



**Universidad
Zaragoza**



Departamento de
Química Física
Universidad Zaragoza



Facultad de Ciencias
Universidad Zaragoza

Fabricación de estructuras bidimensionales con aplicaciones en nanoelectrónica

Trabajo de fin de grado

Autor:

Úrsula González Morales

Director:

Santiago Martín Soláns

Zaragoza, 28-Jun-2019

Título: Fabricación de estructuras bidimensionales con aplicaciones en nanoelectrónica

Autor: Úrsula González Morales

Director: Dr. Santiago Martín Soláns

Departamento: Química Física

Lugar de realización: Laboratorios del Grupo de Investigación Platón Facultad de Ciencias, Campus San Francisco

Índice

1. Resumen/ Abstract	4
2. Introducción	5
3. Objetivos y planteamiento del trabajo	8
4. Parte experimental	9
4.1. Materiales	9
4.1.1. Compuestos objeto de estudio	9
4.1.2. Tipos de sustratos y reactivos	11
4.2. Técnicas usadas para la deposición del complejo hésped-anfitrión y su caracterización	11
4.2.1. Técnica de autoensamblaje (SA)	11
4.2.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	12
4.2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)	12
5. Resultados y discusión	13
5.1. Estudio en disolución	13
5.2. Deposición del complejo hésped-anfitrión DTE:CB8 formado en disolución sobre un soporte sólido y su caracterización	18
5.2.1. Estudio del tiempo de incubación óptimo para la deposición del complejo sobre un soporte sólido	18
5.2.2. Caracterización del complejo hésped-anfitrión depositado sobre un soporte sólido mediante espectroscopia UV-Vis	19
5.2.3. Estudio del proceso de fotoisomerización del complejo hésped-anfitrión DTE:CB8 depositado sobre un soporte	21
6. Conclusiones	27
Bibliografía	28

1. Resumen

A día de hoy, los dispositivos electrónicos son un elemento fundamental y su desarrollo se ha logrado gracias a la continua miniaturización de los mismos y su mayor eficiencia. Para continuar con esta miniaturización de los dispositivos, la electrónica molecular (que emplea compuestos orgánicos como base del funcionamiento de los componentes electrónicos) surge como una alternativa. Algunos materiales experimentan cambios reversibles en sus características de transmisión óptica cuando son sometidos a una estimulación fotoquímica; siendo de gran interés los que pueden cambiar su conformación dependiendo de la longitud de onda a la que son sometidos. No obstante, la presencia de interacciones intermoleculares puede inhibir tal proceso por lo que aislarlos puede ser fundamental.

Durante la realización de este trabajo se pretende depositar un complejo "huésped-anfitrión" formado en disolución con el cual se aísla el compuesto objeto de estudio (el anfitrión) sobre un soporte sólido a la vez que se mantenga su reversibilidad conformacional cuando sometido a una estimulación fotoquímica; fundamental para el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares para el almacenamiento de datos.

Abstract

Nowadays, electronic devices are a fundamental element and their development has been achieved thanks to their continuous miniaturization and greater efficiency. To continue this miniaturization of the devices, molecular electronics (which uses organic compounds as a basis for the functioning of the electronic components) appears as an alternative. Some materials experience reversible changes in their optical transmission characteristics when they are subjected to photochemical stimulation; being of great interest those that can change their conformation depending on the wavelength to which they are subjected. However, the presence of intermolecular interactions may inhibit such a process so isolating them may be fundamental.

The main objective of this work is to deposit a "host-guest" complex formed in solution, where intermolecular interactions between the host molecules are avoided, on a solid support while its conformational reversibility is kept under photochemical stimulation; fundamental for the development of molecular electronic devices for data storage.

2. Introducción

La electrónica molecular, también conocida como moletrónica, es la rama de la ciencia en la que se estudia el uso e incorporación de moléculas orgánicas en dispositivos electrónicos, que tengan propiedades de potencial electrónico y aplicaciones fotónicas. En los últimos años se busca revolucionar el tamaño y la escala de los dispositivos electrónicos, de forma que la miniaturización de los dispositivos es la máxima meta¹. La ley de Moore, ley empírica formulada por G. Moore, cofundador de Intel, sostiene que cada dos años aproximadamente se duplica el número de transistores de un microprocesador. Esta continua miniaturización implica que al llegar a cierto tamaño, los efectos cuánticos y limitaciones físicas harán inviable continuar con esta progresión mediante los métodos convencionales, pudiendo suponer así el final de esta ley. Esto es debido a que con los procesos actuales de fabricación fotolitográficos resulta difícil continuar con el proceso de miniaturización además de que, continuar con esta miniaturización supone la pérdida de la naturaleza semiconductor del Si debida a la estructura de bandas del estado sólido de éste.²⁻³

El progreso de la electrónica molecular como alternativa a la electrónica actual basada en el Si para satisfacer la demanda de una continua miniaturización de los dispositivos depende de la modelización y la síntesis de materiales avanzados con propiedades específicas, una evolución de las técnicas para organizar las moléculas en ensamblajes supramoleculares y, a nivel molecular, el surgimiento de métodos para abordar moléculas individuales.⁴⁻¹⁷

Algunos materiales con aplicaciones para la fabricación de dispositivos electrónicos moleculares experimentan cambios reversibles en sus características de transmisión óptica cuando son sometidos a una estimulación fotoquímica, materiales fotocromicos. Entre estos, los que tienen mayor interés son los materiales orgánicos que pueden cambiar su conformación dependiendo de la longitud de onda a la que son sometidos, cambiando entre una conformación abierta y una cerrada. La velocidad a la que se producen estas transiciones es dependiente de la temperatura, aunque existen compuestos con formas conmutadas térmicamente estables, los cuales pueden usarse para el almacenamiento de datos a largo plazo.

Para un sistema fotocromico ideal, las reacciones que ocurren se pueden describir mediante el esquema general (Figura 1):

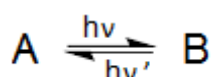


Figura 1. Esquema general de un sistema fotocromico.

Donde A representa la forma no conmutada (generalmente no coloreada) y B la forma conmutada.⁴

Este proceso de conmutación reversible es fundamental para el desarrollo de dispositivos electrónicos moleculares para el almacenamiento de datos. Es posible introducir dicha funcionalidad si el compuesto orgánico incorpora una unidad de diarileteno (DAE). En este tipo de compuestos, DTE, la deslocalización electrónica del grupo diarileteno con el grupo tiofeno arilo, depende de la posición en la que los anillos de tiofeno se unen al resto del etileno.

Cuando los anillos de tiofeno se unen al grupo etileno a través de su posición 4, los electrones π se deslocalizan a lo largo de la molécula cuando el anillo está cerrado, mientras que en el isómero con el anillo abierto los electrones se localizan únicamente en los anillos de tiofeno (Figura 2).

Por lo tanto en el isómero del anillo cerrado los sustituyentes A y B pueden interactuar entre sí a través de los dobles enlaces conjugados mientras que en el isómero con el anillo abierto no es posible dicha interacción. Es decir el isómero del anillo abierto puede denominarse en estado "ON" y el isómero del anillo cerrado "OFF". Si la posición en la que estuvieran unidos los anillos de tiofeno variara entonces cambiarán la localización de los electrones π y con ellos la interacción entre A y B.⁵

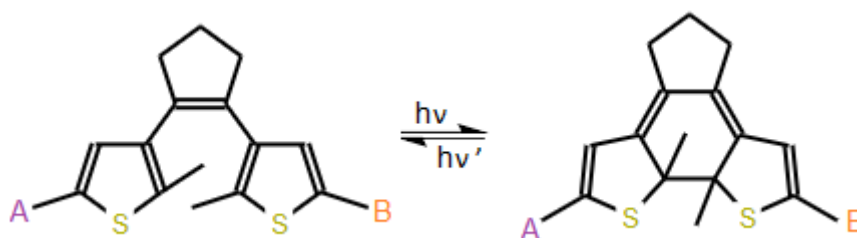


Figura 2. Reacción fotocromática general de DTE entre la forma abierta y la forma cerrada.

Sin embargo, la formación de ensamblajes moleculares de estos compuestos puede inhibir esta conmutación reversible entre los dos estados debido a interacciones intermoleculares limitando de este modo su aplicabilidad. Es por ello, que con el fin de evitar estas interacciones intermoleculares es necesario tener la molécula aislada. Para este fin, la formación de complejos "húésped-anfitrión" (*host-guest*) puede ser una alternativa para aislar la molécula y evitar así interacciones intermoleculares.

El proceso de reconocimiento molecular se relaciona con la fijación de una especie, *guest* (huésped), en otra molécula, *host* (anfitrión), originando los complejos "húésped-anfitrión" supramoleculares, asociaciones de especies que dan lugar a agregados supramoleculares bien organizados. Este tipo de estructuras son resultado de interacciones intermoleculares no covalentes entre el huésped y el anfitrión, más débiles que los enlaces covalentes, y se caracterizan por su naturaleza reversible. Como se ha comentado, los

compuestos supramoleculares *huésped-anfitrión* son de gran interés, ya que aíslan los compuestos de forma que no tienen interacción con otras especies.

