

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
Departamento de Química Orgánica I



**NANOESTRUCTURAS ELECTROACTIVAS PARA  
ELECTRÓNICA MOLECULAR ORGÁNICA**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Raúl García Sanz**

Bajo la dirección de los doctores

M<sup>a</sup> Ángeles Herranz Astudillo  
Nazario Martín León

**Madrid, 2013**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
Departamento de Química Orgánica I

NANOESTRUCTURAS ELECTROACTIVAS  
PARA ELECTRÓNICA MOLECULAR ORGÁNICA

**TESIS DOCTORAL**

Raúl García Sanz  
Madrid, 2012



NANOESTRUCTURAS ELECTROACTIVAS  
PARA ELECTRÓNICA MOLECULAR ORGÁNICA

Directores:

Dra. M<sup>a</sup> Ángeles Herranz Astudillo

Dr. Nazario Martín León

Memoria que para optar al grado de  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

presenta

Raúl García Sanz

MADRID

Madrid, 2012

A mis padres

*El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Orgánica I de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Prof.<sup>a</sup> M<sup>a</sup> Ángeles Herranz y del Prof. Nazario Martín, a quienes agradezco su apoyo y ayuda, así como la confianza depositada en mí.*

*En la realización de este trabajo han participado activamente otros grupos de investigación, a los que agradezco su contribución:*

*Al Prof. Enrique Ortí, por los cálculos teóricos de los sistemas D-A no planares.*

*Al Dr. Roberto Otero y a Jonathan Rodríguez, por los estudios de deposición sobre superficie en el STM.*

*Al grupo del Prof. Nicolás Agrait, por las medidas de conductancia unimolecular de los cables presentados en el capítulo 1.*

*Al Prof. Dirk M. Guldi de la Universidad de Erlangen, por la realización de los estudios fotofísicos que se recogen en la memoria, así como al Prof. Andreas Hirsch, de la Universidad de Erlangen, y a la Dra. Macarena Sánchez-Navarro, del Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC-Universidad de Sevilla), por la síntesis de los dendrones del capítulo 2.*

*A la Dra. Laura Rodríguez Pérez, por su aportación en la química covalente de nanotubos de carbono presentada en el capítulo 2 de la presente memoria.*

*Así mismo, quiero agradecer al personal de los diferentes C.A.I. de la Facultad de Ciencias Químicas y del SIDI de la Universidad Autónoma de Madrid su apoyo para la caracterización de las moléculas.*

*A lo largo de los años que he pasado en el laboratorio, los compañeros que por él han pasado han sido muchos. Con algunos he compartido más tiempo y con otros menos; a todos les quiero agradecer la ayuda prestada, desde aquellos con los que comencé y me ayudaron en los primeros pasos (Marta, Agus, José...) hasta los que se han incorporado en los últimos tiempos (Juan, Sonia, Vanesa, Silvia, Luis...), pasando, cómo no, por los que han compartido*

*conmigo íntegramente los años en el laboratorio (Antonio, Helena, Emilio, Salvo, Dr. López...). No creo que sea necesario nombraros uno por uno; así evito olvidarme de alguien... Todos habéis sido responsables del gran ambiente de trabajo que siempre se ha respirado, sin el cual el día a día sería más complicado. Suerte en el futuro, especialmente a aquellos que inician nuevas etapas en su carrera, bien por terminar la tesis, por irse al extranjero o por comenzar la andadura con su propio grupo.*

*Por último, me gustaría agradecer el apoyo prestado por mi familia y toda mi gente ajena a la tesis, aunque la mayoría no sepan ni de qué va esto... Sin ellos todo habría sido más difícil y aburrido.*

## **ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS**

Se han utilizado las abreviaturas y acrónimos comunes en química orgánica siguiendo las recomendaciones de: “Guidelines for authors”, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 18a. Además, se han empleado las abreviaturas indicadas a continuación:

<b>A</b>	Aceptor
<b>AFM</b>	Microscopía de fuerza atómica
<b>ATG</b>	Análisis termogravimétrico
<b><i>n</i>-BuLi</b>	<i>n</i> -Butilitio
<b>CNTs</b>	Nanotubos de carbono
<b>CP-AFM</b>	Microscopía de fuerza atómica con punta conductora
<b>CV</b>	Voltamperometría cíclica
<b>D</b>	Dador
<b>DCC</b>	Diciclohexilcarbodiimida
<b>DIAD</b>	Diisopropilazadicarboxilato
<b>DMAP</b>	4-Dimetilaminopiridina
<b>DMF</b>	<i>N,N</i> -dimetilformamida
<b>DPTS</b>	<i>p</i> -Toluensulfonato de 4-(dimetilamino)piridina
<b>D-s-A</b>	Dador-espaciador-Aceptor
<b>EDC</b>	Clorhidrato de <i>N</i> -(3-dimetilaminopropil)- <i>N'</i> -etilcarbodiimida
<b>EDX</b>	Rayos X de energía dispersiva
<b>EM</b>	Espectrometría de masas
<b><math>E_{ox}</math></b>	Potencial de oxidación
<b>eq</b>	Equivalentes
<b><math>E_{red}</math></b>	Potencial de reducción
<b>ESI</b>	Electrospray
<b>exTTF</b>	9,10-Bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno
<b>FAB</b>	Bombardeo de átomos rápidos
<b>Fc</b>	Ferroceno
<b>gap</b>	Salto de energía
<b>HOMO</b>	Orbital molecular ocupado de mayor energía
<b>HPLC</b>	Cromatografía líquida de alta resolución
<b>HRTEM</b>	Microscopía de transmisión electrónica de alta resolución
<b>Hz</b>	Hertzios
<b>IE</b>	Impacto electrónico
<b>IRTF</b>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<b><math>k_{RC}</math></b>	Constante de recombinación de cargas
<b><math>k_{SC}</math></b>	Constante de separación de cargas

<b>LUMO</b>	Orbital molecular desocupado de menor energía
<b>MALDI-TOF</b>	Desorción/ionización láser asistida por matriz
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MHz</b>	MegaHertzios
<b>MWCNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared múltiple
<b>NIR</b>	Infrarrojo cercano
<b><i>o</i>DCB</b>	<i>Orto</i> -diclorobenceno
<b><i>o</i>PE</b>	Oligofenilenetilenos
<b><i>o</i>PV</b>	Oligofenilvinilenos
<b>PCC</b>	Clorocromato de piridinio
<b>P.F.</b>	Punto de fusión
<b>ppm</b>	Partes por millón
<b>RC</b>	Recombinación de cargas
<b><math>r_{DA}</math></b>	Distancia dador-aceptor
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b>SAM</b>	Monocapa autoensamblada
<b>SC</b>	Separación de cargas
<b>SDBS</b>	Dodecilbencensulfonato de sodio
<b>STM</b>	Microscopía de efecto túnel
<b>SWCNTs</b>	Nanotubos de carbono de pared sencilla
<b>TBDPS</b>	<i>Terc</i> -butildifenilsilano
<b>TC</b>	Transferencia de carga
<b>TCAQ</b>	9,10-Bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno
<b>TE</b>	Transferencia electrónica
<b>TEM</b>	Microscopía de transmisión electrónica
<b>TFA</b>	Ácido trifluoroacético
<b>TMS</b>	Trimetilsililacetileno
<b>Tol</b>	Tolueno
<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-visible
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X
<b>ZnP</b>	Porfirina de Zinc

## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. CAPÍTULO 1</b>	<b>9</b>
<b>1.1. ANTECEDENTES</b>	<b>11</b>
<b>1.1.1. CABLES MOLECULARES</b>	<b>14</b>
<b>1.1.1.1. Mecanismos de transferencia de carga</b>	<b>15</b>
<i>1.1.1.1.1. Mecanismo de supercanje</i>	16
<i>1.1.1.1.2. Mecanismo de transporte de carga incoherente o secuencial (hopping)</i>	17
<b>1.1.1.2. Aproximaciones a los cables moleculares</b>	<b>19</b>
<b>1.1.2. CABLES MOLECULARES PARA ESTUDIOS DE CONDUCTANCIA UNIMOLECULAR</b>	<b>21</b>
<b>1.1.2.1. Medida de la conductancia unimolecular</b>	<b>22</b>
<b>1.1.2.2. Influencia del grupo de anclaje en la conductancia unimolecular</b>	<b>26</b>
<b>1.1.2.3. Estructuras empleadas como cables en conductancia unimolecular</b>	<b>29</b>
<i>1.1.2.3.1. Nanotubos de carbono como cables moleculares</i>	30
<i>1.1.2.3.2. Hidrocarburos conjugados como cables moleculares</i>	31
<i>1.1.2.3.3. Cables moleculares organometálicos</i>	33

1.1.2.3.4. Cables moleculares constituidos por oligómeros $\pi$ -conjugados	35
i) Oligómeros de 1,4-fenilenetilenos	35
ii) Oligómeros de 1,4-fenilenvinilenos	37
1.1.2.3.5. Cables moleculares tipo dumbbell	38
1.1.2.3.6. Cables moleculares con unidades electroactivas	40
<b>1.1.3. SISTEMAS DADOR-ACEPTOR CON TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR</b>	<b>41</b>
<b>1.1.3.1. Sistemas D-s-A no planares</b>	<b>42</b>
<b>1.2. OBJETIVOS</b>	<b>49</b>
<b>1.3. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>55</b>
<b>1.3.1. SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NUEVOS SISTEMAS D-A NO PLANARES</b>	<b>57</b>
<b>1.3.1.1. Sistemas D-A no planares derivados de TTF y exTTF</b>	<b>55</b>
1.3.1.1.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	56
1.3.1.1.2. Estudio de la comunicación electrónica intramolecular	64
1.3.1.1.3. Estructura molecular y electrónica	68
1.3.1.1.4. Estudios de deposición sobre superficie	71
<b>1.3.1.2. Sistemas D-A no planares derivados de TCAQ</b>	<b>80</b>
1.3.1.2.1. Síntesis y caracterización espectroscópica	81
1.3.1.2.2. Estudio de la conjugación electrónica	85

<b>1.3.2. SÍNTESIS Y ESTUDIO DE CABLES MOLECULARES PARA CONDUCTANCIA UNIMOLECULAR</b>	<b>93</b>
<b>1.3.2.1. Cables moleculares derivados de oPEs</b>	<b>93</b>
<i>1.3.2.1.1. Cable molecular tipo oPE con grupo de anclajes tioacetato</i>	93
<i>1.3.2.1.2. Cable molecular tipo oPE con grupo de anclaje amino</i>	98
<b>1.3.2.2. Cables moleculares derivados de unidades electroactivas (TTF, exTTF, TCAQ)</b>	<b>103</b>
<i>1.3.2.2.1. Cables moleculares derivados de TTF y exTTF</i>	103
<i>1.3.2.2.2. Cables moleculares derivados de TCAQ</i>	117
<b>1.4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>125</b>
<b>1.4.1. TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS</b>	<b>127</b>
<b>1.4.2. SÍNTESIS DE NUEVOS CROMÓFOROS D-A NO PLANARES</b>	<b>129</b>
<b>1.4.2.1. Preparación de sistemas D-A derivados de TTF y exTTF</b>	<b>129</b>
<b>1.4.2.2. Preparación de sistemas D-A derivados de TCAQ</b>	<b>145</b>
<b>1.4.3. SÍNTESIS DE CABLES MOLECULARES PARA CONDUCTANCIA UNIMOLECULAR</b>	<b>150</b>
<b>1.4.3.1. Síntesis de cables moleculares de tipo oPE</b>	<b>150</b>
<b>1.4.3.2. Síntesis de cables moleculares derivados de TTF y exTTF</b>	<b>155</b>
<b>1.4.3.3. Síntesis de cables moleculares derivados de TCAQ</b>	<b>163</b>

<b>2. CAPÍTULO 2</b>	<b>167</b>
<b>2.1. ANTECEDENTES</b>	<b>169</b>
<b>2.1.1. NANOTUBOS DE CARBONO</b>	<b>172</b>
<b>2.1.1.1. Solubilización supramolecular de SWCNTs</b>	<b>178</b>
<i>2.1.1.1.1. Solubilización supramolecular de SWCNTs por interacciones de empaquetamiento <math>\pi</math>-<math>\pi</math>.</i>	179
<i>2.1.1.1.2. Solubilización supramolecular de SWCNTs por interacciones con polímeros</i>	184
<i>2.1.1.1.3. Solubilización supramolecular de SWCNTs con surfactantes y líquidos iónicos</i>	192
<b>2.1.1.2. Solubilización covalente de CNTs</b>	<b>193</b>
<i>2.1.1.2.1. Funcionalización covalente de los defectos</i>	194
<i>2.1.1.2.2. Funcionalización covalente de las paredes</i>	196
<b>2.1.1.3. Otros métodos para la solubilización de CNTs</b>	<b>199</b>
<b>2.1.2. FULLERENOS ENDOÉDRICOS</b>	<b>201</b>
<b>2.1.2.1. Metalofullerenos clásicos</b>	<b>203</b>
<b>2.1.2.2. Metalofullerenos de nitruros metálicos</b>	<b>204</b>
<b>2.1.2.3. Reactividad química de fullerenos endoédricos</b>	<b>205</b>
<i>2.1.2.3.1. Sistemas D-A considerando fullerenos endoédricos</i>	207
<i>i) Díadas de endofullerenos con ferroceno y exTTF a través de la reacción de Prato</i>	207
<i>ii) Díadas D-A con endofullerenos a través de la reacción de Bingel</i>	208
<i>iii) Sistemas D-A derivados de la adición de diazocompuestos a metalofullerenos endoédricos</i>	209

