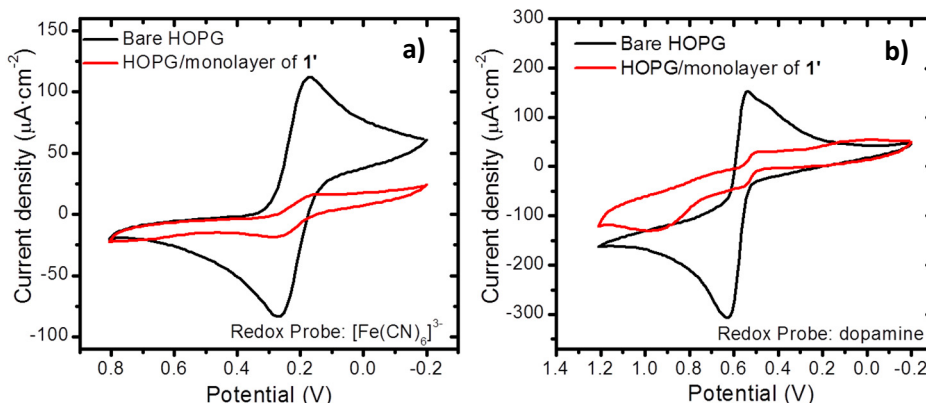


Figure S4. (a) Cyclic voltammograms recorded for HOPG and HOPG/monolayer of **1'** in a 1 mM ferrocyanide + 0.1 M KCl solution and (b) 1 mM dopamine in a 0.1 M H_2SO_4 solution. All voltammograms were recorded at $0.05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

5. Nicholson's Method: Heterogeneous Standard Rate Constant

The cyclic voltammograms registered for the basal plane of HOPG in 1 mM FcMeOH at growing scan rates, **Figure 4a**, show the typical peaked diffusion-controlled reversible signal expected for a widely employed electrochemical redox probe. The observed linear dependence between the anodic and cathodic peak current with root square of the scan rate, **Figure 4b**, accounts for a mass transfer-controlled redox process. In this regard, to assess the electron transfer, ET , kinetics exhibited by the basal plane of HOPG to FcMeOH redox probes, the Nicholson equation¹⁻² can be used to calculate the heterogeneous standard rate constant, k^0 :

$$\Psi = k^0 \cdot \sqrt{\frac{RT}{\pi n F D w}} \quad (\text{Eq.1})$$

where Ψ is a dimensionless kinetic parameter (which is related to ΔE_p^2), k^0 the heterogeneous standard rate constant, n is the number of electron exchanged, F is the Faraday constant, D is the diffusion coefficient, and w the scan rate.

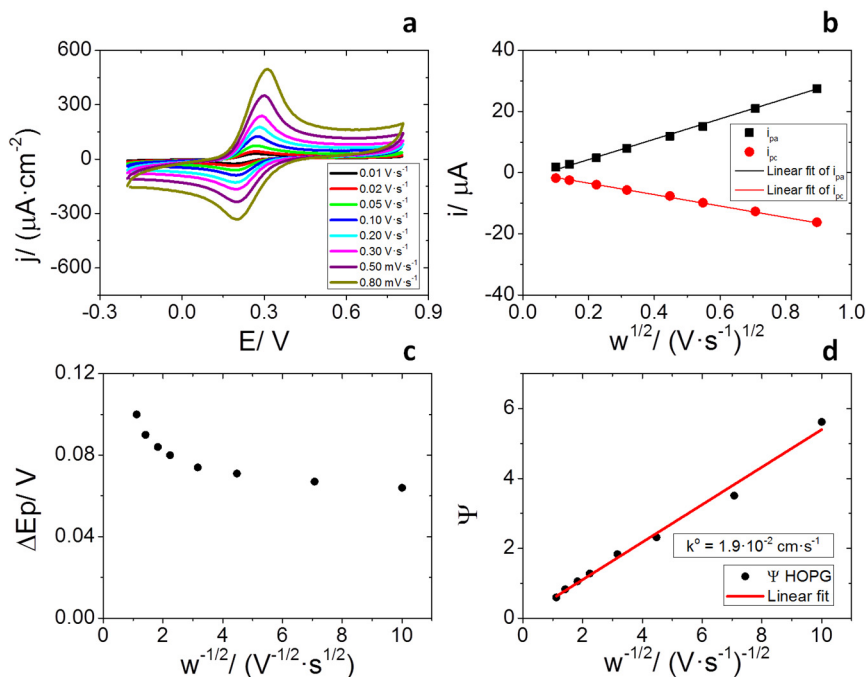


Figure S5. (a) Cyclic voltammograms recorded for HOPG basal plane in 1 mM FcMeOH in a 0.1 M KClO_4 electrolyte solution at several scan rates ranging from 0.01 to 0.8 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$. (b) Faradaic cathodic and anodic peak currents exhibiting a linear dependence with the root square of the scan rate. Plots of (c) ΔE_p and (d) ψ vs. $w^{1/2}$ used for determining the k^0 from equation 1.

From the fitting of the linear dependence of the dimensionless kinetic parameter ψ with the root square of the scan rate, the heterogeneous standard rate constant, k^0 , can be estimated, i.e. $1.9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

6. Click Chemistry and Laviron Analysis

With the aim of testing the potential capabilities exhibited by the ethynyl terminated monolayer grafted onto the basal plane of HOPG as a suitable platform for efficient covalent attachment, a functionalization with azidomethylferrocene by means of click chemistry, Cu(I)-catalyzed Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition, was carried out according a well-established methodology published elsewhere.³⁻⁴ Briefly, a 1:1 water: ethanol solution of CuSO_4 , TBTA, and sodium ascorbate were stirred together with azidomethylferrocene in presence of a HOPG|monolayer of **1'** sample for 16 h under inert atmosphere. The so-modified sample was exhaustively rinsed with THF, ethanol water and ACN. The sample was also immersed in EDTA and ammonium hydroxide aqueous solutions to remove possible copper residues.

After functionalization of the HOPG/monolayer of **1'** with azidomethylferrocene using the CuAAC coupling reaction, the classical two-peaked quasi-reversible electrochemical response corresponding to oxidation/reduction of chemisorbed ferrocene active redox groups is obtained. Cyclic voltammograms registered in KClO_4 0.1 M at different scan rates are depicted

in **Figure S6a**. Both the anodic and cathodic peak currents exhibit a linear dependence with the scan rate as expected for an adsorbed electrochemical redox probe, **Figure S6b**.

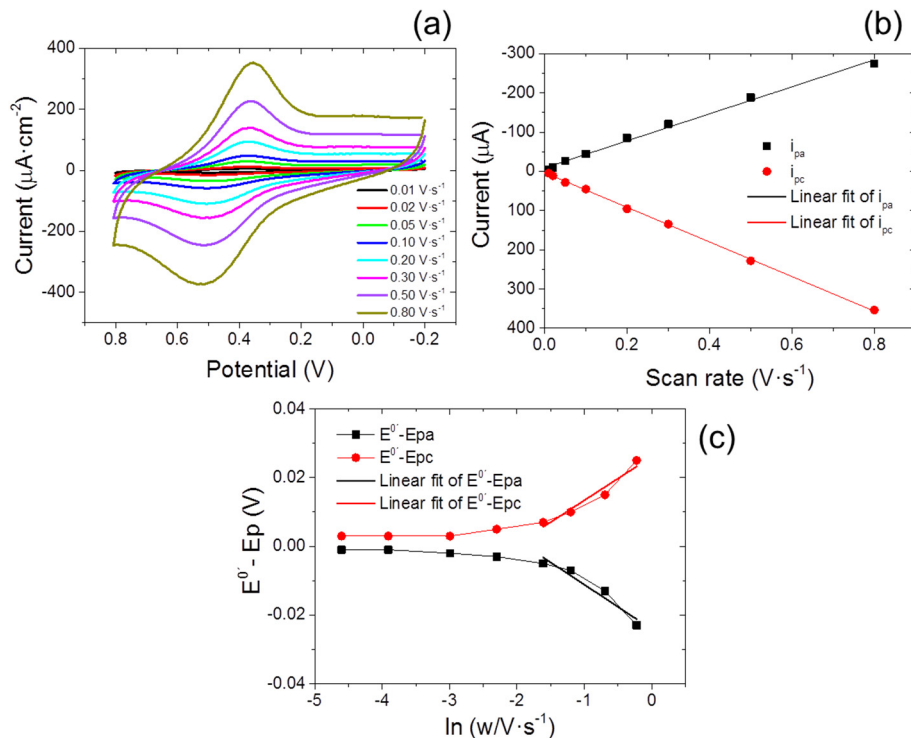


Figure S6. Cyclic voltammograms recorded for **(a)** a HOPG/monolayer of **1'** functionalized with azidomethylferrocene in a 0.1 M KClO₄ electrolyte solution at several scan rates ranging from 0.01 to 0.8 V·s⁻¹. The size of the HOPG electrode was 1 cm². **(b)** Faradaic cathodic and anodic peak currents exhibiting a linear dependence with scan rate. **(c)** Plot of E_p vs. $\ln w$ for determining k_{ET} at higher scan rates.

The heterogeneous rate constant, k_{ET} , between the chemisorbed ferrocene groups and the underlying basal plane of HOPG has been calculated by the Laviron analysis⁵ using the following equation:

$$E_p = E^{0'} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{\alpha n F w}{RT k_{ET}} \right) \quad (\text{Eq.2})$$

where E_p is either the anodic or the cathodic peak potential, α is the electron transfer coefficient (taken as 0.5), w is the scan rate, and, finally, $E^{0'}$ is the formal potential which can be estimated from the intercept of the linear dependence between E_p and w for both cathodic and anodic branches.⁶ Thus, the electron transfer rate constant, k_{ET} , can be obtained from the linear fit of the plot E_p vs. $\ln w$, **Figure S6c** at high scan rates. The so-obtained k_{ET} is $2.78 \pm 0.25 \text{ s}^{-1}$.

7. AFM Characterization of C-FEBID Top Contact

The dimensions of two representative C-FEBID top contacts were determined by means of AFM. **Figures S7a** and **S7b** show $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ AFM topographic images. **Figure S7c** and **S7d** depict a representative cross section and the depth profile histogram of a C-FEBID deposit over the HOPG/monolayer of **1'**, respectively. The referred data show that the C-FEBID deposit is (48 ± 3) nm high.

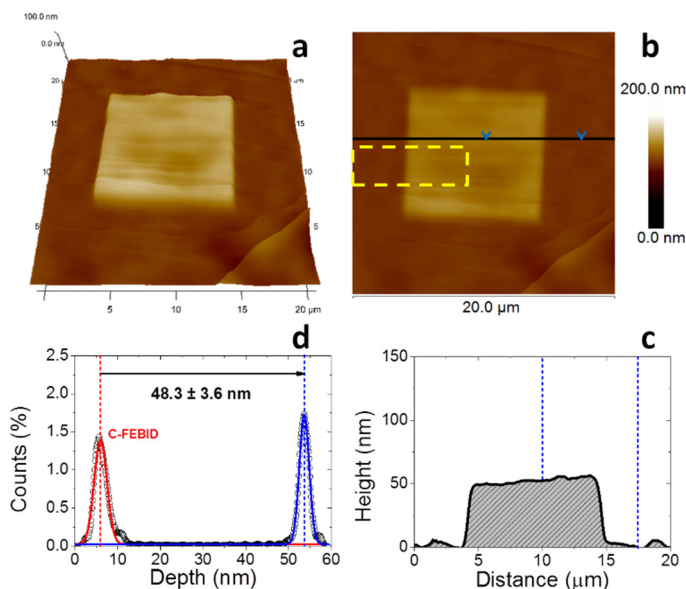


Figure S7. $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ AFM images (**a**, **b**) showing the C-FEBID top contact and the surrounding monolayer film of **1'** onto HOPG, and (**c**) a representative cross-section profile across the squared FEBID-C stamp corresponding to black line in **b**. (**d**) Depth profile histogram corresponding to the dashed yellow-boxed $8 \times 4 \mu\text{m}^2$ area (over one-single HOPG terrace), exhibiting the height value distributions related to both zones. From the height difference between the maximums of the depth Gaussian fits, the thickness of the C-FEBID deposit, i.e. (48 ± 4) nm, was obtained.

8. References

- Fortgang, P.; Tite, T.; Barnier, V.; Zehani, N.; Maddi, C.; Lagarde, F.; Loir, A.-S.; Jaffrezic-Renault, N.; Donnet, C.; Barrelié, F., et al. Robust electrografting on self-organized 3D graphene electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 1424-1433.
- Lavagnini, I.; Antiochia, R.; Magno, F. An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data. *Electroanalysis* **2004**, *16*, 505-506.
- Leroux, Y. R.; Fei, H.; Noël, J.-M.; Roux, C.; Hapiot, P. Efficient covalent modification on a carbon surface: use of a silyl protecting group to form an active monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 14039-14041.

4. Sayed, S. Y.; Bayat, A.; Kondratenko, M.; Leroux, Y.; Hapiot, P.; McCreery, R. L. Bilayer molecular electronics: all-carbon electronic junctions containing molecular bilayers made with "click" chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12972-12975.
5. Eckermann, A. L.; Feld, D. J.; Shaw, J. A.; Meade, T. J. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coord Chem Rev.* **2010**, *254*, 1769-1802.
6. Fotouhi, L.; Fatollahzadeh, M.; Heravi, M. M. Electrochemical Behavior and Voltammetric Determination of Sulfaguanidine at a Glassy Carbon Electrode Modified With a Multi-Walled Carbon Nanotube *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 3919-3928.

Anexo III

Publicaciones

- P. Cea, S. Martín, A. González-Orive, H.M. Osorio, P. Quintín and L. Herrer. Nanofabrication and Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers Sandwiched between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces. *J. Chem. Educ.*, **2016**, 93 (8), 1441–1445.
- L. Herrer, V. Sebastián, S. Martín, A. G. Orive, F. Pérez-Murano, P. Low, J. L. Serrano, J. Santamaria and P. Cea. High surface coverage of a self-assembled monolayer by in situ synthesis of palladium nanodeposits. *Nanoscale*, **2017**, 35 (9), 13281-13291.
- A. Moneo, A. González-Orive, S. Bock, M. Fenero, L. Herrer, D. Costa-Milán, M. Lorenzoni, R.J. Nichols, P. Cea, F. Pérez-Murano, P. J. Low and S. Martín. Towards Molecular Electronic Devices Based on 'All-Carbon' Wires. *Nanoscale*, **2018**, 10 (29), 14128-14138.
- Unconventional Single Molecular Conductance Behavior for a New Heterocyclic Anchoring Group: Pyrazolyl. L. Herrer, A.K. Ismael, D. Costa-Milán, A. Vezzoli, S. Martín, A. González-Orive, I. Grace, C. J. Lambert, J. L. Serrano, R. J. Nichols, and P. Cea. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2018**. Just Accepted Manuscript. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02051

Nanofabrication and Electrochemical Characterization of Self-Assembled Monolayers Sandwiched between Metal Nanoparticles and Electrode Surfaces

Pilar Cea,^{*,†,‡} Santiago Martín,^{†,§} Alejandro González-Orive,[‡] Henry M. Osorio,^{†,‡} Pablo Quintín,^{†,‡} and Lucía Herrer^{†,‡}

[†]Departamento de Química-Física, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50009, Spain

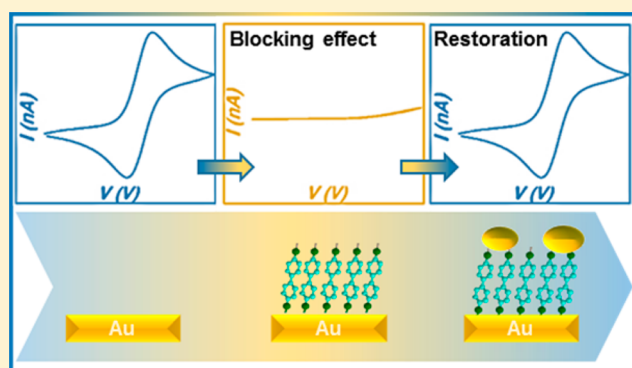
[‡]Instituto de Nanociencia de Aragón. Laboratorio de Microscopías Avanzadas, Universidad de Zaragoza, Zaragoza 50018, Spain

[§]Instituto de Ciencia de los Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza-CSIC, Zaragoza 50009, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Nanoscience and nanotechnology have reached the syllabi of many upper-division undergraduate and master-level courses all over the world. There is therefore a growing need for practical exercises that illustrate the fabrication, characterization, properties, and applications of nanomaterials. Here we describe an advanced-level laboratory experiment in which students had the opportunity to fabricate surfaces modified by ordered monolayers and nanostructured materials. The surface modification was quantified by means of a quartz crystal microbalance, while the electrochemical properties of the nanoarchitectures were assessed using cyclic voltammetry experiments. Electron transfer across self-assembled monolayers mediated by gold nanoparticles was presented as a topic for discussion, and consideration of potential practical applications of the observed phenomena (catalytic and electrocatalytic processes, as well as development of optical, (opto)electronic, and photovoltaic devices with enhanced properties) was proposed as a further reading exercise.

KEYWORDS: Upper-Division Undergraduate, Graduate Education/Research, Interdisciplinary/Multidisciplinary, Hands-On Learning/Manipulatives, Materials Science



PEDAGOGICAL GOALS

Nanoscience and nanomaterials have found, or been proposed for, applications in many important fields including health, electronics, energy production and storage, purification and environmental cleanup applications, as well as industrial uses (foods, textiles, cosmetics, sports, coatings aerospace and vehicle technologies, catalysis, construction materials, military technology, etc.). This opens the need for designing new laboratory demonstrations¹ that can illustrate the phenomena occurring at the nanoscale.^{2–7} In this practical exercise, students were guided through several aspects of nanoscience, illustrated through a variety of surface modifications and manipulations. Specifically, the experiment exposed students to the following concepts and skills:

- The key concept of “bottom-up” assembly, illustrated through the formation of a monolayer by means of the self-assembly method.
- Determination of the surface coverage using a quartz crystal microbalance.
- Synthesis of gold nanoparticles by reduction of a metal precursor.

- Immobilize gold nanoparticles onto a thiol terminated monolayer.
- The effects of surface coverage illustrated through the cyclic voltammetry response of a redox probe in a bare gold electrode, a gold electrode covered by a tightly packed monolayer, and a gold nanoparticle/organic monolayer/gold sandwich structure.
- The potential applications of the fabricated devices.

EXPERIMENTAL OVERVIEW

A detailed student handout and the instructor notes for this laboratory experiment are provided in the [Supporting Information](#). Scheme II in the [Supporting Information](#) summarizes the set of experiments of this practical. The practical was designed to be completed over three laboratory sessions (3 h each), in groups of four or five individuals. A chronogram of the activities carried out is presented in the

Received: December 5, 2015

Revised: May 1, 2016

Published: May 9, 2016

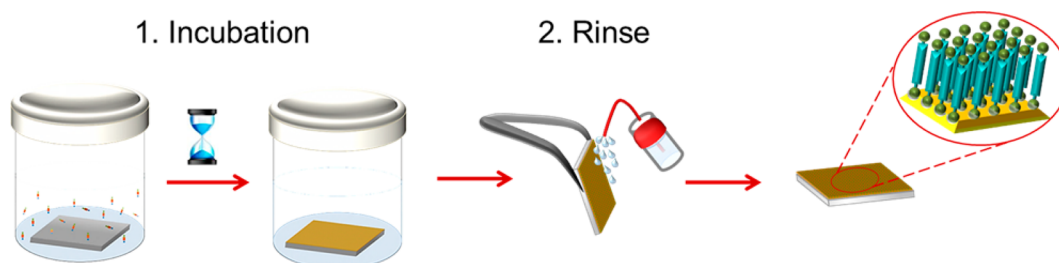


Figure 1. Fabrication of a SAM by immersion of the gold electrode into the solution containing the molecules to be deposited.

Supporting Information. The students prepared self-assembled monolayers (SAMs) of a dithiol compound, whose surface coverage was determined by means of a Quartz Crystal Microbalance (QCM). Cyclic voltammetry (CV) experiments demonstrated that the SAM blocked the electron transfer at the electrode. Subsequently, gold nanoparticles (GNPs) were synthesized and deposited onto the SAM surface, which was also quantified by QCM. CV experiments demonstrated that the electron transfer was restored in the GNPs/SAM/gold devices.

EXPERIMENTAL SECTION

Reagents and Equipment

All materials are commercially available and were used as received: biphenyl-4,4'-dithiol (95%) and gold(III) chloride hydrate (~52% Au basis) were purchased from Aldrich; hexaammineruthenium(III) chloride (ACS reagent, 98%) and potassium chloride (puriss. p.a. $\geq 99.5\%$) were provided by Sigma and Fluka, respectively. Gold electrodes on glass for the CV studies were purchased from Arrandee. Substrates for the QCM experiments were purchased from Stanford Research (AT-cut, α -quartz crystals with a resonant frequency of 5 MHz having circular gold electrodes patterned on both sides). Gold electrodes and QCM substrates can be reused a rather limiting number of times (ca. 3) by cleaning them with piranha solution. **Caution!** *piranha solution reacts violently with most organic materials and may result in explosion or skin burns if not handled with extreme caution.* This is the reason why we did not allow our students to use it and our technicians were in charge of cleaning the substrates after the students left the laboratory. Piranha solution was prepared by mixing concentrated sulfuric acid and hydrogen peroxide (30% in volume) in a 3:1 proportion, by adding hydrogen peroxide to sulfuric acid very slowly, never in reverse. The substrates were immersed for 5 min in a piranha solution and then were thoroughly rinsed with distilled water.

QCM measurements were carried out using a Stanford Research system instrument. CV experiments were done using a potentiostat from Eco Chemie and a standard three electrode cell, where the working electrode was a gold electrode (bare gold, SAM/gold, or GNPs/SAM/gold) connected to the potentiostat by means of a cable ended in a metallic tweezer that held the electrode (see Figure S11 in the [Supporting Information](#)), the reference electrode was Ag/AgCl, KCl (3 M), and the counter electrode was a Pt sheet.

HAZARDS

This practical required the use of ethanol which is a volatile and flammable solvent. Gold(III) chloride hydrate may cause irritation to the skin, eyes, and respiratory tract, and may be

harmful if swallowed or inhaled. Sodium borohydride is a toxic, flammable compound and is also a source of basic borate salt, which can be corrosive. There is a flammability hazard associated with the production of hydrogen from the reaction between gold(III) and sodium borohydride. The reaction was performed in a fume hood. Appropriate personal protection equipment (PPE) (gloves, safety glasses or goggles, laboratory coat, covered shoes, etc.) was worn when handling chemical reagents.

EXPERIMENTS AND RESULTS

Self-assembled films are spontaneously formed on surfaces by chemisorption of the headgroup of an organic compound onto a substrate.⁸ Typical examples include thiols on gold and trichlorosilanes on glass. The ease of preparation and the fact that it is possible to fabricate SAMs on a variety of substrates using different terminal functional groups have made the self-assembly technique a widely used “bottom-up” method of surface modification. For further details about SAMs, see ref 8 and the [Supporting Information](#). [Figure 1](#) illustrates the experimental sequence for the formation of a SAM onto a gold electrode.

Quartz crystal microbalances determine the mass variation per unit area by measuring the change in frequency of a quartz crystal resonator. The QCM can be used under vacuum, in gas phase and in liquid environments. Therefore, it represents a useful tool for the determination of the surface coverage of SAMs onto gold substrates. More information about QCM fundamentals and experiments can be found in ref 9 and in the [Supporting Information](#).

Prior to the SAM formation, the resonant frequency of a clean QCM substrate, f_0 , was determined. Afterward, a gold electrode from Arrandee for the electrochemical experiments and a gold substrate from Stanford Research for the QCM studies were introduced in a clean (pretreated with a 2 M NaOH solution, rinsed, and dried) vessel containing a 1 mM solution of biphenyl-4,4'-dithiol ([Figure 2](#)) in absolute ethanol, and incubated at 20 °C for 24 h in the absence of light as illustrated in [Figure 1](#).

Immersion of the gold electrodes in a biphenyl-4,4'-dithiol solution resulted in the formation of a gold–thiolate monolayer according to¹⁰

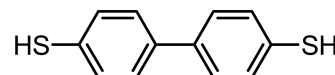
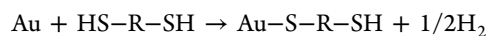


Figure 2. Chemical structure of biphenyl-4,4'-dithiol.

The modified gold electrodes were rinsed thoroughly with absolute ethanol to remove any physisorbed material and dried in nitrogen. Afterward, the resonant frequency of the modified QCM substrate was determined, f_1 (see cartoon in Figure 3 and

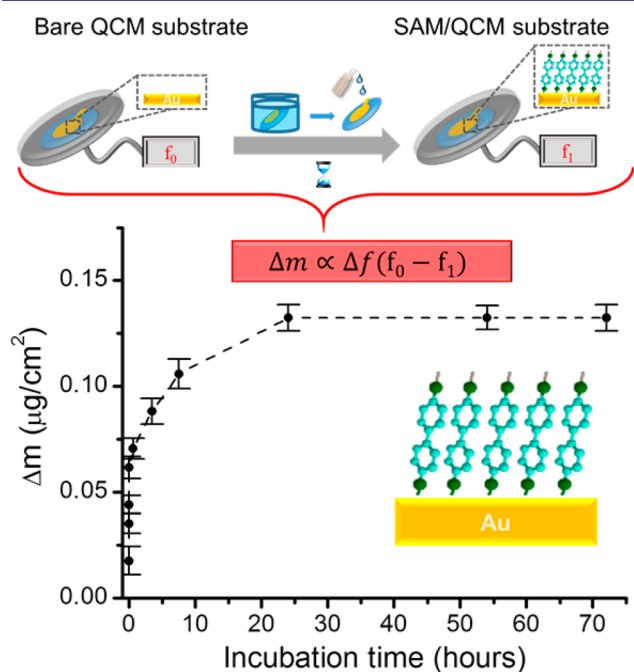


Figure 3. Surface coverage of a gold substrate upon incubation time in a biphenyl-4,4'-dithiol solution. Top cartoon: illustration of the experimental procedure for the surface coverage determination.