Los cucurbit[n]urilos (CBn) (Figura 3), son una familia de macrocíclicos constituidos por n unidades de glicolurilo, donde n puede variar desde 5 hasta 10. Sobre su estructura se puede decir que son polímeros cíclicos con portales simétricos, formados por átomos de oxígeno carbonílicos y poseen una cavidad de carácter hidrofóbico. Debido a la electronegatividad de los grupos carbonilo alineados en los portales, estas moléculas son receptores para complejar cationes, mientras que el interior de la cavidad de carácter hidrofóbico para albergar moléculas neutras y catiónicas.

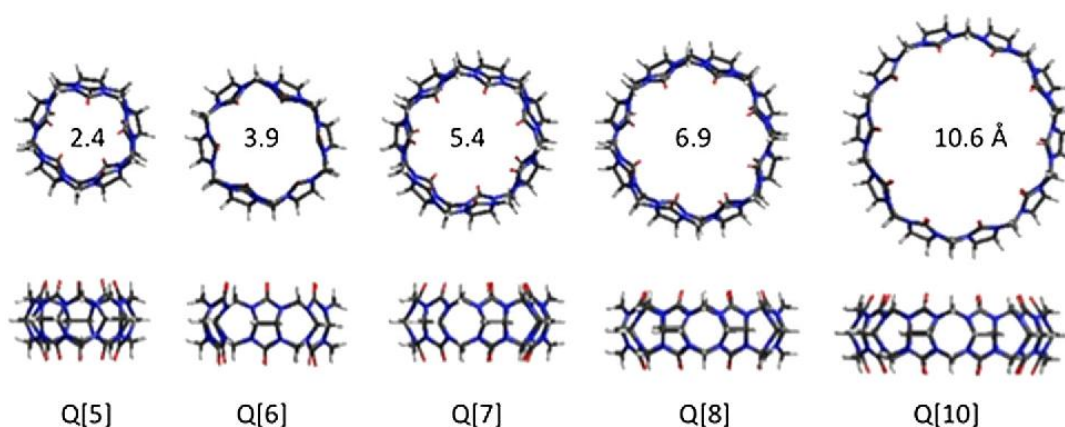


Figura 3. Estructura de diferentes cucurbit-n-urilos.¹⁸

En el presente trabajo, aprovechamos las propiedades de fijación específicas del macrociclo CB8 (cucurbit[8]urilos), ya que permite acomodar moléculas más grandes que si trabajáramos con el CB7 o CB6 que son homólogos de menor tamaño; permitiendo que en su interior pueda producirse o bien una reacción química o un proceso fotocromático.⁶

La finalidad de este trabajo de fin de grado es en una primera aproximación conseguir la formación del complejo “huésped-anfitrión” en disolución entre el CB8 y un derivado de ditieniletano (DTE) y estudiar su proceso de conmutación reversible entre el estado ON (isómero con el anillo abierto) y OFF (isómero con el anillo cerrado) mediante un estímulo externo, irradiación (Figura 2); para posteriormente conseguir la deposición del complejo “huésped-anfitrión” formado en disolución sobre un soporte sólido y una vez logrado, reproducir la reacción de conmutación reversible en el interior de la cavidad del CB8 aprovechando la ventaja que otorga la formación de dicho complejo en términos de aislar la molécula de DTE y de este modo la presencia de interacciones intermoleculares que pueden limitar la fotoisomerización.

3. Objetivos y planteamiento del trabajo

Con este trabajo se busca demostrar todos los conocimientos que se han ido adquiriendo durante todo el grado, mostrando que el estudiante es capaz de:

- Conocer el laboratorio y poder moverse con fluidez en él.
- Poder diferenciar y seleccionar eficientemente la bibliografía que se usa.
- Saber redactar y transmitir todo lo que se ha aprendido y trabajado durante la realización de este trabajo.
- Poder enfrentarse a defender el trabajo realizado.

También busca aportar una serie de experiencias y conocimientos que le podrán servir en el futuro

- Tener autonomía en el laboratorio y poder solventar las dificultades que se presenten mientras se trabaja en él.
- Saber solventar los problemas que pueden surgir durante la realización de la investigación.

En concreto en este trabajo, los objetivos científicos planteados son la formación de un complejo *húesped-anfitrión* entre el CB8 y un derivado de ditieniletano (DTE) en disolución y el estudio de la conmutación fotocromica reversible así como la deposición de dicho complejo formado en disolución sobre un soporte sólido y su aplicabilidad como interruptores moleculares fotocromicos, más concretamente:

- Estudio del proceso fotocromico reversible en disolución.
- Formación del complejo *húesped-anfitrión* en disolución y estudio del proceso fotocromico reversible en la cavidad del complejo formado.
- Deposición de complejo formado en disolución sobre un soporte sólido mediante la técnica del autoensamblaje.
- Estudio del proceso fotocromico reversible sobre un soporte sólido tanto para el compuesto DTE como para el complejo DTE-CB8 y su influencia en la reversibilidad del mismo.

4. Parte experimental

4.1. Materiales

Los compuestos utilizados para la realización de este trabajo de fin de grado han sido un derivado de diteniletano (DTE) y el cucurbit-8-urilo (CB8).

4.1.1. Compuestos objeto de estudio

DTE (Derivado de diteniletano)

Los interruptores moleculares pueden responder a diferentes tipos de estímulos como ópticos, eléctricos, térmicos, magnéticos o químicos.

Los DTEs son una familia de compuestos que presentan dos tiofenos unidos por la posición 4 a un anillo de tipo perhidro o perfluoro ciclopentadieno⁷. Estos compuestos se interconvierten de manera reversible en sus dos estados, cerrado y abierto, a través de un estímulo fotoquímico. Los dos isómeros son estables en un rango de temperatura amplio, lo que ofrece importantes aplicaciones en dispositivos de almacenamiento de datos. Este tipo de comportamiento es lo que se conoce como fotocromismo de tipo P (la reacción ocurre por un proceso fotoquímico), ya que la isomerización entre sus dos estados se lleva a cabo solo mediante fotoirradiación.⁸

La forma abierta de un DTE, a pesar de ser un compuesto altamente conjugado, no es plano y debido a la rotación alrededor de los enlaces simple del compuesto puede haber dos conformeros diferentes, denominados como conformeros paralelo y antiparalelo (Figura 4). Aunque estos conformeros se interconvierten lentamente a temperatura ambiente, su comportamiento fotocromico es totalmente opuesto. Desde el conformero antiparalelo puede tener lugar la reacción de fotociclación deseada para convertir el compuesto en su forma cerrada; en cambio, la conformación paralela es fotoinactiva. Como consecuencia de ello, el rendimiento cuántico de la reacción de fotociclación disminuye y suele alcanzar valores bastante pequeños.⁸⁻⁹

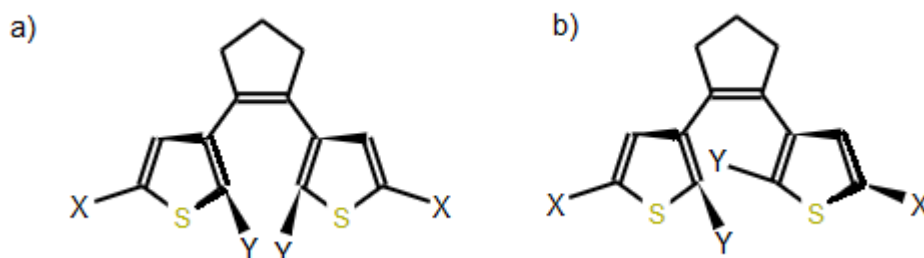


Figura 4: Estructura de los conformeros a)paralelo y b)antiparalelo de la forma abierta de los DTEs.

El derivado de dietenileno usado en este trabajo fin de grado ha sido sintetizado en el grupo del Dr. Uwe Pischel de la Universidad de Huelva. La Figura 5 muestra la estructura del mismo. Además de los dos tiofenos unidos por la posición 4 a un anillo de tipo perhidro o perfluoro ciclopentadieno, el compuesto posee un sustituyente N-metilpiridina en la posición 1 de ambos tiofenos para favorecer la formación del complejo *húesped-anfitrión*.

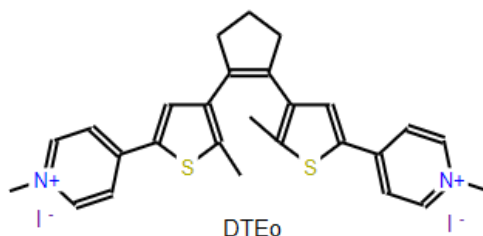


Figura 5. Estructura del derivado de DTE utilizado en este trabajo.

CB8 (cucurbit-8-urilo)

El CB8 es un compuesto comercial, proporcionado por Sigma-Aldrich, y su estructura es un macrocíclico formado por ocho monómeros de glicolurilo unidos a través de puentes de metileno ($C_{48}H_{48}N_{32}O_{16}$). Los átomos de oxígeno están orientados hacia el interior de la molécula formando una cavidad hidrofóbica, parcialmente cerrada (Figura 6).

Estos compuestos pueden ser de gran interés ya que pueden albergar especies neutras o catiónicas, aunque tienen una afinidad bastante alta con compuestos cargados positivamente o catiónicos mediante interacciones catión-dipolo. Esta afinidad se atribuye a los grupos carbonilo localizados en los extremos de la cavidad que pueden interaccionar con cationes de la misma forma que los éteres corona.