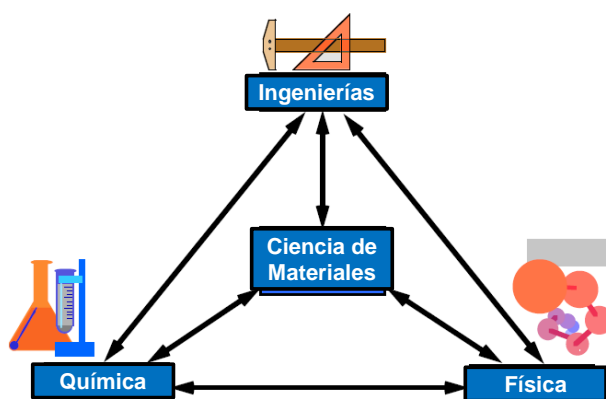
iv) <i>Células fotovoltaicas basadas en fullerenos endoédricos</i>	212
<b>2.2. OBJETIVOS</b>	<b>215</b>
<b>2.3. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>223</b>
<b>2.3.1. SOLUBILIZACIÓN DE CNTs MEDIANTE LA FORMACIÓN DE HÍBRIDOS SUPRAMOLECULARES D-A</b>	<b>225</b>
2.3.1.1.- Solubilización de SWCNTs en disolventes orgánicos	225
2.3.1.2.- Solubilización de SWCNTs y MWCTs en agua	239
2.3.1.2.1.- Solubilización en agua con un receptor derivado de exTTF	239
2.3.1.2.2.- Solubilización en agua con un receptor derivado de TCAQ: explorando el carácter dador de los SWCNTs	252
<b>2.3.2.- SOLUBILIZACIÓN DE SWCNTs A TRAVÉS DE FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE</b>	<b>263</b>
2.3.2.1.- Sustitución covalente con líquidos iónicos en los extremos y TCAQ en las paredes	264
2.3.2.2.- Funcionalización covalente con líquidos iónicos en las paredes y derivados de TCAQ en los extremos	272
<b>2.3.3.- SISTEMAS D-A DERIVADOS DE FULLERENOS ENDOÉDRICOS</b>	<b>277</b>
2.3.3.1.- Síntesis y estudio de la díada La@C <sub>82</sub> -exTTF	277
2.3.3.2.- Síntesis y estudio de díadas La <sub>2</sub> @C <sub>30</sub> -TCAQ	284

<b>2.4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>291</b>
<b>2.4.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS</b>	<b>293</b>
<b>2.4.2.- SOLUBILIZACIÓN DE CNTs MEDIANTE LA FORMACIÓN DE HÍBRIDOS SUPRAMOLECULARES D-A</b>	<b>294</b>
2.4.2.1.- Solubilización de SWCNTs en disolventes orgánicos	294
2.4.2.2.- Solubilización en agua con un receptor derivado de exTTF	299
2.4.2.3.- Solubilización en agua con un receptor derivado de TCAQ	305
<b>2.4.3.- SOLUBILIZACIÓN DE SWCNTs A TRAVÉS DE FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE</b>	<b>312</b>
2.4.3.1.- Sustitución covalente con líquidos iónicos en los extremos y TCAQ en las paredes	312
2.4.3.2.- Sustitución covalente con líquidos iónicos en las paredes y TCAQ en los extremos	315
<b>2.4.4.- SISTEMAS D-A DERIVADOS DE FULLERENOS ENDOÉDRICOS</b>	<b>317</b>
2.4.4.1.- Síntesis de la díada La@C <sub>82</sub> -exTTF	317
2.4.4.2.- Síntesis de las díadas La <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> -TCAQ	321
 <b>CONCLUSIONES</b>	 <b>323</b>
 <b>BIBLIOGRAFÍA</b>	 <b>329</b>

## **INTRODUCCIÓN**

Las sociedades desarrolladas están generando progresivamente una alta dependencia tecnológica, lo que redundará en una alta dependencia energética. Al mismo tiempo, por su parte, los países en vías de desarrollo están reproduciendo el mismo modelo de crecimiento, con sus limitaciones y errores implícitos. Tan solo para mantener el ritmo de vida actual, son necesarios multitud de utensilios, dispositivos e instrumentos en general, para cuyo funcionamiento es necesario un aporte externo de energía eléctrica.

Estas nuevas necesidades creadas por y para el mundo desarrollado, que poco a poco se van extendiendo al resto de la población, han dado pie a la aparición de áreas de investigación en las que convergen distintas ciencias, hasta ahora más compartimentadas. Es el caso de la ciencia de materiales,<sup>1</sup> en la que se requiere de la química para el diseño de nuevas estructuras, la física para el estudio de sus propiedades y las ingenierías para optimizar sus aplicaciones prácticas (figura 1).



**Figura 1.** La ciencia de materiales, un área interdisciplinar.

La ciencia de materiales está desempeñando un papel vital en el desarrollo de las nuevas tecnologías, que tanto están cambiando las formas de vida. Dentro de ella, cabe destacar el auge de los *materiales moleculares orgánicos*, surgidos de la búsqueda de nuevos materiales adaptados a las nuevas

<sup>1</sup> E. D. Hondros, E. Bullock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1088.

exigencias que la sociedad demanda. Estos materiales,<sup>2</sup> que tanto impulso están recibiendo en los últimos tiempos, están constituidos por unidades moleculares de origen orgánico u organometálico que pueden ser sintetizadas individualmente y posteriormente organizadas en algún tipo de fase condensada (cristal, cristal-líquido, película fina...), y presentan propiedades eléctricas, ópticas o magnéticas no convencionales, semejantes a las de compuestos inorgánicos con potenciales aplicaciones tecnológicas.

Los nuevos materiales moleculares orgánicos presentan una serie de ventajas con respecto a los materiales tradicionales inorgánicos. Primero, la síntesis orgánica proporciona una gran *versatilidad* para introducir variaciones sobre una estructura base. De esta manera, variando la composición química se pueden conseguir muy diferentes propiedades físicas macroscópicas. Esto posibilita *modular* las propiedades del material en función de la aplicación para la que haya sido diseñado. Por último, todos estos materiales se pueden organizar en diferentes tipos de fases condensadas, de manera que se aumenta su *procesabilidad* para incorporarlos a los dispositivos finales.<sup>3</sup>

La *electrónica molecular orgánica* es, de las diferentes áreas donde se están empleando los materiales moleculares orgánicos, una de las que mayores expectativas están creando. Permite utilizar compuestos orgánicos como elementos activos (semiconductores, emisores de luz, materiales para el transporte de carga, fotoconductores, etc.) en diferentes dispositivos electrónicos y optoelectrónicos.<sup>4</sup> En este sentido, uno de los grandes retos a los que se enfrenta la química moderna es la búsqueda de moléculas que presenten eficiencias de transporte electrónico a larga distancia, similares a las de los procesos naturales.

El gran interés que despierta la utilización de estos materiales moleculares orgánicos para la electrónica se puede explicar en gran medida haciendo uso de

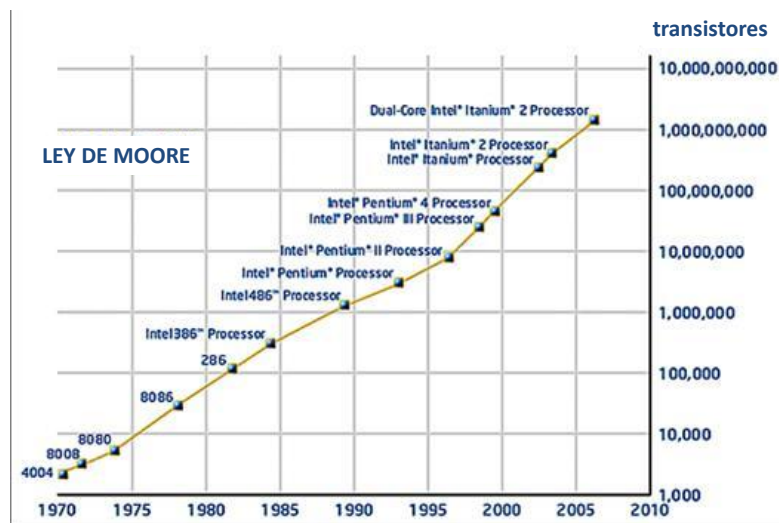
---

<sup>2</sup> a) T. J. Marks, *Science* **1985**, 227, 881; b) J. Simon, F. Tournilhac, J.-J. André, *New. J. Chem.* **1987**, 11, 383; c) J. Simon, P. Bassoul, S. Norvez, *New. J. Chem.* **1989**, 13, 13; d) T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 857; e) J. Simon, M.K. Engel, C. Soulié, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 287; f) H. Liu, J. Xu, Y. Li, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1496.

<sup>3</sup> a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 98; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.

<sup>4</sup> a) *Chem. Rev.* **2007**, 107, 932. Número especial dedicado a *Organic Electronics and Optoelectronics*; b) Véase la página de *Hot Topics in Chemistry and Materials Science* de Wiley-VCH: <http://www.wiley-vch.de/util/hottopics/o-electronics/>.

la Ley de Moore.<sup>5</sup> En 1965, Gordon E. Moore, cofundador poco después de la empresa Intel, establecía la ley empírica que lleva su nombre, en la que predecía que el número de transistores por unidad de superficie en circuitos integrados se duplicaría cada año en los siguientes 40 años y algo más lentamente a partir de entonces. De hecho, el propio Moore vaticinaba en 2007 que su ley dejaría de cumplirse en 10 ó 15 años (figura 2).



**Figura 2.** Representación del número de transistores en circuitos integrados por unidad de superficie. Se observa la gran correlación con la ley de Moore hasta 2006.

La consecuencia directa de esta ley es la necesaria *miniaturización* (aproximación *top-down*) de los cables y transistores, de manera que los dispositivos electrónicos finales tengan dimensiones manejables (si el tamaño de sus componentes no hubiese disminuido, los ordenadores tal y como los conocemos hoy día no serían posibles, dado el elevado tamaño que tendrían, como se puede ver en la figura 3).

<sup>5</sup> G. E. Moore, *Electronics* 1965, 38.

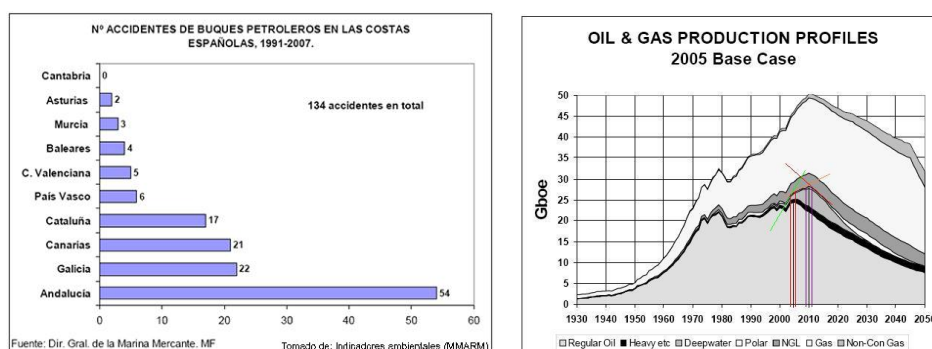


**Figura 3.** A la izquierda, primer disco duro fabricado por IBM en 1956, de 5 MB de memoria. A la derecha, disco duro actual, de 80 GB. Sin miniaturizar, su tamaño sería aproximadamente 16000 veces el del disco duro de 1956 (unos 16 km de alto); difícil de llevar a la práctica...

Esta miniaturización representa un auténtico límite físico para la integración de transistores, alcanzando así el final predicho de la ley de Moore. Hay dos problemas principales para continuar con esta aproximación. Por un lado, la estructura de bandas del silicio desaparece cuando el espesor de las láminas de éste es de apenas unos pocos átomos. Por otro, las técnicas de litografía empleadas en la impresión de los circuitos están limitadas por la longitud de onda a la que trabajan. Es aquí donde entra en juego la electrónica molecular, haciendo uso de la denominada aproximación *bottom-up*, es decir, creando los elementos activos a partir de bloques de construcción molecular (*building-blocks*) que permiten trabajar en unos rangos típicos de, por ejemplo, 3 Å para el diámetro y varias decenas de Å para la longitud de un cable molecular (la longitud del cable metálico de uno de los chips lógicos más avanzados es de unos 90 nm, y será muy difícil que mediante las técnicas actuales ésta disminuya de manera sensible).

Paralelamente, la electrónica molecular permite la creación de sistemas *dador-aceptor* (D-A) en los que, como respuesta a la irradiación de dicho sistema, se produzca una transferencia electrónica desde la unidad dadora de electrones a la unidad aceptora. Es decir, gracias a estos sistemas, es posible construir

estructuras en las que se convierta la luz solar en energía eléctrica.<sup>6</sup> No es difícil darse cuenta de la extraordinaria importancia del desarrollo de estos sistemas, que permitan un consumo energético basado en energías renovables en lugar de los combustibles fósiles convencionales, que provocan un elevadísimo impacto medioambiental en todo el proceso desde el momento de su extracción hasta su uso final. Además, no se puede obviar el hecho de que las reservas de estos combustibles fósiles están cada vez más cerca de su agotamiento, lo que está provocando desde un extraordinario encarecimiento de estas fuentes energéticas hasta multitud de conflictos armados a lo largo de todo el mundo (figura 4).



**Figura 4.** Izquierda, accidentes de buques petroleros en España entre 1991 y 2007; se cuenta un total de 134. Derecha, producción y estimación de producción futura de petróleo y gas. Se observa cómo, debido a su agotamiento, ya está disminuyendo sensiblemente, y la predicción indica que para 2030 habrá unos niveles de producción inferiores a los de 1970.