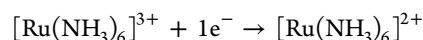
Scheme II.b in the Supporting Information). The change in the frequency of oscillation after 24 h of incubation of the QCM substrate in the biphenyl-4,4'-dithiol solution ($\Delta f = f_0 - f_1 = 20$ Hz) was introduced in the Sauerbrey equation:¹¹

$$\Delta f = -\frac{2 \cdot f_0^2 \cdot \Delta m}{A \cdot \rho_q^{1/2} \cdot \mu_q^{1/2}} \quad (1)$$

where f_0 is the fundamental resonant frequency, Δm is the mass change, A is the electrode area, ρ_q is the density of the quartz ($2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and μ_q is the shear module ($2.95 \times 10^{11} \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2}$). Figure 3 shows the QCM values at different incubation times. The formation of the monolayer was completed after ca. 24 h of incubation. The resulting surface coverage for the biphenyl-4,4'-dithiol monolayer on gold was $6.1 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, which is in good agreement with the theoretical value, $6.2 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-2}$, determined from a molecular model (Spartan 08 V1.0.0).

Cyclic voltammetry is a potential sweep method where the potential is changed at a certain scan rate and the current at the working electrode is measured. The plot of current vs potential is a cyclic voltammogram. CV is widely used to measure the redox potential of electroactive materials, to determine the electrode reaction mechanisms, and it is also used as an indirect measurement of defect densities in thin films. In this practical, CV was used to study the blocking effect of a tightly packed monolayer on gold and the electron transfer after deposition of gold nanoparticles onto the monolayer. For ease of understanding and operating the electrochemical section, consult refs 12–15 as well as the Supporting Information. In this practical, a bare gold electrode (working electrode) of 1 cm^2 was

introduced in an electrochemical cell containing a 1 mM $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ and 0.1 M KCl aqueous solution; the reference electrode was Ag/AgCl, KCl (3 M) and the counter electrode was a Pt sheet (see Figure S11 in the Supporting Information). The solution was purged with nitrogen for 30 min to remove oxygen, which is electroactive at negative potentials. The scan rate was $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. The electrochemical process that took place during the first half cycle was



The experiment was repeated using the SAM/gold electrode as the working electrode. It is well-known that the deposition of a SAM of an organic material onto an electrode leads to a diminution of the electron transfer to redox species in solution.^{2,16} This phenomenon was clearly observed in the practical (Figure 4). Thus, the lack of Faradaic current

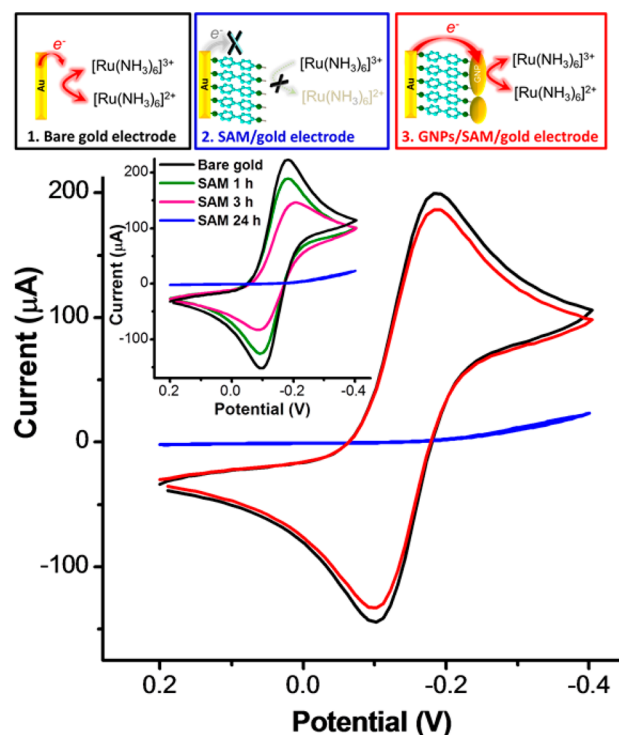


Figure 4. Cyclic voltammograms obtained using a bare gold electrode (black), a gold electrode covered by a biphenyl-4,4'-dithiol SAM (blue), and the SAM covered by GNPs (red) as working electrodes. Inset graph: cyclic voltammograms at the indicated incubation times of the gold electrode in the biphenyl-4,4'-dithiol solution.

confirmed that the SAM was tightly packed, essentially pinhole free² and effectively blocked electron transfer between the redox probe and the electrode surface. It is also worth mentioning that the blocking effect of the SAM depends largely on the incubation time (inset of Figure 4) indicating a progressive coverage of the gold substrate by the dithiol upon the incubation time until the Faradaic current is completely suppressed after 24 h of incubation.

A dispersion of gold nanoparticles was prepared by adding rapidly dropwise 0.5 mL of a 10^{-3} M NaBH_4 (freshly prepared) aqueous solution to 30 mL of a 10^{-5} M HAuCl_4 aqueous solution with vigorous stirring at 2°C using an ice–water bath. The hydrodynamic diameter of these GNPs was in the $7\text{--}28 \text{ nm}$ range.¹⁷ Incubation of the SAM/gold substrate in the

dispersion of GNPs (at 2 °C) started 15 min after the mixture of the reactants. Figure 5 shows the mass change obtained with

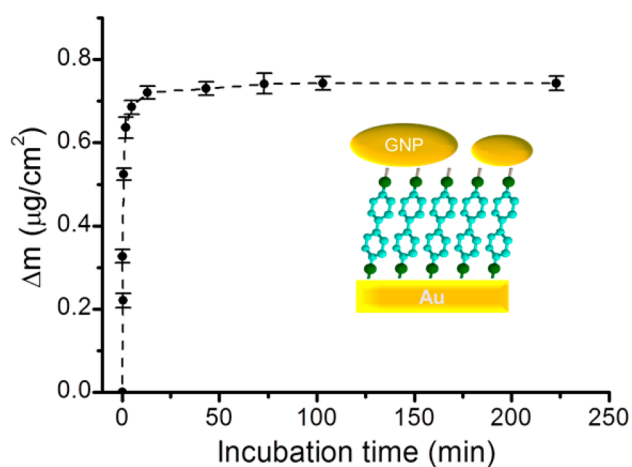


Figure 5. Deposited mass of GNPs vs incubation time.

the QCM versus the incubation time (each point was determined after the substrate was withdrawn from the incubation solution, rinsed with water, and dried with nitrogen). An incubation time of 100 min into the GNPs dispersion led to a maximum surface coverage (Figure 5). Additionally, atomic force microscopy (AFM) experiments (Supporting Information) demonstrated the formation of an incomplete gold nanoparticle monolayer on the SAM. These GNPs exhibit a surface coverage of the monolayer around 70%.

Incubation of the SAM/gold devices in a GNPs dispersion did not affect the integrity of the SAM as demonstrated through experiments in the Supporting Information (comparison of the electrodesorption of the thiol as well as gold oxide electroformation before and after the GNPs deposition). After the deposition of the GNPs on the SAM surface, the cyclic voltammogram (Figure 4) exhibited a quasi-reversible behavior with a cathodic–anodic peak separation of 77 mV as well as a near unity peak current ratio as observed for a bare gold electrode under the same conditions. As previously reported, the deposition of conducting nanostructures onto modified electrodes, made of insulating organic layers that completely block the electron transfer when immersed in a redox probe, results in a restoration of the Faradaic current¹⁸ in systems where disruption of the SAM by penetration of the conducting nanostructures through the layer is ruled out by experimental evidence.¹⁹ This effect has been observed for several types of conducting nanostructures including metal nanoparticles,¹⁹ carbon nanotubes,²⁰ graphene sheets,²¹ quantum dots,²² and even purely molecular objects containing a large number of redox centers.²³ This restoration of the electron transfer has been attributed to a relay station effect of the conducting nanostructures that facilitates the electronic coupling between the underlying electrode and the redox probe.²⁴ Therefore, when the conducting nanostructure is attached to the SAM-modified electrode, the electron transfer process involves two consecutive steps: (i) electron transfer between the underlying electrode and the conducting nanostructures, mediated by electron tunneling through the organic layer, and (ii) electron transfer between the conducting nanostructures and the redox probe, which is the rate-limiting step with regard to charge transfer within these particular systems.

EVALUATION AND ASSESSMENT

The students were asked to answer specific questions prior to the experiment to ensure their understanding of the fundamentals behind this practical (Supporting Information). Through the answers to these questions, the students were expected to attain and demonstrate a strong understanding of the nanofabrication and nanocharacterization methods involved in this practical. Before the commencement of the laboratory sessions, students were invited to undertake further reading (Supporting Information) and after completion of the practical entered into a class debate on the potential applications of these nanostructures. In our classes, the instructor initiated the debate by asking why GNP/SAM/electrode devices could have interest or applications beyond a conventional electrode. The students in our cohort indicated the different properties of nanosized gold from the bulk counterpart and also noted that GNPs exhibit a high electrocatalytic activity, which may result in electrocatalytic applications. A significant number of students also highlighted the possibility of forming arrays of electrodes in which each electrode is as small as a few nanometers resulting in a higher sensitivity and selectivity, i.e., sensor applications including biosensors and immunosensors. Some students remarked that the passivating organic layer may result in electrodes with a low background capacitance which facilitates low detection limits in electroanalysis. Students also mentioned potential applications in the field of photovoltaics due to the high density of states that can exist on the nanoparticles and also the fact that the energy levels of the nanoparticles are tunable by altering their size.

Assessment of student understanding of associated concepts was achieved by the laboratory report that students were asked to prepare (Supporting Information). Nearly all students showed a strong grasp on the experiments involved and a good understanding of the practical.

CONCLUSIONS

This demonstration tied together several nanofabrication and characterization techniques and the observation of new phenomena and properties of materials at the nanoscale. Ultimately, we expect that this comprehensive activity, which builds on the excitement of creating conducting nanostructures with important optical, electronic, and catalytic applications, will stimulate interest in nanoscience and nanotechnology and contribute to inspire students to pursue careers in these fields.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jchemed.5b00826.

Experimental handout for the students and notes for the instructor (PDF, DOCX)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: pilarcea@unizar.es.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank students in the *Master in Nanostructured Materials for Nanotechnology Applications* from Zaragoza University for providing feedback for the improvement of this practical as well as Prof. P. J. Low from the University of Western Australia for useful discussions. Financial support from the Department of Physical Chemistry and DGA/Fondos Feder is acknowledge as well as CTQ2012-33198 and CTQ2013-50187-EXP grants.

REFERENCES

- (1) Jones, M. G.; Blonder, R.; Gardner, G. E.; Albe, V.; Falvo, M.; Chevrier, J. Nanotechnology and Nanoscale Science: Educational challenges. *International Journal of Science Education* **2013**, *35*, 1490–1512.
- (2) Cea, P.; Lopez, M. C.; Martin, S.; Villares, A.; Pera, G.; Giner, I. The use of cyclic voltammetry to probe the passivation of electrode surfaces by well-ordered self-assembly and Langmuir-Blodgett films. *J. Chem. Educ.* **2009**, *86*, 723–725.
- (3) Gottfried, D. S. Review of nanotechnology in undergraduate education. *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 544–545.
- (4) Rushton, G. T.; Criswell, B. A. Cutting-edge and cross-cutting: connecting the dots between nanotechnology and high school chemistry. *J. Chem. Educ.* **2012**, *89*, 1217–1219.
- (5) Sekiya, M.; An, A.; Ata, M. Nanocommunication design in graduate-level education and research training programs at Osaka University. *J. Nanopart. Res.* **2014**, *16*, 2595.
- (6) Jones, A. R.; Anderson, A. A.; Yeo, S. K.; Greenberg, A. E.; Brossard, D.; Moore, J. W. Using a deliberative exercise to foster public engagement in nanotechnology. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 179–187.
- (7) Bishop, L. M.; Tillman, A. S.; Geiger, F. M.; Haynes, C. L.; Klaper, R. D.; Murphy, C. J.; Orr, G.; Pedersen, J. A.; DeStefano, L.; Hamers, R. J. Enhancing graduate student communication to general audiences through blogging about nanotechnology and sustainability. *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 1600–1605.
- (8) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*; Academic Press, Inc.: San Diego, CA, 1991.
- (9) Xie, Q.; Li, Z.; Deng, C.; Liu, M.; Zhang, Y.; Ma, M.; Xia, S.; Xiao, X.; Yin, D.; Yao, S. Electrochemical quartz crystal microbalance monitoring of the cyclic voltammetric deposition of polyaniline - A laboratory experiments for undergraduates. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 681–684.
- (10) Karpovich, D. S.; Blanchard, G. J. An undergraduate laboratory experiment for the direct measurement of monolayer-formation kinetics. *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 466–470.
- (11) Sauerbrey, G. The use of quartz oscillators for weighing thin layers and for microweighing. *Eur. Phys. J. A* **1959**, *155*, 206–222.
- (12) Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. Cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 702–706.
- (13) Mabbott, G. A. An introduction to cyclic voltammetry. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 697–702.
- (14) Van Benschoten, J. J.; Lewis, J. Y.; Heineman, W. R.; Roston, D. A.; Kissinger, P. T. Cyclic voltammetry experiment. *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 772–776.
- (15) Bard, A.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; Wiley: New York, 1980.
- (16) Porter, M. D.; Bright, T. B.; Allara, D. L. Spontaneously organized molecular assemblies. 4. Structural characterization of normal-alkyl thiol monolayers on gold by optical ellipsometry, infrared-spectroscopy, and electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3559–3568.
- (17) Osorio, H. M.; Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Gascon, I.; Marqués-González, S.; Nichols, R. J.; Pérez-Murano, F.; Low, P. J.; Martín, S. Preparation of nascent molecular electronic devices from gold nanoparticles and terminal alkyne functionalised monolayer films. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7348–7355.
- (18) Bethell, D.; Brust, M.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. From monolayers to nanostructured materials: an organic chemist's view of self-assembly. *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *409*, 137–143.
- (19) Zhao, J.; Wasem, M.; Bradbury, C. R.; Fermin, D. J. Charge transfer accross self-assembled nanoscale metal-insulator-metal heterostructures. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 7284–7289.
- (20) Chou, A.; Eggers, P. K.; Paddon-Row, M. N.; Gooding, J. J. Self-assembled carbon nanotube electrode arrays: effect of length of the linker between nanotubes and electrode. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 3203–3211.
- (21) Xie, X.; Zhao, K.; Xu, X.; Zhao, W.; Liu, S. X.; Zhu, Z.; Li, M.; Shi, Z.; Shao, Y. Study of heterogeneous electron transfer on the graphene/self-assembled monolayer modified gold electrode by electrochemical approaches. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 14243–14250.
- (22) Kantor-Uriel, N.; Roy, P.; Saris, S.; Kiran, V.; Waldeck, D. H.; Naaman, R. Evidence for enhanced electron transfer by multiple contacts between self-assembled organic monolayers and semiconductor nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 15839–15845.
- (23) Lhenry, S.; Jalkh, J.; Leroux, Y. R.; Ruiz, J.; Ciganda, R.; Astruc, D.; Hapiot, P. Tunneling dendrimers. Enhancing charge transport through insulating layer using redox molecular objects. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17950–17953.
- (24) Chazalviel, J.-N.; Allongue, P. On the origin of the efficient nanoparticle mediated electron transfer across a self-assembled monolayer. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 762–764.



Cite this: DOI: 10.1039/c7nr03365f

High surface coverage of a self-assembled monolayer by *in situ* synthesis of palladium nanodeposits†

Lucía Herrero,^{a,b,c} Victor Sebastian,^{id} *^{a,d,e} Santiago Martín,^{id} ^{c,f}
Alejandro González-Orive,^{a,b,c} Francesc Pérez-Murano,^g Paul J. Low,^{id} ^h
José Luis Serrano,^{a,i} Jesús Santamaría^{a,d,e} and Pilar Cea^{id} *^{a,b,c}

Nascent metal|monolayer|metal devices have been fabricated by depositing palladium, produced through a CO-confined growth method, onto a self-assembled monolayer of an amine-terminated oligo(phenylene ethynylene) derivative on a gold bottom electrode. The high surface area coverage (85%) of the organic monolayer by densely packed palladium particles was confirmed by X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM). The electrical properties of these nascent Au|monolayer|Pd assemblies were determined from the *I*–*V* curves recorded with a conductive-AFM using the Peak Force Tunneling AFM (PF-TUNA™) mode. The *I*–*V* curves together with the electrochemical experiments performed rule out the formation of short-circuits due to palladium penetration through the monolayer, suggesting that the palladium deposition strategy is an effective method for the fabrication of molecular junctions without damaging the organic layer.

Received 11th May 2017,
Accepted 9th August 2017
DOI: 10.1039/c7nr03365f

rsc.li/nanoscale

Introduction

Molecular electronics is a dynamic field of contemporary research with enormous potential to approach not only concerns over ‘top-down’ scaling of electronic components, but also identify a wide range of technological and scientific challenges that are reliant on electron-transfer between molecular

systems and solid-state interfaces including solar-energy harvesting, thermoelectric materials, catalysis, and sensing.¹ Significant progress has been made in the last few years including the synthesis of new functional molecular materials,^{2–10} development of sophisticated methods for the assembly of either single molecules or monolayers onto electrodes for the achievement of efficient molecule–electrode junctions,^{11–15} as well as experimental methods to determine the electrical properties of molecules at a single level^{16–22} or in monolayers.^{23,24} However, several challenges remain to be addressed before molecular electronics turns into a truly viable and reliable technology.²⁵ The fabrication of the top contact electrode in two terminal sandwich-based metal|organic monolayer|metal devices is one of the major challenges that, despite intense research over more than 30 years, remains to be fully resolved.^{15,26–30} A wide variety of techniques to deposit the top metal electrode onto a molecular monolayer have been described in the literature including direct and indirect evaporation,^{11,31–38} use of liquid metals,^{11,34,39,40} flip chip lamination,^{34,41} electrodeposition,^{42–44} surface-diffusion-mediated deposition,⁴⁴ chemisorption of metal nanoparticles onto surface-functionalised monolayers,⁴⁵ thermal induced decomposition of an organometallic monolayer,⁴⁶ and photoreduction of a metal precursor.^{47,48} The most significant problems in the deposition of the top-contact electrode are those related to damage of the functional molecules during the metallization process of the monolayer or

^aInstituto de Nanociencia de Aragón (INA), Campus Río Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza, Spain. E-mail: victorse@unizar.es, pilarcea@unizar.es

^bLaboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), Campus Río Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza, Spain

^cDepartamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

^dNetworking Biomedical Research Center of Bioengineering, Biomaterials and Nanomedicine (CIBER-BBN), C/ Monforte de Lemos 3-5, Pabellón 11, 28029 Madrid, Spain

^eDepartamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza, Spain

^fInstituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

^gInstituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM, CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

^hSchool of Molecular Sciences, University of Western Australia, 35 Stirling Highway, Crawley, Perth, 6009, Australia

ⁱDepartamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c7nr03365f

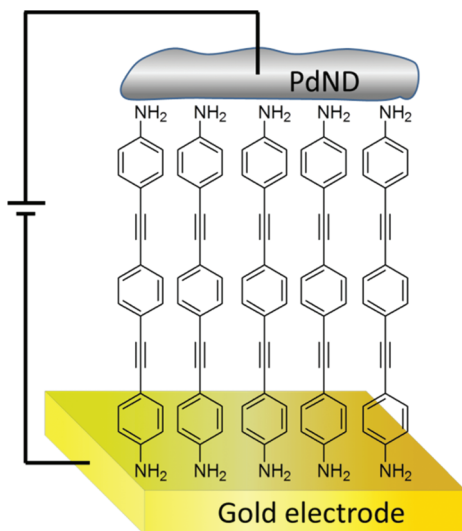


Fig. 1 Structure of the gold|SAM(1)|PdND devices presented in this paper.

penetration of the growing top-contact through the monolayer, which results in short circuits. In addition, many of the proposed 'soft' methods that avoid penetration of the growing metal electrode through the monolayer result in a relatively low surface coverage of the monolayer by the newly fashioned top contact.^{45–47}

In this contribution, a simple procedure for the deposition of a metallic top-contact electrode onto a monolayer film of 'wire-like' molecules is presented. A self-assembled monolayer (SAM) of an oligo(phenylene ethynylene) (OPE) derivative, 4-(2-(4-(2-(4-aminophenyl)ethynyl)phenyl)ethynyl)benzenamine, **1**, featuring amine functional groups to provide metallic contacts^{49,50} has been used as the wire-like molecular component. This allows benchmarking of the electrical performance against similar device structures and helps assess the effectiveness of this top-contact deposition method (Fig. 1). Anisotropic palladium nanostructures were initially produced with the assistance of a CO-confined growth method.^{51,52} Carbon monoxide molecules, which strongly adsorb onto the basal (111) planes of palladium nanosheets, are used to block the growth of the metallic particle along the [111] direction and direct the formation of sheet-like structures.⁵¹ These metallic palladium sheets are aggregated onto the monolayer to generate larger palladium nanodeposits (PdND) across the surface. This method results in a larger surface coverage of palladium than that previously achieved with gold^{45,47} or silver⁵³ by the assembly of metal nanoparticles onto organic monolayers.

Experimental

Compound **1** was synthesized as described elsewhere.⁵⁴ Gold substrates were purchased from Arrandee®, Schroer, Germany, and flame-annealed at approximately 800–1000 °C

with a Bunsen burner immediately prior to use. This procedure is known to result in atomically flat Au(111) terraces.⁵⁵ Self-assembled monolayers (SAMs) were prepared by immersion of the annealed gold-on-glass substrates in a 10^{-4} M solution of **1** in tetrahydrofuran (THF, HPLC grade $\geq 99.9\%$, inhibitor-free solution) for 48 hours. Afterwards, the surface-modified substrates (denoted gold|SAM(**1**)) were thoroughly rinsed with THF and dried under a stream of dry nitrogen.

A stainless steel, Teflon lined autoclave (Fig. 2a) was fitted with a specially designed Teflon insert to create two compartments (termed mixing and growth chambers), connected by lateral windows (Fig. 2b). The monolayer-modified gold substrate (*i.e.* gold|SAM(**1**)) was attached face down within the lower growth chamber to prevent deposition of particulate matter by gravity (Fig. 2c). A palladium growth solution was prepared by mixing 11 mg of sodium palladium(II) chloride (Na_2PdCl_4 , Aldrich) and 130 mg of potassium bromide (KBr, Aldrich) in Milli-Q water (400 μL). The resulting red-coloured, homogeneous solution was mixed with 4 mL of dimethylformamide (DMF, EMD chemicals, used as received) and introduced into the autoclave. The solution was gently stirred with a magnetic flea located at the mixing chamber, whilst the lateral windows carved in the Teflon holder assured a good fluid transfer between the mixing chamber and the growth chamber (Fig. 2), reducing the presence of any concentration profiles that could affect the homogeneity and the surface coverage of the substrate. The autoclave was flushed under CO and pressurized to 6 bar, and the reactor heated at 80 °C for 50 min. Palladium nanodeposits are formed on the gold|SAM(**1**) resulting in sandwich structures denoted gold|SAM(**1**)|PdNDs.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded on a Kratos AXIS ultra DLD spectrometer with a monochromatic Al $K\alpha$ X-ray source (1486.6 eV) using a pass energy of 20 eV. To provide a precise energy calibration, the XPS binding energies were referenced to the C 1s peak at 284.6 eV. The thickness of the SAM onto the gold substrate was estimated using the attenuation of the Au 4f signal from the substrate according to $I_{\text{SAM}} = I_{\text{substrate}} \exp(-d/\lambda \sin \theta)$, where d is the film thickness, I_{SAM} and $I_{\text{substrate}}$ are the average of the intensities of the Au 4f_{5/2} and Au 4f_{7/2} peaks attenuated by the SAM and from bare gold, respectively; θ is the photoelectron take-off angle; and λ is the effective attenuation length of the photoelectron (4.2 ± 0.1 nm).⁵⁶}}

AFM images were obtained in tapping and peak-force modes using a Multimode 8 microscope equipped with a Nanoscope V control unit from Bruker operating under ambient air conditions at a scan rate of 0.5–1.2 Hz. To this end, RFESPA-75 (75–100 kHz, and 1.5–6 N m⁻¹, nominal radius of 8 nm) and ScanAsyst-Air-HR tips (130–160 kHz, and 0.4–0.6 N m⁻¹, nominal radius of 2 nm), purchased from Bruker, were used. In order to minimize tip convolution effects affecting the measurement of the width of the palladium nanodeposits, data obtained from AFM image profiling have been corrected according to Canet-Ferrer *et al.*⁵⁷ The RMS

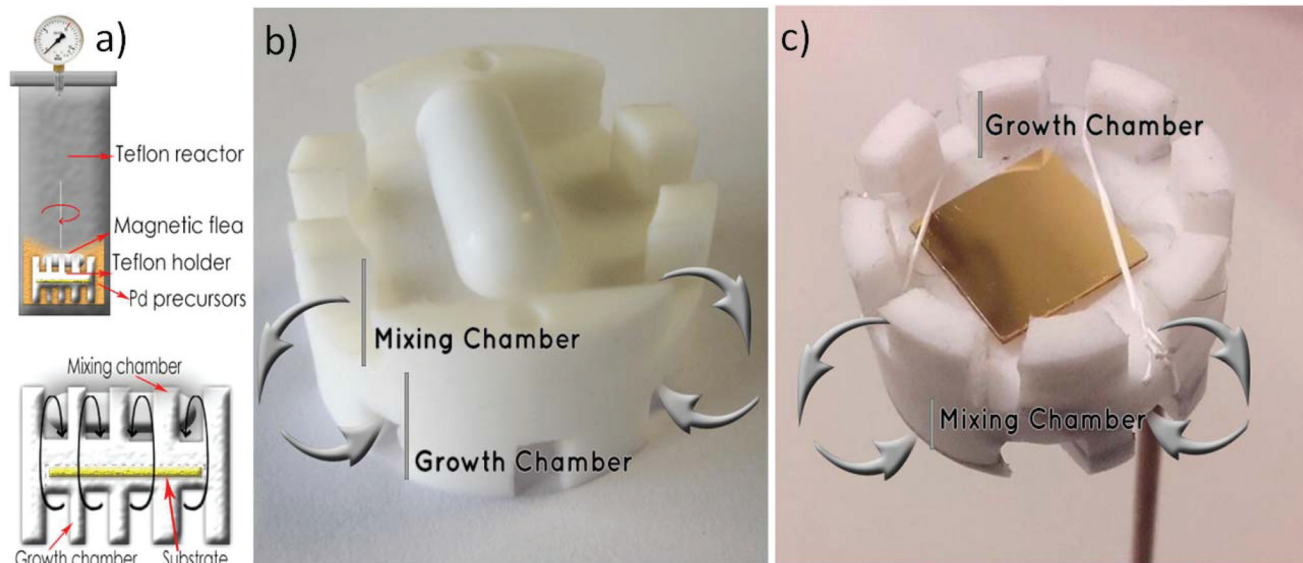


Fig. 2 (a) Teflon holder designed to grow PdNDs onto organic monolayers. (b) Location of mixing and growth chambers with the fluid transfer between chambers by the lateral windows. (c) The gold|SAM(1) secured in the growth chamber; when the Teflon holder is placed in the autoclave, the exposed gold|SAM(1) surface is facing 'down' to limit adventitious deposition of PdNDs by gravity.