Una de las limitaciones de los cucurbit-n-urilos es la baja solubilidad en agua, la cual depende del tamaño de su cavidad, se producen distintas interacciones en función de la afinidad con las sales.⁶

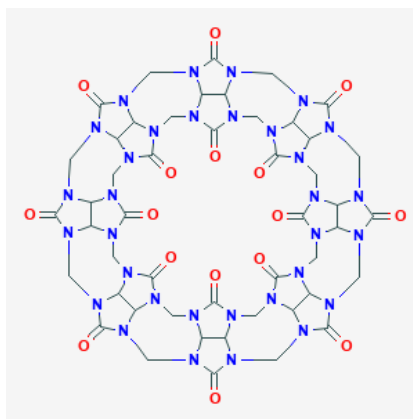


Figura 6: Estructura del cucurbit-8-urilo, CB8.¹⁹

4.1.2. Tipos de sustratos y reactivos

Tabla 1: Distintos sustratos usados durante el trabajo.

Sustrato	Método empleado	Limpieza	Datos comerciales
Cuarzo	Espectroscopia de absorción UV-Vis	Lavado con CHCl_3 durante 20min en ultrasonidos y luego con $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ durante 20 min en ultrasonidos. Repitiendo este ciclo todas las veces necesarias	Hellma Analíticos
QCM	Microbalanza de cristal de cuarzo	Lavado con CHCl_3 (1 hora), secado con N_2	QCM 25, Stanford Research Systems

Tabla 2: Reactivos usados en el trabajo.

Reactivo	Uso	Datos comerciales	CAS
Cloroformo	Limpieza	Sigma-Aldrich 99%, estabilizado con EtOH 1%	67-66-3
Acetona	Limpieza	Panreac, QP, 99.5%	67-64-1
Etanol	Limpieza	Panreac, absoluto, 99.5 %	64-17-5
Nitrogeno	Secado	Linde, 99.999%	7727-37-9

4.2. Técnicas usadas para la deposición del complejo *húesped-anfitrión* y su caracterización

4.2.1. Técnica de autoensamblaje (SA, self-assembly)

El proceso de autoensamblaje consiste en sumergir un sustrato en una disolución orgánica de la molécula de interés. El tiempo de incubación dependerá de la naturaleza de la molécula, de la interfaz y de la concentración de la disolución. Se basa en la quimisorción del material por medio de un grupo terminal sobre el sustrato y seguidamente su organización molecular conducida por fuerzas de Van der Waals, π - π o hidrófobas. La quimisorción es un proceso en el que dos sustancias en fases diferentes interactúan entre sí, consiste en una interacción específica ya que hay una reacción química entre el sustrato y la molécula dando un enlace químico.¹⁰ Las moléculas que no se han absorbido se eliminan mediante el enjuague con el mismo disolvente de la disolución orgánica.

La técnica de autoensamblaje tiene grandes ventajas ya que es sencilla, barata, relativamente rápida y no necesita de equipamiento especializado. Además, puede ser usada a gran escala ya que no requiere una gran cantidad

de moléculas para cubrir grandes superficies, aunque tiene el inconveniente de que es necesario que se produzcan interacciones específicas entre el sustrato y la molécula por lo que en la práctica esta técnica no puede aplicarse de forma general.

4.2.2. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis se trata de una técnica usada para analizar espectros de absorción o de emisión de una sustancia en el rango de longitudes de onda comprendido entre 200-1000nm. Este rango energético corresponde a las regiones de ultravioleta cercano y el infrarrojo cercano.

Para medir la absorción que presenta una sustancia, se introduce la disolución a analizar en una cubeta o depositada en un sustrato y se hace pasar un haz de luz. La disolución o el sustrato con la película depositada absorberán parte de esa luz provocando una serie de transiciones electrónicas y el resto irá al detector.

El equipo utilizado durante este trabajo fue un espectrofotómetro Varian Cary 50 Bio UV-Vis, las cubetas empleadas son de cuarzo de 1 cm de paso óptico y sustratos también de cuarzo de 1 mm de espesor. Todas las medidas se realizaron con un ángulo de incidencia de 90°.

4.2.3. Microbalanza de cristal de cuarzo (QCM)

La microbalanza de cristal de cuarzo¹³ es muy sensible a la variación de masa de hasta 10⁻⁹ gramos producidos al depositar un compuesto sobre un cristal de cuarzo piezoeléctrico. Este procedimiento se basa en la aplicación de una diferencia de potencial entre los extremos del cuarzo que están recubiertos de oro, produciendo una oscilación que se propaga por dicho cuarzo.

Este dispositivo es muy sensible a las perturbaciones que se producen en la superficie del cristal de cuarzo, por lo que una deposición de una capa fina en su superficie provocará una variación de frecuencia que se relaciona con la variación de masa por unidad de área del sustrato a través de la ecuación de Sauerbrey¹³:

$$\Delta f = - C_f \cdot \Delta m \quad (\text{Ecuación 1})$$

En esta ecuación el valor de Δf corresponde al cambio de frecuencia, C_f es el factor de sensibilidad del cristal, que en nuestro caso tendrá un valor de 56,6 Hz·cm²/μg y Δm es la variación de masa por unidad de área.

A través de esta técnica se puede calcular de forma muy exacta la masa depositada sobre el soporte. Para conseguir esto, se tiene que medir la frecuencia de resonancia antes y después de realizar la transferencia. Una vez calculada la masa depositada, debido a que se conoce el área del electrodo sobre el que se ha realizado esta transferencia y también la masa de la molécula, se puede estimar la cantidad de moléculas por unidad de superficie.

El equipo que se usó para este análisis fue una microbalanza de la marca Stanford Research Systems modelo QCM200 con un sensor QCM25, que es un disco delgado de cuarzo que posee electrodos circulares de oro en ambas caras, la frecuencia fundamental de resonancia es de 5 MHz.

5. Resultados y discusión

Es bien conocido que los DTEs son de gran interés para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de datos debido a su conversión fotocromica reversible que tiene lugar en disolución; pero pocos son los estudios acerca de observar esta conversión reversible sobre un soporte sólido. No obstante, para poder llevar a cabo el proceso fotocromico sobre un soporte sólido es necesario realizar previamente su estudio en disolución.

5.1. Estudio en disolución

En primer lugar se prepararon disoluciones del derivado DTE y de CB8 ambas con una concentración de $1 \cdot 10^{-5}$ M, utilizando como disolvente agua Millipore Milli-Q. Para mejorar la solubilidad de ambos compuestos, sobre todo la del CB8 ya que es bastante insoluble en agua, se utilizó un baño de ultrasonidos durante periodos de 10 minutos hasta observar que estuvieran completamente disueltos.

El ultrasonidos permite mejorar la solubilidad de compuestos debido a que utiliza energía de ultrasonidos, que está formada por ondas acústicas inaudibles de una frecuencia generalmente superior a los 20 kHz, al pasar a través de un medio líquido, la interacción de las ondas con el líquido y el gas disuelto conduce a un fenómeno de excitación, conocido como cavitación acústica. Este fenómeno se produce en las regiones que están sometidas a presiones más altas. La energía que se libera, así como el choque mecánico asociado al proceso de implosión afecta a la estructura de los materiales provocando unan mejora en la solubilidad.¹¹

En primer lugar se llevó a cabo el estudio de la reversibilidad de la reacción fotocromica del derivado de DTE (Figura 7) bajo irradiación a las correspondientes longitudes de onda, determinando a su vez el tiempo requerido para la conversión de un isómero al otro y viceversa. Debido a que la disolución del derivado de DTE está formada por una mezcla de la forma abierta (DTEo) y cerrada (DTEc), en un primer lugar se irradió la disolución con una lámpara de longitud de onda de 365 nm durante 160 segundos para tener todo el compuesto en la conformación DTEc, más estable, debido a su mayor aromaticidad, para así poder estudiar/seguir el proceso fotocromico de una forma más óptima.

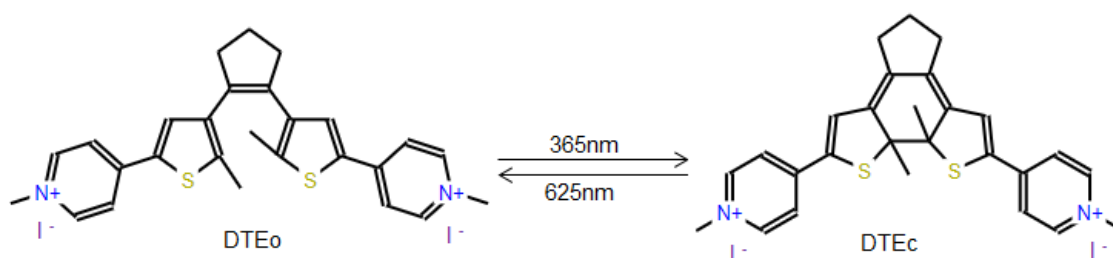


Figura 7: Esquema que muestra el proceso fotocromico que tiene lugar para el derivado de DTE utilizado en este trabajo.

Una vez todo el compuesto está en la forma DTEc se irradió la disolución con una lámpara a 625 nm a distintos tiempos a fin de estimar el tiempo requerido para convertir todas las moléculas a la conformación DTEo, Figura 8. Se observó que un tiempo de irradiación de 40 min era necesario para convertir todas las moléculas del confórmero DTEc al confórmero DTEo ya que a partir de este tiempo de irradiación la absorbancia a la longitud de onda de 671 nm es prácticamente nula, indicativo de la completa conversión ya que dicha banda está asociada al DTEc.