<sup>6</sup> a) *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1689. Número especial dedicado a *Organic Photovoltaics*. J. L. Bredas, J. R. Durrant, Eds.; b) *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1859. Número especial dedicado a *Artificial Photosynthesis and Solar Fuels*, L. Hammarström, S. Hammes-schiffer, Eds.; c) *Energy. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2339. Número especial dedicado a *Biomimetic Approaches to Artificial Photosynthesis*, L. Hammarström, M. R. Wasielewski, Eds.; d) *Energy. Environ. Sci.* **2011**, *4*, 585. Número especial dedicado a *Carbon nanostructures for energy*. D. M. Guldi, N. Martín, Eds.

La suma de todos estos factores provoca que el avance y perfeccionamiento de los materiales moleculares orgánicos en general y de la electrónica molecular orgánica en particular sea algo no solo de interés sino necesario para la sociedad y la conservación del medio ambiente.

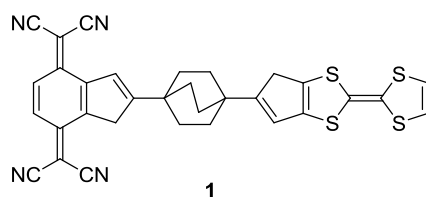
En la presente tesis doctoral se ha perseguido el objetivo general de ayudar a este desarrollo de la electrónica molecular orgánica mediante el diseño y síntesis de nuevos sistemas D-A en los que ha sido posible establecer sus propiedades ópticas y electrónicas fundamentales. En algunos casos, además, ha sido posible estudiar su conductancia unimolecular o los procesos de transferencia electrónica fotoinducida que experimentan. Estos aspectos serán ampliamente detallados en los siguientes capítulos de esta memoria, intentando así colaborar en la resolución de la problemática que pone freno a un progreso responsable de la tecnología.

## **1. CAPÍTULO 1**

## **1.1. ANTECEDENTES**

Como se ha comentado en la introducción, la electrónica molecular orgánica surge como respuesta a la necesidad de disminuir el tamaño de los componentes de los distintos dispositivos electrónicos de uso habitual. De esta manera, considerando los tamaños típicos anteriormente descritos para los elementos activos, se puede ver que empleando bloques de construcción molecular de dimensiones inferiores a 1 nm, se puede aumentar más de mil veces el número de componentes de un circuito integrado.

La electrónica molecular nace como concepto con el trabajo de A. Aviram y M. Ratner de 1974 titulado *Molecular rectifiers*.<sup>7a</sup> En este trabajo se mostraba, mediante un modelo teórico, que las moléculas pueden poseer propiedades electrónicas únicas, pudiendo desarrollar funciones electrónicas complejas. En concreto, mostraba cómo una molécula con una unidad dadora de electrones (tetraiafulvaleno, TTF) y otra aceptora de electrones (7,7',8,8'-tetraciano-*p*-quinodimetano, TCNQ), unidas a través de un espaciador, podría exhibir conducción eléctrica preferentemente en una dirección a lo largo de su eje molecular (figura 5).



**Figura 5.** Rectificador molecular diseñado por Aviram y Ratner.

Sin embargo, el desarrollo experimental de estos trabajos teóricos mediante la medida del transporte electrónico a través de moléculas discretas (no una cierta cantidad de moléculas, moles o milimoles, sino una única molécula aislada) solo ha sido posible recientemente mediante el empleo de nuevas técnicas como la microscopía de efecto túnel (STM)<sup>8</sup> o la rotura de uniones controlable

<sup>7</sup> a) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277; b) R. M. Metzger, D. L. Mattern, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *313*, 39.

<sup>8</sup> a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541; b) B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221.

mecánicamente (*Mechanically Controllable Break Junction*, MCBJ).<sup>9</sup> Esta medida constituye la base de la electrónica unimolecular.

Los dispositivos moleculares que engloba la electrónica molecular y que se pueden estudiar gracias a las nuevas técnicas citadas anteriormente van desde: i) rectificadores moleculares,<sup>7</sup> ii) almacenamiento de datos mediante dispositivos de memoria,<sup>10</sup> iii) interruptores moleculares,<sup>11</sup> que permiten que la corriente electrónica fluya o no y, finalmente iv) los cables moleculares,<sup>12</sup> que son uno de los componentes más importantes dentro de la electrónica molecular.

### 1.1.1.- CABLES MOLECULARES

Los cables, en general, son los componentes más básicos de cualquier circuito eléctrico. Si no hay transporte de electricidad, ningún dispositivo eléctrico o electrónico puede desempeñar función alguna. De forma análoga, los cables moleculares son los componentes más básicos (en el sentido de que sobre ellos se sustenta el funcionamiento de todos los dispositivos) de la electrónica molecular orgánica.

Un cable molecular se puede definir de forma general como “una molécula que conecta dos depósitos de electrones”<sup>13</sup> o “una molécula que conduce la corriente eléctrica entre dos electrodos”,<sup>14</sup> y, de manera más estricta, como un dispositivo que conduce en un régimen “donde la dependencia con la distancia (de la transferencia electrónica) puede ser muy débil”<sup>15</sup> (figura 6).

---

<sup>9</sup> a) A. Chakraborty, K. Kumar, K. L. Sebastian, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 85411; b) N. A. Pradhan, N. Liu, C. Silien, W. Ho, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 55; c) L. H. Yu, D. Natelson, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 79; d) M. T. González, S. Wu, R. Huber, S. J. van der Molen, C. Schönenberger, M. Calame, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2238.

<sup>10</sup> T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, *289*, 94.

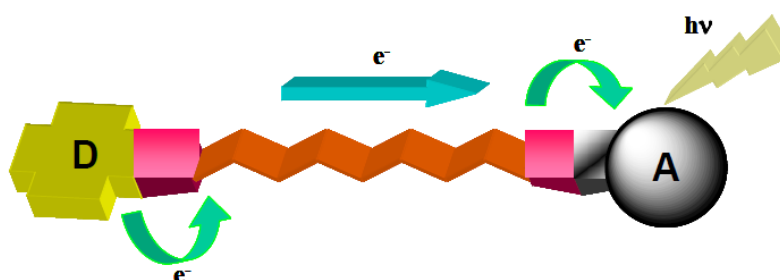
<sup>11</sup> B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.

<sup>12</sup> a) B. Ulgut, H. D. Abruña, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2721; b) F. Chen, N. J. Tao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 429; c) R. J. Nichols, W. Haiss, S. J. Higgins, E. Leary, S. Martin, D. Bethell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2801.

<sup>13</sup> E. G. Emberly, G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 10911.

<sup>14</sup> A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, *300*, 1384.

<sup>15</sup> W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60.



**Figura 6.** Representación esquemática del proceso de transferencia electrónica fotoinducida a través de un cable molecular (representado en naranja entre la unidad dadora, D, y aceptora de electrones, A).

Estos cables moleculares presentan un potencial aún mayor que el de metales y semimetales, gracias a la gran versatilidad que les otorga el poder ser ampliamente modificados durante las distintas etapas de su síntesis. En general, los cables moleculares deben cumplir dos condiciones necesarias: primero, han de ser sistemas robustos (estables química, térmica, fotoquímica y electromagnéticamente), y segundo, deben ser capaces de transportar carga o energía de manera direccional a distancias nanométricas.

#### 1.1.1.1.- Mecanismos de transferencia de carga

La velocidad de transferencia de carga a lo largo de un cable molecular, en un proceso no adiabático,<sup>16,17</sup> idealmente respondería a dos mecanismos distintos, según sea su dependencia con la distancia: si ésta es alta, el mecanismo sería de efecto túnel o supercanje; si la dependencia con la distancia fuese baja, el transporte sería incoherente o por saltos secuenciales. La realidad es que en muchos casos se da una combinación de los dos mecanismos.

En el mecanismo de efecto túnel o supercanje, la transferencia de electrones (o huecos) del dador al aceptor se realiza a través de un puente energéticamente aislado. Durante la transferencia electrónica (TE), los orbitales del puente son utilizados únicamente como un medio de acoplamiento con movimiento no

<sup>16</sup> J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860.

<sup>17</sup> R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265.

nuclear a lo largo del puente.<sup>18</sup> Por su parte, el transporte de carga incoherente o secuencial involucra estados intermedios que se acoplan a un movimiento nuclear del puente y del medio. Dichos estados han de ser energéticamente accesibles y provocan cambios en la geometría de la molécula. Este mecanismo también se denomina secuencial o activado térmicamente.<sup>19</sup>

En cualquier caso, para determinar la capacidad de un cable molecular se emplea la siguiente ecuación:

$$k = k_0 e^{-\beta r_{DA}} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde  $k$  es un parámetro característico de la desactivación de los procesos de transferencia de carga y dependiente con la distancia  $r_{DA}$  (distancia del dador al aceptor de electrones).  $\beta$  se denomina factor de atenuación y es un parámetro que se utiliza para determinar la calidad del cable. Cuanto menor sea el valor de  $\beta$ , mayor será la distancia que puede recorrer la carga sin sufrir penalizaciones. El parámetro  $\beta$  se usa a menudo para caracterizar todo tipo de transporte de carga, aunque por definición solo se podría aplicar a procesos de desactivación exponencial. Si los valores de  $\beta$  son pequeños, se encuentran en un límite denominado camino- $\pi$  a través del cual los electrones viajan coherentemente.<sup>20</sup> Esto puede llevar a confusión, porque la dependencia en distancias cortas también se suelen atribuir a fenómenos de efecto túnel cortos, mecanismo incoherente de *hopping*, los cuales no están regidos por una desactivación exponencial con la distancia. Adicionalmente, el valor  $\beta$  no se considera un parámetro intrínseco de la molécula que actúa como puente, sino al sistema molecular en su conjunto. Los valores típicos de  $\beta$  en diferentes sistemas son de 2.0-5.0 Å<sup>-1</sup> para el vacío, 1.0-1.4 Å<sup>-1</sup> para proteínas y 0.01-0.04 Å<sup>-1</sup> para el caso de sistemas  $\pi$ -conjugados.

#### 1.1.1.1.1.- Mecanismo de supercanje

El término supercanje fue acuñado por primera vez por Kramers<sup>18a</sup> y posteriormente por Anderson.<sup>18b,c</sup> En la transferencia de carga mediante el mecanismo de supercanje, la carga nunca va a estar localizada en el puente, y

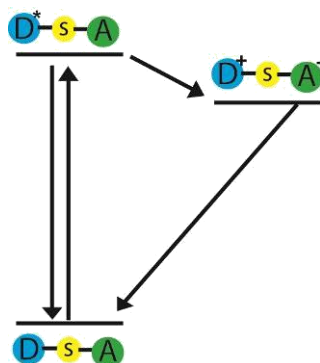
---

<sup>18</sup> a) H. A. Kramers, *Physica* **1934**, *1*, 182; b) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350; c) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2.

<sup>19</sup> Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 61.

<sup>20</sup> F. C. Grozema, Y. A. Berlin, L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10903.

por lo tanto, los estados detectados son aquellos en los que el electrón abandona el dador y cuando dicho electrón llega al aceptor. Los estados formados en la transferencia de carga mediante este mecanismo se denominan estados virtuales (figura 7).

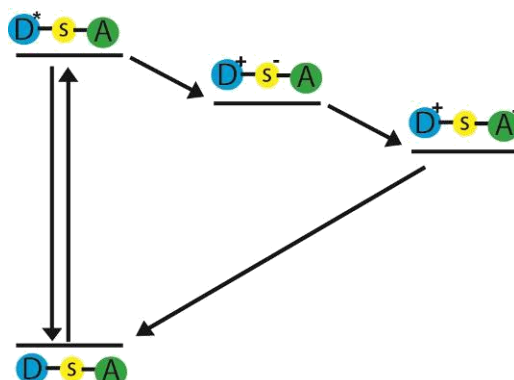


**Figura 7.** Transferencia electrónica a través de un mecanismo de supercanje.

#### 1.1.1.1.2.- Mecanismo de transferencia de carga incoherente o secuencial (hopping)

A medida que se incrementa la longitud del espaciador entre las unidades electroactivas, la interacción por supercanje se hace cada vez más pequeña. De acuerdo con Jortner y colaboradores,<sup>21</sup> el transporte de carga secuencial ocurre cuando: i) existe una inyección de cargas cuasi resonantes (cuando la diferencia de energía entre el dador y el puente es de unas pocas unidades de  $k_B T$ ), ii) hay un solapamiento vibracional de los estados de los pares iónicos formados cuando la carga se mueve de subunidad en subunidad del espaciador, o iii) existe un solapamiento vibracional de los estados de los pares iónicos en los que la carga se localiza en el extremo del espaciador unido al aceptor. Por lo tanto, el mecanismo de transferencia de carga secuencial es sensible a la naturaleza de la difusión de carga del dador al aceptor.

<sup>21</sup> J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, 95, 12759.



**Figura 8.** Transferencia electrónica regida por el mecanismo secuencial.

Al irradiar el sistema, se excita el dador al estado excitado singlete, manteniéndose la molécula neutra. Tras esto, se produce una transferencia de carga desde el dador al espaciador, formándose el catión radical y el anión radical del dador y del espaciador, respectivamente. Finalmente, se produce una segunda transferencia de carga del espaciador al aceptor, originándose el estado de separación de cargas entre el dador y el aceptor (figura 8). Por lo tanto, estos estudios predicen que, en un régimen donde el salto de energía entre los estados inicial e intermedio sea elevado, el mecanismo de supercanje es más efectivo. Por otro lado, si este salto de energía es comparable a la energía de reorganización de la molécula, los mecanismos de supercanje y secuencial compiten.