(root mean square) roughness as well as bearing and depth statistical analyses were carried out by means of Nanoscope off-line v. 1.40 and Gwyddion v. 2.41 package software. The electrical properties of the molecular junctions were determined with a conductive-AFM (Bruker ICON) under humidity control, *ca.* 40%, with a N_2 flow using the Peak Force Tunnelling AFM (PF-TUNATM) mode, and employing a PF-TUNATM cantilever from Bruker (coated with Pt/Ir 20 nm, *ca.* 25 nm radius, 0.4 N m^{-1} spring constant and 70 kHz resonance frequency).

Cyclic voltammetry (CV) experiments were performed using a potentiostat from EcoChemie and a standard three-electrode cell, where the working electrode was a bare Au(111) electrode, an Au(111) electrode covered by a monolayer of **1**, or an Au(111) electrode covered by a monolayer of **1** with palladium nanodeposits on top of the organic film. These working electrodes were connected to the potentiostat by means of a cable ended in a metallic tweezer that holds the electrode. The reference electrode was Ag/AgCl, KCl (3 M) and the counter electrode was a Pt sheet.

Results and discussion

The fabrication of the monolayer sandwich-style structures commenced with the initial deposition of high-quality self-assembled monolayers of **1** on flame-annealed gold-on-glass substrates offering large area (111) terraces. After the incubation of the gold substrate in a solution of compound **1** in a 10^{-4} M solution for 48 h, AFM imaging confirmed the formation of a homogenous and tightly packed organic layer with low occurrence of defects, pinholes, and three-dimensional aggregates (Fig. 3a). The characteristic features of the under-

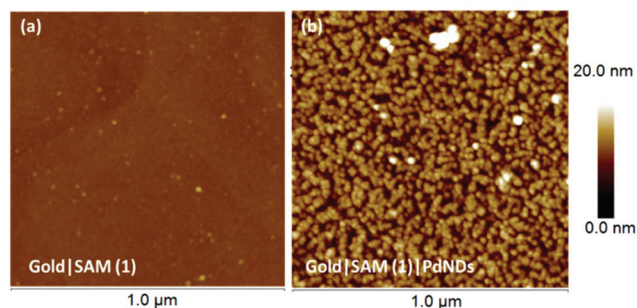


Fig. 3 Representative AFM images of (a) gold|SAM(1) and (b) gold|SAM(1)|PdNDs.

lying Au(111) surface still remain detectable beneath the well-ordered monolayer, *i.e.* smooth terraces and monoatomic gold steps. Such a defect-free and densely packed organic monolayer is expected to contribute to avoid penetration of the top-contact electrode through the monolayer. By scratching the surface with the AFM tip, the average thickness of the film, namely $1.78 \pm 0.14 \text{ nm}$, can be accurately estimated by carrying out height/depth profiles across the scratched area (Fig. S1 in the ESI[†]).⁵⁷ This thickness is also in good agreement with the one determined from the attenuation of the Au 4f signal from the gold substrate in the XPS spectrum (see Fig. S2 in the ESI[†]), namely $(1.85 \pm 0.05 \text{ nm})$. The experimental thickness of the SAM of **1**, as determined by any of the two experimental methods used, is in good agreement with the length of compound **1** (1.9 nm) determined from computational molecular models (Spartan@08 V1.0.0), suggesting an arrangement of **1** in the monolayer with a tilt angle of *ca.* 70° to the substrate surface.

It is well known that cyclic voltammetry can be used as an indirect method for evaluating the presence of pores or holes in organic films deposited onto electrodes.^{58,59} Fig. S2† shows the electrochemical response of a bare gold electrode as well as the response of the gold-substrate covered by a SAM of **1** introduced into a solution containing an electrochemical probe, $K_3[Fe(CN)_6]$. The complete blocking exhibited by the gold substrate covered by the SAM of **1** within the potential window considered for the reversible diffusion-controlled redox probe is indicative of a tightly-packed film.⁶⁰ Further relevant results are discussed in more detail below.

The mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution have been widely explored and described in detail elsewhere by others.^{61–64} According to the traditional LaMer mechanism of nucleation and growth of nanoparticles, nucleation of nanoparticles can take place under either homogeneous and heterogeneous conditions. Homogeneous nucleation occurs when nuclei form uniformly throughout the parent phase, whereas, heterogeneous nucleation commences at structural in-homogeneities on a surface. Consequently, the growth kinetics and size of the resulting nanoparticles are usually different in homogeneous and heterogeneous nucleation processes. However, whilst nucleation processes may be faster at the heterogeneous interface, a diffusion limited process is usually responsible for directing the growth of nanoparticles on substrates, allowing a more controlled and regular growth with lower density of defects in the particle distribution.⁶⁵

Previous studies have used organic capping agents to produce Pd nanoparticles with sheet-like morphology.^{51,52} However, for the purpose of this work, the presence of organic compounds over the metallic top-contact would interfere with the planned electrical measurements. Palladium nanostructures were therefore prepared here without the assistance of added capping agents, exploiting the presence of Br^- anions and CO pressure, the key variables to control the anisotropic growth of Pd, and the metallic palladium top-contact electrode was grown on top of the monolayer in a heterogeneous fashion, further taking advantage of CO-confined growth of palladium nanoparticles.

The reduction of the palladium precursor was performed in aqueous DMF solution in a CO-pressurized autoclave. The CO has a dual role in the formation of PdNDs: (1) it is a facet-specific capping agent that promotes the formation of sheet morphology by the preferential binding to $\{111\}$ planes of the growing Pd particle, leading to ultra-thin sheet like morphology; (2) CO is a reducing agent and assists in the chemical reduction of Pd^{2+} ions to metallic palladium. Reagent composition and synthesis conditions (CO pressure, time and temperature) were optimized to give coverage of the SAM by PdNDs.

Fig. S4a and S4b† show representative sheet-like nanoparticles collected in the autoclave after reaction. Energy-dispersive X-ray spectroscopy confirmed the presence of Pd in the nanosheets in the bulk solution (Fig. S4c and S4d†). The mean diameter of the Pd nanosheets dispersed in the bulk solution ranged between 21 and 28 nm, obtained from a mixture of triangular and hexagonal morphologies. Fig. S4e† shows the

representative UV-Vis spectra of a colloidal suspension of the Pd nanosheets. The surface plasmon resonance (SPR) peak exhibited by the Pd nanosheets is in full agreement with the reported data of the Pd nanosheets with similar dimensions.^{51,52} The robustness of the synthesis method is confirmed by the excellent reproducibility of the optical properties of the colloidal suspensions obtained from multiple independent syntheses (Fig. S4e†).

When the gold|SAM(**1**) system is placed in the reactor chamber, heterogeneous CO-controlled growth leads to Pd nanostructures that almost completely cover the SAM surface, with low occurrence of large 3D-aggregates (Fig. 3b). The resulting sandwich-like structures are denoted as gold|SAM(**1**)|PdNDs. The surface roughness, expressed in terms of the Root Mean Square (RMS), of the gold|SAM(**1**)|PdND assembly (2.64 ± 0.25 nm) is significantly greater than that of the gold|SAM(**1**) precursor structures (0.49 ± 0.09 nm) (Fig. S5†). The statistical analysis of the data provided by the AFM images indicates that the aggregated PdNDs are essentially disk-shaped with an average diameter (corrected by the tip convolution) of 15.7 ± 2.4 nm and an average height of 7.3 ± 1.5 nm (Fig. S6†). More importantly, the AFM images exhibit a remarkably high surface coverage of the SAM with heterogeneously grown PdNDs (Fig. 3b). A bearing analysis of the recorded AFM images was carried out in order to estimate the percentage of the SAM of **1** covered by the PdNDs (Fig. S7†). Such an analysis provides an accurate assessment of the image area covered by features with larger heights than the selected depth threshold^{66,67} and rendered an average PdND coverage of $84.5 \pm 2.8\%$ for the optimum conditions employed. A similar surface coverage area has been obtained from the SEM images of the gold|SAM(**1**)|PdND system (Fig. S8†). In comparison with analogous experiments carried out with other metallic nanoparticles self-assembled as a top-contact onto an aromatic-moiety monolayer, such as gold nanoparticles with a coverage of 25%⁴⁶ and, more recently, with silver nanoparticles, 76%,⁵³ a significant improvement in the surface coverage has been achieved by the CO-controlled growth method of palladium deposition. In light of the previous remarks, the shape and size of the palladium particles produced by CO-confined growth in solution by homogeneous nucleation does not necessarily map directly to the morphology of the metallic material grown under the same conditions but arising from heterogeneous nucleation on top of the SAM of **1**. It is also worth mentioning that the incubation of a gold|SAM(**1**) into a bulk dispersion containing pre-formed Pd nanosheets (*i.e.* overnight incubation of the gold|SAM(**1**) substrate in a colloidal suspension of pre-formed Pd nanosheets prepared under the same CO-controlled growth conditions) results in a rather low surface coverage, *ca.* 5% (Fig. S9†). This result supports the importance of the heterogeneous growth model to the structures grown on the gold|SAM(**1**) substrates in the autoclave.

Deposition of metallic palladium nanodeposits on the SAM of **1** to give the gold|SAM(**1**)|PdND assembly has been further demonstrated by XPS (Fig. 4). The XPS spectrum shows four

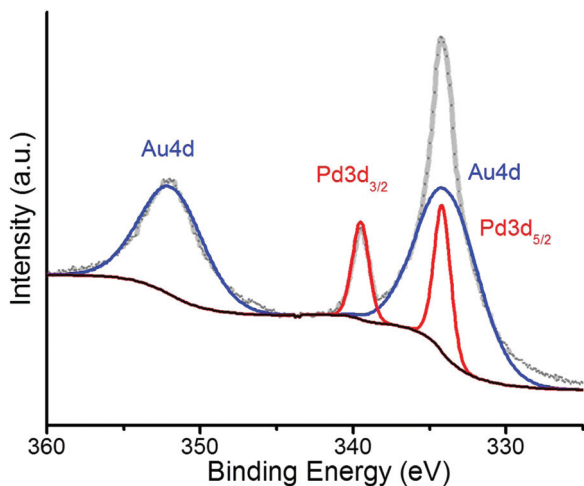


Fig. 4 XPS spectrum of gold[SAM(1)]PdNDs. The grey line shows the recorded spectrum and the blue and red lines show the deconvolution of the original spectrum to distinguish contributions from gold and palladium.

peaks, two at 333.7 and 351.8 eV originating from the gold substrate, and other two peaks at 334.2 and 339.5 eV, with an area ratio of 3 : 2 and a peak separation of 5.3 eV, which are associated with the $(3d_{5/2})$ and $(3d_{3/2})$ peaks of metallic palladium.^{68–70}

At this point it is critical to verify that the metal-deposition strategy does not result in short-circuits by penetration of PdNDs through the SAM and this is an effective route towards the deposition of a top-contact electrode on a monolayer film. To do so, I - V curves were recorded for gold[SAM(1)]PdND structures using a conductive atomic force microscope (c-AFM)

with the PeakForce tunneling AFM (PF-TUNA) mode and a PF-TUNA cantilever (coated with Pt/Ir 20 nm, *ca.* 25 nm radius, 0.4 N m^{-1} spring constant and 70 kHz resonance frequency).^{46,53,71–73} Under these conditions, the tip makes intermittent contact with the surface at a frequency of 2 kHz and a low maximum force (peak-force) to limit damage to the surface and detrimental lateral forces. Therefore, the peak-force tapping mode is useful for the conductivity mapping of soft or fragile samples, since lateral forces are avoided. Nevertheless, before recording the I - V curves, a compromise has to be made in order to select the most suitable contact force to be applied during the measurement since too much force results in unacceptably large deformation of the SAM underlying the PdNDs, while too little force yields an inadequate electrical contact between the AFM probe tip and the PdNDs. The deformation or damage of the monolayer has been investigated as a function of the tip loading force (set-point force) to help determine the most suitable set-point force for the subsequent electrical measurements (Fig. 5a). In the 1–8 nN set-point force range, the section analysis for three isolated PdNDs (inset Fig. 5a) shows practically constant heights (relative height determined with respect to the immediate surroundings of the PdNDs that may contain other PdNDs in the background) indicating that no significant deformation of the monolayer occurs and that the PdNDs are not substantially pushed into the monolayer by the AFM tip. If the set-point force is increased up to 12 nN, the section analysis of these PdNDs gives lower height values revealing deformation of the monolayer for this applied set-point force. If the set-point is increased to 15.5 nN the deformation of the monolayer increases with lower height values obtained from the section analysis. After applying a set-point force of 19.5 nN,

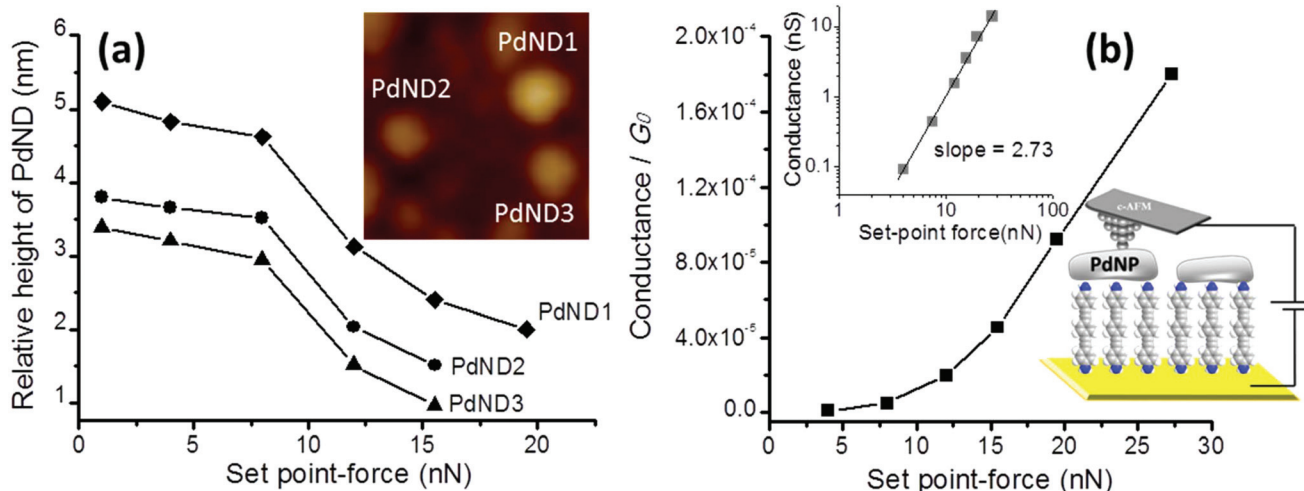


Fig. 5 (a) Relative height of three PdNDs determined with the c-AFM at the indicated set-point forces. These PdNDs were used to study the deformation of the monolayer as a function of the set-point force. The inset shows a $150 \times 150 \text{ nm}^2$ image where the three PdNDs can be clearly distinguished; the Z range is 12 nm. (b) Conductance values measured locating the tip of the c-AFM onto a PdND vs. the applied set point-force (determined from the linear section (-0.5 to $+0.5 \text{ V}$ range) in the recorded I - V curve). Top inset figure: log-log plot to evidence the presence of a single power regime in the load force region explored in this work. Bottom inset figure: Cartoon showing the SAM onto a gold underlying electrode and the PdND contacted by the c-AFM tip.

two of these PdNDs are not visible indicating that these PdNDs have been pushed down into the relatively soft underlying monolayer by the pressure exerted from the AFM values, *e.g.* to 1 nN, the section analysis of these PdNDs is restored. Therefore, the deformation of the monolayer caused by applying a set-point force of 19.5 nN at the AFM tip is reversible and induces no apparent damage of the organic layer.

Turning to the electrical response, when a set-point force below 4 nN was used practically no current was detected, whilst for a set-point force between 4 and 8 nN a low conductance was obtained. These results suggest that when low set-point forces are applied, the contact between the tip and the PdND does not result in any measurable electrical current flow. Nevertheless, when a higher set-point force (between 12 and 27.3 nN) is applied, the I - V curves show a significant conductance, revealing that for these set-point forces there is a good electrical contact. In addition, top inset of Fig. 5b shows a log-log plot that evidence the increase in junction conductance *versus* the applied set-point force. In this case, a single power law regime^{74,75} (*i.e.*, $\log(\text{conductance}) \propto \log(\text{set-point force}) \cdot n$ where $n = +2.73$) can be observed for the set point force range explored in this work. In conclusion, a set-point force of 12 nN represents the minimum load required to make a reasonable contact between the tip and the PdND, minimizing any possible damage or excessive deformation of the organic layer during the determination of the electrical properties, although slightly higher loads do not show either evidence of a different power law regime or short-circuits.

Some 250 I - V curves were recorded by positioning the AFM tip on top of a PdND using a 12 nN set-point force, and by applying a bias between the underlying gold electrode and the tip (inset Fig. 5b). The individual I - V curves show a shape commonly observed for metal-molecule-metal junctions, with a linear section only at relatively low bias voltages (-0.5 to $+0.5$ V) and increasing curvature at higher bias (Fig. 6). Importantly, no low-resistance traces characteristic of metallic short circuits were observed in any of the individual I - V curves, which rules out the presence of short-circuits. The same behavior was also observed for I - V curves from gold|SAM(1)|PdND junctions collected at set-point forces of up to 27.3 nN (Fig. S10†). For simple monolayers of **1** on gold, *i.e.* without the PdND, a set point force of 8 nN was established as being sufficient to make good electrical contact without damage or excessive deformation to these softer surfaces. The I - V curves collected from these Pd free junctions also exhibit the typical shape associated with metal|molecule|metal junctions. This conformity of results from junctions comprised of SAM of **1** with and without PdNDs establish that the deposition process does not damage the underlying SAM, and does not alter or contaminate the interfaces.

The representative I - V curve shown in Fig. 6 fits in good agreement with the Simmons model⁷⁶ (where Φ is the effective barrier height of the tunneling junction relative to the Fermi level of the Au) and α is related to the effective mass of the tunneling electron. Φ and α are the fit parameters revealing that the mechanism of transport through these metal-molecule-

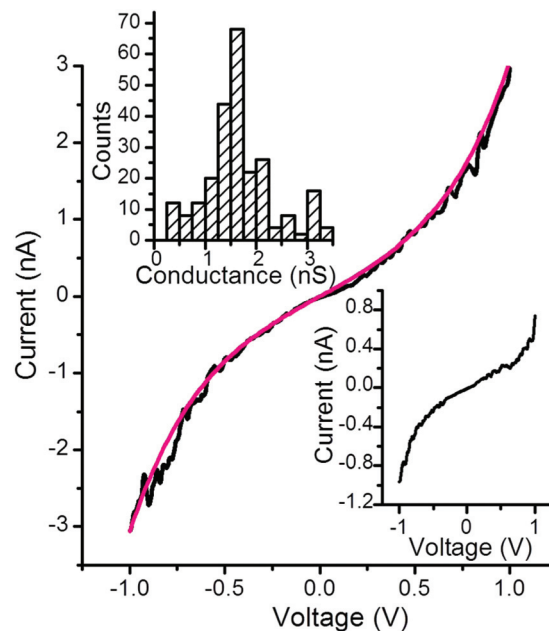


Fig. 6 Representative I - V curve for a gold|SAM(1)|PdND system (black) obtained by positioning the c-AFM tip on top of a PdND and fitting according to the Simmons equation, $\Phi = 0.66$ eV, $\alpha = 0.58$ (magenta line). Inset top graph: Conductance histogram built from all the experimental data from -0.5 to 0.5 V for each I - V curve recorded (ca. 250 curves) positioning the tip onto a PdND and applying a set point-force of 12 nN. Inset bottom graph: Representative I - V curve for a gold-SAM device obtained by positioning the c-AFM tip directly onto the SAM and applying a set point-force of 8 nN.

metal junctions is non-resonant tunneling with an effective barrier height, Φ , of the tunneling junction of 0.66 eV, in excellent agreement with other similar OPE derivatives^{54,77-79} which also rules out the presence of short circuits since short circuits would result in lower values of Φ .

To further explore the steps in the fabrication process, the electrochemical (cyclic voltammetric) response of the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ couple at a bare Au(111) electrode, an Au(111) electrode modified by a SAM of **1**, and an Au(111) electrode modified to give a gold|SAM(1)|PdND structure was examined (Fig. 7a). At the bare gold electrode, a well-defined, electrochemically reversible $\text{Fe}(\text{III}/\text{II})$ couple is readily observed. The complete inhibition of the electron transfer (ET) reaction to the $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ redox probe observed for the SAM of **1** modified electrode together with the significant decrease in the capacitance in comparison with the bare Au(111) electrode is consistent with the formation of a tightly-packed monolayer that effectively blocks the diffusion of ions to the underlying gold electrode. From consideration of the size of the ferricyanide redox probe, it has been estimated that the complete inhibition of ET is achieved at a monolayer-modified electrode with pinholes below 0.5 nm diameter.^{80,81} Additionally, organic layers containing a nitrogen terminated-group are well known to favour considerably the on-top deposition of noble metal nanostructures (Au, Pt, Pd, *etc.*) with reference to the bare substrate by interacting strongly with the salt

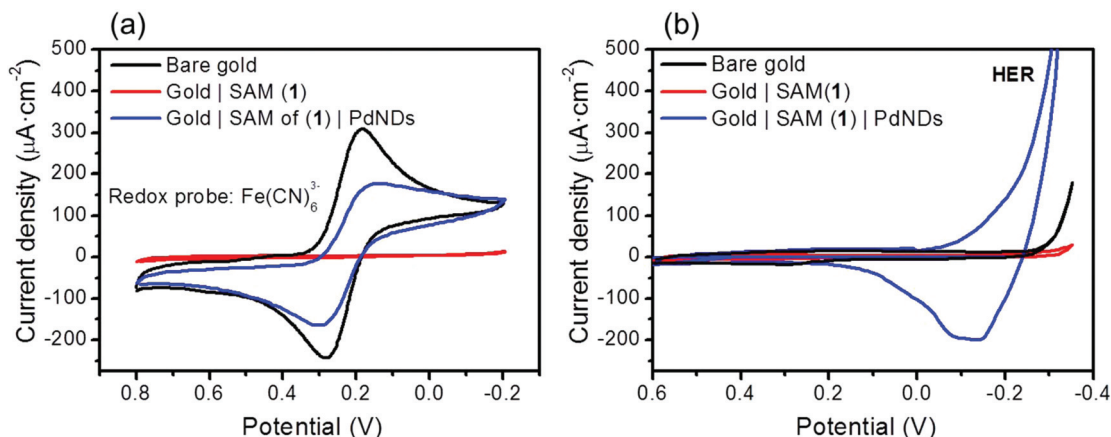


Fig. 7 (a) Cyclic voltammograms registered at 0.050 V s^{-1} in a $1 \text{ mM K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ solution in 0.1 M KCl for the indicated working electrodes. (b) Cyclic voltammograms registered at 0.1 V s^{-1} in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ for the indicated electrodes. The reference electrode was in both cases Ag/AgCl , KCl (3 M).

precursors.^{82–86} The diffusion of palladium or palladium precursors through the tightly packed SAM of **1** therefore appears to be strongly hindered, which in turn is consistent with the lack of palladium penetration into the monolayer.

In contrast to the noticeable suppression of the Faradaic electrochemical response of the redox probe at the gold|SAM(**1**) electrode, once the PdNDs have been deposited onto the SAM of **1**, a reversible voltammetric profile analogous to that exhibited by the bare gold electrode is obtained (Fig. 7a). This significant increase in the ET kinetics is indicative of a metallic-nanoparticle mediated ET through the passivated SAM of **1**. This phenomenon, *i.e.* restoration of ET mediated by metallic nanoparticles, has been elegantly addressed by Chazalviel *et al.*⁸⁷ and others^{82,88–90} and attributed to the fact that ET between two metallic phases separated by an organic layer under an applied bias voltage, is orders of magnitude faster, even with electrons tunnelling through the inner organic layer, than ET between a metal and a dilute redox species in solution.

It is also noteworthy that the gold|SAM(**1**)|PdND system results in a slightly larger ΔE_p as well as a reduced current density of the peak in the voltammogram with respect to a bare gold electrode. It is well known that the ET properties exhibited by electrode/organic layer/metallic nanoparticle systems depend on the surface density of the top metallic deposit (the higher the surface density, the higher the current restoration),^{82,90,91} which is remarkably high in the gold|SAM(**1**)|PdND system described here. Additionally, the current density of electrode|organic layer|metallic nanoparticles also may depend on the thickness of the organic layer. Thus, it has been proven that the ET results are independent of the thickness of the organic film until a certain threshold is reached, after which the thicker the organic film is the slower is the rate of the ET.^{87,89} The transition from the transfer unaffected (full restoration of the current density after deposition of the top metal) to the transfer hindered regime is also dependent on the top metal nanoparticle size, with very small nanoparticles favoring a transfer hindered regime. Although for 16 nm dia-

meter metallic nanoparticles the threshold monolayer thickness for the transition from ET thickness independent of the ET thickness dependent regime is predicted to be *ca.* 2.5 nm ,⁸⁷ the experimental results here presented indicate that a thickness of 1.8 nm for the SAM of **1** is enough to hamper slightly the ET as observed in Fig. 7a. This result is in agreement with previous observations such as that of Gooding and co-workers that obtained experimentally, for 27 nm gold nanoparticles, an organic film thickness threshold of 2.0 nm , which compares with the predicted value of 2.8 nm .⁸⁹

The electrochemical behaviour associated with the gold|SAM(**1**) and the gold|SAM(**1**)|PdND assemblies has also been assessed by means of cyclic voltammetry measurements in $0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. As shown in Fig. 7b, the Hydrogen Evolution Reaction, HER, at the bare Au(111) electrode can be detected at large cathodic overpotentials. Two important observations are worth mentioning. First, the HER reaction is noticeably inhibited by the presence of the SAM of **1**. Second, the electrochemical double layer/capacitance charging current has been appreciably reduced after the formation of the SAM of **1** onto the Au(111) surface. Moreover, the electrode covered by a SAM of **1** also exhibits a potential-independent behaviour in a wide potential window. These two observations are characteristic of thin organic layers with a low dielectric constant that exhibit a blocking behaviour *versus* ion and solvent penetration.⁹² Most importantly, once the PdNDs are formed onto the SAM of **1**, the singular electrochemical response related to nanostructured palladium electrodes is clearly observed. These characteristic voltammetric peaks located in the -0.3 V and $+0.3 \text{ V}$ window potential are mainly attributed to the electroadsorption/electrodesorption of hydrogen atoms preceding the HER reaction, which is overlapped with hydrogen absorption.^{93,94} Therefore, after the attachment of PdNDs onto the SAM of **1**, electron transfer through the organic monolayer takes place and, subsequently, the applied electrochemical potential is experienced by the outer PdND/electrolyte interface.