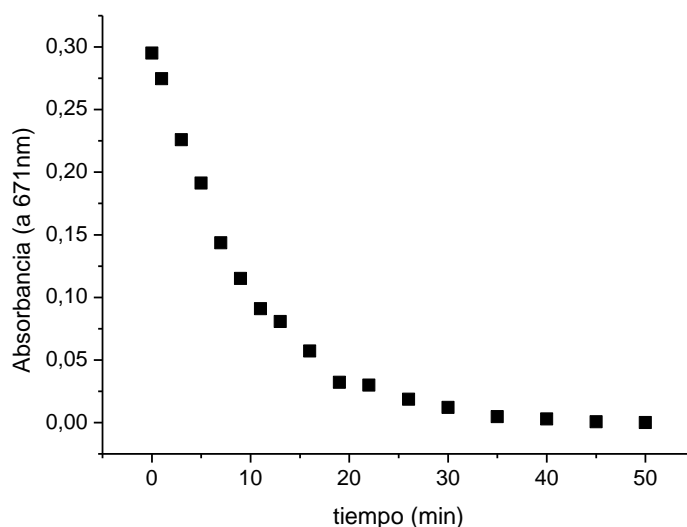


Figura 8: Absorbancia a la longitud de onda de 671nm obtenida del espectro UV-Vis a distintos tiempos de irradiación a 625 nm de una disolución de DTEc.

En la Figura 9 se muestran los espectros UV-Vis para el confórmero DTEc y DTEo. Como puede observarse, ambos espectros muestran múltiples diferencias, por lo que resulta fácil seguir el proceso fotocromico entre la especie cerrada o abierta. En el caso del DTEc se puede ver que hay dos máximos a 671 nm y 435 nm, mientras que en el caso del DTEo los máximos se observan a las longitudes de onda de 330 y 381 nm.

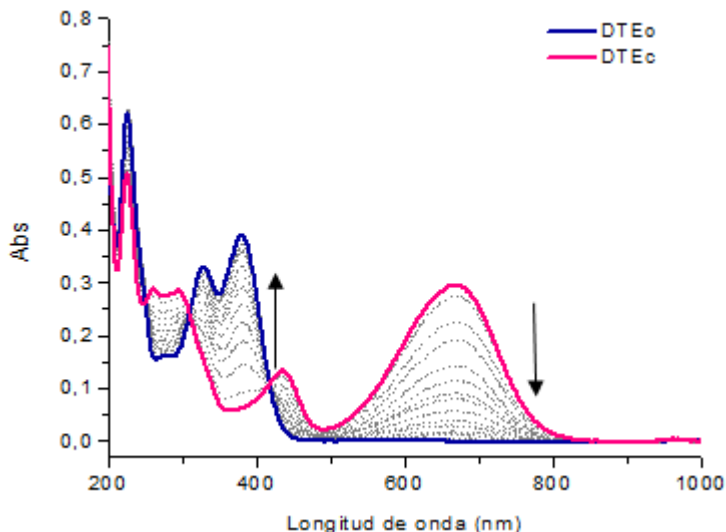


Figura 9. Espectros UV-Vis para una disolución de DTEc y tras ser irradiada durante 50 min a 625 nm (DTEo).

En la conversión de la especie DTEc a DTEo se observa que la banda a 671 nm va desapareciendo hasta que su absorbancia es cero a la vez que se van formando las bandas a 330 y 381 nm.

Una vez estudiado el tiempo necesario para convertir la especie DTEc en DTEo se llevó a cabo el mismo estudio para convertir nuevamente todas las moléculas a la forma DTEc, esto es para estudiar la reversibilidad del proceso fotocromico. Para ello, se irradió la disolución de DTEo a una longitud de onda de 365 nm a distintos tiempos (Figura 10). Se observa que a medida que irradiamos la disolución la absorción de la banda a 671 nm va aumentando hasta permanecer constante a los 160 s, indicativo de la completa conversión de la especie DTEo a la DTEc. Es de destacar que la conversión de DTEo a DTEc es mucho más rápida debido a la menor estabilidad del confórmero DTEo. No obstante, hay que indicar que la forma cerrada no es estable a la luz por lo que se debe mantener en ausencia de esta.

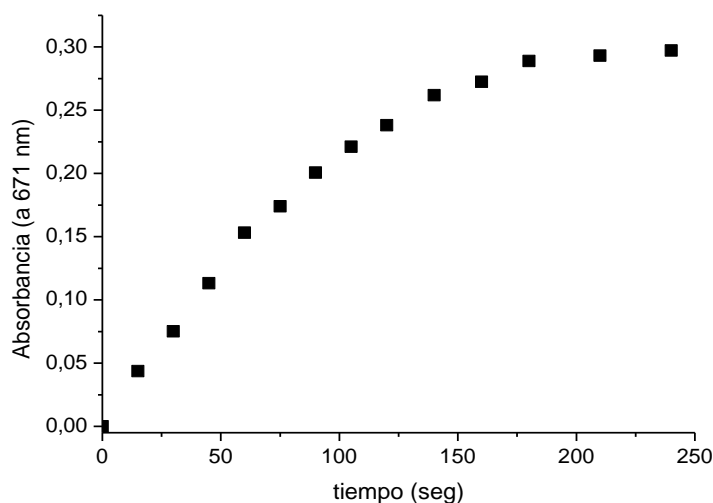


Figura 10. Absorbancia a la longitud de onda de 671nm obtenida del espectro UV-Vis a distintos tiempos de irradiación a 360 nm de una disolución de DTEo.

La Figura 11 muestra los espectros UV-Vis para la especie DTEo y después de ser irradiada la disolución durante 160 s a 365 nm para lograr la completa conversión de la especie DTEo a la DTEc. Nuevamente, se observa como las bandas a 330 y 381 nm desaparecen y aparece la banda a 671 nm debida a la especie DTEc.

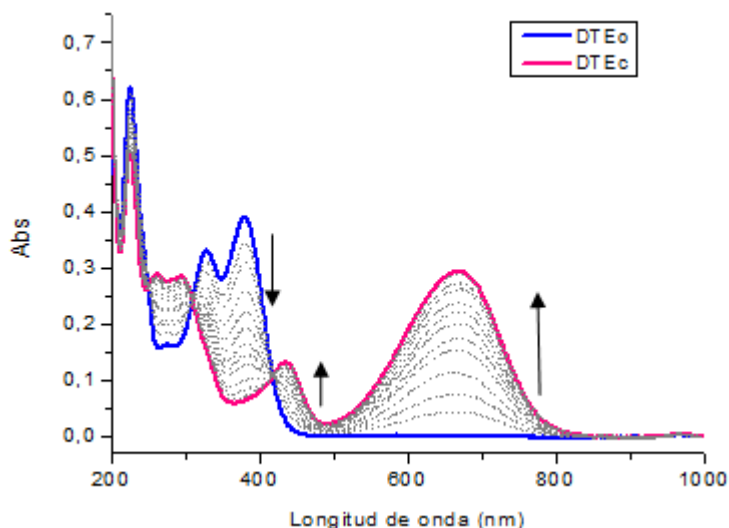


Figura 11. Espectros UV-Vis para una disolución de DTEo y tras ser irradiada durante 160 s a 360 nm (DTEc).

Una vez estudiado el proceso fotocromático en disolución para la especie DTE y demostrada su reversibilidad, lo siguiente fue la formación del complejo *húesped-anfitrión* CB8-DTE en disolución y una vez formado estudiar si el proceso fotocromático reversible entre la especie DTEo y DTEc también tenía lugar dentro de la cavidad del CB8. Para ello, se preparó una disolución de DTE y CB8 en la proporción 1:1 (ambos de la misma concentración) para asegurar que todos los DTE se alojasen en la cavidad del CB8. Para caracterizar la formación del complejo se llevó a cabo un espectro UV-Vis de dicha disolución. No obstante, antes de preparar el complejo, se irradió la disolución de DTE durante 160 segundos a 365 nm, para que todas las moléculas estuviesen en la conformación DTEc y posteriormente se añadirá el volumen correspondiente de CB8. También se pudo irradiar la disolución para que todo estuviera en la conformación DTEo pero este proceso es más lento, de forma que se prefirió obtener primero la forma DTEc.

La Figura 12 muestra el espectro UV-Vis para una disolución de DTEc y para una disolución de DTEc:CB8 1:1. Como puede observarse, las bandas características de la especie DTEc se desplazan a mayores longitudes de onda, esto es tiene lugar un desplazamiento batocrómico. Este desplazamiento de las bandas confirma la formación del complejo *húesped-anfitrión* DTEc:CB8 con la relación estequiométrica 1:1 en disolución.¹⁵⁻¹⁶ La disminución en la intensidad de las bandas es debida principalmente a la dilución de la especie

DTEc al formar el complejo con el CB8. Además, es necesario indicar aquí que el CB8 no muestra ninguna banda de absorción en el espectro UV-Vis.