En términos generales, se puede establecer la dependencia del mecanismo de TE con diferentes factores:

- Longitud del cable: como se ha comentado, cuanto más largo es el cable, mayor es la contribución incoherente a la transferencia de carga.
- Temperatura: con baja temperatura, el transporte será por supercanje; con alta temperatura, predominan los saltos secuenciales.
- *Gap* dador-puente: cuando éste salto de energía es muy grande, el tiempo de contacto es muy pequeño en comparación con el periodo vibracional, y consecuentemente el mecanismo implicado es el de supercanje. Al contrario, cuando este *gap* es pequeño, el tiempo será similar al del periodo vibracional, y el mecanismo de TE será el de saltos secuenciales.

### 1.1.1.2.- Aproximaciones a los cables moleculares

De forma global, se pueden establecer dos aproximaciones distintas para el estudio del comportamiento de un sistema como cable molecular. Si se considera exclusivamente una molécula orgánica que actuará como puente conectada a dos electrodos metálicos, tendremos sistemas de *unión molecular*. Si por el contrario este puente molecular actúa como espaciador unido covalentemente a otras dos moléculas orgánicas que harán las veces de dador de electrones una, y aceptor la otra, los sistemas se consideran como *dador-espaciador-aceptor* (D-s-A).

Las arquitecturas típicas de tipo (D-s-A) constituyen modelos apropiados para el estudio de los procesos de transferencia electrónica a nivel molecular, pues la principal característica de estos sistemas es que en ellos se produce una *transferencia electrónica intramolecular* desde la unidad dadora a la aceptora de electrones, a través del espaciador. Sin embargo, el interés de estas moléculas no se reduce a su estudio como meros sistemas de análisis teórico, sino que son adecuados para la obtención de nuevos dispositivos en el campo de las células fotovoltaicas<sup>22</sup> y en el de los diodos emisores de luz (LED).<sup>23</sup>

La unión molecular supone una aproximación bastante inmediata al estudio del comportamiento de los componentes moleculares dentro de un circuito electrónico, para su empleo potencial integrando dispositivos microelectrónicos convencionales. Esta idea se vio revitalizada con el descubrimiento del STM por parte de Binnig y Rohrer,<sup>24</sup> que supone la manera ideal, aunque no la única, de atrapar una molécula aislada entre dos electrodos (la punta y la superficie del STM) para la medida de la conductancia unimolecular.<sup>25</sup> Otros métodos ampliamente reconocidos para este fin son el uso de un microscopio de fuerza

---

<sup>22</sup> a) B. C. Thompson, J. M. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58; b) G. Dennler, M. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323; c) J. L. Delgado, P. A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853.

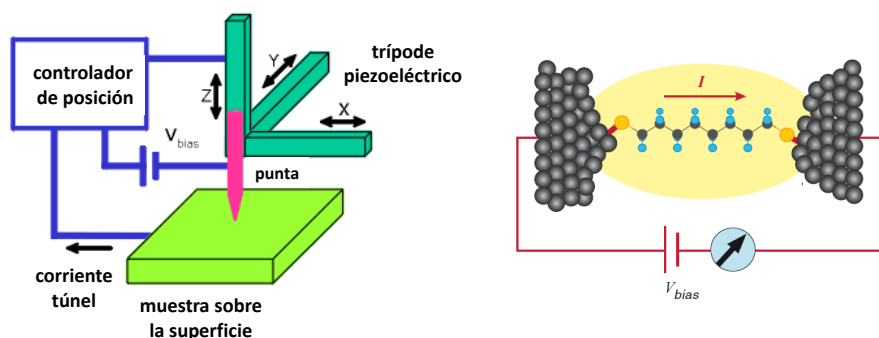
<sup>23</sup> a) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.

<sup>24</sup> G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.

<sup>25</sup> B. Q. Xu, N. J. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221.

atómica conductor (CAFM)<sup>26</sup> y la rotura de uniones controlable mecánicamente (MCBJ),<sup>27</sup> citada anteriormente.

La microscopía STM basa su funcionamiento en el efecto túnel cuántico de electrones, según el cual existe una cierta probabilidad de que circulen electrones entre dos electrodos, punta y superficie, aunque estos no estén en contacto. La posición, a escala atómica, de la punta o de la superficie se establece mediante transductores piezoeléctricos, que permiten realizar movimientos controlados con una precisión de hasta una fracción de la distancia interatómica.<sup>28</sup> De esta forma, mediante la modificación voluntaria y controlada de superficies conductoras (por ejemplo, desplazando un átomo de una posición a otra), se puede estudiar y fabricar el menor de los dispositivos electrónicos posibles: un átomo colocado entre dos electrodos. Extendiendo esta idea, se puede proceder de manera análoga con los cables moleculares, midiendo de esta manera la conductancia de una sola unidad molecular (*conductancia unimolecular*, figura 9).



**Figura 9.** Representación esquemática de un microscopio de efecto túnel y, a la derecha, representación de estudios realizados mediante unión molecular.

<sup>26</sup> X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**, 294, 571.

<sup>27</sup> M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252.

<sup>28</sup> G. Rubio Bollinger, N. Agraït, S. Vieira, *Investigación y ciencia* **2000**, 16.

### 1.1.2.- CABLES MOLECULARES ORGÁNICOS PARA ESTUDIOS DE CONDUCTANCIA UNIMOLECULAR

En los cables moleculares diseñados para ser empleados a nivel unimolecular, además del parámetro general del factor de atenuación, se debe llevar a cabo la medida de la conductancia unimolecular, parámetro de vital importancia cuya medida se realizará por alguna de las técnicas citadas anteriormente.

En general, si visualizamos el anclaje de una única unidad molecular entre dos electrodos metálicos y su sometimiento a una diferencia de potencial que provocará el paso de corriente eléctrica a su través, la cuantificación de la facilidad con la que pasa la corriente eléctrica a lo largo de esta molécula (conductancia,  $G$ ) se hace en términos de la constante de proporcionalidad  $G_0$ , comúnmente llamada cuanto fundamental de conductancia, de manera que:

$$G = G_0 T = (2e^2/h) T \quad \text{Ecuación 2}$$

En esta ecuación, conocida como fórmula de Landauer,<sup>29</sup>  $e$  es la carga del electrón,  $h$ , la constante de Planck, y  $T$ , una función de matrices que evalúa la probabilidad de transmisión de un electrón de un electrodo al otro, como sumatorio de todos los posibles canales que puede emplear el electrón para atravesar el cable. El valor de  $G$  depende, de esta forma, de dos factores fundamentales: la propia naturaleza del cable, por un lado, y la calidad de los contactos que éste establezca con los electrodos, por otro.

La conductancia se puede definir de manera inmediata como el inverso de la *resistencia* (medida de la oposición de un material al paso de corriente). De una manera más exacta, se puede definir como *la facilidad de un objeto o circuito para transportar corriente entre dos puntos*. Por esto, su unidad de medida serán los Siemens ( $1 \text{ S} = 1 \text{ } \Omega^{-1}$ ). En ocasiones, se habla también de *conductividad*, aunque esto suele ser un error conceptual: la conductividad es el inverso de la *resistividad*, que es la resistencia específica de un material (esto es, la conductividad es la *capacidad de un cuerpo o medio para conducir la corriente eléctrica*), y sus unidades son  $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Al ser la conductividad una propiedad intrínseca de cada material, no es válida para comparar la naturaleza de cable molecular de sistemas de distinta constitución, sino para comparar el comportamiento de un sistema que ve modificada su longitud. De esta manera, en una situación ideal, puede decirse que se emplearía la *conductancia* para

<sup>29</sup> S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, 1995.

comparar cables unimoleculares de distinta naturaleza (por ejemplo, distinta conjugación, grupos de anclaje o unidades electroactivas) y la *conductividad* para comparar cables de idéntica naturaleza pero distinta longitud (por ejemplo, cuando se van añadiendo anillos aromáticos a un cable de oligofeniletinileno). Por desgracia, al modificar la longitud de un cable molecular, también se está variando su naturaleza (habrá más conformaciones posibles, los contactos con los electrodos ya no serán iguales...), por lo que también se deben comparar haciendo uso de la conductancia y no de la conductividad.

Como hemos visto en la ecuación 2, la conductancia unimolecular se expresa siempre en función de  $G_0$ , que correspondería a la conductancia de un contacto monoatómico, y en los sistemas orgánicos tiene un valor típicamente comprendido entre  $10^{-6}$  y  $10^{-3}G_0$  (cuanto más próximo a  $G_0$ , mejor será el comportamiento del sistema como cable molecular).

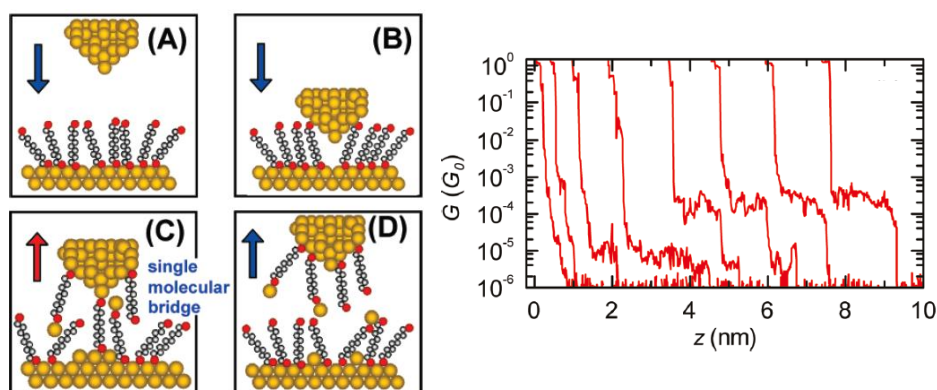
#### 1.1.2.1.- Medida de la conductancia unimolecular

Ya hemos citado diversos métodos para la medida de la conductancia unimolecular. No todos emplean la misma instrumentación. Hay tres técnicas fundamentales para la determinación de la conductancia unimolecular haciendo uso del STM. La primera es la rotura de uniones formadas *in situ* (STM-BJ), diseñada por Xu y Tao en 2003.<sup>25</sup> Esta técnica, relacionada con la MCBJ, consiste en crear un contacto metálico entre punta y la superficie del STM, que a continuación se rompe. En trabajos recientes, la distancia entre la punta y la superficie se puede controlar con una resolución de picómetros, mostrándose esta técnica como muy adecuada para la formación de contactos unimoleculares entre la punta y la superficie del STM.<sup>30</sup> Al separar la punta de la superficie dentro de una disolución del cable molecular, las moléculas de cable se adsorben libremente en el espacio que se forma entre punta y sustrato, de tal manera que se obtienen sus valores de conductancia.

---

<sup>30</sup> A. Mischenko, L. A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Burkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 184.

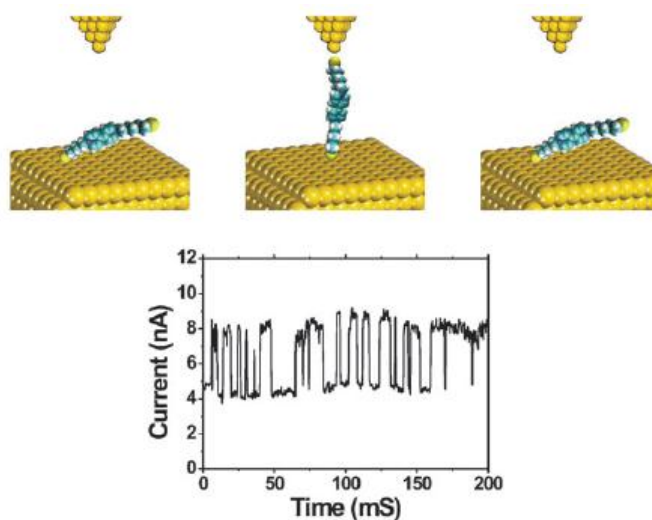
La segunda de las técnicas es la denominada técnica  $I(s)$  ( $I$  por la intensidad de corriente,  $s$  por la distancia), desarrollada por Haiss y colaboradores.<sup>31</sup> En ella, se evita la formación del contacto entre la punta y la superficie; la punta se aproxima al sustrato, que tiene una monocapa del cable con bajo recubrimiento, de manera que cuando la punta está suficientemente próxima a éste, las moléculas de cable forman la unión, pudiéndose medir el paso de corriente a su través (figura 10).



**Figura 10.** Representación de un experimento  $I(s)$  en un STM. (A) La punta del STM se acerca a la superficie, que contiene la molécula que se va a medir en bajo recubrimiento. (B) La punta se aproxima a una distancia menor a la longitud molecular, y (C) se empieza a separar poco a poco, hasta que a una distancia determinada se produce la unión de una sola molécula entre la punta y el sustrato. Al final del proceso, (D), esta unión se rompe. A la derecha podemos ver un histograma típico de las medidas, en el que a una distancia determinada encontramos un *plateau* correspondiente al paso de corriente a través del cable molecular, que se termina al romperse el contacto.

<sup>31</sup> W. Haiss, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Hobenreich, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15294.

También desarrollada por Haiss y colaboradores,<sup>32</sup> la tercera técnica que emplea el STM para la medida de la conductancia unimolecular se denomina técnica  $I(t)$  (intensidad de corriente en función del tiempo). En ella, la punta se mueve a una distancia constante de la superficie con un bajo recubrimiento del cable, distancia que ha sido previamente calculada para ser adecuada y que debe ser ligeramente inferior a la distancia del cable completamente extendido. Al desplazar la punta paralelamente a la superficie, se observan saltos en la señal de la corriente eléctrica, que es monitorizada, saltos que corresponden a la formación estocástica de la unión cable-punta, al “saltar” las moléculas del cable de la superficie a la punta cuando ésta pasa encima de ella (figura 11).