Oxidative desorption of the SAM of **1** was also carried out (Fig. S11†), after which no traces of voltammetric peaks associated with the electrochemical activity of palladium were observed. Since palladium deposited onto gold electrodes has thoroughly reported to exhibit a stable voltammetric response after successive cycling within the selected window potential,^{95,96} the lack of any palladium related peak in the voltammogram indicates that PdNDs were subsequently delivered to the bulk solution together with oxidized **1**. This observation also rules out that migration of metallic palladium nanoparticles through the organic layer to the gold electrode has taken place to a significant extent.

Conclusions

In this contribution, metallic palladium deposits acting as the top contact electrode in sandwiched metal|monolayer|metal devices have been fabricated onto self-assembled films. Palladium deposition was achieved by means of a fast and simple CO-confined growth method, without the addition of organic capping agents that could modify the organic monolayer or metallic particle, and hence the molecular electronic performance of the resulting gold|SAM(**1**)|PdND junctions. Importantly, these palladium nanodeposits exhibit a high surface coverage, *ca.* 85% of the SAM surface. In addition, it has been demonstrated that these nanodeposits do not result in short circuits through the monolayer film. This methodology, due to the large surface coverage achieved, may facilitate the subsequent application of other techniques to complete the metallization of the organic monolayer with a significant diminution in the risk of inducing short circuits (*e.g.*, electrodeless deposition, metal evaporation, *etc.*). Work towards this objective is presently underway in our laboratories.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

P. C. is grateful for financial assistance from Ministerio de Economía y Competitividad, Spain and fondos FEDER in the framework of project MAT2016-78257-R. S. M. and P. C. also acknowledge DGA/fondos FEDER (construyendo Europa desde Aragón) for funding the research group Platón (E-54). V. S. acknowledges the support of the People Program (CIG-Marie Curie Actions, REA grant agreement no. 321642) to develop this research. P. J. L. gratefully acknowledges support from the Australian Research Council (FT120100073; DP140100855). CIBER-BBN is an initiative funded by the VI National R&D&I Plan 2008–2011 financed by the Instituto de Salud Carlos III with assistance from the European Regional Development Fund.

References

- 1 Editorial, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 377.
- 2 V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Molecular Devices and Machines: A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 3 J. M. Tour, *J. Org. Chem.*, 2007, **72**, 7477.
- 4 C. S. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martin, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suarez and C. J. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15647.
- 5 A. K. Mahapatro, J. W. Ing, T. Ren and D. B. Janes, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2131.
- 6 L. Welte, A. Calzolari, R. Di Felice, F. Zamora and J. Gomez-Herrero, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 110.
- 7 D. K. Aswal, S. P. Koiry, B. Jousset, S. K. Gupta, S. Palacin and J. V. Yakhmi, *Physica E*, 2009, **41**, 325.
- 8 E. Leary, M. T. González, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filipone, N. Martin, G. Rubio-Bollinger and N. Agrait, *Nano Lett.*, 2011, **11**, 2236.
- 9 S. Higgins, R. J. Nichols, S. Martin, P. Cea, H. S. J. van der Zant, M. M. Richter and P. J. Low, *Organometallics*, 2011, **30**, 7.
- 10 P. J. Low, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1507.
- 11 R. L. McCreery and A. J. Bergren, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 43h03.
- 12 Z. L. Cheng, R. Skouta, H. Vazquez, J. R. Widawsky, S. Schneebeli, W. Chen, M. S. Hybertsen, R. Breslow and L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 353.
- 13 M. Kiguchi and S. Kaneko, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 1116.
- 14 C. Jia and X. Guo, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 5642.
- 15 P. Cea, L. M. Ballesteros and S. Martin, *Nanofabrication*, 2014, **1**, 96.
- 16 W. Haiss, C. Wang, I. Grace, A. S. Batsanov, D. J. Schiffrin, S. J. Higgins, M. R. Bryce, C. J. Lambert and R. J. Nichols, *Nat. Mater.*, 2006, **5**, 995.
- 17 N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 173.
- 18 M. Kiguchi, O. Tal, S. Wohlthat, F. Pauly, M. Krieger, D. Djukic, J. M. Cuevas and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **101**, 046801.
- 19 L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim and L. Grill, *Science*, 2009, **323**, 1193.
- 20 G. Sedghi, V. Garcia-Suarez, L. Esdaile, H. Anderson, C. Lambert, S. Martin, D. Bethell, S. Higgins, M. Elliott, N. Bennett, J. Macdonald and R. Nichols, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 517.
- 21 M. L. Perrin, C. J. O. Verzijl, C. A. Martin, A. J. Shaikh, R. Eelkema, J. H. van Esch, J. M. van Ruitenbeek, J. M. Thijssen, H. S. J. van der Zant and D. Dulić, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 282.
- 22 S. V. Aradhya and L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.*, 2013, **8**, 399.
- 23 L. Luo, S. H. Choi and C. D. Frisbie, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 631.
- 24 L. M. Ballesteros, S. Martin, S. Marqués-González, M. C. López, S. Higgins, R. J. Nichols, P. J. Low and P. Cea, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 784.

- 25 D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee and X. Guo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 4318.
- 26 D. Vuillaume, *C. R. Phys.*, 2008, **9**, 78.
- 27 H. Haick and D. Cahen, *Prog. Surf. Sci.*, 2008, **83**, 217.
- 28 H. B. Akkerman and B. de Boer, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2007, **20**, 013001.
- 29 D. Vuillaume, *Proc. IEEE*, 2010, **98**, 2111.
- 30 A. V. Walker, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 2013, **31**, 050816.
- 31 L. Costelle, M. T. Räisänen, J. T. Joyce, C. Silien, L.-S. Johansson, J. M. Campbell and J. Räisänen, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 22602.
- 32 R. Lovrinčić, O. Kraynis, R. Har-Lavan, A.-E. Haj-Yahya, W. Li, A. Vilan and D. Cahen, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013, **4**, 426.
- 33 R. M. Metzger, T. Xu and I. R. Peterson, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 7280.
- 34 R. T. W. Popoff, K. K. Kavanagh and H.-Z. Yu, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1434.
- 35 A. Scott, D. B. Janes, C. Risko and M. A. Ratner, *Appl. Phys. Lett.*, 2007, **91**, 033508.
- 36 Z. Shi, P. Lu and A. V. Walker, *Langmuir*, 2012, **28**, 16909.
- 37 A. V. Walker, T. B. Tighe, O. M. Cabarcos, M. D. Reinard, B. C. Haynie, S. Uppili, N. Winograd and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 3954.
- 38 Z. Zhu, D. L. Allara and N. Winograd, *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252**, 6686.
- 39 R. Har-Lavan, O. Yaffe, P. Joshi, R. Hazaz, H. Cohen and D. Cahen, *AIP Adv.*, 2012, **2**, 012164.
- 40 O. Yaffe, L. Scheres, L. Segev, A. Biller, I. Ron, E. Salomon, M. Giesbers, A. Kahn, L. Kronik, H. Zuilhof, A. Vilan and D. Cahen, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 10270.
- 41 S. Pookpanratana, J. W. F. Robertson, C. Jaye, D. A. Fischer, C. A. Richter and C. A. Hacker, *Langmuir*, 2013, **29**, 2083.
- 42 Y. D. Chiu, W. P. Dow, K. Krug, Y. F. Liu, Y. L. Lee and S. L. Yau, *Langmuir*, 2012, **28**, 14476.
- 43 C. Silien, D. Lahaye, M. Caffio, R. Schaub, N. R. Champness and M. Buck, *Langmuir*, 2011, **27**, 2567.
- 44 A. P. Bonifas and R. L. McCreery, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 612.
- 45 H. M. Osorio, P. Cea, L. M. Ballesteros, I. Gascon, S. Marqués-González, R. J. Nichols, F. Pérez-Murano, P. J. Low and S. Martín, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7348.
- 46 L. M. Ballesteros, S. Martín, J. Cortés, S. Marqués-Gonzalez, F. Pérez-Murano, R. J. Nichols, P. J. Low and P. Cea, *Adv. Mater. Interfaces*, 2014, **1**, 1400128.
- 47 S. Martín, G. Pera, L. M. Ballesteros, A. J. Hope, S. Marqués-González, P. J. Low, F. Perez-Murano, R. J. Nichols and P. Cea, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 3421.
- 48 S. Martín, L. M. Ballesteros, A. Gonzalez-Orive, H. Oliva, S. Marques-Gonzalez, M. Lorenzoni, R. J. Nichols, F. Perez-Murano, P. J. Low and P. Cea, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9036.
- 49 G. J. Ashwell, A. Williams, S. A. Barnes, S. L. Chappell, L. J. Phillips, B. J. Robinson, B. Urasinks-Wojcik, P. Wierzchowicz, I. R. Gentle and B. J. Wood, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 4200.
- 50 B. Kim, J. M. Beebe, Y. Jun, X. Y. Zhu and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4970.
- 51 X. Huang, S. Tang, X. Mu, Y. Dai, G. Chen, Z. Zhou, F. Ruan, Z. Yang and N. Zheng, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 28.
- 52 V. Sebastian, C. D. Smith and K. F. Jensen, *Nanoscale*, 2016, **8**, 7534.
- 53 S. Martín, L. M. Ballesteros, A. González-Orive, H. Oliva, S. Marqués-González, M. Lorenzoni, R. Nichols, F. Pérez-Murano, P. J. Low and P. Cea, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9036.
- 54 Q. Lu, K. Liu, H. Zhang, Z. Du, X. Wang and F. Wang, *ACS Nano*, 2009, **3**, 3861.
- 55 W. Haiss, D. Lackey and J. K. Sass, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 2193.
- 56 C. D. Bain and G. M. Whitesides, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 1670.
- 57 J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga and E. Pinilla-Cienfuegos, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 395703.
- 58 F. Anariba, S. H. DuVall and R. L. McCreery, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 3837.
- 59 M. D. Porter, T. B. Bright and D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, **109**, 3559.
- 60 P. Cea, M. C. Lopez, S. Martín, A. Villares, G. Pera and I. Giner, *J. Chem. Educ.*, 2009, **86**, 723.
- 61 N. T. K. Thanh, N. Maclean and S. Mahiddine, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 7610.
- 62 S. G. Kwon and T. Hyeon, *Small*, 2011, **7**, 2685.
- 63 S. G. Kwon, Y. Piao, J. Park, S. Angappane, Y. Jo, N.-M. Hwang, J.-G. Park and T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12571.
- 64 E. E. Finney and R. G. Finke, *J. Colloid Interface Sci.*, 2008, **317**, 351.
- 65 J. Gascon, F. Kapteijn, B. Zornoza, V. Sebastián, C. Casado and J. Coronas, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 2829.
- 66 S. Y. Heriot, H.-L. Zhang, S. D. Evans and T. H. Richardson, *Colloids Surf., A*, 2006, **278**, 98.
- 67 F. Liu, H. Mizukami, S. Sarnaik and A. Ostafin, *J. Struct. Biol.*, 2005, **150**, 200.
- 68 W. J. Dressick, C. S. Dulcey, J. H. Georger, G. S. Calabrese and J. M. Calvert, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 210.
- 69 P. G. Tsyrl'nikov, T. N. Afonassenko, S. C. Koshcheev and A. I. Boronin, *Kinet. Catal.*, 2007, **48**, 728.
- 70 T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, M. Büttner and P. Oelhafen, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 2024.
- 71 B. Pittenger, N. Erina and D. Su, *Quantitative mechanical property mapping at the nanoscale with PeakForce QNM*, Application Note Veeco Instruments Inc., 2010.
- 72 T. J. Young, M. A. Monclus, T. L. Burnett, W. R. Broughton, S. L. Ogin and P. A. Smith, *Meas. Sci. Technol.*, 2011, **22**, 125703.
- 73 M. Lorenzoni, L. Evangelio, S. Verhaeghe, C. Nicolet, C. Navarro and F. Pérez-Murano, *Langmuir*, 2015, **42**, 11630.
- 74 D. J. Wold and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5549.

- 75 V. B. Engelkes and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem.*, 2006, **110**, 10011.
- 76 J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, 1963, **281**, 1793.
- 77 G. Pera, S. Martín, L. M. Ballesteros, A. J. Hope, P. J. Low, R. J. Nichols and P. Cea, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 13398.
- 78 L. M. Ballesteros, S. Martín, G. Pera, P. A. Schauer, N. J. Kay, M. Carmen Lopez, P. J. Low, R. J. Nichols and P. Cea, *Langmuir*, 2011, **27**, 3600.
- 79 H. M. Osorio, S. Martín, M. C. López, S. Marqués-González, S. J. Higgins, R. J. Nichols, P. J. Low and P. Cea, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, 1145.
- 80 O. Chailapakul and R. M. Crooks, *Langmuir*, 1995, **11**, 1329.
- 81 Y. R. Leroux and P. Hapiot, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 489.
- 82 M. C. R. González, A. Orive, R. C. Salvarezza and A. H. Creus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 1953.
- 83 H. Razzaq, R. Qureshi, L. Cabo-Fernandez and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, **133**, 762.
- 84 C. J. Clukay, C. N. Grabill, M. A. Hettinger, A. Dutta, D. J. Freppon, A. Robledo, H. Heinrich, A. Bhattacharya and S. M. Kuebler, *Appl. Surf. Sci.*, 2014, **292**, 128.
- 85 M. Manolova, V. Ivanova, D. M. Kolb, H. G. Boyen, P. Ziemann, M. Buttner, A. Romanyuk and P. Oelhafen, *Surf. Sci.*, 2005, **590**, 146.
- 86 V. Ivanova, T. Baunach and D. M. Kolb, *Electrochim. Acta*, 2005, **50**, 4283.
- 87 J.-N. Chazalviel and P. Allongue, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 762.
- 88 A. Barfidokht, S. Ciampi, E. Luais, N. Darwish and J. J. Gooding, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 2190.
- 89 A. Barfidokht, S. Ciampi, E. Luais, N. Darwish and J. J. Gooding, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 1073.
- 90 D. García Raya, C. Silien, M. Blázquez, T. Pineda and R. Madueña, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 14617.
- 91 P. Diao, M. Guo and Q. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7036.
- 92 T. Felgenhauer, H. T. Rong and M. Buck, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **550–551**, 309.
- 93 N. A. Al Abass, G. Denuault and D. Pletcher, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 4892.
- 94 Y. Gimeno, A. Hernández Creus, S. Gonzalez, R. C. Salvarezza and A. J. Arvia, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1857.
- 95 G. Corthey, A. A. Rubert, G. A. Benitez, M. H. Fonticelli and R. C. Salvarezza, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6735.
- 96 V. Pifferi, C. E. Chan-Thaw, S. Campisi, A. Testolin, A. Villa, L. Falciola and L. Prati, *Molecules*, 2016, **21**, 261.



Cite this: DOI: 10.1039/c8nr02347f

Towards molecular electronic devices based on 'all-carbon' wires†

Andrea Moneo,^a Alejandro González-Orive,^{*‡a,b} Sören Bock,^c Marta Fenero,^{a,b} I. Lucía Herrer,^{a,b} David C. Milan,^d Matteo Lorenzoni,^{ⓑe} Richard J. Nichols,^{ⓑd} Pilar Cea,^{ⓑ*a,b} Francesc Perez-Murano,^{ⓑe} Paul J. Low^{ⓑc} and Santiago Martin^{ⓑ*a,f}

Nascent molecular electronic devices based on linear 'all-carbon' wires attached to gold electrodes through robust and reliable C–Au contacts are prepared *via* efficient *in situ* sequential cleavage of trimethylsilyl end groups from an oligoyne, Me₃Si–(C≡C)₄–SiMe₃ (**1**). In the first stage of the fabrication process, removal of one trimethylsilyl (TMS) group in the presence of a gold substrate, which ultimately serves as the bottom electrode, using a stoichiometric fluoride-driven process gives a highly-ordered monolayer, Au|C≡CC≡CC≡CC≡CSiMe₃ (Au|C₈SiMe₃). In the second stage, treatment of Au|C₈SiMe₃ with excess fluoride results in removal of the remaining TMS protecting group to give a modified monolayer Au|C≡CC≡CC≡CC≡CH (Au|C₈H). The reactive terminal C≡C–H moiety in Au|C₈H can be modified by 'click' reactions with (azidomethyl)ferrocene (N₃CH₂Fc) to introduce a redox probe, to give Au|C₆C₂N₃HCH₂Fc. Alternatively, incubation of the modified gold substrate supported monolayer Au|C₈H in a solution of gold nanoparticles (GNPs), results in covalent attachment of GNPs on top of the film *via* a second alkynyl carbon–Au σ-bond, to give structures Au|C₈|GNP in which the monolayer of linear, 'all-carbon' C₈ chains is sandwiched between two macroscopic gold contacts. The covalent carbon–surface bond as well as the covalent attachment of the metal particles to the monolayer by cleavage of the alkyne C–H bond is confirmed by surface-enhanced Raman scattering (SERS). The integrity of the carbon chain in both Au|C₆C₂N₃HCH₂Fc systems and after formation of the gold top-contact electrode in Au|C₈|GNP is demonstrated through electrochemical methods. The electrical properties of these nascent metal–monolayer–metal devices Au|C₈|GNP featuring 'all-carbon' molecular wires were characterised by sigmoidal *I*–*V* curves, indicative of well-behaved junctions free of short circuits.

Received 21st March 2018,

Accepted 27th June 2018

DOI: 10.1039/c8nr02347f

rs.c.li/nanoscale

Introduction

The realisation of molecular-scale electronic devices requires the development of suitable molecular components that can perform a range of electronic functions, possibly combined

into larger, more highly functional molecular assemblies, and ultimately connected to a macroscopic support to allow integration into a solid-state platform.^{1–3} When considering the different components needed to form a 'molecular electronics kit' for fabrication of functional devices, molecular wires are regarded as the most fundamental.^{4–6} Molecular wires typically feature a rigid linear molecular backbone, and π-conjugated electronic structure that can facilitate electron transport.^{7,8} A host of molecular structures of varying degrees of complexity that meet these general design criteria have been proposed to serve as wire-like molecules and investigated using a wide range of experimental, computational and theoretical methods.⁸

Of the various π-conjugated molecules that can be conceived to serve as molecular wires, linear chains of sp-hybridised carbon with cumulated (=C=C=C=C=) or polyynyl (–C≡C–C≡C–) structures have attracted considerable attention,^{9–18} and in more recent times the challenges and electronic features that arise when such carbon chains are contacted to two electrode surfaces have been discussed. Such

^aDepartamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009, Spain. E-mail: agorive@mail.upb.de, pilarce@unizar.es, smartins@unizar.es

^bInstituto de Nanociencia de Aragón (INA) and Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA), edificio i+d Campus Rio Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza, Spain

^cSchool of Molecular Sciences, University of Western Australia, 35 Stirling Highway, Crawley, WA, 6009, Australia

^dDepartment of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, L69 7ZD, UK

^eInstituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM, CSIC), Campus UAB, 08193 Bellaterra, Spain

^fInstituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

†Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c8nr02347f

‡Current address: Technical and Macromolecular Chemistry, University of Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany.

linear arrays of sp-hybridised carbon atoms with alternating single and triple bonds or cumulated structures offer an approximately cylindrical distribution of electron density along a one-dimensional, rigid-rod, length-persistent backbone.^{19–21} In contrast, more commonly employed structures used in the construction of wire-like molecules based on oligomeric(phenylene ethynylene) (OPE) structures feature interpolated phenylene rings,^{22–27} and whilst the barrier to rotation of the phenylene ring around the long molecular axis is low^{28,29} conjugation is interrupted when the phenyl rings are rotated with respect to each other and the resulting wires offer only moderate performance with decay constants β ca. 2 nm^{-1} ($G \propto e^{-\beta r} G_0$).³⁰ However, creating experimental platforms to explore these concepts remains a substantial challenge.^{31–41} In seeking to introduce analogues of sp-hybridised carbon chains into molecular junctions, attention has naturally turned to oligoynes capped by suitable surface binding groups as model systems.^{16,42–45} These systems have revealed promisingly high conductance and, under optimal conditions and solvent environments, low β values (ca. $0.1\text{--}1 \text{ nm}^{-1}$), indicating considerable promise as wire-like components.

Recently it has become possible to directly contact alkyne moieties to metal surfaces, M, through $M|C\equiv CR$ linkages either by direct reaction of terminal alkynes, $RC\equiv CH$, with gold nanoparticles,⁴⁶ or surfaces,^{47–49} or from $RC\equiv CSiMe_3$ or $RC\equiv CSi^iPr_3$ moieties *via in situ* removal of a trimethylsilyl or triisopropylsilyl protecting group upon treatment with fluoride.^{50–52} Such desilylation chemistry can therefore be applied *in situ* to directly attach a carbon chain to gold *via* a suitably functionalised oligoyne, $Me_3Si-(C\equiv C)_n-SiMe_3$. We report here for the first fabrication of two terminal sandwich-based devices $Au|C\equiv CC\equiv CC\equiv CC\equiv C|Au$, with the C_8 fragment being introduced through sequential desilylation/metallation of the trimethylsilyl-protected octa-1,3,5,7-tetrayne, $Me_3Si-(C\equiv C)_4-SiMe_3$ (**1**, Fig. 1) with the formation of an Au–C σ -bond both at the bottom and at the upper electrode. In this approach, a stable, uniform and highly ordered $Au|C\equiv CC\equiv CC\equiv CC\equiv CSiMe_3$ ($Au|C_8SiMe_3$) monolayer was initially fabricated by using desilylation chemistry of the oligoyne end-capped by $SiMe_3$ groups with the formation of an Au–C σ -bond. In a subsequent step, treatment of $Au|C_8SiMe_3$ with excess fluoride results in removal of the remaining $SiMe_3$ protecting group to give the modified monolayer $Au|C\equiv CC\equiv CC\equiv CC\equiv CH$ ($Au|C_8H$). The upper electrode was finally fabricated by the incubation of the modified surface in a dispersion of unprotected gold nanoparticles (GNPs), resulting in chemisorption of GNPs to the monolayer through Au–C bonds to give robust sandwich-like device structures $Au|C\equiv CC\equiv CC\equiv CC\equiv C|GNP$ ($Au|C_8|GNP$) in an experimentally simple fashion. Electrochemical and electrical measurements on these structures confirm the reproducibility of the fabrication approach, which is achieved without formation of metallic filaments through the carbon monolayer or other short circuits. Thus, the sequential desilylation/metallation strategy allows the simple fabrication of sandwich-like device structures of

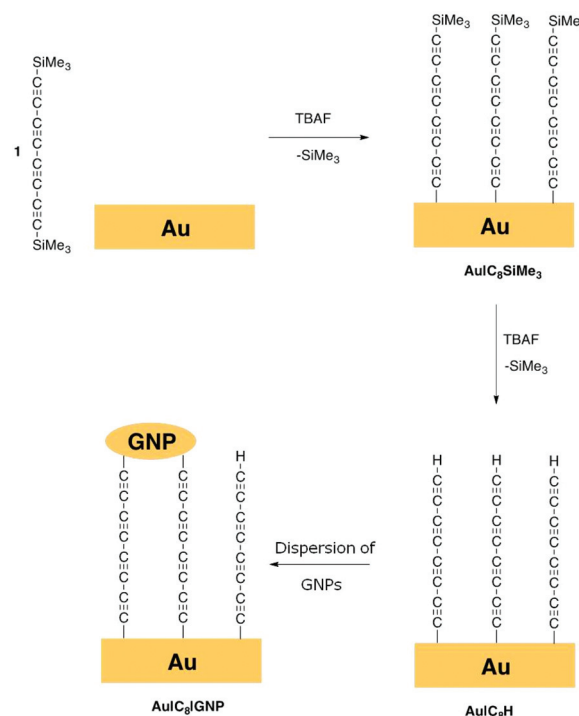


Fig. 1 A schematic representation of the procedure followed to form two terminal sandwich-based metal–organic monolayer–metal devices ($Au|C_8|GNP$) by Au–C covalent bonds *via* sequential *in situ* desilylation of a trimethylsilyl-protected octatetrayne, **1**, and surface functionalisation by incubation of the monolayer modified substrate in a dispersion of unprotected gold nanoparticles (GNPs).

uncapped carbon chains, opening new avenues to their wider exploration and exploitation in molecular electronics.

Results

Fabrication of an $Au|C_8H$ film

A Au(111) surface was modified by the formation of a gold–carbon (Au–C) covalent bond *via in situ* desilylation of the bis(trimethylsilyl)-protected octatetrayne $Me_3Si-(C\equiv C)_4-SiMe_3$ (**1**) using equimolar tetrabutylammonium fluoride (TBAF, Fig. 1).^{50,53} In this first stage, a freshly annealed gold electrode was immersed in a freshly prepared THF solution of **1** (1 mM) containing equimolar TBAF and incubated for 10 min at room temperature. The electrode was then rinsed copiously with THF to remove any physisorbed species, and dried under a nitrogen flow, to give a monolayer film $Au|C_8SiMe_3$. In a second stage, the modified surface was immersed in a THF solution of TBAF (0.05 M) at room temperature for 30 min, before being thoroughly rinsed with THF and dried. Under this experimental procedure, the distal trimethylsilyl (TMS) groups on the monolayer modified electrode are cleaved to give an $Au|C_8H$ film (Fig. 1 and S1 in the ESI†). These procedures gave highly-ordered, chemically well-defined monolayers on the well-ordered Au(111) surface, which were characterised by quartz-crystal microbalance (QCM), atomic force

microscopy (AFM) imaging and depth profiling, and Raman spectroscopy as described below.