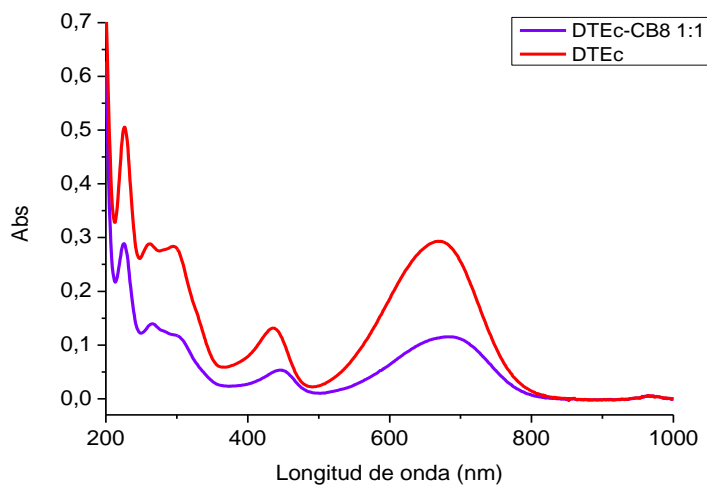


Figura 12. Espectros UV-Vis para una disolución acuosa $1 \cdot 10^{-5}$ M de DTEc y para una disolución acuosa $0,5 \cdot 10^{-5}$ M de DTEo-CB8 en la proporción 1:1.

En la figura 13 se puede observar el espectro UV-Vis para la conversión entre la conformación en disolución de DTEc-CB8 a DTEo-CB8 tras irradiarlo durante 40 minutos con una lámpara a 625 nm, para estudiar el proceso fotocromico observado para la disolución anterior, y así poder asegurar que también se da para el complejo. Como puede observarse las bandas correspondientes a DTEc-CB8 a 680 y 450 nm desaparecen casi completamente, originándose las bandas correspondientes al complejo DTEo-CB8 a 335 y 390 nm, por lo que podemos asegurar la funcionalidad del complejo DTE-CB8 como interruptor molecular.

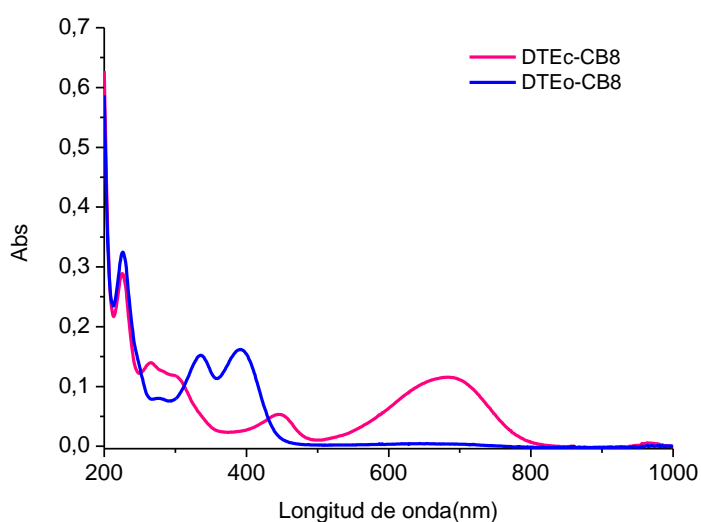


Figura 13. Espectros UV-Vis para una disolución acuosa $0,5 \cdot 10^{-5}$ M de DTEo-CB8 y DTEc-CB8 en la proporción 1:1.

Hay que tener en cuenta que también se puede asegurar este desplazamiento batocrómico comentado anteriormente para el caso de la disolución de DTEo y DTEo-CB8. La figura 14 muestra el espectro UV-Vis en el que se puede observar como las bandas características de DTEo se desplazan a longitudes de onda superiores, es decir las bandas que para la disolución de DTEo aparecen a 330 y 380 nm, al producirse el complejo DTEo-CB8 con una relación estequiométrica 1:1 aparecen ahora a 335 y 390 nm, es decir se ha producido un desplazamiento batocrómico de estas bandas a causa de la formación de un complejo *húesped-anfitrión*. La disminución en la intensidad de las bandas al igual que en el caso anterior, es debida principalmente a la dilución de la especie DTEo al formar el complejo con el CB8.

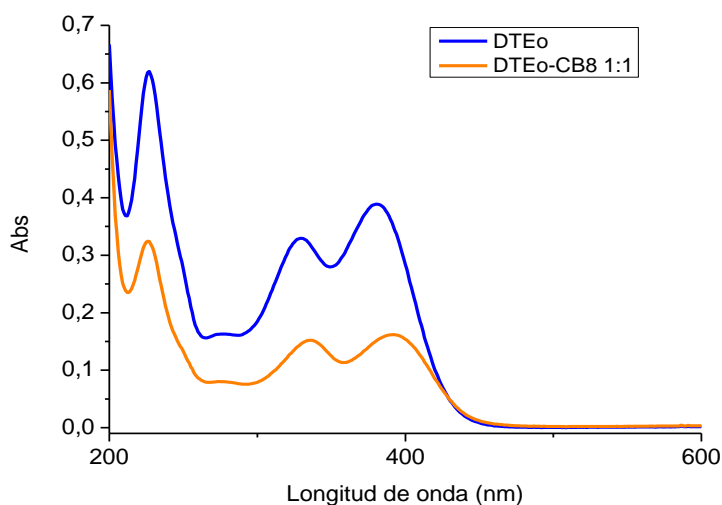


Figura 14. Espectros UV-Vis para una disolución acuosa $1 \cdot 10^{-5}$ M de DTEo y para una disolución acuosa $0,5 \cdot 10^{-5}$ M de DTEo-CB8 en la proporción 1:1.

5.2. Deposición del complejo *húesped-anfitrión* DTE:CB8 formado en disolución sobre un soporte sólido y su caracterización

5.2.1. Estudio del tiempo de incubación óptimo para la deposición del complejo sobre un soporte sólido

Una vez se ha asegurado la formación del complejo en disolución, el siguiente paso fue estudiar la posible formación de una película homogénea de este complejo sobre un sustrato sólido. Para esto se utilizó la microbalanza de cristal de cuarzo, QCM. Para este estudio se introdujo un sustrato de QCM en la disolución DTEc:CB8 1:1 y se determinó la variación de frecuencia a lo largo del tiempo de incubación. Una variación en la frecuencia será indicativa de que el complejo se va depositando en el sustrato coherentemente a la ecuación de Sauerbry (ecuación 1), mientras que si no hay variación en la frecuencia eso significa que no ha habido deposición del complejo sobre el soporte.

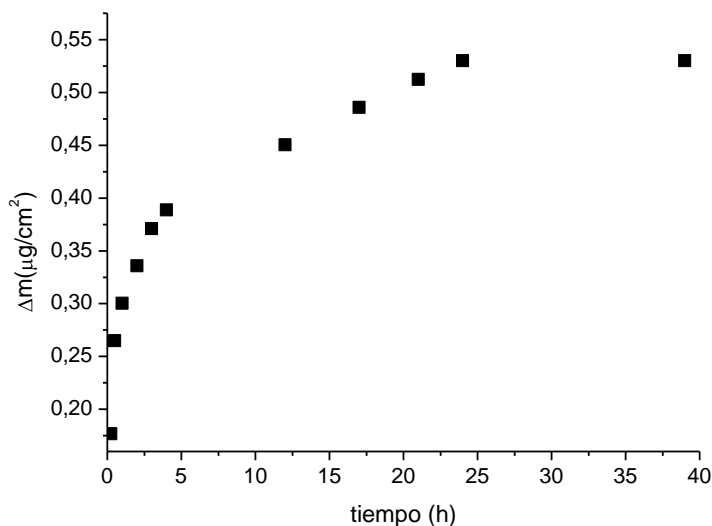


Figura 15. Representación de la variación de la masa depositada sobre el sustrato frente al tiempo

En la Figura 15 se observa cómo se va depositando el complejo sobre el sustrato de QCM en función del tiempo de incubación. Se observa que a las 24 horas de incubación no se producen variaciones en la masa depositada sobre el sustrato indicativo de que se ha obtenido el máximo recubrimiento superficial.

Acorde a la ecuación de Sauerbry, el recubrimiento superficial obtenido a las 24h fue de $8,70 \cdot 10^{13}$ moléculas/cm². Si tenemos en cuenta que el área para el CB8¹² es de $105 \text{ \AA}^2/\text{molécula}$ y dado que las moléculas del derivado de DTE se localizan dentro de la cavidad del CB8, por lo que no ocupan área efectiva, obtenemos un recubrimiento superficial teórico de $9,5 \cdot 10^{13}$ moléculas/cm², en perfecto acuerdo al obtenido experimentalmente lo que parece indicar que se ha depositado el complejo *húesped-anfitrión* formado en disolución sobre un soporte sólido formando una monocapa homogénea.

5.2.2. Caracterización del complejo *húesped-anfitrión* depositado sobre un soporte sólido mediante espectroscopia UV-Vis

Dado que las especies DTEo y DTEc poseen unas bandas muy características en los espectros UV-Vis esta técnica de caracterización fue la elegida para corroborar la deposición del complejo DTE:CB8.