**Figura 11.** Esquema de la técnica de medida  $I(t)$ , y ejemplo de la representación de los valores de conductancia obtenidos mediante esta técnica.

Como se ha comentado anteriormente, también se puede emplear el AFM conductor para estas medidas.<sup>33</sup> El uso del CAFM para la determinación de la conductancia unimolecular pasa por emplear la técnica de rotura de uniones

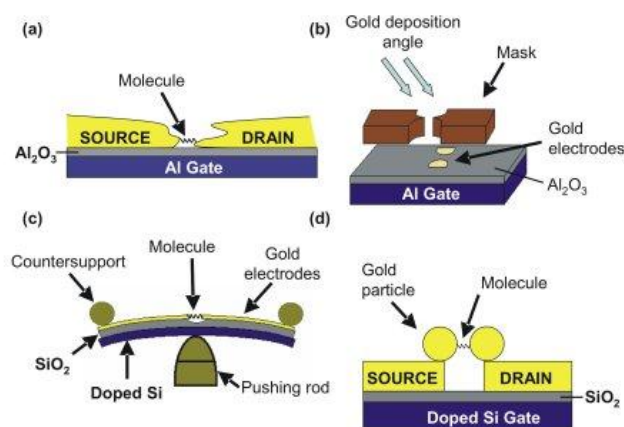
---

<sup>32</sup> W. Haiss, R. J. Nichols, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 4330.

<sup>33</sup> B. Q. Xu, X. Y. Xiao, N. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16164.

formadas *in situ* descrita para el STM adaptada a las particularidades del CAFM, de manera que el fundamento es básicamente el mismo.

Por su parte, la medida basada en MCBJ, término acuñado en 1992,<sup>34</sup> hace uso de la rotura controlada de la unión entre dos electrodos para que una molécula del cable se introduzca en el espacio que se genera al romperse la unión, midiéndose entonces el paso de corriente a través de la molécula desde un electrodo a otro. Hay diversas maneras de lograr la rotura controlada de estas uniones, desde doblando los electrodos,<sup>35</sup> que se depositan sobre una superficie flexible, hasta separándolos a una velocidad lenta, de manera que se vaya estirando la unión hasta generarse un contacto monoatómico, que finalmente se rompe (figura 12).<sup>33</sup>



**Figura 12.** Tipos de dispositivos experimentales empleados en la técnica de MCBJ.

Los distintos tipos de rotura controlada de la unión se han implementado para optimizar el proceso de formación del contacto monoatómico que se debe romper, ya que cuanto más grandes sean las superficies de los dos electrodos,

<sup>34</sup> C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. Dejongh, *Physica C* **1992**, 191, 485.

<sup>35</sup> a) N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **2003**, 377, 81; b) S. M. Wu, M. T. González, R. Huber, S. Grunder, M. Mayor, C. Schonenberger, M. Calame, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 569.

más moléculas de cable se pueden anclar, de manera que la medida obtenida no sería la de la conductancia unimolecular.

Otras técnicas para la medida de la conductancia unimolecular, menos utilizadas en general por ser más difícil asegurar que se produce la unión de una sola molécula entre los electrodos, son la construcción de nanoporos o “nanogaps”,<sup>36</sup> la rotura de uniones por electromigración (EBJ)<sup>37</sup> o los ensamblajes de nanopartículas.<sup>38</sup>

### 1.1.2.2.- Influencia del grupo de anclaje en la conductancia unimolecular

Para que la medida de la conductancia unimolecular sea posible, se deben diseñar cables que no solo cumplan los requisitos buscados en el transporte de electrones, sino que adicionalmente presenten las uniones electrodo-molécula adecuadas, ya que el anclaje de estas unidades moleculares supone un factor crítico en sus propiedades conductoras.

Según sea la naturaleza del cable molecular y la calidad del contacto con los electrodos, el valor de  $G$  que se obtenga puede estar dentro de una distribución de hasta un orden de magnitud.<sup>39</sup> Mejorando la calidad del contacto, se puede disminuir esta distribución, de tal manera que el valor de  $G$  sea lo más exacto posible. Para este fin, la química orgánica se muestra como una herramienta indispensable, permitiendo el diseño y síntesis de muy diversos grupos terminales para una misma estructura de cable molecular.

En la bibliografía se pueden encontrar ejemplos de numerosos grupos terminales empleados para un anclaje eficiente con los electrodos.<sup>40</sup> En general, los más ampliamente usados son los grupos funcionales amina, piridina y tiol,

---

<sup>36</sup> J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, 286, 1550.

<sup>37</sup> E. A. Osorio, T. Bjornholm, J. M. Lehn, M. Ruben, H. S. J. van der Zant, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 374121.

<sup>38</sup> T. Dadoosh, Y. Gordin, R. Krahn, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph, *Nature* **2005**, 436, 677.

<sup>39</sup> S. Martin, F. Giustiniano, W. Haiss, S. J. Higgins, R. J. Whitby, R. J. Nichols, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18884.

<sup>40</sup> a) C. R. Arroyo, E. Leary, A. Castellanos-Gómez, G. Rubio-Bollinger, M. T. González, N. Agrait, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14313; b) W. Hong, D. Z. Manrique, P. Moreno-García, M. Gulcur, A. Mischenko, C. J. Lambert, M. R. Bryce, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2292.

debido a su unión estable con los metales (habitualmente los electrodos de oro) y a su buen contacto electrónico a escala nanométrica. De estos grupos funcionales, el tiol fue el primero en utilizarse<sup>27</sup> y todavía hoy es el más común, gracias al fuerte enlace que forma con muchos metales, como el oro, el cobre o la plata. El transporte de carga a través de una unión molecular entre un metal y un grupo tiol está dominado por el transporte de huecos a través del HOMO del S, pues éste es el orbital más cercano al nivel de Fermi. Sin embargo, se ha demostrado<sup>41</sup> que los grupos tiol se unen en diferentes sitios de la superficie metálica, lo que provoca una distribución amplia en los valores de  $G$ . Adicionalmente, el fuerte enlace S-Au origina cambios en la superficie metálica que provocan variaciones en las capacidades conductoras de las uniones cable-electrodo.

En un trabajo relativamente reciente,<sup>42</sup> se mostraba que el grupo amina es una buena alternativa al tiol, debido a su enlace más uniforme con los metales. El transporte electrónico en una unión metal-molécula-metal con extremos terminales amino también está controlado por el HOMO; sin embargo, su coordinación a la superficie puede cambiar al estirar la unión, obteniendo también una distribución de valores de  $G$ . Por esto, se probó a trabajar con sustituyentes piridilo, en los que el transporte electrónico a través de la unión está controlado por el LUMO.<sup>43</sup> Además, se ha trabajado con el grupo nitrilo, con el que el transporte también está controlado por el LUMO.<sup>30</sup>

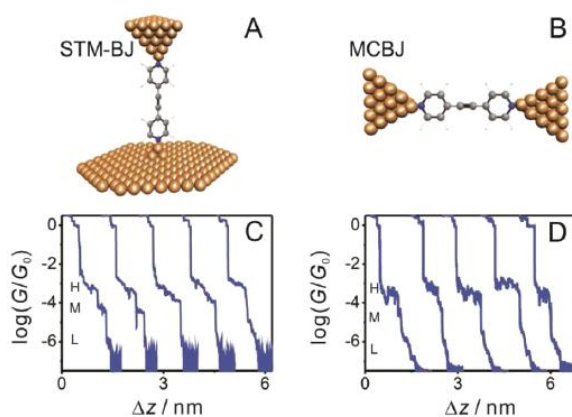
Otro estudio reciente<sup>40b</sup> relaciona la influencia del grupo terminal con el valor de  $G$  que se obtiene mediante dos técnicas distintas, para una estructura fija de cable molecular (figura 13). En concreto, los cables son derivados de 1,2-difeniletino, con cuatro grupos terminales distintos (piridinas en lugar de fenilos, o fenilos sustituidos en posiciones relativas 4 y 4' con -SH, -NH<sub>2</sub> o -CN), y las medidas se hacen mediante MCBJ o STM-BJ.

---

<sup>41</sup> C. Li, I. Pobelov, T. Wandloski, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 318.

<sup>42</sup> S. Y. Quek, L. Venkataraman, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3477.

<sup>43</sup> S. Y. Quek, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 230.



**Figura 13.** Esquemas de una configuración de STM-BJ (A) y MCBJ (B), e histogramas  $\log(G/G_0)$  vs  $\Delta z$  obtenidos para el cable con grupo de anclaje piridilo por STM-BJ (C) y MCBJ (D), en los que se observan los *plateaus* correspondientes a los valores de conductancia del cable.

En este estudio en concreto, los mejores resultados se obtienen para el grupo piridina como grupo de anclaje, por poseer éste menos disposiciones espaciales posibles y menor longitud total la molécula, seguido de amina, tiol y nitrilo.

Otros grupos terminales de los que se pueden encontrar referencias en la bibliografía reciente son isonitrilo (-NC),<sup>44</sup> ácido carboxílico (-COOH),<sup>45</sup> nitro (-NO<sub>2</sub>),<sup>46</sup> trimetilestaño (-SnMe<sub>3</sub>),<sup>47</sup> dimetilfosfina (-PMe<sub>2</sub>),<sup>48</sup> e incluso el fullereno C<sub>60</sub>.<sup>49</sup>

La conclusión a la que se llega tras el estudio de todos estos grupos terminales para el anclaje con los electrodos, teniendo en cuenta que no todos han sido estudiados con el mismo detenimiento y profundidad, es que en general para

<sup>44</sup> E. Loertscher, C. J. Cho, M. Mayor, M. Tschudy, C. Rettner, H. Riel, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1677.

<sup>45</sup> F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874.

<sup>46</sup> L. A. Zotti, T. Kirchner, J. C. Cuevas, F. Pauly, T. Huhn, E. Scheer, A. Erbe, *Small* **2010**, *6*, 1529.

<sup>47</sup> Z. L. Cheng, R. Skouta, H. Vázquez, J. R. Widawsky, S. Schneebeli, W. Chen, M. S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 353.

<sup>48</sup> M. Kamenetska, M. Koentopp, A. C. Whalley, Y. S. Park, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, L. Venkataraman, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126803.

<sup>49</sup> G. Schull, T. Frederiksen, A. Arnau, D. Sánchez-Portal, R. Berndt, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 23.

una misma estructura del cable molecular, el que posibilita un mejor contacto electrónico es el  $-\text{PMe}_2$ , seguido del  $-\text{SH}$  o  $-\text{SMe}$  (que se emplean casi indistintamente) y del  $-\text{NH}_2$ , y peor en general el  $-\text{CN}$  (el resto de los grupos citados son empleados en mucha menor medida). Sin embargo, estos resultados no son extensibles ni a todas las estructuras posibles de cables moleculares, ni a todas las técnicas comúnmente empleadas para la determinación de la conductancia unimolecular. Es decir, todavía no se ha logrado integrar todas las variables posibles (estructura del cable, grupo terminal, técnica de medida) en un solo estudio comparativo que nos brinde unos resultados concluyentes sobre las características más apropiadas de cada una de dichas variables.

### 1.1.2.3.- Estructuras empleadas como cables en conductancia unimolecular

Los requisitos necesarios para que una molécula tenga comportamiento de cable molecular, comentados anteriormente, provocan que no todas las arquitecturas moleculares sean válidas para este fin. A pesar de esto, se pueden encontrar toda una serie de referencias en la bibliografía en las que se realizan estudios de conductancia unimolecular sobre estructuras que no contienen alguna de las propiedades deseadas. Por ejemplo, son numerosos los estudios de conductancia de alcanos, aún recientemente,<sup>40a,50</sup> a pesar de que los alcanos poseen toda una serie de propiedades que, a priori, haría rechazarlos como cables moleculares (por ejemplo, la hibridación  $sp^3$  de sus carbonos no favorece la conjugación electrónica; además, las elevadas posibilidades de torsión de sus enlaces provocan que una misma molécula se pueda encontrar con muchas longitudes diferentes, dificultando la formación del contacto unimolecular entre el cable y los electrodos). Esto se explica en pos de la simplicidad: si se desean estudiar otros factores que no sean la propia naturaleza de cable molecular de un sistema, como el efecto del grupo de anclaje o el desarrollo de una nueva técnica de medida, interesa que el cable tenga la estructura más simple posible, aunque el valor de  $G$  que se obtenga no sea muy elevado.

En general, se pueden encontrar arquitecturas moleculares cuyas propiedades las convierten en candidatos especialmente interesantes a la hora de diseñar

---

<sup>50</sup> C. H. Ko, M. J. Huang, M. D. Fu, C. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756.

cables moleculares para conductancia unimolecular. Las más importantes de ellas serán revisadas a continuación.

#### 1.1.2.3.1.- Nanotubos de carbono como cables moleculares

En el capítulo 2 de la presente tesis doctoral se tratará la funcionalización de nanotubos de carbono (CNTs) para la creación de nanoestructuras funcionales de tipo dador-aceptor. Adicionalmente, los CNTs son unos candidatos muy atractivos para su uso como cables moleculares,<sup>51</sup> gracias a sus extraordinarias propiedades mecánicas y eléctricas, que permiten un confinamiento de los electrones en su interior, de manera que su transporte es casi balístico (unidimensional, únicamente a lo largo del eje longitudinal).