The monolayer thickness in the Au|C₈SiMe₃ films was determined by the atomic force microscopy (AFM) scratching technique, which involves ploughing the organic film with the AFM tip in contact mode and then imaging across the scratch to measure the depth profile (Fig. S2†). A film thickness of 1.0 ± 0.2 nm was estimated from this technique which is in good agreement with the estimated Au...Si distance from an Au-C≡CC≡CC≡CC≡CSiMe₃ computational model (1.3 nm). As illustrated in the schematic depicted in Fig. 1, the maximum surface coverage of the polycarbon chain will be limited by the size of the SiMe₃ protecting group, which determines the separation between adjacent molecules in the Au|C₈SiMe₃ monolayer film. Assuming a close/hexagonal packing arrangement of molecules within the monolayer, along with equivalent surface area occupied by the protecting SiMe₃ group (treated as a model disk with a diameter of 0.758 nm),⁵⁴ a theoretical maximum coverage of C₈SiMe₃ fragments on an Au(111) surface can be calculated, resulting in a value of 3.34 × 10⁻¹⁰ mol cm⁻².⁵⁴ To estimate the surface coverage experimentally, the variation in the resonator frequency of a quartz crystal microbalance (QCM) substrate before and after the formation of Au|C₈SiMe₃ was recorded as described in the ESI.† The resulting experimental surface coverage for the monolayer on gold was determined to be 3.13 × 10⁻¹⁰ mol cm⁻², in good agreement with the theoretical maximum surface coverage. The incubation of a QCM resonator in a 1.0 × 10⁻³ M solution of **1** in THF without TBAF did not show any frequency change, which indicates that a desilylation of the trimethylsilyl-protected oligoynes with TBAF is mandatory in order to form a robust monolayer of **1** on a gold substrate. This is in contrast with the more stable monolayer films formed from long chain hydrocarbon substituted trimethylsilylacetylene derivatives.⁵⁵⁻⁵⁸

Several earlier studies also describe the formation of a covalent Au-C σ-bond upon removal of the trimethylsilyl (TMS) group attached to an alkynyl moiety,⁵⁰⁻⁵² and here Raman spectroscopy and surface enhanced Raman spectroscopy (SERS) studies were also carried out to further support the proposed formation of a metal-carbon bond at the substrate surface. The Raman spectrum of a powder sample of **1** (Fig. 2a) is characterised by intense bands near 2140 cm⁻¹ which can be attributed to the symmetric ν(C≡CC≡C) band of the innermost C₄ atoms (calculated 2270 cm⁻¹) and the coupled symmetric stretches of the C≡C(SiMe₃) moieties (calculated 2210 cm⁻¹). Much weaker CH bend (calculated 1503 cm⁻¹) and ν(Si-CH₃) (calculated 586 cm⁻¹) bands are also observed.

Raman scattering is dramatically enhanced by surface effects, which are particularly pronounced on rough silver surfaces,⁵⁹⁻⁶¹ offering a convenient avenue through which to assess the surface chemistry following desilylation of **1**, albeit on model silver surfaces rather than Au(111) substrates. Similar studies of the desilylation/surface-C bond forming process on Au, Pt, Pd, HOPG⁵¹ and Ag⁴⁶ surfaces using phenyl-

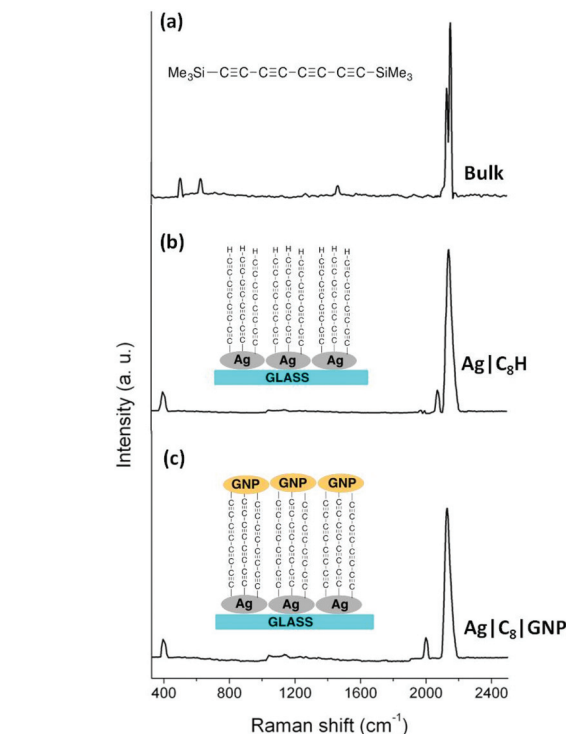


Fig. 2 (a) Raman spectrum of a powder sample of **1**; (b) SERS spectrum of an Ag|C₈H film; and (c) SERS spectrum of an Ag|C₈|GNP film.

ene ethynylene derivatives have been reported elsewhere by others. Silver islands of thickness 9.1 nm were deposited on glass slides by thermal evaporation and these served as SERS substrates. In a manner entirely analogous to the process depicted in Fig. 1, these silver mirrored slides were immersed in a freshly prepared THF solution of **1** (1 mM) containing equimolar TBAF and incubated for 10 minutes at room temperature, rinsed copiously with THF and dried, to give Ag|C₈SiMe₃ modified substrates. The slide was then immersed in a THF solution containing excess fluoride to give Ag|C₈H modified surfaces. The resulting SERS spectrum of the Ag|C₈H substrates shows strong ν(C≡C) bands near 2140 cm⁻¹, albeit with less resolution than the powder sample, indicating that the oligoynes chain remains intact after being grafted on the surface. The disappearance of the vibrational bands associated with the SiMe₃ moieties as well as the appearance of an additional weak ν(C≡C_H) band at 2081 cm⁻¹, due to the terminal C≡CH group confirms desilylation of the silyl-protected oligoynes. Critically, the appearance of a new band at 397 cm⁻¹, which is characteristic of a metal-C stretching mode (with the metal being Au, Ag, or Pd) is the most direct evidence for the formation of a M-C σ-bond.^{50,51,62}

To further confirm the removal of the trimethylsilyl moieties and formation of a terminal alkyne (-C≡CH) functionalised surface through this desilylation/surface coordination/desilylation sequence from **1**, click chemistry reactions were employed to further develop Au|C₈H films.^{47,54,63-65} An Au|C₈H monolayer film was incubated in a solution of (azido-

methyl)ferrocene (N_3CH_2Fc) to incorporate an electroactive ferrocene head-group to the monolayer *via* a copper catalyzed azide-alkyne (CuCAA) click reaction (Fig. 3a).^{54,66,67} The resulting $Au|C_6C_2(H)N_3CH_2Fc$ films were studied by cyclic voltammetry (Fig. 3b at 200 mV s^{-1} scan rate) revealing characteristic ferrocene/ferrocenium couple with a peak-to-peak separation $\Delta E_p = 110\text{ mV}$. Although this is a substantial peak separation for such an immobilised redox species, it is nevertheless in good agreement with similarly constructed ferrocene-functionalised 1,4-diethynylbenzene monolayers on $Au(111)$.⁴⁷ The relatively broad voltammetry wave might arise from disorder of the ferrocene head-groups across the surface of the oligoynne film.^{68,69} The peak current of both the oxidative and the reductive waves display linear dependence on potential scan rate (Fig. 3c and S3†) clearly indicating surface-bound ferrocene molecules. From the relationship $\Gamma = Q/nFA$, where Q is the total charge estimated from integration of the oxidation wave in the I - V plot, n is the number of electrons transferred per molecule (1 in the case of ferrocene/ferrocenium couple), F is the Faraday constant and A is the effective electrode area, an experimental ferrocene surface coverage of $5.54 \times 10^{-11}\text{ mol cm}^{-2}$ is obtained. This ferrocene surface coverage, which is approximately an order of magnitude lower than that estimated for the $Au|C_8H$ base layer (see above), is similar to the estimates obtained by Pla-Vilanova *et al.* from a copper catalyzed azide-alkyne click-modified SAM of 1,4-diethynylbenzene.⁴⁷

The introduction of a redox-active ferrocene moiety also allows an estimation of the standard heterogeneous rate constant, k_{ET} , between the chemisorbed ferrocene groups and the underlying $Au(111)$ electrode using the Laviron analysis

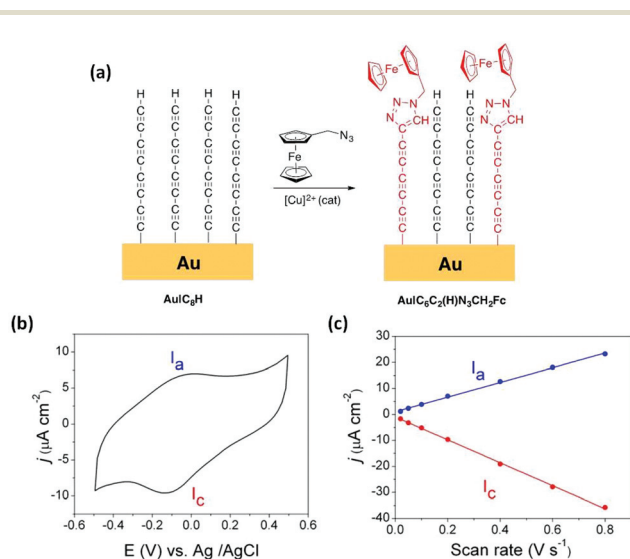


Fig. 3 (a) Scheme of the click chemistry reaction (CuCAA) to form an $Au|C_6C_2(H)N_3CH_2Fc$ film. (b) Cyclic voltammogram recorded for an $Au|C_6C_2(H)N_3CH_2Fc$ film in 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate (HMIIm- PF_6) ionic liquid at a scan rate of 200 mV s^{-1} . (c) Scan rate-dependent peak currents for the anodic I_a and cathodic scans I_c and their linear fitting.

(Fig. S3†).^{70,71} The resulting k_{ET} was $3.2 \pm 0.1\text{ s}^{-1}$, which is similar to values obtained from ferrocene-terminated peptide nucleic acid (PNA) SAMs of similar thickness ($k_{ET} \sim 3\text{ s}^{-1}$).⁷² It is relevant to note that these peptide nucleic acid (PNA)-based SAMs are known to exhibit high conductance values,^{73,74} and therefore reasonably efficient ET between the underlying electrode surface and the distal ferrocene groups through the polyne chain can be inferred.

Fabrication of a top-contact electrode

Modified substrates $Au|C_8H$ were incubated in a dispersion of freshly prepared ligandless gold nanoparticles (GNPs) (Fig. 1). The hydrodynamic diameter of the as prepared GNPs in solution was found to be in the 7–28 nm range, as determined by Dynamic Light Scattering, DLS (see Experimental section). This rather broad distribution gives some indication of aggregation of the bare GNPs in solution. The deposition time (3 h) of these particles on the $Au|C_8H$ substrate was optimised *via* QCM methods by following the resonator frequency (coupled to increases in mass) until a constant value was obtained (Fig. S4†). Immediately after the removal of the substrates from the incubation solution the films were thoroughly rinsed with Milli-Q water to eliminate physisorbed GNPs from the film surface, and were allowed to dry, giving $Au|C_8|GNP$ assemblies. Similar methods were used to prepare $Ag|C_8|GNP$ bimetallic structures. The observation of the $\nu(M-C)$ band envelope at *ca.* 399 cm^{-1} (Fig. 2c) is consistent with the formation of M-C σ -bonds, although the individual $\nu(Ag-C)$ and $\nu(Au-C)$ bands could not be distinguished from each other within the resolution of the SERS spectrum. The functionalisation of the terminal ethynyl motif is further supported by the absence of the $\nu(C\equiv C_H)$ band, whilst the appearance of a new, lower frequency $\nu(C\equiv C_{Au})$ band at 2000 cm^{-1} is consistent with the functionalisation of the surface by GNPs.^{46,50,51}

Imaging of the surface by AFM was used to obtain information about the distribution, shape and size of the GNPs on the surface of the film. AFM images of $Au|C_8H$ show a highly ordered monomolecular layer (Fig. 4). In contrast, after incubation in the dispersion of GNPs, AFM images of the $Au|C_8|GNP$ film (Fig. 4) show the appearance of raised surface features, with average diameter of 24.6 ± 5.2 , and average height

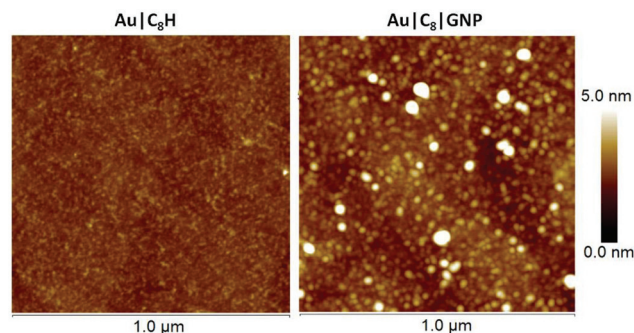


Fig. 4 AFM images of (left) an $Au|C_8H$ film and (right) after incubation for 3 hours in a dispersion of GNPs to form an $Au|C_8|GNP$ film.

of 6.5 ± 1.5 nm, resulting in an increase in the RMS (root-mean-square roughness) from 0.41 to 1.43 nm and clearly revealing the presence of GNPs on-top of the surface film (Fig. 4, S5, and S6†). Using a statistical analysis of the data extracted from height profiles across AFM images as depicted in Fig. S6,† individual features are in the 10–35 nm range in lateral width and the 4–12 nm range in height. The size distribution of these surface features compares with the 7–28 nm range of particle sizes determined for the initial dispersions and suggests that there is a small degree of additional aggregation on the film surface. A bearing analysis of the AFM images (Fig. S7†) was made, giving an estimated surface coverage of 40%, in good agreement with the gold nanoparticle surface coverage exhibited by a SAM of 1,4-diethynylbenzene on Au(111).⁷⁵

Electrochemical behavior of Au|C₈H

These film-modified gold substrates were used as working electrodes in cyclic voltammetry measurements with the aim here being to characterise the electrochemical stability exhibited by the as-prepared Au|C₈H films. In these cyclic voltammetry measurements both the electrochemical reductive (in 0.1 M NaOH) and oxidative (in 0.1 M HClO₄) properties of the assembled monolayer were assessed, with pH being used to control the competing water redox chemistry. On the oxidation sweep in 0.1 M HClO₄, an anodic voltammetric peak at 1.40 V corresponding to an oxidative current peak (P_{oxi}) is observed (Fig. 5a). The substantial electrochemical current involved in this process is attributed to both the electrochemical oxidation of the carbon chain and to the formation of a gold oxide surface layer. By integrating the relevant peaks, the electrochemical charge involved in the oxidative electro-desorption peak, (P_{oxi}) in Fig. 5a is obtained. By then subtracting the anodic charge recorded in the second cycle (corresponding to the gold oxide formation contribution), a surface charge density of $1400 \mu\text{C cm}^{-2}$ is estimated. This is a substantial charge, consistent with a multi-electron process associated

with oxidation of the carbon chain, but as the stoichiometry of the oxidation process is unknown, the charge density cannot be used to quantify the surface coverage. Significant contributions over the last few years have shown that both aliphatic and aromatic ethynyl-terminated molecules give rise to SAMs on Au(111) surfaces which can be considered as analogous to thiol-terminated molecules in terms of surface coverage and electrochemical behavior.^{51,75,76} In this regard, the aforementioned value, *i.e.* $1400 \mu\text{C cm}^{-2}$, is nearly twice as much that exhibited by SAMs of alkanethiols,⁷⁷ but analogous to that shown by dithiols.⁷⁸

On the other hand, a broad cathodic peak at -0.85 V (P_{red}) was observed when a 0.1 M NaOH solution was used (Fig. 5a). This precedes the hydrogen evolution reaction (HER) and is associated with the reductive processes of the surface film. The electrochemical charge involved in this reduction peak for Au|C₈H was estimated as $27 \mu\text{C cm}^{-2}$. If the peak is assumed to be a cathodic electro-desorption of the carbon chain following a single electron process then surface coverage can be estimated. With these assumptions and using $\Gamma = Q/nFA$, an experimental surface coverage of $2.84 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$ is obtained. This value is in reasonably good agreement with the experimental surface coverage determined by using a QCM ($3.13 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$) supporting the notion that the reductive peak corresponds to a 1 electron process. Taken together, the oxidation and reduction electrochemical results define a workable potential window of 2.25 V, which is similar to that reported for thiol-based organic molecules assembled on gold surfaces⁷⁹ as well as for ethynyl-terminated aryl moieties.⁵¹

Finally, additional cyclic voltammetry (CV) measurements involving a bare Au(111), Au|C₈H and Au|C₈|GNP structures were carried out in 0.1 M NaOH (Fig. 5b). The electrochemical behavior of the unmodified Au(111) electrode exhibits the typical sharp peaks at 0.13 and 0.33 V, associated with the gold oxide formation, and the subsequent electro-reduction in the cathodic scan.^{80,81} After modifying the Au(111) surface with

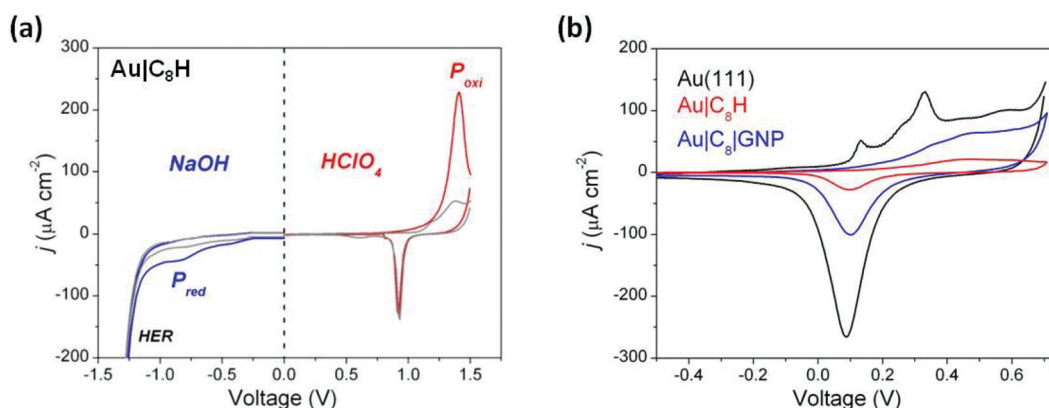


Fig. 5 (a) Cyclic voltammograms for Au|C₈H in aqueous electrolyte of 0.1 M NaOH (blue curve, left half panel) and 0.1 M HClO₄ (red curve, right half panel) at a scan rate of 10 mV s^{-1} . The blue and red curves indicate the first potential cycle and the grey curves represent the subsequent second cycle. Current peaks corresponding to oxidative and reductive processes of the carbon chain are identified as P_{oxi} and P_{red} , respectively. (b) Cyclic voltammograms recorded for a bare Au(111), Au|C₈H and Au|C₈|GNP in 0.1 M NaOH at 100 mV s^{-1} . The reference electrode was Ag|AgCl, KCl 3 M.

Au|C₈H, electrochemical formation of the gold oxide monolayer is suppressed as shown by the much smaller current. This suggests a rather effective blocking behaviour of the hydrophobic carbon chain to the OH⁻ ions and water molecules which are required to form the gold oxide. The small current flow in this case points to relatively few defects/pinholes in the monolayer. Once the GNPs are assembled to give the Au|C₈|GNP sandwich structures, the resulting voltammogram exhibited the formation and reduction of the gold oxide monolayer, but with the typical non-peaked featureless profile corresponding to polycrystalline gold nanoparticles.^{82,83} Consequently, this observation is unlikely to arise from diffusion of OH⁻ ions and water molecules through defects or pinholes in the organic layer, but it is associated with the electrochemical response of the attached GNPs. This further confirms that GNPs adsorption does not cause significant damage to the organic layer.

Electrical characteristics of Au|C₈|GNP

At this point it is crucial to verify that the metal-contacting strategy proposed does not result in short-circuits by penetration of GNPs into the monolayer and also to determine the electrical characteristics of these metal–monolayer–GNP assemblies. To do so, *I*-*V* curves were recorded for these Au|C₈|GNP structures using a conductive atomic force microscope (c-AFM; Bruker ICON) with the PeakForce tunneling AFM (PF-TUNA) mode.^{46,84–87} Under these conditions, the tip makes intermittent contact with the surface at a frequency of 2 kHz and a low maximum force (peak-force) to limit damage to the surface and detrimental lateral forces. Therefore, the peak-force tapping mode is a valuable method for conductivity mapping of delicate samples since it avoids lateral forces that may otherwise damage the tip coating and the soft sample surface. Nevertheless, before recording the *I*-*V* curves, a compromise has to be made in order to select the most suitable contact force to be applied during the measurement taking into account that the set-point force suffers from 8% uncer-

tainty due to the calibration method (thermal tuning).⁸⁸ This compromise involves applying peak forces during the measurements that are not so great as to result in large deformation of the monolayer underlying the GNPs, but also to avoid applying too little force which would result in an inadequate contact between the tip and the surface, leading to ineffective electrical probing. This latter point is illustrated in Fig. 6a, which shows how an increase in the applied force results in a more effective contact between the tip and the GNPs. The conductance value was obtained as the slope of the linear fitting of the experimental data from -0.5 to 0.5 V, the ohmic region, from the average *I*-*V* curve collected at each set-point force. When a set-point force below 3 nN was used, no current was detected, whilst for a set-point force between 3 and 6 nN a low conductance value was obtained. These data show that when low set-point forces are applied, the contact between the tip and the GNP results in practically no measurable electrical current flow. Meanwhile, when higher set-point forces are applied (between 9 and 18 nN), a significant conductance value is obtained, confirming that for these set-point forces there is a good electrical contact. In addition, a log-log plot of junction conductance *versus* the applied set-point force (Fig. S8†) shows that the increasing conductance with set-point force follows a single power law dependence (*i.e.*, log (conductance) ∝ log (set-point force)·*n* with *n* = 3.56) for the set-point force range exhibiting a significant conductance (between 9 and 18 nN).⁸⁹ From these observations it is concluded that 9 nN is the minimum set-point force required to make a reasonable contact between the tip and the GNP.

With the influence of the applied set-point force on the monolayer established, *I*-*V* curves were recorded by locating the AFM tip on top of GNPs (Fig. 6a). To ensure reproducibility and reliability of the results, the *I*-*V* curves at each set-point force were averaged from multiple scans which were recorded by locating the AFM tip on top of different GNPs with approximately the same size (*ca.* 20 nm). A set-point force of 9 nN was chosen, as discussed above it has been shown to be the

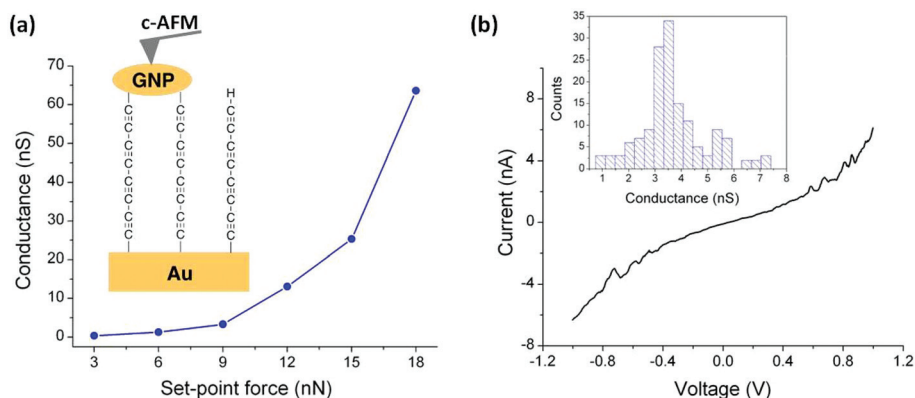


Fig. 6 (a) Average conductance values measured by locating the tip of the c-AFM on top of GNPs at the indicated set-point forces. Inset: A scheme of the Au|C₈|GNP structures contacted by the c-AFM tip. (b) Representative *I*-*V* curve experimentally obtained by positioning the c-AFM tip on top of a GNP when a set-point force of 9 nN was applied. Inset: Conductance histogram built by adding all the experimental data from -0.5 to 0.5 V for each *I*-*V* curve obtained (*ca.* 150 curves).

minimum force to provide an effective electrical contact, and then a bias voltage was applied between the underlying gold electrode and the conductive probe tip. Importantly, no low resistance traces which would be characteristic of metallic short circuits were observed. Fig. 6b shows a representative I - V trace of all the curves (*ca.* 150 curves) recorded as well as the conductance histogram built by summation of all the experimental data in the -0.5 to 0.5 V ohmic region for each of the 150 I - V curves obtained experimentally at this set-point force. These I - V curves exhibit a linear section only at relatively low bias voltages and increasing curvature at higher bias, which is the common behavior observed in metal-molecule-metal junctions. The same behavior has been observed for the set-point force range which exhibited a significant conductance (between 12 and 18 nN, Fig. S9†). Additionally, a series of I - V curves recorded on regions of the Au|C₈|GNP film not covered by GNPs also exhibited the typical shape observed for metal-molecule-metal junctions (Fig. S10†). This comparability of results from junctions comprised of Au|C₈|GNP with and without GNPs confirms that the deposition process does not damage the underlying monolayer, and does not alter or contaminate the interfaces. Additionally, when the monolayer was scratched by ploughing the organic film with the AFM tip in contact mode, the current image, when a bias voltage of 1 V was applied to the sample, showed only a large current flow in the scratched area, demonstrating the uniform surface coverage and the consistency of electrical properties of the monolayer (Fig. S11†).

In order to reinforce the conclusion that there are no metallic short circuits, a transition voltage spectroscopy (TVS) analysis has been made (Fig. S12†) by using a Fowler-Nordheim plot. This plot reveals the behaviour expected for a molecular junction rather than that of a metallic junction arising from metallic short circuits. For low-bias (Regime I), the current scales logarithmically with $1/V$, indicative of direct tunnelling where the electronic junction can be modelled as a simple trapezoidal tunnelling barrier. Above the transition voltage $V_{\text{trans}} = 0.77$ (Regime II), the current scales linearly with $1/V$, with a negative slope characteristic of field emission. This transition point, V_{trans} , is expected to be linearly correlated with the energy offset between the metal Fermi level and the frontier molecular orbital, which in this case is the highest occupied molecular orbital (HOMO).⁹⁰ The obtained V_{trans} from the TVS analysis, 0.77 V, is in excellent agreement with other similar π -conjugated molecules with a similar molecular length such as acenes or phenylenes.⁹¹ The behaviour observed in the Fowler-Nordheim plot with a reasonable V_{trans} value rules out the presence of short circuits since the behaviour observed is that of a molecular junction not a metallic junction where ohmic behaviour and much higher conductance would be expected.