En un primer momento, se incubó un sustrato de cuarzo en una disolución de CB8-DTEc durante 24 horas, tiempo estimado para la completa deposición del complejo como determinado por QCM. Sin embargo, después de este tiempo de incubación no se observó ninguna de las bandas características de la especie DTEc por lo que se decidió aumentar el tiempo de incubación hasta las 96 horas dado que como ahora el sustrato usado es cuarzo mientras que en la QCM es oro, la interacción del complejo con el sustrato como su cinética

podría ser diferente. Transcurridas las 96 horas no se observó tampoco ninguna de las bandas por lo que se pensó que quizás la interacción del complejo con el sustrato de cuarzo no tenía lugar. No obstante, dado que en una disolución de DTE hay una mezcla de los conformeros DTEo y DTEc se decidió incubar un sustrato de cuarzo en una disolución del complejo DTE:CB8 es decir con la presencia de ambos isómeros, tanto DTEo como DTEc. Nuevamente, después de 24 horas de incubación no se observó ninguna de las bandas de absorción características de la especie DTE. Sin embargo, tras 40 horas de incubación y tras irradiar el sustrato de cuarzo durante 160 s para tener todo el DTE en el isómero DTEc se observó en el espectro UV-Vis una banda a 680 nm atribuida al complejo DTEc:CB8 (desplazada hacia mayores longitudes de onda respecto a la banda de DTEc (671 nm) debido a la formación del complejo *húesped-anfitrión*). La presencia de esta banda reveló la deposición del complejo DTE-CB8 sobre un soporte de cuarzo (Figura 16). Tiempos más largos de incubación no incrementaron la deposición del complejo.

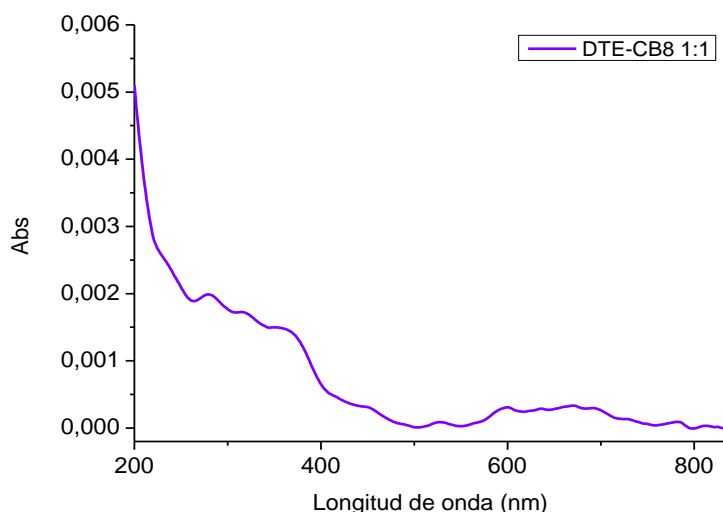


Figura 16. Espectro UV-Vis para una película del complejo DTEc-CB8 depositado sobre un soporte sólido de cuarzo.

Dada la baja resolución de espectro UV-Vis se hicieron distintos ensayos usando otros sustratos transparentes a la radiación UV-Vis como por ejemplo ITOs (ITO significa óxido de indio dopado con estaño¹⁴) a fin de mejorar la adherencia del complejo al sustrato o modificando el carácter hidrofílico del sustrato de cuarzo por la incubación de este en hexametildisilazone durante 24 horas sin obtenerse ninguna mejora. Asimismo, se depositó previamente mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) una monocapa de un ácido graso (concretamente el ácido behénico, $C_{22}H_{44}O_2$) haciendo uso de una subfase básica (pH=11) a fin de desprotonar los grupos carboxílicos y con la parte hidrofóbica (cadena alquílica) interaccionando con el sustrato de cuarzo y con los grupos carboxilatos en el exterior a fin de lograr una mejor interacción

del DTE aunque nuevamente no se obtuvieron mejoras en la resolución del espectro.

La baja resolución del espectro UV-Vis podría deberse además de a tener la presencia de una monocapa del complejo sobre el sustrato a una organización de las moléculas de DTE en una posición muy vertical sobre el sustrato esto es, en una posición perpendicular al haz de luz.

5.2.3. Estudio del proceso de fotoisomerización del complejo hésped-anfitrión DTE:CB8 depositado sobre un soporte

Una vez se ha comprobado la deposición del complejo DTE:CB8 formado en disolución sobre un soporte sólido así como optimizado el tiempo de incubación, se llevó a cabo un estudio sobre la posibilidad de realizar el proceso de fotoisomerización de la especie DTEc a DTEo y viceversa dentro de la cavidad del CB8.

Para ello, en primer lugar se incubó un sustrato de cuarzo en una disolución de DTE-CB8 en una proporción 1:1 durante 40 horas, tiempo óptimo de incubación en esta disolución para un soporte sólido de cuarzo. Pasado este tiempo, se irradió el cuarzo a una longitud de onda de 365 nm durante un tiempo máximo de 160 segundos (igual que en el caso de la disolución), debido a que la disolución DTE está formada por una mezcla de confórmeros DTEo y DTEc, de forma que después de la irradiación todo el complejo estará en la forma DTEc-CB8. Se realizó un espectro UV-Vis para asegurar la formación de esta película homogénea y así poder estudiar las posibles reacciones fotocromáticas que se den posteriormente.

Una vez que todo el compuesto está en la forma DTEc-CB8 se irradió el sustrato con una lámpara a 625 nm durante un tiempo óptimo de 40 min, este es el mismo tiempo que se usó para el caso de la disolución y es el tiempo necesario para que todas las moléculas de confórmero DTEc-CB8 se conviertan a DTEo-CB8. Se puede determinar que este es el tiempo óptimo de irradiación del sustrato debido a que a partir de los 40 min de irradiación no se observan variaciones en la absorbancia a 680 nm, siendo este valor casi nulo, es decir que todo el complejo se ha convertido a DTEo-CB8 ya que la banda a 680 nm es características de DTEc-CB8.

En las figuras 17, 18, 19, 20, 21 y 22, se estudia la conversión entre los isómeros DTEc-CB8 a DTEo-CB8 y viceversa, durante tres ciclos, de forma que se pueda asegurar que esta película homogénea que se ha formado pueda actuar como un interruptor molecular. Como ambos espectros muestran múltiples diferencias, una forma de poder identificar si se ha producido la transformación de ambos isómeros es observar la aparición y desaparición de la banda a 680 nm.

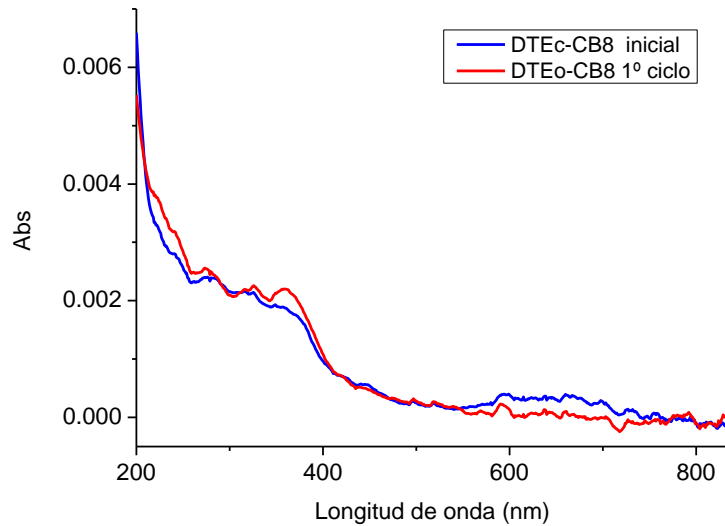


Figura 17. Espectro UV-Vis para el complejo DTEc:CB8 inicial y primer ciclo de conversión de DTEc:CB8 a DTEo:CB8 sobre un sustrato de cuarzo

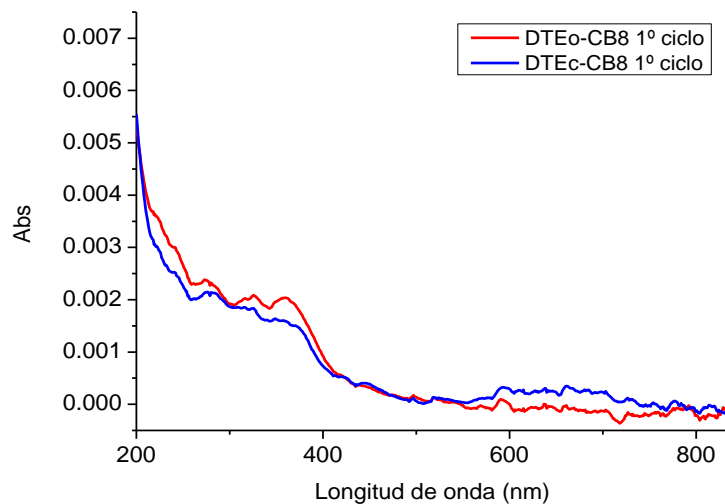


Figura 18.: Espectro UV-Vis para el complejo DTEo:CB8 de la figura 17 y primer ciclo de conversión de DTEo:CB8 a DTEc:CB8, sobre un sustrato de cuarzo