Un CNT aislado se puede asemejar a una única unidad molecular, de manera que la conductancia a lo largo de un único CNT se puede considerar como conductancia unimolecular. Sin embargo, la naturaleza electrónica de los CNTs, con un comportamiento que varía de metálico a semiconductor dependiendo de su estructura y quiralidad, provoca que su conductancia no sea comparable a la del resto de sistemas orgánicos, sino muy superior, con unos valores que van desde  $G_0$  (valor del cuanto fundamental de conductancia) para los CNTs multicapa (*Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWCNTs), en los que las sucesivas capas están eléctricamente aisladas, hasta  $10^7$ - $10^9 G_0$  para los CNTs de pared sencilla (*Single Wall Carbon Nanotubes*, SWCNTs) de carácter metálico.<sup>52</sup>

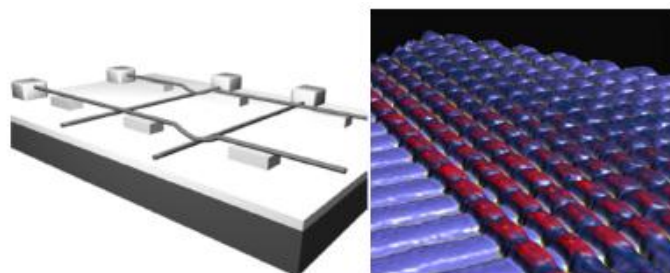
Una serie de CNTs dispuestos en paralelo y perpendicularmente a otra serie de CNTs puede constituir la base para un ordenador basado en la electrónica molecular, siguiendo la arquitectura de los dispositivos denominados *cross-bar latch*, llamados a sustituir a los ordenadores formados por transistores.<sup>53</sup> En ellos, cada cruce entre CNTs representaría una operación lógica (figura 14).

---

<sup>51</sup> a) J. Kong, N. R. Frankling, C. Zhou, M. C. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, 287, 622; b) N. R. Frankling, Y. Li, R. J. Chen, A. Javey, H. Dai, *Chem. Phys.* **2001**, 79, 4571.

<sup>52</sup> J. R. Pinzón, A. Villalta-Cerdas, L. Echevoyen, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 312, 127.

<sup>53</sup> a) A. R. Pease, J. O. Jeppessen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 433; b) Y. Chen, G. Y. Jung, D. A. A. Ohlbug, X. Li, D.R. Stewart, J. O. Jeppessen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, S. R. Williams, *Nanotechnology* **2003**, 14, 462; c) J. R. Heath, M. A. Ratner, *Physics Today* **2003**, 56, 43.



**Figura 14.** Representación (izquierda) e imagen real (derecha) de una memoria de la empresa HP fabricada con la tecnología *cross-bar latch*.

Desgraciadamente, el empleo de CNTs para electrónica molecular está muy por debajo de las expectativas creadas en torno a ellos, debido a su baja solubilidad y a su gran tendencia a formar agregados. Para superar estos impedimentos, mejorando su procesabilidad, se ha de recurrir a distintos tipos de funcionalización, como veremos en el capítulo 2 de la presente memoria.

#### 1.1.2.3.2.- Hidrocarburos conjugados como cables moleculares

Como se ha comentado anteriormente, el cable molecular más sencillo, aunque no más adecuado, consiste en una cadena de carbonos con hibridación  $sp^3$  conectados entre sí. Su principal problema, que no el único, es que se ha demostrado que el acoplamiento electrónico entre los dos electrodos decrece considerablemente al aumentar la longitud del hidrocarburo (la resistencia aumenta con la longitud).

De igual manera, se ha trabajado recientemente con homólogos de alcanos basados en el Si, piedra angular de la electrónica tal y como la conocemos hoy en día: los oligosilanos.<sup>54</sup> Para ellos, se han determinado propiedades muy distintas a las de los alcanos y a las del propio Si cristalino.

Una arquitectura más interesante consiste en idear cables moleculares en los que los sucesivos carbonos tengan hibridación  $sp^2$  (oligoenos). En este sentido, Nuckolls y colaboradores<sup>55</sup> han dado en los últimos tiempos un gran paso

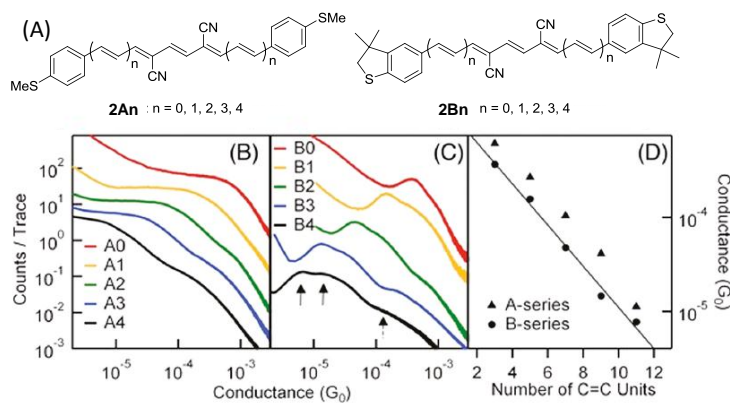
<sup>54</sup> R. S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4541.

<sup>55</sup> J. S. Meisner, M. Kamenetska, M. Krikorian, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1575.

adelante en el estudio de sistemas derivados de hidrocarburos aromáticos conjugados para electrónica molecular orgánica, al lograr ajustar la conductancia unimolecular de toda una serie de moléculas en todo un rango de valores bien definido.<sup>56</sup> En este trabajo, se estudian dos familias de cables moleculares, con idéntica estructura y longitud pero diferentes grupos de anclaje (SMe y un derivado de tiofeno), y realizando las medidas en un STM con punta y sustrato de oro. En ambos casos el átomo responsable del anclaje del cable con la punta y la superficie es el S, que ya se ha visto que forma una unión muy fuerte. De manera importante, los autores logran ajustar el diseño de los cables, modificando su longitud y sustitución, para obtener los valores deseados en el rango previamente definido.<sup>52</sup>

Especialmente para el caso de la serie de moléculas 2B de la figura 15, en los que la rotación del enlace arilo-azufre es casi inexistente (grupo de anclaje derivado del tiofeno), se observan claros picos en la conductancia, aproximadamente en los valores que los autores predijeron y ajustaron con el diseño de las familias de cables moleculares.

Finalmente, los autores del trabajo logran ajustar los mejores valores de conductancia en aproximadamente  $4 \cdot 10^{-4} G_0$ , con un valor del factor de atenuación  $\beta$  de  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figura 15.** Familia de cables moleculares empleada en el estudio (A), histogramas obtenidos tras las medidas, sin selección de datos, (B, C) y representación de la conductancia frente al número de unidades del oligoeno (D).

<sup>56</sup> L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* **2009**, 323, 1193.

#### 1.1.2.3.3.- Cables moleculares organometálicos

Esta familia de cables moleculares está fundamentalmente compuesta por porfirinas y sus oligómeros. Los orbitales HOMO y LUMO de las porfirinas conjugadas están separados normalmente por tan solo 2 eV, y en función del metal que incorpore la estructura porfirínica es posible controlar las propiedades redox de la misma, pudiendo modular así las propiedades eléctricas necesarias para formar cables moleculares.

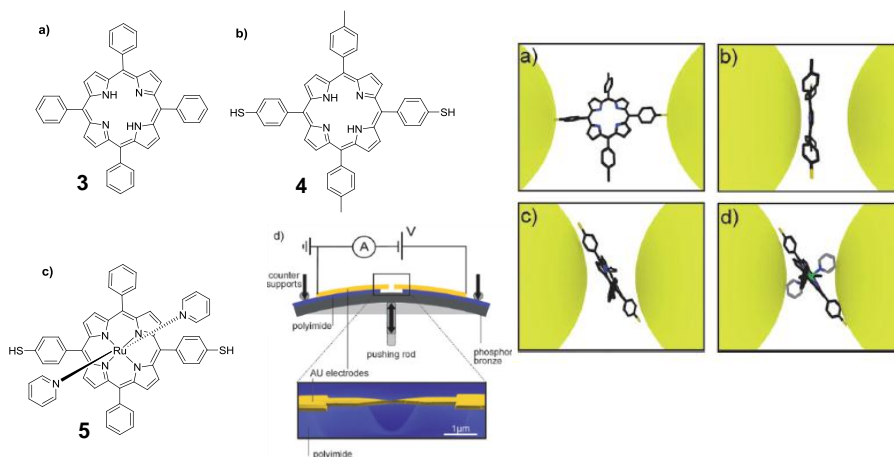
Otro factor que hace interesante el uso de porfirinas como cables moleculares es el elevado tamaño de la unidad monomérica. Esto provoca que los oligómeros sean también de gran longitud incluyendo pocas unidades, lo que facilita que se puedan sintetizar fácilmente cables moleculares rígidos. Como hemos visto anteriormente, la rigidez facilita la formación de las uniones cable-electrodo a nivel unimolecular.

Por todo esto, el empleo de porfirinas como bloques de construcción molecular para la preparación de dispositivos electrónicos ha sido ampliamente estudiado.<sup>57</sup> Recientemente, se ha demostrado que las porfirinas pueden formar uniones estables con los electrodos de un STM en medidas de conductancia unimolecular incluso sin poseer grupos terminales especialmente diseñados para ello (figura 16).<sup>58</sup>

---

<sup>57</sup> a) M. Jurov, A. E. Schuckman, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2297; b) S. Mohnani, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2342.

<sup>58</sup> M. L. Perrin, F. Prins, C. A. Martin, A. J. Shaikh, R. Eelkema, J. H. van Esch, T. Briza, R. Kaplanek, V. Kral, J. M. van Ruitenbeek, H. S. J. van der Zant, D. Dulić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11223.

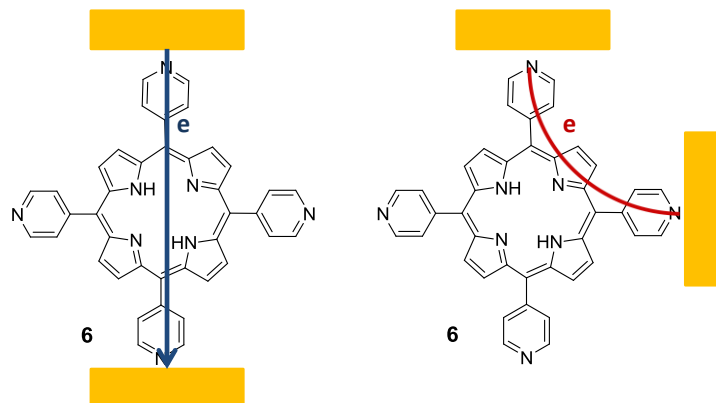


**Figura 16.** Porphirinas empleadas para el estudio y representación de la formación de las uniones en el STM (izquierda) y distintas configuraciones que pueden adoptar las moléculas entre los electrodos (derecha).

Aunque las porfirinas se anclan por sí solas, añadir grupos tiol terminales o grupos axiales derivados de piridina aumenta significativamente la estabilidad de la unión y alarga el *plateau* de conductancia, respectivamente.

Como contrapartida del uso de porfirinas para conductancia unimolecular, cabe destacar el hecho de que el paso de corriente a su través puede tomar dos caminos diferentes, aunque recientemente se ha logrado discriminar el camino preferente (figura 17).<sup>59</sup>

<sup>59</sup> Z. Li, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 63.



**Figura 17.** Representación de los dos posibles caminos de los electrones a través de una porfirina en su tránsito entre los dos electrodos.

La existencia de estos dos caminos distintos, motivada por tener varios puntos de anclaje posibles con los electrodos, dificulta la obtención de *plateaus* o mesetas reproducibles en la medida de la conductancia unimolecular, aunque uno de ellos sea preferente.

#### 1.1.2.3.4.- Cables moleculares constituidos por oligómeros $\pi$ -conjugados

##### i) Oligómeros de 1,4-fenilenetilenos

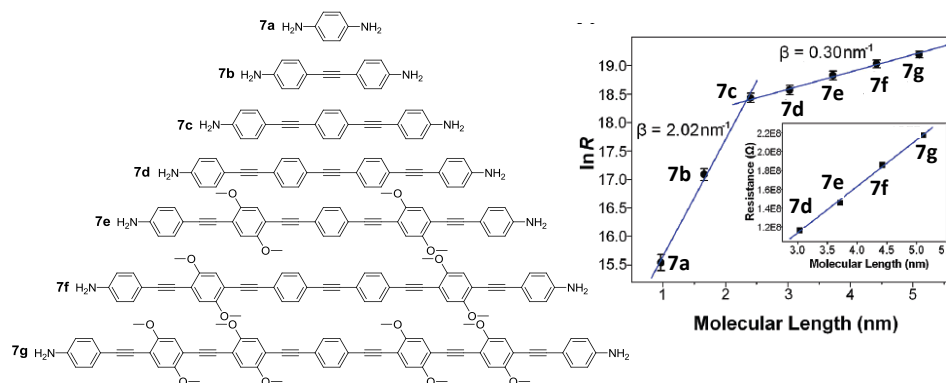
Aunque la primera aproximación que se hizo a la electrónica molecular con anillos bencénicos conjugados se llevó a cabo a través de los más sencillos oligofenilos, el impedimento estérico que representan los protones en posición *orto* de los fenilos en estos cables provoca que los enlaces entre distintas unidades se torsionen de tal manera que, al aumentar la longitud del cable, la comunicación electrónica entre las subunidades de fenileno llega a quedar interrumpida, lo que conlleva una disminución de la conductancia con la distancia.<sup>60</sup> Por ello, se ha recurrido a la estrategia de conectar las unidades aromáticas a través de puentes etinileno (oligofeniletinilenos, *o*PEs) o vinileno (oligofenilvinilenos, *o*PVs), que además presentan la ventaja de que se pueden

<sup>60</sup> D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 257, 33.

sintetizar rápida y fácilmente a través de reacciones de acoplamiento catalizadas por metales de transición.