Conclusions

In this contribution, we have prepared metal-monolayer-metal devices with 'all-carbon' C₈ molecular bridges. Such structures

are of interest since oligynes are archetypal conjugated molecular wires formed from linear carbon chains with alternating single and triple bonds. The formation of robust Au-C covalent bonds by fluoride-induced desilylation chemistry has been confirmed by SERS. Additionally, the integrity of the organic monolayer was demonstrated by cyclic voltammetry experiments and functionalisation by click chemistry. Meanwhile, analysis of the I - V curves ruled out the presence of short circuits. Beyond these results, this work demonstrates a simple methodology for the fabrication of highly conductive nanoscale junctions based on oligynes opening new perspectives for molecular electronics applications such as wires, switches, or nonlinear optics.

Experimental

General conditions

HPLC grade solvents were purchased and used as received unless otherwise indicated. The click chemistry reaction was carried out under an oxygen free environment using Schlenk techniques, with chloroform (HPLC grade, 99.9%) deoxygenated by freeze pump vacuum cycles before use. The compounds **1**,⁴³ (azidomethyl)ferrocene and tris[(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amine (TBTA) were synthesized according to previously reported procedures.⁹²⁻⁹⁴ All other reactants were purchased from Sigma and used as received. Gold on glass substrates were purchased from Arrandee and annealed in a butane flame to give large Au(111) terraces prior to use.⁹⁵

Preparation of Au|C₈SiMe₃

A freshly annealed gold electrode was incubated in a solution of **1** in THF (5 mL, 1.0×10^{-3} M) containing equimolar TBAF (5 μ L, 1 M) at room temperature for 10 min. Afterwards, the electrode was rinsed copiously with THF to remove any physisorbed species, and then dried under nitrogen flow.

Preparation of Au|C₈H

A Au|C₈SiMe₃ modified electrode was immersed in a THF solution of TBAF (0.05 M) at room temperature for 30 min. Afterwards, the substrate was thoroughly rinsed with THF and dried under nitrogen flow.

Preparation of Au|C₆C₂(H)N₃CH₂Fc

(Azidomethyl)ferrocene (N₃CH₂Fc) was attached to the as-prepared Au|C₈H electrode by copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC) click chemistry. To a reaction flask containing the Au|C₈H modified electrode and (azidomethyl)ferrocene (1 mM, THF/H₂O 1:1), copper(II) sulfate pentahydrate (0.5 mM), sodium ascorbate (1 mM), and TBTA, tris[(1-benzyl-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amine, (0.5 mM) were added. The reaction proceeded with stirring for 24 h under argon atmosphere at 30 °C. Afterwards, the electrode was removed from the reaction flask, and rinsed with deionized water, ethanol,

EDTA aqueous solution (10 mM), NH_4OH aqueous solution (10 mM) and acetonitrile.

Preparation of Au|C₈|GNP

A dispersion of GNPs was prepared by dropwise addition of 0.5 mL of a 1.0×10^{-3} M NaBH_4 aqueous solution to 30 mL of vigorously stirred 1.0×10^{-5} M HAuCl_4 aqueous solution at 2 °C using an ice-water bath over 10 min.⁴⁶ Incubation of the modified Au|C₈H surface in the dispersion of GNPs took place immediately after completion of the addition. The hydrodynamic diameter of these GNPs was found to be in the 7–28 nm range, as determined by Dynamic Light Scattering (DLS). DLS measurements were carried out using a NanoZS ZEN3600 instrument from Malvern.

AFM experiments

AFM images were obtained in Tapping and Peak-Force modes using a Multimode 8 microscope equipped with a Nanoscope V control unit from Bruker operating in ambient air conditions at a scan rate of 0.5–1.2 Hz. To this end, RFESPA-75 (75–100 kHz, and $1.5\text{--}6 \text{ N m}^{-1}$, nominal radius of 8 nm) and ScanAsyst-Air-HR (130–160 kHz, and $0.4\text{--}0.6 \text{ N m}^{-1}$, nominal radius of 2 nm) tips, purchased from Bruker, were used for ploughing the organic film with the AFM tip and for determining the size of the GNPs, respectively. In order to minimize tip convolution effects affecting the GNPs width, data obtained from AFM image profiling have been corrected according to Canet-Ferrer *et al.*⁹⁶

Raman and surface-enhanced Raman scattering (SERS)

Spectra were collected using a Confocal Raman Imager from Witec, model Alpha300M+, with an excitation wavelength of 633 nm. Silver islands (thickness 9.1 nm) were prepared in an Edwards model 306 vacuum coater from a resistively heated tungsten boat. The substrates were Zuzi glass microscope slides cleaned in piranha solution for 30 min (3:1 97% H_2SO_4 :30% H_2O_2), rinsed with deionized water, and dried in a stream of nitrogen. *Care: piranha solutions are exceptionally corrosive and highly oxidizing. Contact between piranha solutions and organic materials is considered extremely hazardous and must be avoided.* During silver deposition, the background pressure was maintained at 5×10^{-7} Torr, and the deposition rate ($0.02 \text{ nm}^3 \text{ s}^{-1}$) was monitored on an Electron Beam Evaporator Auto 500 from BOC Edwards. After deposition, annealing was performed at 200 °C for 60 min. Once the silver islands were prepared onto a glass substrate, Ag|C₈H and Ag|C₈|GNP were formed following the same methodology described above for Au|C₈H and Au|C₈|GNP films.

Cyclic voltammetry

Electrochemical measurements were performed with an Autolab PGSTAT 30 (Eco Chemie, the Netherlands) and a standard three electrode cell, where the working electrode was a bare Au(111) electrode, an Au|C₈H electrode, or an Au|C₈|GNP electrode. These working electrodes were connected to the potentiostat by means of a cable terminating in a metallic

tweezer clip that held the electrode. The reference electrode was Ag/AgCl, KCl (3 M) and the counter electrode was a Pt sheet.

Electrical measurements

Electrical properties of the molecular junctions were recorded with a conductive-AFM (Bruker ICON) under humidity control (*ca.* 40% by dry N_2 flux) using the Peak Force Tunnelling AFM (PF-TUNA™) mode, and employing a PF-TUNA™ cantilever from Bruker (coated with Pt/Ir 20 nm, *ca.* 25 nm radius, 0.4 N m^{-1} spring constant and 70 kHz resonance frequency). Cantilevers were calibrated by thermal tune method⁹⁷ before each experiment.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Author contributions

A.M., A.G.-O., M.F. and L.I.H. worked on the monolayer and top-contact fabrication as well as their characterization, with the assistance of S.M and P.C. M.L. and S.M. performed the study of the electrical properties with the assistance of F.P.-M. Electrochemical experiments were performed by D.C.M. and S.M. with the assistance of R.J.N. S.B. synthesized and chemically characterized compound **1** with the assistance of P.J.L. A. G.-O., R.J.N., P.C., F.P.-M., P.J.L. and S.M. were involved in writing the manuscript and ESI† as well as provided supervision at the different sites.

Acknowledgements

P. C. is grateful for financial assistance from Ministerio de Economía y Competitividad from Spain and fondos FEDER in the framework of the project MAT2016-78257-R. S. M. and P. C. also acknowledge DGA/fondos FEDER (construyendo Europa desde Aragón) for funding the research group Platón (E-54). S. M. also thanks his JIUZ-2016-CIE-04 grant from University of Zaragoza. R. J. N. and D. C. M are grateful for financial assistance from the EPSRC (grant EP/M005046/1). P. J. L. and S. B. gratefully acknowledge support from the Australian Research Council (FT120100073; DP140100855). The authors also thank Dr G. Antorrena and I. Echániz for technical support in XPS and Raman and SERS studies, respectively.

Notes and references

- 1 N. J. Tao, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, **1**, 173–181.
- 2 D. Xiang, X. L. Wang, C. C. Jia, T. Lee and X. F. Guo, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 4318–4440.
- 3 L. Sun, Y. A. Diaz-Fernandez, T. A. Gschneidner, F. Westerlund, S. Lara-Avila and K. Moth-Poulsen, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7378–7411.

- 4 D. Gust, *Nature*, 1994, **372**, 133–134.
- 5 D. K. James and J. M. Tour, *Molecular Wires: From Design to Properties (Topics in Current Chemistry)*, 2005, vol. 257, pp. 33–62.
- 6 F. C. Grozema and L. D. A. Siebbeles, *Charge and exciton transport through molecular wires*, Wiley-VCH GmbH and Co, Weinheim, 2011.
- 7 L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones, D. L. Allara, J. M. Tour and P. S. Weiss, *Science*, 1996, **271**, 1705–1707.
- 8 D. M. Guldi, H. Nishihara and L. Venkataraman, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 842–844.
- 9 D. C. Milan, M. Krempe, A. K. Ismael, L. D. Movsisyan, M. Franz, I. Grace, R. J. Brooke, W. Schwarzacher, S. J. Higgins, H. L. Anderson, C. J. Lambert, R. R. Tykwinski and R. J. Nichols, *Nanoscale*, 2017, **9**, 355–361.
- 10 T. B. Peters, J. C. Bohling, A. M. Arif and J. A. Gladysz, *Organometallics*, 1999, **18**, 3261–3263.
- 11 J. Stahl, J. C. Bohling, E. B. Bauer, T. B. Peters, W. Mohr, J. M. Martin-Alvarez, F. Hampel and J. A. Gladysz, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2002, **41**, 1871–1876.
- 12 H. J. Jiao, K. Costuas, J. A. Gladysz, J. F. Halet, M. Guillemot, L. Toupet, F. Paul and C. Lapinte, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 9511–9522.
- 13 O. F. Koentjoro, R. Rousseau and P. J. Low, *Organometallics*, 2001, **20**, 4502–4509.
- 14 M. I. Bruce, P. J. Low, K. Costuas, J. F. Halet, S. P. Best and G. A. Heath, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1949–1962.
- 15 M. I. Bruce, J.-F. Halet, B. Le Guennic, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, C. J. Sumby and A. H. White, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, DOI: 10.1016/j.ccr.2017.09.021, in press.
- 16 P. Moreno-Garcia, M. Gulcur, D. Z. Manrique, T. Pope, W. J. Hong, V. Kaliginedi, C. C. Huang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, C. Lambert and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12228–12240.
- 17 M. Gulcur, P. Moreno-Garcia, X. T. Zhao, M. Baghernejad, A. S. Batsanov, W. J. Hong, M. R. Bryce and T. Wandlowski, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 4653–4660.
- 18 E. Fazio, L. D'Urso, G. Consiglio, A. Giuffrida, G. Compagnini, O. Puglisi, S. Patane, F. Neri and G. Forte, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 28812–28819.
- 19 M. Gholami and R. R. Tykwinski, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4997–5027.
- 20 M. B. Nielsen and F. Diederich, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1837–1867.
- 21 S. Szafert and J. A. Gladysz, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, PR1–PR33.
- 22 Q. Lu, K. Liu, H. M. Zhang, Z. B. Du, X. H. Wang and F. S. Wang, *ACS Nano*, 2009, **3**, 3861–3868.
- 23 Y. Liu, M. Santella, Z. Fan, X. Wang, X. Jiang, M. B. Nielsen, K. Nørgaard, B. W. Laursen, J. Li and Z. Wei, *Chin. Chem. Lett.*, 2018, **29**, 271–275.
- 24 H. M. Osorio, S. Martin, M. C. Lopez, S. Marques-Gonzalez, S. J. Higgins, R. J. Nichols, P. J. Low and P. Cea, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 1145–1157.
- 25 X. T. Zhao, C. C. Huang, M. Gulcur, A. S. Batsanov, M. Baghernejad, W. J. Hong, M. R. Bryce and T. Wandlowski, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 4340–4347.
- 26 R. Frisenda, S. Tarkuç, E. Galán, M. L. Perrin, R. Eelkema, F. C. Grozema and H. S. J. van der Zant, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2015, **6**, 1558–1567.
- 27 Z. Wei, T. Hansen, M. Santella, X. Wang, C. R. Parker, X. Jiang, T. Li, M. Glyvradal, K. Jennum, E. Glibstrup, N. Bovet, X. Wang, W. Hu, G. C. Solomon, M. B. Brøndsted Nielsen, X. Qiu, T. Bjørnholm, K. Nørgaard and B. W. Laursen, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 1700–1708.
- 28 P. V. James, P. K. Sudeep, C. H. Suresh and K. G. Thomas, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 4329–4337.
- 29 A. Beeby, K. Findlay, P. J. Low and T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8280–8284.
- 30 P. J. Low and S. Marques-Gonzalez, in *Single-molecule electronics: an introduction to synthesis, measurement and theory*, ed. M. E. Kiguchi, Springer, 2016, pp. 87–116.
- 31 S. M. Correa, D. F. S. Ferreira, M. R. S. Siqueira, J. C. Reis-Silva, J. F. P. Leal, C. A. B. da Silva and J. Del Nero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 22078–22087.
- 32 A. Al-Backri, V. Zolyomi and C. J. Lambert, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 104306.
- 33 H. Sadeghi, S. Sangtarash and C. J. Lambert, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 7467–7472.
- 34 J. Prasongkit, A. Grigoriev and R. Ahuja, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **87**, 155434.
- 35 C. H. Jin, H. P. Lan, L. M. Peng, K. Suenaga and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **102**, 205501.
- 36 N. Gorjizadeh, A. A. Farajian and Y. Kawazoe, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2011, **23**, 075301.
- 37 O. Cretu, A. R. Botello-Mendez, I. Janowska, P. H. Cuong, J. C. Charlier and F. Banhart, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 3487–3493.
- 38 K. H. Khoo, J. B. Neaton, Y. W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2900–2905.
- 39 V. M. Garcia-Suarez and C. J. Lambert, *Nanotechnology*, 2008, **19**, 455203.
- 40 Z. Crljen and G. Baranovic, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 116801.
- 41 W. A. Chalifoux and R. R. Tykwinski, *Nat. Chem.*, 2010, **2**, 967–971.
- 42 C. S. Wang, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, S. Martin, R. J. Nichols, S. J. Higgins, V. M. Garcia-Suarez and C. J. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 15647–15654.
- 43 D. C. Milan, O. A. Al-Owaedi, M. C. Oerthel, S. Marques-Gonzalez, R. J. Brooke, M. R. Bryce, P. Cea, J. Ferrer, S. J. Higgins, C. J. Lambert, P. J. Low, D. Z. Manrique, S. Martin, R. J. Nichols, W. Schwarzacher and V. M. Garcia-Suarez, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 15666–15674.
- 44 S. Ballmann, W. Hieringer, D. Secker, Q. L. Zheng, J. A. Gladysz, A. Gorling and H. B. Weber, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 2256–2260.
- 45 F. Schwarz, G. Kastlunger, F. Lissel, H. Riel, K. Venkatesan, H. Berke, R. Stadler and E. Lortscher, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 5932–5940.

- 46 H. M. Osorio, P. Cea, L. M. Ballesteros, I. Gascon, S. Marques-Gonzalez, R. J. Nichols, F. Perez-Murano, P. J. Low and S. Martin, *J. Mater. Chem. C*, 2014, **2**, 7348–7355.
- 47 P. Pla-Vilanova, A. C. Aragones, S. Ciampi, F. Sanz, N. Darwish and I. Diez-Perez, *Nanotechnology*, 2015, **26**, 381001.
- 48 I. J. Olavarria-Contreras, M. L. Perrin, Z. Chen, S. Klyatskaya, M. Ruben and H. S. J. van der Zant, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8465–8469.
- 49 F. Bejarano, I. J. Olavarria-Contreras, A. Droghetti, I. Rungger, A. Rudnev, D. Gutierrez, M. Mas-Torrent, J. Veciana, H. S. J. van der Zant, C. Rovira, E. Burzuri and N. Crivillers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 1691–1696.
- 50 W. J. Hong, H. Li, S. X. Liu, Y. C. Fu, J. F. Li, V. Kaliginedi, S. Decurtins and T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 19425–19431.
- 51 Y. C. Fu, S. J. Chen, A. Kuzume, A. Rudnev, C. C. Huang, V. Kaliginedi, M. Baghernejad, W. J. Hong, T. Wandlowski, S. Decurtins and S. X. Liu, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 1–7.
- 52 C. C. Huang, S. J. Chen, K. B. Ornsø, D. Reber, M. Baghernejad, Y. C. Fu, T. Wandlowski, S. Decurtins, W. J. Hong, K. S. Thygesen and S. X. Liu, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2015, **54**, 14304–14307.
- 53 G. R. Seely, D. Gust, T. A. Moore and A. L. Moore, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 10659–10664.
- 54 Y. R. Leroux and P. Hapiot, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 489–495.
- 55 A. Nion, N. Katsonis, A. Marchenko, C. Aubert and D. Fichou, *New J. Chem.*, 2013, **37**, 2261–2265.
- 56 N. Katsonis, A. Marchenko, D. Fichou and N. Barrett, *Surf. Sci.*, 2008, **602**, 9–16.
- 57 N. Katsonis, A. Marchenko, S. Taillemite, D. Fichou, G. Chouraqui, C. Aubert and M. Malacria, *Chem. – Eur. J.*, 2003, **9**, 2574–2581.
- 58 A. Marchenko, N. Katsonis, D. Fichou, C. Aubert and M. Malacria, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9998–9999.
- 59 T. Vo-Dinh, M. Meier and A. Wokaun, *Anal. Chim. Acta*, 1986, **181**, 139–148.
- 60 M. Meier, A. Wokaun and T. Vo-Dinh, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 1843–1846.
- 61 T. Vo-Dinh, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, 1998, **17**, 557–582.
- 62 L. Laurentius, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, A. Kovalenko, R. B. Du, G. P. Lopinski and M. T. McDermott, *ACS Nano*, 2011, **5**, 4219–4227.
- 63 Y. R. Leroux, H. Fei, J. M. Noel, C. Roux and P. Hapiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 14039–14041.
- 64 S. Y. Sayed, A. Bayat, M. Kondratenko, Y. Leroux, P. Hapiot and R. L. McCreery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12972–12975.
- 65 P. Fortgang, T. Tite, V. Barnier, N. Zehani, C. Maddi, F. Lagarde, A. S. Loir, N. Jaffrezic-Renault, C. Donnet, F. Garrelie and C. Chaix, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 1424–1433.
- 66 S. Ciampi, M. H. Choudhury, S. A. B. A. Ahmad, N. Darwish, A. Le Brun and J. J. Gooding, *Electrochim. Acta*, 2015, **186**, 216–222.
- 67 L. Lee, P. A. Brooksby, Y. R. Leroux, P. Hapiot and A. J. Downard, *Langmuir*, 2013, **29**, 3133–3139.
- 68 A. V. Rudnev, K. Yoshida and T. Wandlowski, *Electrochim. Acta*, 2013, **87**, 770–778.
- 69 C. E. D. Chidsey, C. R. Bertozzi, T. M. Putvinski and A. M. Muzsice, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4301–4306.
- 70 E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **101**, 19–28.
- 71 A. B. Florou, M. I. Prodromidis, M. I. Karayannis and S. M. Tzouwara-Karayanni, *Electroanalysis*, 1998, **10**, 1261–1268.
- 72 A. Paul, R. M. Watson, P. Lund, Y. Xing, K. Burke, Y. He, E. Borguet, C. Achim and D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 7233–7240.
- 73 R. Venkatramani, K. L. Davis, E. Wierzbinski, S. Bezer, A. Balaeff, S. Keinan, A. Paul, L. Kocsis, D. N. Beratan, C. Achim and D. H. Waldeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 62–72.
- 74 E. Wierzbinski, R. Venkatramani, K. L. Davis, S. Bezer, J. Kong, Y. J. Xing, E. Borguet, C. Achim, D. N. Beratan and D. H. Waldeck, *ACS Nano*, 2013, **7**, 5391–5401.
- 75 A. M. McDonagh, H. M. Zareie, M. J. Ford, C. S. Barton, M. Ginic-Markovic and J. G. Matison, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 3533–3538.
- 76 T. Zaba, A. Noworolska, C. M. Bowers, B. Breiten, G. M. Whitesides and P. Cyganik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 11918–11921.
- 77 D. F. Yang, H. AlMaznai and M. Morin, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1158–1166.
- 78 S. F. L. Mertens, A. Butikofer, L. Siffert and T. Wandlowski, *Electroanalysis*, 2010, **22**, 2940–2946.
- 79 R. Aguilar-Sanchez, G. J. Su, M. Homberger, U. Simon and T. H. Wandlowski, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 17409–17419.
- 80 A. Hamelin, M. J. Sottomayor, F. Silva, S. C. Chang and M. J. Weaver, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **295**, 291–300.
- 81 B. Wurster, D. Grumelli, D. Hötger, R. Gutzler and K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3623–3626.
- 82 A. G. Orive, D. Grumelli, C. Vericat, J. M. Ramallo-Lopez, L. Giovanetti, G. Benitez, J. C. Azcarate, G. Corthey, M. H. Fonticelli, F. G. Requejo, A. H. Creus and R. C. Salvarezza, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1708–1716.
- 83 C. Gutierrez-Sanchez, M. Pita, C. Vaz-Dominguez, S. Shleev and A. L. De Lacey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 17212–17220.
- 84 L. M. Ballesteros, S. Martin, J. Cortes, S. Marques-Gonzalez, F. Perez-Murano, R. J. Nichols, P. J. Low and P. Cea, *Adv. Mater. Interfaces*, 2014, **1**, 1400128.
- 85 S. Martin, L. M. Ballesteros, A. Gonzalez-Orive, H. Oliva, S. Marques-Gonzalez, M. Lorenzoni, R. J. Nichols, F. Perez-Murano, P. J. Low and P. Cea, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 9036–9043.

- 86 M. Lorenzoni, L. Evangelio, S. Verhaeghe, C. Nicolet, C. Navarro and F. Perez-Murano, *Langmuir*, 2015, **31**, 11630–11638.
- 87 T. J. Young, M. A. Monclus, T. L. Burnett, W. R. Broughton, S. L. Ogin and P. A. Smith, *Meas. Sci. Technol.*, 2011, **22**, 125703.
- 88 C. T. Gibson, D. A. Smith and C. J. Roberts, *Nanotechnology*, 2005, **16**, 234–238.
- 89 D. J. Wold and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5549–5556.
- 90 J. M. Beebe, B. Kim, J. W. Gadzuk, C. D. Frisbie and J. G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 026801.
- 91 J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie and J. G. Kushmerick, *ACS Nano*, 2008, **2**, 827–832.
- 92 J. M. Casas-Solvas, A. Vargas-Berenguel, L. F. Capitan-Vallvey and F. Santoyo-Gonzalez, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 3687–3690.
- 93 T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless and V. V. Fokin, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2853–2855.
- 94 T. U. Connell, C. Schieber, I. P. Silvestri, J. M. White, S. J. Williams and P. S. Donnelly, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 6503–6511.
- 95 W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass and K. H. Besocke, *J. Chem. Phys.*, 1991, **95**, 2193–2196.
- 96 J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga and E. Pinilla-Cienfuegos, *Nanotechnology*, 2014, **25**, 395703.
- 97 J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek and P. K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.*, 1993, **64**, 403–405.

Unconventional Single-Molecule Conductance Behavior for a New Heterocyclic Anchoring Group: Pyrazolyl

I. Lucia Herrer,^{†,‡,§} Ali K. Ismael,^{§,||,¶} David C. Milán,[⊥] Andrea Vezzoli,[⊥] Santiago Martín,^{†,∇} Alejandro González-Orive,[○] Iain Grace,[§] Colin Lambert,^{*,§,Ⓛ} José L. Serrano,^{*,†,‡,Ⓛ} Richard J. Nichols,^{*,⊥} and Pilar Cea^{*,†,‡,Ⓛ}

[†]Departamento de Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Spain

[‡]Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) and Laboratorio de Microscopias Avanzadas (LMA), edificio i+d Campus Río Ebro, Universidad de Zaragoza, C/Mariano Esquillor, s/n, 50018 Zaragoza, Spain

[§]Department of Physics, University of Lancaster, Lancaster LA1 4YB, United Kingdom

^{||}Department of Physics, College of Education for Pure Science, Tikrit University, Tikrit, Iraq

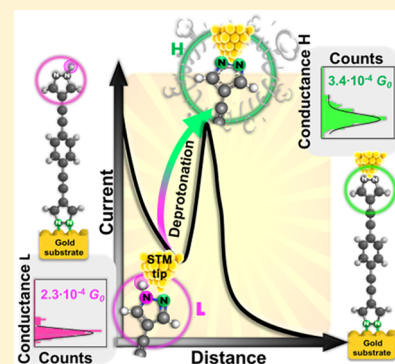
[⊥]Department of Chemistry, University of Liverpool, Crown Street, Liverpool L69 7ZD, United Kingdom

[∇]Instituto de Ciencias de Materiales de Aragón (ICMA), Universidad de Zaragoza-CSIC, 50009 Zaragoza, Spain

[○]Technical and Macromolecular Chemistry, University of Paderborn, Warburger Straße 100, 33098 Paderborn, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Electrical conductance across a molecular junction is strongly determined by the anchoring group of the molecule. Here we highlight the unusual behavior of 1,4-bis(1H-pyrazol-4-ylethynyl)benzene that exhibits unconventional junction current versus junction-stretching distance curves, which are peak-shaped and feature two conducting states of $2.3 \times 10^{-4} G_0$ and $3.4 \times 10^{-4} G_0$. A combination of theory and experiments is used to understand the conductance of single-molecule junctions featuring this new anchoring group, i.e., pyrazolyl. These results demonstrate that the pyrazolyl moiety changes its protonation state and contact binding during junction evolution and that it also binds in either end-on or facial geometries with gold contacts. The pyrazolyl moiety holds general interest as a contacting group, because this linkage leads to a strong double anchoring of the molecule to the gold electrode, resulting in enhanced conductance values.