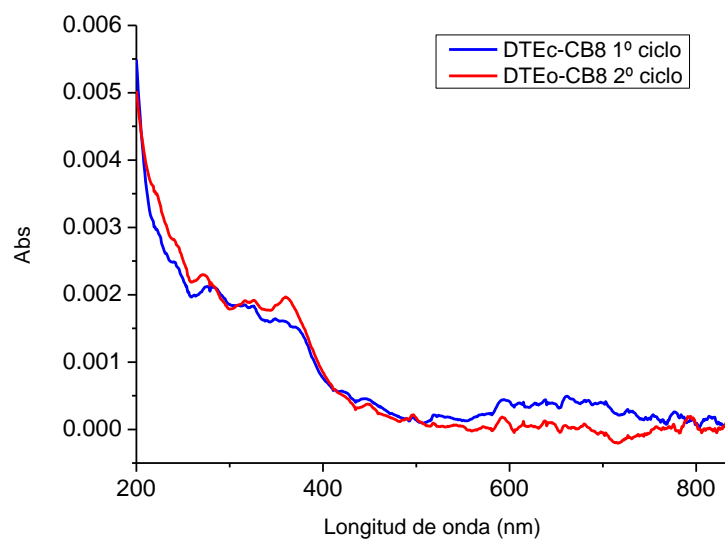


Figura 19: Espectro UV-Vis para el complejo DTEc:CB8 de la gráfica 18 y segundo ciclo de conversión de DTEc:CB8 a DTEo:CB8, sobre un sustrato de cuarzo

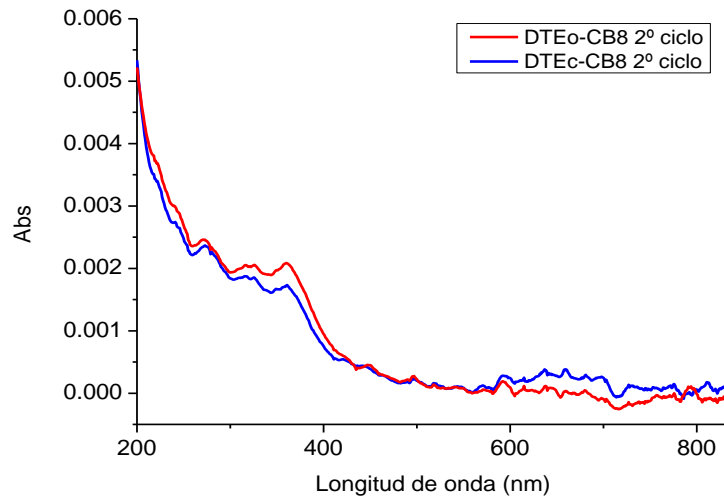


Figura 20. *DTEo:CB8 de la figura 19 y segundo ciclo de conversión de DTEo:CB8 a DTEc:CB8, ambos sobre un sustrato de cuarzo*

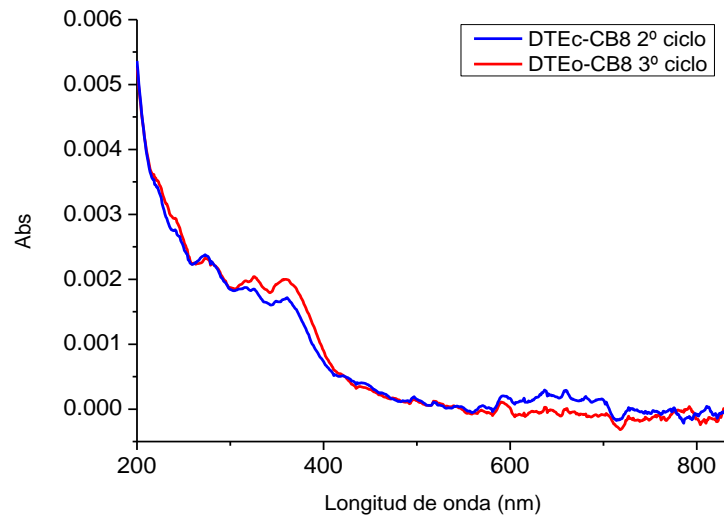


Figura 21. *Espectro UV-Vis para el complejo DTEc:CB8 de la figura 20 y tercer ciclo de conversión de DTEc:CB8 a DTEo:CB8, sobre un sustrato de cuarzo*

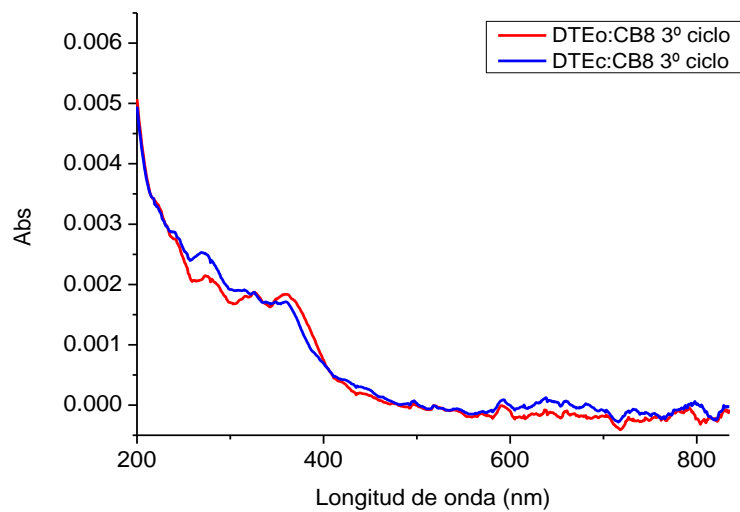


Figura 22: *Espectro UV-Vis para el complejo DTEo:CB8 de la figura 21 y tercer ciclo de conversión de DTEo:CB8 a DTEc:CB8, sobre un sustrato de cuarzo*

En este caso, si se estudia la formación de una monocapa de DTE-CB8 y la reversibilidad de la reacción fotocromica, se puede observar que aunque no se recupere la misma absorbancia en cada ciclo, es decir, atendiendo a la banda a 680 nm, la absorbancia observada va disminuyendo a medida que se producen las conversiones entre complejos (DTEc:CB8 y DTEo:CB8), a pesar de esto, se puede decir que es un proceso bastante reproducible.

Finalmente, a fin de comprobar la importancia de aislar la molécula de DTE y de esta forma evitar la presencia de interacciones intermoleculares mediante la formación del complejo CB8-DTE para llevar a cabo la fotoisomerización, se llevó a cabo el mismo estudio que para el complejo pero para una monocapa formada por DTE. En primer lugar, para este estudio se utilizará la disolución de DTE preparada inicialmente, es decir, una disolución que está formada por una mezcla de DTEc y DTEo, en la cual se incubará durante 40 h (este tiempo se optimizó, de forma que se observó experimentalmente que a partir de este tiempo ya no hubo un aumento en la absorbancia a 671 nm), un sustrato de cuarzo. Una vez que ya ha pasado el tiempo de incubación se irradiará este cuarzo durante un tiempo máximo de 160 segundos con una lámpara a 365 nm, de forma que todo el compuesto que forme la monocapa se convierta a la forma DTEc, de esta forma se podrá observar la banda a 671 nm que corresponde a esta especie (figura 23); misma metodología que para el complejo DTE:CB8.

Nuevamente, una forma de estudiar esta fotoisomerización es a través de espectros UV-Vis, de forma que analizando la absorbancia a 671 nm se podrá conocer de qué conformero está formada esta monocapa en el sustrato de cuarzo. Si aparece una banda a 671 nm entonces la monocapa estará en la forma cerrada, que es más estable mientras que la ausencia de dicha banda a 671 nm indicará la presencia de la conformación abierta (DTEo).

Una vez que todo el compuesto está en la forma DTEc se irradió el sustrato con una lámpara a 625 nm durante un tiempo de 40 minutos (figura 23). Como puede observarse, la banda a 671 nm desaparece indicativo de la conversión de DTEc a DTEo.

En las figuras 23, 24, 25 y 26, se muestran los espectros UV-Vis al ir interconvirtiendo la monocapa en el conformero DTEc a DTEo y viceversa. No solo hay que observar la aparición y desaparición de la banda a 671 nm característica de la conformación DTEc, sino que también aparecen las bandas características de DTEo, que son a 330 y 380 nm, en los espectros UV-Vis.

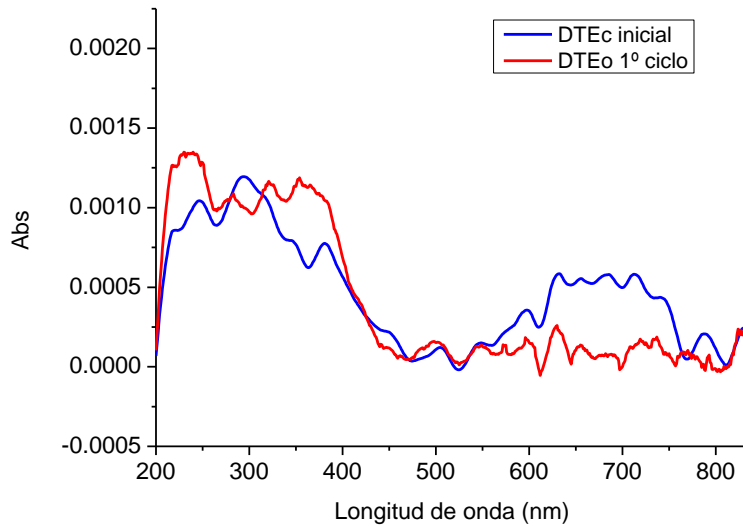


Figura 23: Espectro UV-Vis para una monocapa de DTEc inicial y primer ciclo de conversión desde DTEc a DTEo, sobre un sustrato de cuarzo.