Recientemente, Wang y colaboradores<sup>61</sup> han llevado a cabo un estudio sistemático de la conductancia unimolecular de una familia entera de *o*PEs. En este caso, realizaron medidas de la resistencia de *o*PEs con grupos aminos terminales, empleados como grupos de anclaje sobre un electrodo de oro (figura 18). En estos estudios obtuvieron la constante electrónica de decaimiento, la resistencia de una molécula sencilla y los valores de corriente frente a voltaje aplicado a través de medidas de STM y de microscopía de fuerza atómica con punta conductora (CAFM).

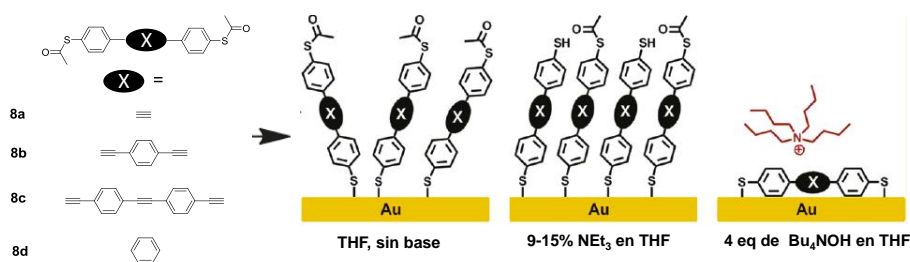
Al representar gráficamente el logaritmo de la resistencia frente a la longitud de la molécula, obtuvieron un comportamiento diferente dependiendo de la longitud del *o*PE. La respuesta de los *o*PEs más cortos (**7a-c**) decae exponencialmente acorde a un mecanismo de supercanje con un valor de  $\beta = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ . Para los *o*PEs más largos (**7d-g**), el comportamiento difiere, ya que la pendiente se suaviza, indicando que el mecanismo imperante es incoherente o de tipo *hopping*, obteniéndose así un valor del factor de atenuación excepcionalmente bajo ( $\beta = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ). De esta manera se ha llevado a cabo un interesante trabajo en el estudio de la transición de un mecanismo de superintercambio al otro de saltos secuenciales.



**Figura 18.** Familia de *o*PEs empleada en el estudio de Wang y colaboradores, y representación de la resistencia molecular frente a la longitud donde se observa claramente el cambio de mecanismo de conducción.

<sup>61</sup> Q. Lu, K. Liu, H. Zhang, Z. Du, X. Wang, F. Wang, *ACS Nano* **2009**, 3, 3861.

Aún más recientemente, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de la formación de monocapas autoensambladas (SAMs) para dispositivos de electrónica molecular de una serie de oligofenilos y *o*PEs.<sup>62</sup>



**Figura 19.** Serie de moléculas empleadas en el estudio de formación de SAMs y representación esquemática de la formación de dichas SAMs en diferentes condiciones.

Como se puede ver en la figura 19, la SAM no se forma en condiciones básicas tales que la especie predominante sea el ditiolato, sino que requiere de la presencia de al menos uno de los grupos tioacetato sin desproteger en cierta proporción de moléculas para su formación. De hecho, las mejores condiciones para la formación de la SAM resultan ser aquellas en las que coexisten moléculas con los dos tioles con, en mayor proporción, moléculas con un tiol y un tioacetato (9-15% de NE<sub>3</sub> en THF). Adicionalmente, se llega a la conclusión de que la obtención de resultados razonables en la formación de dispositivos de electrónica molecular no es sinónimo de la formación óptima de una SAM con un empaquetamiento de calidad.

## ii) Oligómeros de 1,4-fenilvinilenos

Los *o*PVs se consideran hoy día los sistemas más versátiles para la transferencia de carga. Las subunidades de fenilvinileno, gracias a la barrera rotacional de los enlaces (mucho mayor que para el caso de los *o*PEs), son

<sup>62</sup> H. Valkenier, E. H. Huisman, P. A. van Hal, D. M. de Leeuw, R. C. Chiechi, J. C. Hummelen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4930.

coplanares.<sup>63</sup> De esta forma, la rigidez conformacional preserva la conjugación  $\pi$  a lo largo del puente, lo que otorga a los *o*PVs unos valores de conductancia aproximadamente un orden de magnitud mayor que el de los *o*PEs.<sup>64</sup>

A pesar de esto, debido a la isomería *cis-trans* de los sucesivos dobles enlaces de los *o*PVs, estos no se muestran como candidatos idóneos para llevar a cabo medidas de conductancia unimolecular, pues la presencia de todas estas geometrías posibles dificulta el trabajo de discriminación de una única molécula a la hora de anclarla entre dos electrodos. Es por esto que los *o*PVs se han empleado fundamentalmente como espaciadores integrados en estructuras del tipo D-s-A.

#### 1.1.2.3.5.- Cables moleculares tipo *dumbbell*

Una estrategia que está siendo implementada en los últimos tiempos para afrontar el reto de tener la certeza de que es una única unidad molecular lo que queda atrapado entre los electrodos, es el uso de sendas unidades de  $C_{60}$  en los extremos del cable molecular en cuestión, al haberse demostrado que este  $C_{60}$  se une adecuadamente a los electrodos y además permite una buena transferencia de carga a su través,<sup>65</sup> lo que ha llegado a permitir la medida de conductancia a través de dos unidades de  $C_{60}$  apiladas.<sup>65b</sup>

En el caso de los cables moleculares tipo *dumbbell* o  $C_{60}$ -s- $C_{60}$ , las unidades de  $C_{60}$  ayudan además al reconocimiento y manipulación de una única unidad molecular en el STM. En un estudio reciente en el que ha participado nuestro grupo de investigación,<sup>66</sup> se establece un protocolo, empleando este tipo de

---

<sup>63</sup> C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 431.

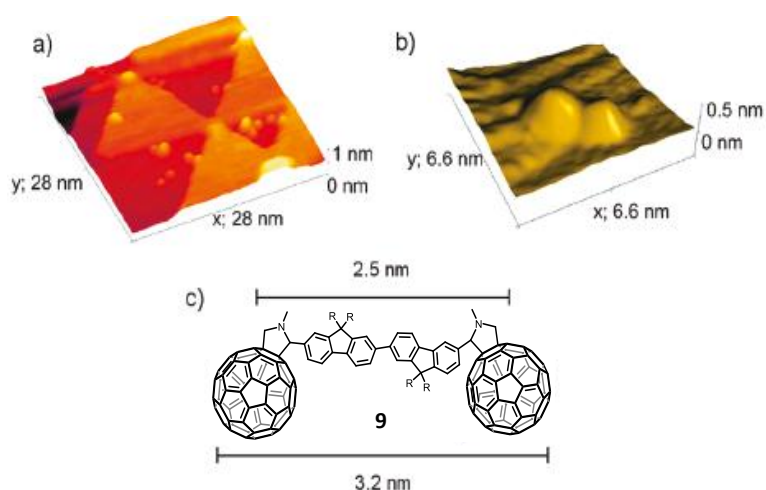
<sup>64</sup> a) C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505; b) J. Reichert, R. Ochs, D. Bechmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. V. Lohneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804; c) R. Huber, M. T. González, S. Wu, M. Langer, S. Grunder, U. Horhoiu, M. Mayor, M. R. Bryce, C. Wang, R. Jitchati, C. Schönenberger, M. Calame, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1080.

<sup>65</sup> a) C. A. Martín, D. Ding, J. K. Sørensen, T. Bjørnholm, J. M. von Ruitenbeek, H. S. J. van der Zant, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13198; b) G. Schull, T. Frederiksen, M. Brandbyge, R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 206803; c) D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1587.

<sup>66</sup> E. Leary, M. T. González, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martín, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2236.

cables moleculares, para aislar sin ningún género de dudas una única unidad de cable molecular en una superficie metálica y anclarlo a la punta del STM en condiciones ambientales. Una vez formada la unión superficie-cable-punta, se puede monitorizar la conductancia de esta unidad molecular aislada.

Es estas condiciones, las unidades de  $C_{60}$  cumplen una doble función. En primer lugar, ayudan a la localización de los cables moleculares depositados en la superficie del STM, al ser unos grupos terminales muy voluminosos (en la figura 20 se pueden ver imágenes de STM en las que se observan las moléculas como dos esferas próximas en el espacio). En segundo lugar, una vez que se ha identificado inequívocamente una molécula, los  $C_{60}$  colaboran en la creación de la unión de ésta a la punta del STM y la conectan electrónicamente con la superficie de oro a través de las unidades de fluoreno.



**Figura 20.** (a) Imagen de STM a bajo recubrimiento de la molécula depositada sobre Au (111) en condiciones ambientales. (b) Imagen de STM de alta resolución de una única molécula. (c) Cable molecular de trabajo.

Para la molécula **9**, se llevaron a cabo medidas de la conductancia unimolecular adecuando el procedimiento diseñado por Xu y colaboradores.<sup>25</sup> Los resultados finales mostraron una conductancia unimolecular de

aproximadamente  $2 \cdot 10^{-4} G_0$ , valor en concordancia con los habituales para sistemas orgánicos.

#### 1.1.2.3.6.- Cables moleculares con unidades electroactivas

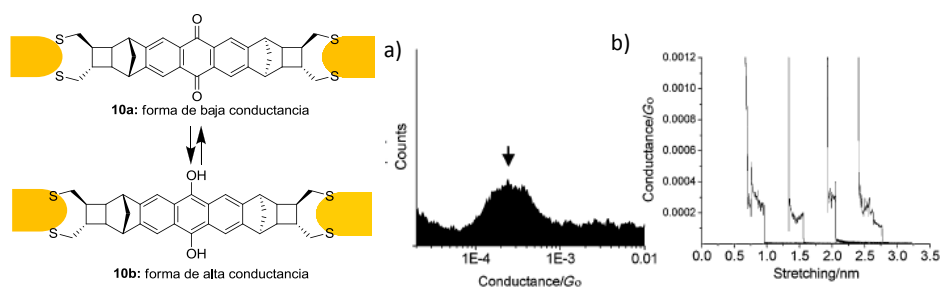
En los últimos tiempos se está generando un gran interés por el uso de cables moleculares para electrónica unimolecular con unidades electroactivas en su estructura. De esta forma, modificando electroquímicamente el estado redox de esta unidad electroactiva, se logra cambiar el comportamiento del cable frente al paso de corriente, obteniendo un comportamiento de interruptor molecular adicional al de cable molecular.

A día de hoy, no son muchos los ejemplos en la literatura de unidades electroactivas integradas en cables moleculares para este fin.<sup>67</sup> Un estudio reciente de Paddon-Row y colaboradores<sup>68</sup> hace uso del par redox antraquinona/dihidroantraquinona (AQ/H<sub>2</sub>AQ) para crear un interruptor molecular reversible que puede pasar del estado de alta conductancia (H<sub>2</sub>AQ) al de baja conductancia (AQ) electroquímicamente *in situ* al tomar las medidas haciendo uso de una técnica de STM-BJ (figura 21). Adicionalmente, este par redox se puede controlar también modificando el pH del medio, lo que otorga a este sistema un interés extra al tener varias maneras de lograr el cambio deseado en conductancia.

---

<sup>67</sup> a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. González, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agrait, N. Martín, *Chem. Commun.* **2007**, 4854; b) J. Liao, J. S. Agutson, S. Wu, C. Schönenberger, M. Calame, Y. Leroux, M. Mayor, O. Jeannin, Y. F. Kan, S. X. Liu, S. Decurtins, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 759; c) D. Fracasso, H. Valkenier, J. C. Hummelen, G. C. Solomon, R. C. Chiechi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9556.

<sup>68</sup> N. Darwish, I. Díez-Pérez, P. Da Silva, N. Tao, J. J. Gooding, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3257.



**Figura 21.** Uno de los cables moleculares empleados en el estudio, en sus dos estados de oxidación (formas de alta y baja conductancia), e histograma obtenido (a) y curvas individuales de corriente transitoria típicas (b).

Finalmente, en el trabajo se obtienen evidencias del comportamiento como interruptor molecular de la estructura representada en la figura 21, alcanzándose unos valores de conductancia de aproximadamente  $3 \cdot 10^{-4} G_0$ .

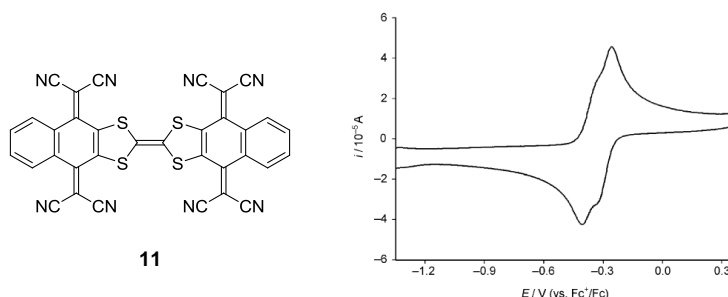
### 1.1.3.- SISTEMAS DADOR-ACEPTOR CON TRANSFERENCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR

Desde el trabajo seminal de Aviram y Ratner,<sup>7a</sup> se ha dedicado un importante esfuerzo investigador a la preparación de sistemas covalentes D-s-A y, más específicamente, a las díadas del tipo TTF-s-TCNQ, por su potencial aplicabilidad en electrónica molecular y optoelectrónica.<sup>4</sup>

El reto sintético de conectar covalentemente un dador electrónico como es el TTF con el potente aceptor TCNQ no es en absoluto trivial, y solo grupos muy experimentados en el área han podido describir y caracterizar correctamente algunas díadas TTF-s-TCNQ.<sup>69</sup>

<sup>69</sup> a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589; b) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, C. Pearson, M. C. Petty, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4635; c) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5370; d) E. Tsiperman, J. Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4015; e) J. Santos, B. Illescas, N. Martín, J. Adrio, J. C. Carretero, R. Viruela, E. Ortí, F. Spänig, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2957.