Molecular electronics has greatly advanced in the recent decades, demonstrating that molecular junctions can be extremely varied in their electrical responses and even mimic conventional circuit elements with wire-like, switching, diode, and transistor behavior.^{1,2} During the past 15 years, studies of single-molecule junctions have elucidated the fundamental mechanisms of charge transport through molecular bridges and led to new understanding of how the chemistry and electronic structure of the molecule and contacts can determine their electrical characteristics. The diversity of molecular bridges studied is now quite large and has ranged from organic to organometallic compounds and even metal atom chains (EMACs) with surrounding ligands and complex supra-molecular assemblies.³ Because the coupling of the molecular bridges to the electrodes plays a central role, many studies have focused on the issue of anchor groups used to bind the molecular backbone to the enclosing electrical contacts.^{4,5} In this context, a large number of functional terminal groups have been explored, including thiols,^{6,7} selenols,^{8,9} dithiocarbamates,^{10,11} carbodithioates,¹² amines,^{13,14} esters,¹⁵ cyanides,^{16,17} isocyanides,¹⁸ nitriles,¹⁹ carboxylic acids,^{15,20,21} dithiocarboxylic acids,¹² isothiocyanates,²² dimethylphos-

phine,²³ 4-(methylthio)phenyl groups,²⁴ dihydrobenzo[*b*]-thiophenes,²⁵ thienyl rings,^{26,27} diphenylphosphine groups,²⁸ trimethylsilylethynyl groups,^{29–31} viologens,³² tetrathiafulvalenes,³³ or fullerenes.^{20,34,35} Some of these anchoring groups bind through a single terminal atom, while some feature multiple anchoring points. Here we aim to expand this family of multidentate anchor groups, because their multiple electrode bonding points might be advantageous for overall junction transmission and stability.^{36,37} Lower fluctuations due to stronger and more stable linkages to the substrate,³⁸ as well as an increased thermal stability,¹⁰ may also be expected.

From the molecular electronics point of view, a strong and defined electronic coupling between the electrode, the anchor groups, and the rest of the molecule is required in order to promote a high transmission of the overall junction.^{35,38,37} However, in some cases, the steric requirements imposed by the design of molecules with two or more anchoring atoms or groups results in the disruption of π -conjugation in the

Received: July 1, 2018

Accepted: August 30, 2018

Published: August 30, 2018

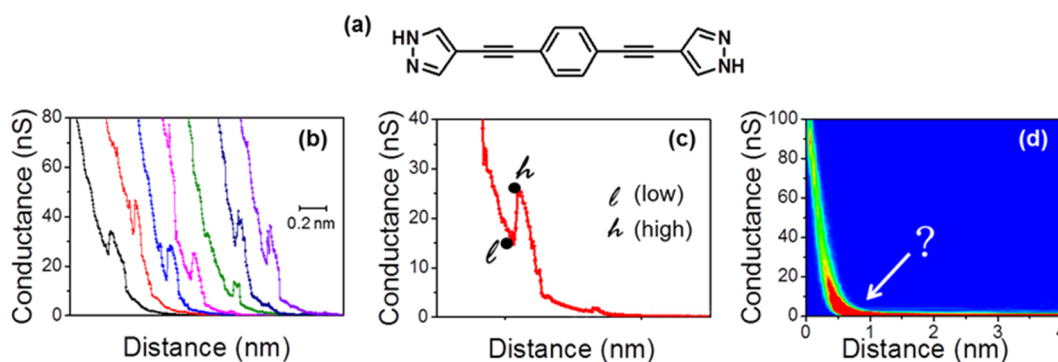


Figure 1. (a) Chemical structure of 1,4-bis(1H-pyrazol-4-ylethynyl)benzene, compound **1**. (b) Seven representative $I(s)$ curves showing peak-like shape events. These curves were shifted horizontally for clarity. (c) A representative $I(s)$ trace obtained for compound **1** with high and low conductance points labeled. (d) 2D histogram obtained from 500 $I(s)$ curves recorded for **1** as shown in panel b.

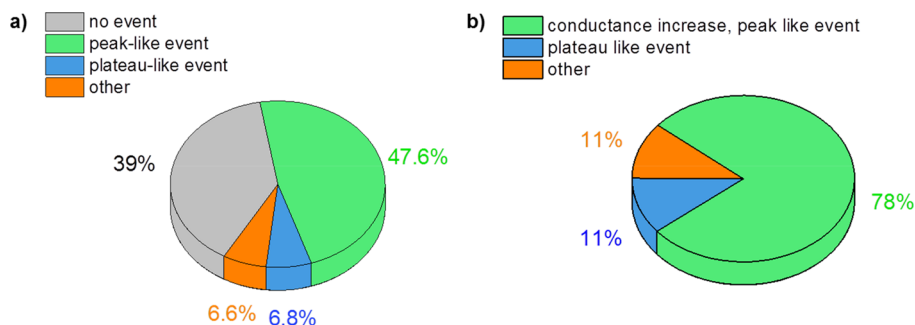


Figure 2. Junction formation statistics for 1000 unselected $I(s)$ recorded traces of compound **1**. (a) Percentages corresponding to each of the observed indicated events. (b) Percentages determined considering only traces where molecular junctions are considered to have been formed. “Other” includes $I(s)$ curves exhibiting rather small plateaus (significantly lower than 0.1 nS) or noisy curves where the peak could not be clearly distinguished.

molecular structure, which compromises electrical transmission of the junction. However, interest in the topic is growing fast, and examples of multidentate platforms with potential uses in molecular electronics have already been published.^{10,11,39–41} In this context, the exploration of multidentate materials has focused mainly on bidentate platforms such as dithiols,^{42–44} diols (catechol),⁴⁵ carbodithioates,^{12,46,47} dithiocarbamates,^{48–50} and norbornyldithiol.^{51,52} A few examples of tridentate^{53–58} and tetradentate molecular platforms⁵⁹ have also been reported.

In what follows, we explore new multidentate molecular junctions with the expectation of developing ligands that bind by a fundamentally different mode and which therefore could result in an increase in the molecular conductance. The focus of this present work is on the electrical behavior of compound **1** (1,4-bis(1H-pyrazol-4-ylethynyl)benzene, Figure 1a). Compound **1** is symmetrical along its longitudinal axis with two terminal pyrazolyl groups that, to the best of our knowledge, have not been used before as anchor groups in molecular wire-based materials. The electrical properties of compound **1** were studied using scanning tunneling microscopy (STM) combined with the $I(s)$ method and the break-junction (BJ) methods^{60,61} in mesitylene solution (see the Supporting Information for further details). In these measurements, a clean flame-annealed Au(111) substrate was the bottom electrode and the STM tip (gold) was the top contact electrode. Initially, 500 $I(s)$ curves were recorded using a set-point current (I_0) of 60 nA and a bias voltage (V_{bias}) of -0.6 V. It is well-known that $I(s)$ traces in single-molecule measurements typically show a plateau shape as represented in Figure

S1a. The analysis of plateau-like $I(s)$ curves is schematically shown in Figure S1b and allows the construction of conductance histograms, whose maxima correspond to the most probable value for the single-molecule conductance. However, when the shape of the event is not plateau-like,⁶² such a method (sequentially shown in Figure S1) cannot be applied. This is the case for compound **1**, where traces do not exhibit the typical plateau-like shape. As can be seen in Figure 1, a discernible plateau featuring current–distance ($I(s)$) curves are generally not observed for this molecular bridge. Instead the $I(s)$ curves exhibit peak-like events before junction breaking, while the typical 2D histogram (Figure 1d) does not show any clear feature that provides a reliable value for the single-molecule conductance.

To perform a comprehensive statistical analysis, 1000 $I(s)$ curves were recorded, including traces with all shape events of molecular junction formation and also traces without any event (neither peaks nor plateaus). In order to statistically represent this complex data set, the results obtained from these 1000 traces, where each curve was individually analyzed, are summarized in the pie diagrams shown in Figure 2. According to this statistical analysis, molecule–probe junctions occur ca. 60% of the time when the tip is retracted, and it was found that almost 80% of the conductance traces exhibited peak-like events; therefore, construction of common data histograms was ruled out. Instead, a bespoke analysis has been made to classify the low and high current values of $I(s)$ traces featuring peaks. As illustrated in Figures 1c,d, to construct this “low-high” (l-h) analysis of the individual traces, two different points were marked at the peak-like event: l , which corresponds to the

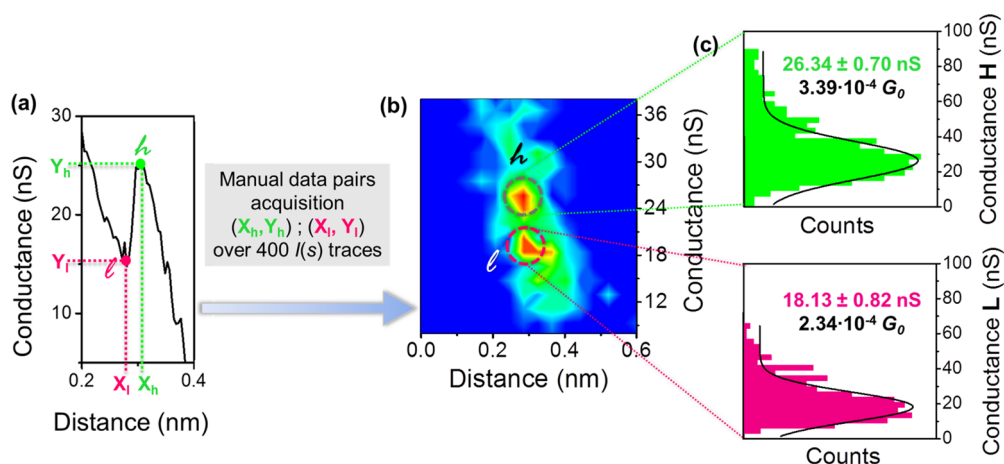


Figure 3. (a) Scheme illustrating the data analysis of more than 400 $I(s)$ recorded traces showing a peak-like event for compound **1**. (b) 2D histogram obtained from these $I(s)$ traces displaying the l and h states. (c) 1D histograms obtained for l and h conductance states of compound **1** and their conductance values.

low conductance through the molecular bridge, and h , representing the position where the maximum conductance value is reached.

As shown in Figure 1c there is a sudden conductance increase between the points l and h . Because these two points are spatially separated by just a small distance, they represent two different conductance states arising from the same pyrazolyl anchor group. With the aim of describing both states, the following procedure was used to analyze the recorded data: for each $I(s)$ trace containing a peak-like event, the (X, Y) coordinates of both states were determined; then, two-dimensional histograms were plotted from the complete data set of all these data pairs. This procedure, along with the resulting “2D l - h pair distribution histogram”, is shown in Figure 3. The 2D l - h pair distribution histogram (Figure 3b) shows two discernible conductance values. For the low-conductance state l , the value of the molecular conductance is $2.34 \times 10^{-4} G_0$, and for the high-conductance state h , the value corresponds to $3.39 \times 10^{-4} G_0$, as indicated in Figure 3c. Both values represent a sizable increase in the conductance compared to single-molecule conductance (SMC) values described earlier for molecular wires with a comparable chemical structure and length but incorporating other terminal contacting groups (see Table SI for comparison purposes).^{21,63–71} In addition, these conductance values are comparable with those of molecular junctions based on the strong C–Au linkage.⁷² In order to confirm that the conductance jumps are not simply a feature of the $I(s)$ method, the break junction (BJ) technique was also employed to study the electrical properties of **1**. The peak-like events observed in the $I(s)$ curves were also detected using the BJ method (further details can be found in the Supporting Information, Figures S3 and S4).

An increase of the conductance of some molecular junctions when they are stretched has been reported before.⁷³ To elucidate the origin of the peak-like events in the $I(s)$ traces of compound **1**, transport calculations using the density functional code SIESTA⁷⁴ combined with the quantum transport code Gollum⁷⁵ were performed. Initially, the optimum geometries of the isolated molecules were obtained by relaxing the molecules until all forces on the atoms were lower than $0.05 \text{ eV} \cdot \text{Å}^{-1}$. A double- ζ plus polarization orbital basis set and norm-conserving pseudopotentials were used. An energy cutoff

of 250 Ry defined the real space grid, and the local density approximation (LDA) was chosen as the exchange–correlation functional. The results were also computed using GGA, and it was found that the resulting transmission functions were comparable with those obtained using LDA. To simulate an electrode tip formed during a break-junction experiment,^{76–79} electrodes were constructed from 6 layers of Au(111), each containing 30 gold atoms, with one of the leads terminated by a pyramid of gold atoms.^{80,81} Previous studies of the evolution of conductance–distance curves during junction breaking^{82,83} suggest that initially a planar terminal group binds cofacially to a pyramidal electrode tip, as shown in Figure 4 (top right). Then as the electrode gap increases, the terminal group is pulled toward a binding configuration involving only a single Au atom at the tip of the electrode, before it is finally detached from the electrode. In what follows, to understand the effect of retaining or losing the proton attached to one of the nitrogens of the pyrazolyl moiety, the electrical conductance of junctions with cofacially bound protonated pyrazolyl moiety (denoted P_{cof}) and deprotonated pyrazolyl unit (D_{cof}) were computed. The term “co-facially-bound” refers to the pyrazolyl group aligning itself face-on to the side of the gold pyramidal tip. In addition, the conductance of tip-bound protonated pyrazolyl moiety (P_{tip}) and deprotonated pyrazolyl moiety (D_{tip}) were also computed as shown in the top right scheme in Figure 4. After each molecular configuration between fixed gold electrodes was relaxed using an extended molecule approach (protonated and deprotonated, see Figure S5 and Video S1) in the tip-bound or direct configuration (Figure S6), the terminal Au–N bond distance was found to be 2.5 Å for the protonated molecule and 2.4 Å for the deprotonated molecule (see Figure S7). For the flat gold surface, the Au–N–C angle was close to 180° in all cases. For the cofacial configuration, the terminal Au–N bond distance was found to be 2.9 Å for the protonated and 2.6 Å for the deprotonated molecule (see Figure S8). The pyrazolyl anchor group binds favorably to gold leads (direct contact), with a binding energy of 2.5 eV for the deprotonated molecule and 0.5 eV for the protonated molecule, whereas binding energies for cofacial contacts are 0.6 eV for the protonated molecule and 1.9 eV for the deprotonated molecule. The transmission coefficients for each of these binding coefficients are presented in Figure 4. The energetic location of frontier orbitals relative to the Fermi energy of

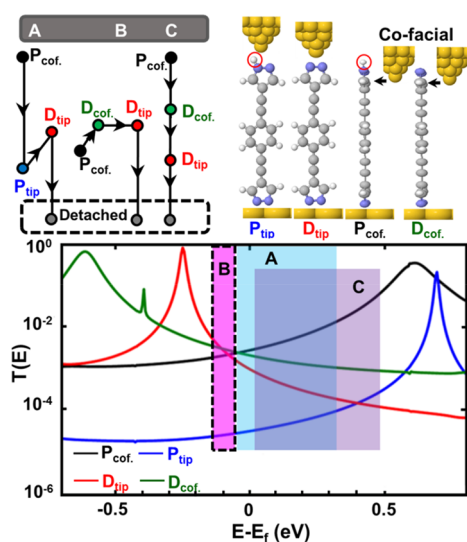


Figure 4. (Top right panel) Four binding configurations: a protonated molecule attached to a gold tip (P_{tip}); a deprotonated molecule attached to a gold tip (D_{tip}); a protonated molecule attached cofacially to a gold tip (P_{cof}), and a deprotonated molecule attached cofacially to a gold tip (D_{cof}). (Top left panel) A representation of the series of conductances measured for the three possible scenarios. Scenario A: The molecule passes through the sequence $P_{\text{cof.}} \rightarrow P_{\text{tip}} \rightarrow D_{\text{tip}}$ and E_{F} lies within the blue region shown in the lower panel. Scenario B: The molecule passes through the sequence $P_{\text{cof.}} \rightarrow D_{\text{cof.}} \rightarrow D_{\text{tip}}$ and E_{F} lies near the black-dashed vertical rectangle shown in the lower panel. Scenario C: The molecule passes through the sequence $P_{\text{cof.}} \rightarrow D_{\text{cof.}} \rightarrow D_{\text{tip}}$ and E_{F} lies in the purple band shown in the lower panel, purple range. (Lower panel) Transmission coefficients $T(E)$ for the four binding configurations P_{tip} , D_{tip} , $P_{\text{cof.}}$, and $D_{\text{cof.}}$.

electrodes is likely to vary from one pulling curve to the next pulling curve because of the stochastic nature of the junction-making and -breaking processes and therefore the energetic alignment of injected electrons relative to frontier orbitals will likewise exhibit broad variations. Hence, rather than consider a fixed single Fermi energy value (relative to the frontier levels), we consider how different broad energy ranges can lead to different behaviors in the transmission curves. The energy ranges are chosen on an ad hoc basis to illustrate the different experimental scenarios. The experimentally observed “high” and “low” conductance or no event are considered against the three possible scenarios (A, B, and C) shown in the top left panel of Figure 4 and detailed as follows:

Under scenario A, the junction starts with a protonated cofacial binding configuration ($P_{\text{cof.}}$) that evolves to a non-cofacial protonated pyrazolyl group binding to the tip (P_{tip}) and then evolves to a deprotonated binding to the tip (D_{tip}), and eventually the molecule detaches. Provided that the energy of the injected electrons lie within the light blue band shown in Figure 4, the transmission coefficient then switches from the black to the blue and then to the red curve, and this then results in the electrical conductance exhibiting a peak-like event. This scenario works for a wide range of energies roughly from -0.05 to 0.32 eV as shown in lower panel of Figure 4 (light blue region), which means that the probability of peak-like events is high, in agreement with the experimental data shown in Figure 2.

Under scenario B, the junction starts in a similar way to A ($P_{\text{cof.}}$), that then evolves to ($D_{\text{cof.}}$) followed by (D_{tip}) and eventually detaches. However, in the energy range of this

scenario, denoted by the dashed rectangle in magenta on the lower panel of Figure 4, the conductance of ($P_{\text{cof.}}$) is less than that of ($D_{\text{cof.}}$) and (D_{tip}). This scenario results in only a small change of the conductance when moving from $D_{\text{cof.}}$ to D_{tip} and therefore corresponds to the plateaus in a limited number of the $I(s)$ curves. The probability of this scenario is much lower than scenario A, because the energy range of scenario B is limited to around -0.1 eV.

Under scenario C, the junction has the same starting point of A and B and follows the sequence $P_{\text{cof.}} \rightarrow D_{\text{cof.}} \rightarrow D_{\text{tip}}$. However, the energy range of electrons is chosen to correspond to the purple range denoted as C in Figure 4, and therefore, the conductance decreases in a series of steps, with no clear plateau and no peak. Such a behavior is in agreement with the green $I(s)$ curve of Figure 1b in the energy range from approximately 0 to 0.5 eV.

Because deprotonating the molecule changes the charge state of the molecule, detailed spin-dependent density functional theory (DFT) spin calculations were also carried out. As shown in Figures S15–S18, the same qualitative behavior was found for the spin-up and the spin-down configurations, which indicates that no spin polarization occurs.

To experimentally probe the tendency of the pyrazolyl group to deprotonate in the presence of gold, additional experiments were performed. Figure 5 (left panel) shows the XPS spectrum of the powder of **1** and also the XPS spectra of Langmuir–Blodgett (LB) monolayers of compound **1** (a monolayer instead of a single molecule is of course needed to obtain a reliable signal in the XPS experiments because of the detection limits of the technique). LB monolayers were prepared and transferred to gold slides from a subphase of pure water (Millipore Milli-Q, $18.2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$, pH 5.6) and an aqueous subphase of NaOH (pH 11.0); more details can be found in Figure S19. The XPS spectrum for the powder of **1** in the N 1s region reveals two peaks at 400.70 eV (due to the pyrrole-like nitrogen) and 399.55 eV (attributable to the pyridine-like nitrogen).^{84–86} The XPS spectrum of the LB monolayer prepared from a pure water subphase shows a broad band whose deconvolution reveals the presence of 3 peaks at 400.63 and 399.58 eV (pyridine and pyrrole-like atoms) and at 401.30 eV (attributable to the pyrazolyl moiety chemisorbed on gold assuming that the molecule has lost the hydrogen associated with the pyrrole-like nitrogen upon chemisorption). Finally, LB films transferred from a basic subphase exhibit only two peaks centered at 401.20 eV (deprotonated pyrazole chemisorbed onto gold) and at 399.50 eV (deprotonated pyrazole on the free terminal group of the molecule due to the basic media, i.e. the one that is not attached to the gold substrate). These results are consistent with a clear tendency of compound **1** to chemisorb on the gold substrate through the two equivalent nitrogen atoms of the pyrazolyl heterocycle, accompanied by a deprotonation step, which also implies the formation of a bidentate junction with, at least, the bottom electrode. Figure 5 (left panel) also provides information about the areas of each peak, expressed as relative percentages. The peak areas corresponding to the powder of compound **1** are consistent with a 1:1 proportion of the two types of nitrogens in the molecule. The areas of the peaks recorded for the LB films of **1** cannot be interpreted quantitatively because the area of the peaks in the XPS spectrum is very sensitive to the location of the involved atom in the film, and in this case the two external nitrogen atoms result in higher integrated

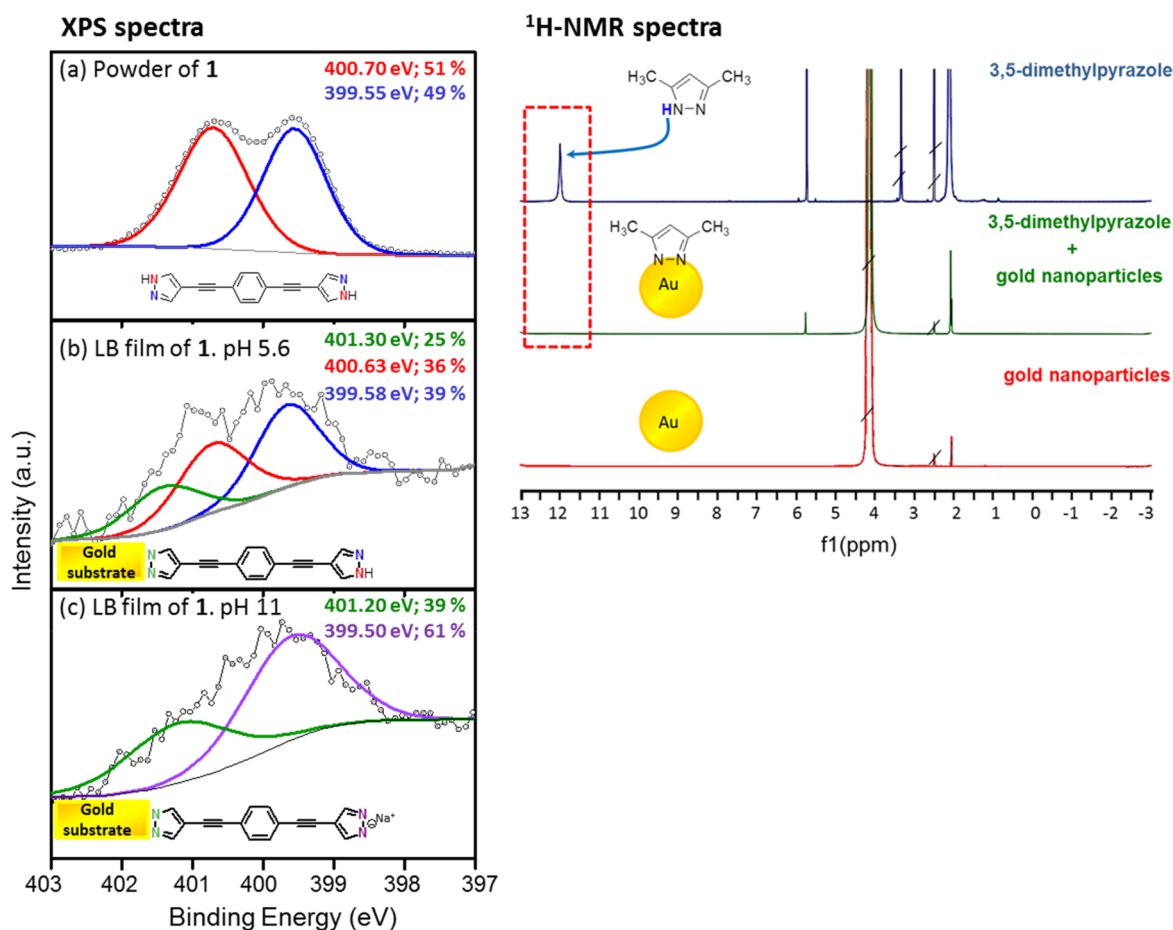


Figure 5. Experimental evidence of the deprotonation of the pyrazolyl group in the presence of gold. (Left panel) XPS spectra of the N 1s region for (a) the powder of 1; (b) a LB film of 1 on a gold substrate, which was transferred from a pure water subphase (pH 5.6); and (c) LB film of 1 on a gold substrate which was transferred from a basic subphase (pH 11.0). (Right panel) ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm) spectra of 3,5-dimethylpyrazole (blue), uncapped gold nanoparticles (dispersed in Milli-Q water) (red), and a mixture of 3,5-dimethylpyrazole and uncapped gold nanoparticles (green). Crossed out lines correspond to solvents' signals.

intensities than the inner nitrogen atoms located and chemisorbed to the gold surface.

¹H NMR experiments were performed (Figure 5 right panel, with the spectra magnified in Figures S20–S22) for further confirmation of the chemisorption of the pyrazolyl heterocycle onto gold, given the capability of NMR spectroscopy as a method for structural analysis of the capping agents of nanoparticles.⁸⁷ The compound 3,5-dimethylpyrazole was chosen for this experiment because it is the simplest molecule that contains the pyrazole ring and avoids the presence of other H atoms that could make the interpretation of the ¹H NMR spectra more difficult. The right panel in Figure 5 shows the ¹H NMR spectrum of 3,5-dimethylpyrazole in DMSO-*d*₆ (deuterated dimethyl sulfoxide), which exhibits a signal at 12.0 ppm attributable to the pyrrole-like nitrogen proton of the pyrazole ring. The ¹H NMR spectrum of uncapped gold nanoparticles is also shown (Figure 5, right panel), and there are no signals at all in the 12 ppm surroundings. Finally, the spectrum of a mixture of 3,5-dimethylpyrazole and gold nanoparticles (Figure 5, right panel) clearly shows the disappearance of the 12.0 ppm signal, while the other ones from the 3,5-dimethylpyrazole remain in the ¹H NMR spectrum of the mixture. Therefore, this experiment further probes the tendency of the pyrazolyl moiety to be chemisorbed on gold through a chemical mechanism that involves a

deprotonation process. From the XPS and also from the ¹H NMR experiments it can also be concluded that the deprotonated junction is stable and strong.