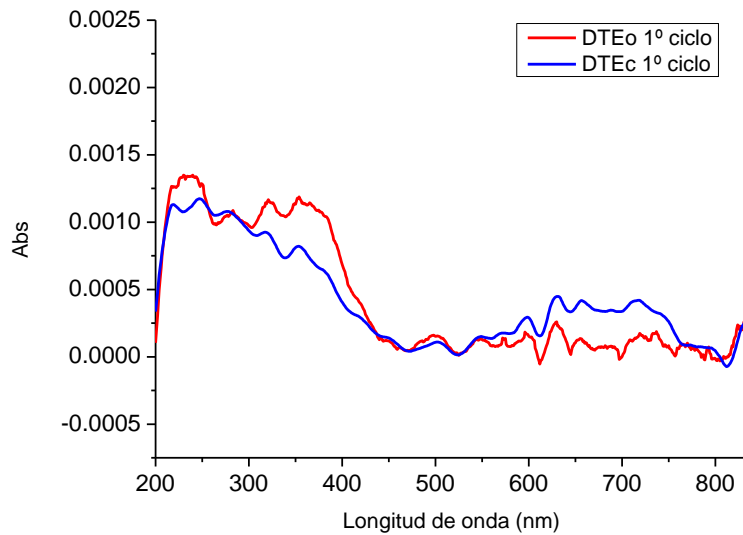


Figura 24: Espectro UV-Vis para una monocapa de DTEo de la figura 23 y primer ciclo de conversión desde DTEo a DTEc, sobre un sustrato de cuarzo.

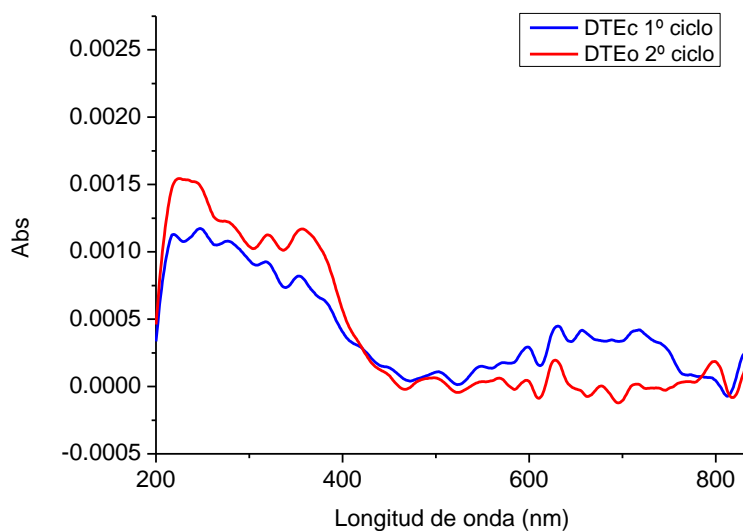


Figura 25: Espectro UV-Vis para una monocapa de DTEc de la figura 24 y segundo ciclo de conversión desde DTEc a DTEo, sobre un sustrato de cuarzo

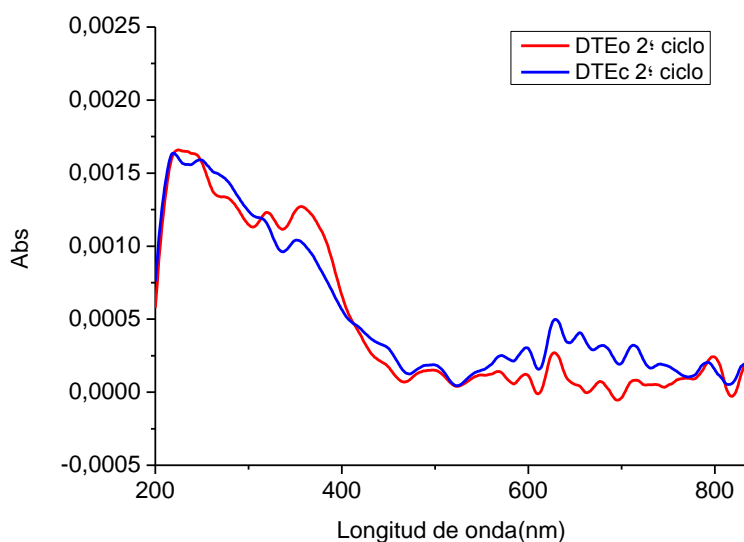


Figura 26. Espectro UV-Vis para una monocapa de DTEo de la figura 25 y segundo ciclo de conversión desde DTEo a DTEc, sobre un sustrato de cuarzo

En este caso se puede observar que el proceso fotocromático no es muy regular, de forma que según se van realizando los ciclos de fotoisomerización estos van perdiendo efectividad como se demuestra con el seguimiento de la absorbancia de la banda a 671 nm característica de la especie DTEc; pero además la localización del resto de bandas varia. En el último ciclo realizado, para la segunda conversión de DTEo a DTEc, el espectro obtenido para DTEc es muy diferente a los anteriores indicativo de una irreversibilidad del proceso probablemente debido a las interacciones intermoleculares existentes, por lo que la formación de una monocapa de DTE sobre un sustrato sólido no podrá aplicarse como interruptor molecular, ya que no se puede asegurar que tenga lugar reacciones fotocromáticas reversibles.

6. Conclusiones

Durante este trabajo de fin de grado se han podido demostrar varios aspectos de gran interés, como son:

- La formación del complejo huésped-anfitrión DTE:CB8, en disolución.
- La reversibilidad de la reacción fotocromática en disolución tanto para DTE como para el complejo DTE-CB8, es decir, la conversión periódica entre un conformero abierto (DTEo) y cerrado (DTEc).
- La formación de una monocapa homogénea sobre un sustrato sólido del complejo huésped-anfitrión DTE:CB8, lo que es un gran avance ya que facilita su utilización en diferentes aplicaciones de gran interés en electrónica molecular. Además, la deposición sobre un sustrato de este complejo huésped-anfitrión DTE:CB8 es importante debido a que las moléculas de DTE se encuentran localizadas en las cavidades del CB8 de forma que no hay interacciones intermoleculares que pueden limitar su fotoisomerización.
- La reversibilidad de la reacción fotocromática de la película homogénea del complejo DTE:CB8 sobre un sustrato, para su posible aplicación como interruptor molecular.

Finalmente cabe destacar que sobre un soporte sólido después de realizar el estudio correspondiente, se demostró que la reacción fotocromática es reversible en el caso del complejo DTE-CB8 pero no para una monocapa de DTE.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Cabrera, E. (2 de noviembre del 2018). Electrónica molecular el principio de una nueva era. Universidad central. Recuperado de: <http://rai.ucentral.edu.co/noticentral-uc/electronica-molecular-el-principio-de-una-nueva-era>
- (2) Moore, G.E. (1995) Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38(8), 114–117.
- (3) Moore, G.E. (1975). Excerpts from A Conversation with Gordon Moore: Moore's Law. *Intel Corporation*.
- (4) Ashwell, G.J. (1992). *Molecular Electronics*, Nueva York, EEUU: Wiley.
- (5) Feringa, B.L. (2001). *Molecular Switches*, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.
- (6) Márcia Isabel Duarte Pessêgo. Complejos supramoleculares derivados de cucurbit[7]urilos y de calix[4]arenos anfífilicos. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. 2014.
- (7) Guirado, G., Coudret, C., Hliwa, M., Launay, J. P. (2005). *J. Phys. Chem B*. 109(37), 17445-17459.
- (8) Takeshita, M., Inoue, M., Hisasue, H., Maekawa, S., Nakamura, T. (2007). *J. Phys. Org. Chem.* 20(11), 830-837.
- (9) Coudret, C., Guirado, G., Estrampes, N., Coratger, R. (2011). *Phys. Chem.* 13(47), 20946-20953
- (10) Cea, P.; Ballesteros, L. M.; Martín, S. (2014). *Nanofabrication*, 1, 96-117.
- (11) Armando J., Rosas P., Ramírez, J. C., Ulloa B. E., (2014). Ultrasonidos: aplicaciones en el campo de los alimentos, *Revista Fuente*, ISSN 2007-0713.
- (12) Lagona, J., Mukhopadhyay, P., Chakrabarti, S., Isaacs, L. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4844-4870.
- (13) Zalazara, M. A., Guarnieri, F. A. (2009) Microbalanza de cristal de cuarzo: diseño y simulación. *Mecánica Computacional*, 28, 2123-2136.
- (14) Quiñones C.A. (2012), Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes, *Elementos*, 2 (2), 170-180
- (15) Carvalho, C. P., Domínguez, Z., De Silva, J. P., Pischel, U. (2015) *Chem. Commun.*, 51, 2698-2701.
- (16) Zhang, W., Gan, S., Vezzoli, A., Davidson, R. J., Milan, D. C., Luzyanin, K. V., Higgins, S. J., Nichols, R. N., Beeby, A., Low, P. J., Li, B., Niu, L. (2016) *ACS Nano*, 10 (5), 5212-5220
- (17) Tour, J. M. (2005). *Molecular electronics: comercial insights, chemistry devices, architecture, and programming*, Singapore, Singapore: World Science.
- (18) Gomes, C., Maykel, M., Ferrer, B., Álvaro, M., García, H. (2009). Photochemical & Photobiological Sciences, *Royal Society of Chemistry*, 8, 1650-1654.
- (19) Cucurbit [8] uril, U.S. National Library of medicine, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16133299>