The role of hydrogen in interfaces of molecular junctions has been observed before. Thus, the electrical resistance of oligoanilines is known to be sensitive to pH in both bulk and molecular-scale devices because of reorganization and degradation of the junction after deprotonation, which results in a decay of the conductance by about 1 order of magnitude.⁸⁸ Also, a conductance increase of seven times in carboxylate-terminated monolayers versus carboxylic acid-terminated monolayers has been observed for the same molecular backbone.²¹ The change from carboxylic acid to carboxylate termination was also accompanied by a decrease in the effective barrier height of the tunneling junction. In that case, the deprotonation was chemically induced by a change in the pH of the media, and the increase of the conductance upon deprotonation was attributed to a stronger interaction between the tip of the STM and the –COO[–] terminal group in comparison with the –COOH termination, which additionally formed H-bonds between neighboring molecules.²¹ The sensitivity of dye molecules to environmental pH and the switching in conductance of the system under different pH values has been also reported.⁸⁹ Recently, the conductance of vinylenedipyridine (44VDP) molecular junctions with Ni

contacts was studied, found to be dependent on both the electrochemically applied gate voltage and the pH of the environment, and attributed to protonation–deprotonation of the pyridine anchor groups of 44VDP resulting in a change in the bonding at the metal–molecule interface.⁹⁰

In summary, 1,4-bis(1H-pyrazol-4-ylethynyl)benzene represents a bidentate molecular platform that forms molecular junctions by chemisorbing on gold electrodes through a deprotonation process that results in a strong anchoring and high conductance values. This new anchor group exhibits highly unusual behavior, in which it changes its protonation state and contact binding during junction evolution, resulting in a sudden increase in conductance during the pulling process. These results open the door to the use of the pyrazolyl moiety as a binding group to produce effective electrical contacts between conjugated molecules and conducting substrates and also to exploit the switching behavior in the conductance values under protonation–deprotonation conditions for the construction of pH sensors based on molecular junctions.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcclett.8b02051. Raw $I(s)$ and BJ data are available at the catalog: <http://datacat.liverpool.ac.uk/460/>.

Further discussion of the synthetic details, experimental procedures, and DFT calculations (PDF)

Full optimization process for the molecule together with the representative leads (Video S1) (AVI)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: c.lambert@lancaster.ac.uk.

*E-mail: joseluis@unizar.es.

*E-mail: R.J.Nichols@liverpool.ac.uk.

*E-mail: pilarcea@unizar.es.

ORCID

Colin Lambert: 0000-0003-2332-9610

José L. Serrano: 0000-0001-9866-6633

Pilar Cea: 0000-0002-4729-9578

Author Contributions

[#]L.I.H. and A.K.I. contributed equally to this work.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

P.C. and J.L.S. are grateful for financial assistance from Ministerio de Economía y Competitividad from Spain and fondos FEDER in the framework of projects MAT2016-78257-R and CTQ2015-70174-P, respectively. J.L.S. also acknowledges the funded project Hierarchical Self Assembly of Polymeric Soft Systems, “SASSYPOL”, from the seventh Framework Programme (CEE, ref-607602). L.I.H., S.M., J.L.S. and P.C. acknowledge support from DGA/Fondos FEDER (construyendo Europa desde Aragón) for funding PLATON (E31_17R) and CLIP (E47_17R) research groups. This work was additionally supported by the EPSRC “QuEEN” programme Grant EP/N017188/1. Further support from the UK EPSRC is acknowledged, through Grant Nos. EP/M014452/1, EP/P027156/1, and EP/N03337X/1. Support

from the European Commission is provided by the FET Open project 767187 – QuIET and the Iraqi Ministry of Higher Education (SL-20). A.K.I. acknowledges financial support from Tikrit University (Iraq). D.C.M., A.V. and R.J.N. gratefully acknowledge funding by EPSRC through grants EP/M005046/1, EP/M014169/1, and EP/M029522/1.

■ REFERENCES

- (1) Ratner, M. A brief history of molecular electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 378–379.
- (2) Aradhya, S. V.; Venkataraman, L. Single-molecule junctions beyond electronic transport. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 399–410.
- (3) Nichols, R.; Higgins, S. Single-molecule electronics: chemical and analytical perspectives. *Annu. Rev. Anal. Chem.* **2015**, *8*, 389–417.
- (4) Arroyo, C. R.; Leary, E.; Castellanos-Gómez, A.; Rubio-Bollinger, G.; González, M. T.; Agraït, N. Influence of binding groups on molecular junction formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14313–14319.
- (5) Jia, C.; Guo, X. Molecule-electrode interfaces in molecular electronic devices. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 5642–5660.
- (6) Richter, L. J.; Yang, C. S.-C.; Wilson, P. T.; Hacker, C. A.; van Zee, R. D.; Stapleton, J. J.; Allara, D. L.; Yao, Y.; Tour, J. M. Optical characterization of oligo(phenylene-ethynylene) self-assembled monolayers on gold. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12547–12559.
- (7) Häkkinen, H. The gold-sulfur interface at the nanoscale. *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 443–455.
- (8) Adaligil, E.; Shon, Y.-S.; Slowinski, K. Effect of Headgroup on Electrical Conductivity of Self-Assembled Monolayers on Mercury: n-Alkanethiols versus n-Alkaneselenols. *Langmuir* **2010**, *26*, 1570–1573.
- (9) Monnell, J. D.; Stapleton, J. J.; Dirk, S. M.; Reinert, A.; Tour, J. M.; Allara, D. L.; Weiss, P. S. Relative conductances of alkaneselenolate and alkanethiolate monolayers on Au{111}. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20343–20349.
- (10) von Wrochem, F.; Gao, D.; Scholz, F.; Nothofer, H.-G.; Nelles, G.; Wessels, J. M. Efficient electronic coupling and improved stability with dithiocarbamate-based molecular junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 618–624.
- (11) Gao, D.; Scholz, F.; Nothofer, H. G.; Ford, W. E.; Scherf, U.; Wessels, J. M.; Yasuda, A.; von Wrochem, F. Fabrication of asymmetric molecular junctions by the oriented assembly of dithiocarbamate rectifiers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5921–5930.
- (12) Xing, Y.; Park, T. H.; Venkatramani, R.; Keinan, S.; Beratan, D. N.; Therien, M. J.; Borguet, E. Optimizing single-molecule conductivity of conjugated organic oligomers with carbodithioate linkers. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7946–7956.
- (13) Lu, Q.; Yao, C.; Wang, X.; Wang, F. Enhancing molecular conductance of oligo(p-phenylene ethynylene)s by incorporating ferrocene into their backbones. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17853–17861.
- (14) Ashwell, G. J.; Williams, A.; Barnes, S. A.; Chappell, S. L.; Phillips, L. J.; Robinson, B. J.; Urasinska-Wojcik, B.; Wierzchowicz, P.; Gentle, I. R.; Wood, B. J. Self-assembly of amino-thiols via gold-nitrogen links and consequence for in situ elongation of molecular wires on surface-modified electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 4200–4208.
- (15) Villares, A.; Lydon, D. P.; Low, P. J.; Robinson, B. J.; Ashwell, G. J.; Royo, F. M.; Cea, P. Characterization and conductivity of Langmuir-Blodgett films prepared from an amine-substituted oligo(phenylene ethynylene). *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 258–264.
- (16) Mishchenko, A.; Zotti, L. A.; Vonlanthen, D.; Bürkle, M.; Pauly, F.; Cuevas, J. C.; Mayor, M.; Wandlowski, T. Single-molecule junctions based on nitrile-terminated biphenyls: a promising new anchoring group. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184–187.
- (17) Zotti, L. A.; Kirchner, T.; Cuevas, J. C.; Pauly, F.; Huhn, T.; Scheer, E.; Erbe, A. Revealing the role of anchoring groups in the electrical conduction through single-molecule junctions. *Small* **2010**, *6*, 1529–1535.

- (18) Kim, B.; Beebe, J. M.; Jun, Y.; Zhu, X. Y.; Frisbie, C. D. Correlation between HOMO alignment and contact resistance in molecular junctions: Aromatic thiols versus aromatic isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4970–4971.
- (19) Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. Contact resistance in metal-molecule-metal junctions based on aliphatic SAMs: Effects of surface linker and metal work function. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11268–11269.
- (20) Martin, S.; Haiss, W.; Higgins, S.; Cea, P.; Lopez, M. C.; Nichols, R. J. A comprehensive study of the single molecule conductance of alpha,omega-dicarboxylic acid-terminated alkanes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 3941–3948.
- (21) Ballesteros, L. M.; Martín, S.; Cortés, J.; Marqués-González, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Controlling the structural and electrical properties of diacid oligo(phenylene ethynylene) Langmuir-Blodgett films. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 5352–5363.
- (22) Ko, C.; Huang, M.; Fu, M.; Chen, C. Superior contact for single-molecule conductance: electronic coupling of thiolate and isothiocyanate on Pt, Pd, and Au. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756–764.
- (23) Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Nuckolls, C.; Venkataraman, L. Contact chemistry and single-molecule conductance: A comparison of phosphines, methyl sulfides, and amines. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15768–15769.
- (24) Klausen, R. S.; Widawsky, J. R.; Steigerwald, M. L.; Venkataraman, L.; Nuckolls, C. Conductive molecular silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4541–4544.
- (25) Moreno-Garcia, P.; Gulcur, M.; Manrique, D. Z.; Pope, T.; Hong, W.; Kaliginedi, V.; Huang, C.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Lambert, C. J.; et al. Single-molecule conductance of functionalized oligoynes: length dependence and junction evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12228–12240.
- (26) Arroyo, C. R.; Tarkuc, S.; Frisenda, R.; Seldenthuis, J. S.; Woerde, C. H. M.; Eelkema, R.; Grozema, F. C.; van der Zant, H. S. J. Signatures of quantum interference effects on charge transport through a single benzene ring. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3152–3155.
- (27) Bock, S.; Al-Owaedi, O. A.; Eaves, S. G.; Milan, D. C.; Lemmer, M.; Skelton, B. W.; Osorio, H. M.; Nichols, R. J.; Higgins, S.; Cea, P.; et al. Single-Molecule conductance studies of organometallic complexes bearing 3-Thienyl contacting groups. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 2133.
- (28) Parameswaran, R.; Widawsky, J. R.; Vázquez, H.; Park, Y. S.; Boardman, B. M.; Nuckolls, C.; Steigerwald, M. L.; Hybertsen, M. S.; Venkataraman, L. Reliable formation of single molecule junctions with air-stable diphenylphosphine linkers. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2114–2119.
- (29) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Taillemite, S.; Fichou, D.; Chouraqui, G.; Aubert, C.; Malacria, M. A molecular approach to self-assembly of trimethylsilylacetylene derivatives on gold. *Chem. - Eur. J.* **2003**, *9*, 2574–2581.
- (30) Katsonis, N.; Marchenko, A.; Fichou, D.; Barrett, N. Investigation on the nature of the chemical link between acetylenic organosilane self-assembled monolayers and Au(111) by means of synchrotron radiation photoelectron spectroscopy and scanning tunneling microscopy. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 9–16.
- (31) Watcharinyanon, S.; Nilsson, D.; Moons, E.; Shaporenko, A.; Zharnikov, M.; Albinsson, B.; Mårtensson, J.; Johansson, L. S. O. A spectroscopic study of self-assembled monolayer of porphyrin-functionalized oligo(phenyleneethynylene)s on gold: the influence of the anchor moiety. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, S264–S275.
- (32) Osorio, H. M.; Martin, S.; Milan, D. C.; Gonzalez-Orive, A.; Gluyas, J. B. G.; Higgins, S. J.; Low, P. J.; Nichols, R. J.; Cea, P. Influence of surface coverage on the formation of 4,4'-bipyridinium (viologen) single molecular junctions. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11717–11723.
- (33) Jayamurugan, G.; Gowri, V.; Hernández, D.; Martín, S.; González-Orive, A.; Dengiz, C.; Dumele, O.; Pérez-Murano, F.; Gisselbrecht, J.-P.; Boudon, C.; et al. Design and synthesis of Aviram-Ratner-type dyads and rectification studies in Langmuir-Blodgett (LB) films. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 10539–10547.
- (34) Atienza, C.; Martin, N.; Wielopolski, M.; Haworth, N.; Clark, T.; Guldi, D. M. Tuning electron transfer through p-penyleneethynylene molecular wires. *Chem. Commun.* **2006**, No. 30, 3202–3204.
- (35) Metzger, R. M. Unimolecular electronics and rectifiers. *Synth. Met.* **2009**, *159*, 2277–2281.
- (36) Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martin, S. Nanofabrication techniques of highly organized monolayers sandwiched between two electrodes for molecular electronics. *Nanofabrication* **2014**, *1*, 96–117.
- (37) Valasek, M.; Lindner, M.; Mayor, M. Rigid multipodal platforms for metal surfaces. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2016**, *7*, 374–405.
- (38) Chinwangso, P.; Jamison, A. C.; Lee, T. R. Multidentate adsorbates for self-assembled monolayer films. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 511–519.
- (39) Ditzler, L. R.; Karunatilaka, C.; Donuru, V. R.; Liu, H. Y.; Tivanski, A. V. Electromechanical properties of self-assembled monolayers of tetrathiafulvalene derivatives studied by conducting probe atomic force Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4429–4435.
- (40) James, D. K.; Tour, J. M. Molecular wires. *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33–62.
- (41) Terada, K.-i.; Nakamura, H.; Kanaizuka, K.; Haga, M. a.; Asai, Y.; Ishida, T. Long-range electron transport of ruthenium-centered multilayer films via a stepping-stone mechanism. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1988–1999.
- (42) Rittikulsittichai, S.; Park, C. S.; Jamison, A. C.; Rodriguez, D.; Zenasni, O.; Lee, T. R. Bidentate aromatic thiols on gold: new insight regarding the influence of branching on the structure, packing, wetting, and stability of self-assembled monolayers on gold surfaces. *Langmuir* **2017**, *33*, 4396–4406.
- (43) Sander, F.; Hermes, J. P.; Mayor, M.; Hamoudi, H.; Zharnikov, M. Add a third hook: S-acetyl protected oligophenylene pyridine dithiols as advanced precursors for self-assembled monolayers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 2836–2846.
- (44) Casalini, S.; Berto, M.; Leonardi, F.; Operamolla, A.; Bortolotti, C. A.; Borsari, M.; Sun, W.; Felice, R. D.; Corni, S.; Albonetti, C.; et al. Self-Assembly of mono- and bidentate oligoarylene thiols onto polycrystalline Au. *Langmuir* **2013**, *29*, 13198–13208.
- (45) Ye, Q.; Wang, H.; Yu, B.; Zhou, F. Self-assembly of catecholic ferrocene and electrochemical behavior of its monolayer. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 60090–60095.
- (46) Tivanski, A. V.; He, Y.; Borguet, E.; Liu, H.; Walker, G. C.; Waldeck, D. H. Conjugated thiol linker for enhanced electrical conduction of gold-molecule contacts. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5398–5402.
- (47) Li, Z. H.; Smeu, M.; Park, T. H.; Rawson, J.; Xing, Y. J.; Therien, M. J.; Ratner, M. A.; Borguet, E. Hapticity-dependent charge transport through carbodithioate-terminated 5,15-bis(phenylethynyl)-porphyrin zinc(II) complexes in metal-molecule-metal junctions. *Nano Lett.* **2014**, *14*, 5493–5499.
- (48) von Wrochem, F.; Gao, D. Q.; Scholz, F.; Nothofer, H. G.; Nelles, G.; Wessels, J. M. Efficient electronic coupling and improved stability with dithiocarbamate-based molecular junctions. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 618–624.
- (49) Gao, D.; Scholz, F.; Nothofer, H. G.; Ford, W. E.; Scherf, U.; Wessels, J. M.; Yasuda, A.; von Wrochem, F. Fabrication of asymmetric molecular junctions by the oriented assembly of dithiocarbamate rectifiers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, S921–S930.
- (50) Sebechlebská, T.; Sebera, J.; Kolivoška, V.; Lindner, M.; Gasior, J.; Mészáros, G.; Valášek, M.; Mayor, M.; Hromadová, M. Investigation of the geometrical arrangement and single molecule charge transport in self-assembled monolayers of molecular towers

based on tetraphenylmethane tripod. *Electrochim. Acta* **2017**, *258*, 1191–1200.

(51) Darwish, N.; Diez-Perez, I.; Da Silva, P.; Tao, N. J.; Gooding, J. J.; Paddon-Row, M. N. Observation of electrochemically controlled quantum interference in a single anthraquinone-based norbornylogous bridge molecule. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3203–3206.

(52) Darwish, N.; Diez-Perez, I.; Guo, S. Y.; Tao, N. J.; Gooding, J. J.; Paddon-Row, M. N. Single molecular switches: electrochemical gating of a single anthraquinone-based norbornylogous bridge molecule. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21093–21097.

(53) Wei, Z.; Wang, X.; Borges, A.; Santella, M.; Li, T.; Sørensen, J. K.; Vanin, M.; Hu, W.; Liu, Y.; Ulstrup, J.; et al. Triazatriangulene as binding group for molecular electronics. *Langmuir* **2014**, *30*, 14868–14876.

(54) Kuhn, S.; Jung, U.; Ulrich, S.; Herges, R.; Magnussen, O. Adlayers based on molecular platforms of trioxatriangulenium. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8880–8882.

(55) Katano, S.; Kim, T. W.; Kitagawa, T.; Kawai, M. Tailoring electronic states of a single molecule using adamantane-based molecular tripods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 14229–14233.

(56) Gerhard, L.; Edelmann, K.; Homberg, J.; Valasek, M.; Bahoosh, S. G.; Lukas, M.; Pauly, F.; Mayor, M.; Wulfhekel, W. An electrically actuated molecular toggle switch. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14672.

(57) Ie, Y.; Hirose, T.; Nakamura, H.; Kiguchi, M.; Takagi, N.; Kawai, M.; Aso, Y. Nature of electron transport by pyridine-based tripodal anchors: potential for robust and conductive single-molecule junctions with gold electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 3014–3022.

(58) Sakamoto, R.; Ohirabaru, Y.; Matsuoka, R.; Maeda, H.; Katagiri, S.; Nishihara, H. Orthogonal bis(terpyridine)-Fe(II) metal complex oligomer wires on a tripodal scaffold: rapid electron transport. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 7108–7110.

(59) Kiguchi, M.; Takahashi, Y.; Fujii, S.; Takase, M.; Narita, T.; Iyoda, M.; Horikawa, M.; Naitoh, Y.; Nakamura, H. Additive electron pathway and nonadditive molecular conductance by using a multipodal bridging compound. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5275–5283.

(60) Xu, B. Q.; Tao, N. J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions. *Science* **2003**, *301*, 1221–1223.

(61) Nichols, R. J.; Haiss, W.; Higgins, S. J.; Leary, E.; Martin, S.; Bethell, D. The experimental determination of the conductance of single molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2801–2815.

(62) Lemmer, M.; Inkpen, M. S.; Kornysheva, K.; Long, N. J.; Albrecht, T. Unsupervised vector-based classification of single-molecule charge transport data. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12922.

(63) Osorio, H. M.; Martin, S.; López, M. C.; Marques-Gonzalez, S.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; Cea, P. Electrical characterization of single molecule and Langmuir-Blodgett monomolecular films of a pyridine-terminated oligo(phenylene-ethynylene) derivative. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2015**, *6*, 1145–1157.

(64) Villares, A.; Pera, G.; Martín, S.; Nichols, R. J.; Lydon, D. P.; Applegarth, L.; Beeby, A.; Low, P. J.; Cea, P. Fabrication, characterization, and electrical properties of Langmuir-Blodgett films of an acid terminated phenylene-ethynylene oligomer. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2041–2049.

(65) Ferradás, R. R.; Marqués-González, S.; Osorio, H. M.; Ferrer, J.; Cea, P.; Milan, D. C.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Low, P. J.; et al. Low variability of single-molecule conductance assisted by bulky metal-molecule contacts. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 75111–75121.

(66) Lu, Q.; Liu, K.; Zhang, H.; Du, Z.; Wang, X.; Wang, F. From tunneling to hopping: a comprehensive investigation of charge transport mechanism in molecular junctions based on oligo(phenylene ethynylene)s. *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861–3868.

(67) Martin, S.; Grace, I.; Bryce, M. R.; Wang, C. S.; Jitchati, R.; Batsanov, A. S.; Higgins, S.; Lambert, C. J.; Nichols, R. J. Identifying diversity in nanoscale electrical break junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9157–9164.

(68) Huber, R.; Gonzalez, M. T.; Wu, S.; Langer, M.; Grunder, S.; Horhoiu, V.; Mayor, M.; Bryce, M. R.; Wang, C. S.; Jitchati, R.; et al. Electrical conductance of conjugated oligomers at the single molecule level. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1080–1084.

(69) Tanaka, Y.; Kiguchi, M.; Akita, M. Inorganic and organometallic molecular wires for single-molecule devices. *Chem. - Eur. J.* **2017**, *23*, 4741–4749.

(70) Miguel, D.; Álvarez de Cienfuegos, L.; Martín-Lasanta, A.; Morcillo, S. P.; Zotti, L. A.; Leary, E.; Bürkle, M.; Asai, Y.; Jurado, R.; Cárdenas, D. J.; et al. Toward multiple conductance pathways with heterocycle-based oligo(phenyleneethynylene) derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13818–13826.

(71) Xiang, L.; Hines, T.; Palma, J. L.; Lu, X.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Zhou, G.; Tao, N. Non-exponential length dependence of conductance in iodide-terminated oligothiophene single-molecule tunneling junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 679–687.

(72) Olavarria-Contreras, I. J.; Perrin, M. L.; Chen, Z.; Klyatskaya, S.; Ruben, M.; van der Zant, H. S. J. C–Au covalently bonded molecular junctions using nonprotected alkynyl anchoring groups. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 8465–8469.

(73) Saffarzadeh, A.; Demir, F.; Kirczenow, G. Mechanism of the enhanced conductance of a molecular junction under tensile stress. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 045431.

(74) Soler, J. M.; Artacho, E.; Gale, J. D.; Garcia, A.; Junquera, J.; Ordejon, P.; Sanchez-Portal, D. The SIESTA method for ab initio order-*N* materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2745–2779.

(75) Ferrer, J.; Lambert, C. J.; García-Suárez, V. M.; Manrique, D. Z.; Visontai, D.; Oroszlany, L.; Rodríguez-Ferradás, R.; Grace, I.; Bailey, S. W. D.; Gillemot, K.; et al. GOLLUM: a next-generation simulation tool for electron, thermal and spin transport. *New J. Phys.* **2014**, *16*, 093029.

(76) Quek, S. Y.; Kamenetska, M.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 230–234.

(77) Kamenetska, M.; Quek, S. Y.; Whalley, A. C.; Steigerwald, M. L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B.; Venkataraman, L. Conductance and geometry of pyridine-linked single-molecule junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6817–6821.

(78) Guo, S.; Hihath, J.; Díez-Pérez, I.; Tao, N. Measurement and statistical analysis of single-molecule current-voltage characteristics, transition voltage spectroscopy, and tunneling barrier Height. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19189–19197.

(79) Xu, B. Q.; Li, X. L.; Xiao, X. Y.; Sakaguchi, H.; Tao, N. J. Electromechanical and conductance switching properties of single oligothiophene molecules. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1491–1495.

(80) Dednam, W.; Sabater, C.; Fernandez, M. A.; Untiedt, C.; Palacios, J. J.; Caturla, M. J. Simulating cyclic loading of atomic-sized gold tips on gold surfaces via classical molecular dynamics and density functional theory transport calculations. *Proc. 60th Annu. Conf. South African Inst. Phys.*, 2016; pp 487–492.

(81) Sabater, C.; Untiedt, C.; Palacios, J. J.; Caturla, M. J. Mechanical annealing of metallic electrodes at the atomic scale. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 205502.

(82) Davidson, R.; Al-Owaedi, O. A.; Milan, D. C.; Zeng, Q.; Tory, J.; Hartl, F.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Lambert, C. J.; Low, P. J. Effects of electrode-molecule binding and junction geometry on the single-molecule conductance of bis-2,2':6',2''-Terpyridine-based complexes. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 2691–2700.

(83) Mu, Y.; Zeng, Z.-Y.; Cheng, Y.; Chen, X.-R. Electronic transport properties of silicon carbide molecular junctions: first-principles study. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 91453–91462.

(84) Katrib, A.; El-Rayyes, N. R.; Al-Kharafi, F. M. N 1s orbital binding energies of some pyrazole pyrazoline compounds by XPS. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1983**, *31*, 317–321.

(85) Goswami, A.; Koskey, S.; Mukherjee, T.; Chyan, O. Study of pyrazole as copper corrosion inhibitor in alkaline post chemical

mechanical polishing cleaning solution. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2014**, *3*, P293–P297.

(86) Matsuoka, M.; Isotani, S.; Mansano, R. D.; Sucasaire, W.; Pinto, R. A. C.; Mittani, J. C. R.; Ogata, K.; Kuratani, N. X-Ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy studies on thin carbon nitride films deposited by reactive RF magnetron sputtering. *World J. Nano Sci. Eng.* **2012**, *02*, 92–102.

(87) Coelho, S. C.; Rangel, M.; Pereira, M. C.; Coelho, M. A. N.; Ivanova, G. Structural characterization of functionalized gold nanoparticles for drug delivery in cancer therapy: a NMR based approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18971–18979.

(88) Feldman, A. K.; Steigerwald, M. L.; Guo, X.; Nuckolls, C. Molecular Electronic Devices Based on Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1731–1741.

(89) Li, Z.; Smeu, M.; Afsari, S.; Xing, Y.; Ratner, M. A.; Borguet, E. Single-Molecule Sensing of Environmental pH—an STM Break Junction and NEGF-DFT Approach. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 1116–1120.

(90) Brooke, R. J.; Szumski, D. S.; Vezzoli, A.; Higgins, S. J.; Nichols, R. J.; Schwarzacher, W. Dual Control of Molecular Conductance through pH and Potential in Single-Molecule Devices. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1317–1322.