Siguiendo esta línea de trabajo, recientemente se ha descrito la síntesis y estudio de una tríada TCNQ-TTF-TCNQ<sup>70</sup> en la que las unidades electroactivas están directamente fusionadas, sin mediar espaciador ninguno.



**Figura 22.** Estructura de la tríada (izquierda) y voltamperograma cíclico de la molécula (derecha), en DMSO/benzonitrilo 45:55, con Fc<sup>+</sup>/Fc como sistema de referencia y una disolución 0.1 M de [NnBu<sub>4</sub>]PF<sub>6</sub> como electrolito soporte.

En el estudio electroquímico de la tríada se observan dos procesos reversibles de reducción muy próximos, correspondientes a las ganancias consecutivas de dos electrones por parte de las dos unidades de TCNQ. Este hecho indica que existe una interacción electrónica entre estas dos unidades a través del puente de TTF. Esta transferencia electrónica entre el TTF y las dos unidades de TCNQ se confirmó también mediante medidas del espectro de UV-Vis-NIR de la molécula, que muestra una ancha banda de absorción a aproximadamente 800 nm que se asigna al proceso de transferencia de carga fotoinducida.

### 1.1.3.1.- Sistemas D-s-A no planares

La estructura electrónica de los distintos sistemas D-A moleculares se puede modificar mediante la introducción de unidades electroactivas de diferente

<sup>70</sup> F. Otón, V. Lloveras, M. Mas-Torrent, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10902.

naturaleza, como es el caso de materiales dadores como oligotiofenos o trifenilaminas, combinados con distintos aceptores.<sup>71</sup>

Dentro del trabajo desarrollado por nuestro grupo de investigación, cabe destacar la preparación de sistemas D-s-A de estas características empleando C<sub>60</sub> o TCNQ como unidadesceptoras, TTF, exTTF o porfirinas como unidades dadoras, y una gran variedad de espaciadores de distinta naturaleza.<sup>72</sup>

Sin embargo, aunque se ha conectado una gran variedad de unidades dadoras y receptoras, la estrategia común ha sido la de buscar una geometría plana, con el objetivo de facilitar al máximo la conjugación entre ambas unidades. Debido a esto, hay pocos ejemplos descritos en la literatura de cromóforos D-A no planares.<sup>73</sup> Si a esto le sumamos que la relación entre la conjugación  $\pi$  entre el dador y el aceptor y las propiedades electrónicas de estos cromóforos de geometría no planar ha empezado a ser estudiada sistemáticamente tan solo de forma reciente,<sup>74</sup> encontramos la causa del porqué todavía hoy este es uno de los campos de la electrónica molecular con un desarrollo más limitado.

<sup>71</sup> a) U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Gruß, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776; b) B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063; c) X. Zhao, C. Piliago, B. Kim, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2325; d) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Uhrich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897; e) J. Zhang, G. Wu, C. He, D. Deng, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3768.

<sup>72</sup> a) N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illescas, D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1015; b) A. Molina-Ontoria, M. Wielopolski, J. Gebhart, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2370; c) M. Wielopolski, J. Santos, B. M. Illescas, A. Ortiz, B. Insuasty, T. Bauer, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 765; d) F. G. Brunetti, J. L. López, C. Atienza, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4188.

<sup>73</sup> a) J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *19*, 2045; b) T. M. Pappenfus, D. K. Schneiderman, J. Casado, J. T. López Navarrete, M. C. Ruiz Delgado, G. Zotti, B. Vercelli, M. D. Lovander, L. M. Hinkle, J. N. Bohnsack, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 823-831.

<sup>74</sup> a) P. Reutenauer, M. Kivala, P. D. Jarowski, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2007**, 4898; b) M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, B. Enko, P. Seiler, I. B. Müller, N. Langer, P. D. Jarowski, G. Gescheidt, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4111; c) M. Yamada, P. Rivera-Fuentes, W. B. Schweizer, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3532; d) S.-I. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1994; e) M. Jordan, M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 396; f) B. Breiten, Y.-L. Wu, P. D. Jarowski, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Griesser, C. Onitsch, G. Gescheidt, W. B. Schweizer, N. Langer, C. Lennartz, F. Diederich, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 88.

Estos cromóforos D-A  $\pi$ -conjugados no planares, cuando son adecuadamente diseñados para dar la transferencia de carga a bajas energías, presentan ciertas propiedades que los hacen especialmente interesantes y distintos de los sistemas de geometría plana. Gracias a su geometría, presentan una menor agregación, lo que les confiere una mayor solubilidad, aumentando así su procesabilidad y por lo tanto su aplicabilidad. Adicionalmente, algunos de estos sistemas subliman, formando fácilmente películas amorfas. Esto los hace especialmente indicados para su uso en dispositivos optoelectrónicos basados en óptica no lineal o en el procesamiento de señales.

Una metodología sencilla que permite lograr cromóforos no planares de pequeño tamaño consiste en llevar a cabo una reacción de cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación (esquema 1) entre un alquino rico en electrones (sustituido con los grupos dadores que promoverán la transferencia de carga en el producto final) y una olefina deficitaria en electrones (sustituida con los grupos aceptores que recibirán la carga de los dadores).

En general, los diferentes grupos R sustituyentes del alquino y de la olefina deben ser de un tamaño tal que permita la aproximación y cicloadición de las dos especies, es decir que preferentemente han de ser poco voluminosos.

Aunque esta reacción típicamente se ha empleado para obtener sistemas de pequeño tamaño, también se puede promover en la formación de oligómeros *push-pull* que finalmente lleven a la obtención de polímeros y dendrímeros.<sup>75</sup>

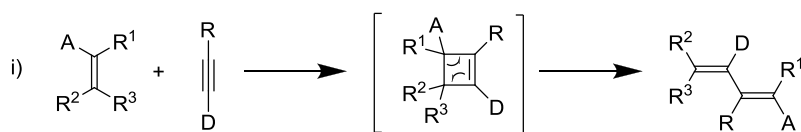
Una de las olefinas que más se ha empleado para este tipo de reacciones es el tetracianoetileno (TCNE),<sup>76</sup> con el que, además de las excelentes propiedades optoelectrónicas y demostrada utilidad de los cromóforos que se obtienen,<sup>77</sup> la reacción suele progresar rápida y eficientemente, logrando los productos finales con elevados rendimientos. Otro sistema estudiado para este tipo de reacciones, que se podría considerar como un TCNE extendido, es el TCNQ.<sup>73a</sup>

---

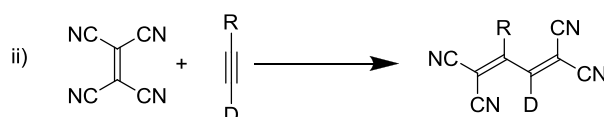
<sup>75</sup> F. Silvestri, M. Jordan, K. Howes, M. Kivala, P. Rivera-Fuentes, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, P. Seiler, M. Chiu, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6088.

<sup>76</sup> a) T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2005**, 737; b) M. Jordan, M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 396.

<sup>77</sup> T. Shoji, S. Ito, K. Toyota, M. Yasunami, N. Morita, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8398.



D: Dador de electrones  
 A: Aceptor de electrones  
 R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>: resto de sustituyentes



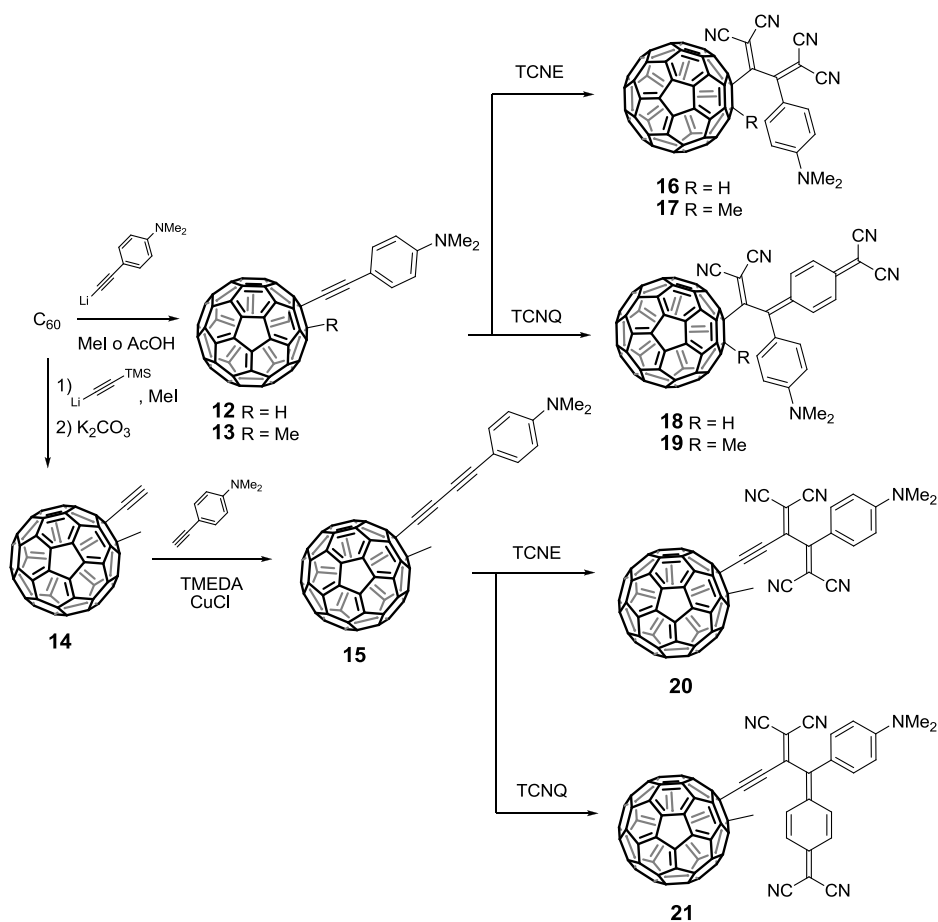
**Esquema 1.** i) Mecanismo general de una cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación. ii) Caso concreto empleando el TCNE como olefina pobre en electrones.

El TCNE facilita el transcurso de la reacción, promoviendo especialmente la formación del intermedio de reacción, gracias a sus cuatro grupos -CN sustituyendo al doble enlace, que son grupos fuertemente aceptores de electrones y además de pequeño tamaño, por lo que la aproximación entre el doble y el triple enlace se da sin impedimento estérico.

En general, una geometría muy alejada de la planaridad en estos sistemas *push-pull* conlleva una ruptura de la conjugación y por tanto una disminución en la eficiencia del proceso de transferencia de carga. Sin embargo, se ha observado, mediante el estudio de los máximos de absorción de los espectros UV-Vis de los productos, que este no es el caso para las estructuras obtenidas a partir de cicloadición/cicloversión de TCNE o TCNQ y un alquino rico en electrones.

Esta formación de cromóforos *push-pull* D-A mediante reacción de cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación empleando TCNE o TNCQ como olefina pobre en electrones y un alquino activado electrónicamente ha sido estudiada ampliamente por Diederich y colaboradores.<sup>74,75</sup> Sin embargo, los ejemplos en los que el alquino está desactivado por la presencia de un sustituyente aceptor de electrones son mucho menos numerosos,<sup>74d</sup> y se caracterizan por la presencia conjunta de un grupo activante y otro desactivante en el alquino. Esto es debido a que es indispensable que este alquino posea una

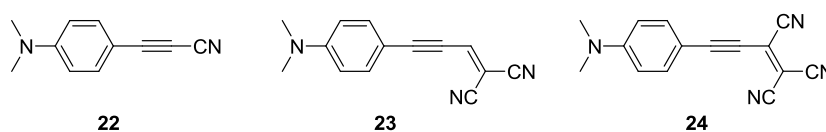
gran densidad de electrones para que se complete la primera etapa de la reacción, es decir, la cicloadición [2+2]. El sustituyente aceptor de electrones con el que más se ha trabajado hasta ahora ha sido el fullereno  $C_{60}$ ,<sup>74d</sup> cuyo efecto desactivante se contrarresta añadiendo al alquino un resto de *N,N*-dimetilanilina que aumenta la densidad electrónica sobre el triple enlace (esquema 2).



**Esquema 2.** Conjunto de reacciones de cicloadición [2+2] más retroelectrociclación llevadas a cabo sobre triples enlaces sustituidos con  $C_{60}$  y  $TCNE$  o  $TCNQ$  por Diederich y colaboradores.

Es interesante observar cómo para el caso de la molécula **15** del esquema 2, en la que hay dos triples enlaces fusionados, la adición tanto de TCNE como de TCNQ se da sobre el que no está sustituido directamente con el C<sub>60</sub>, es decir, sobre el triple enlace más rico en electrones de los dos. De igual manera, en la reacción de **12** y **13** con TCNQ, de los dos posibles productos para cada molécula (que el esqueleto quinónico quede unido al carbono del triple enlace más cercano o más lejano al C<sub>60</sub>), se observa que solo se forma uno de ellos: el isómero en el que el anillo de quinona queda más lejos del C<sub>60</sub>, esto es, el de menor impedimento estérico. Para formarse el otro isómero posible, el intermedio de reacción se formaría con este anillo y el C<sub>60</sub> demasiado próximos, por lo que el impedimento estérico es demasiado grande.

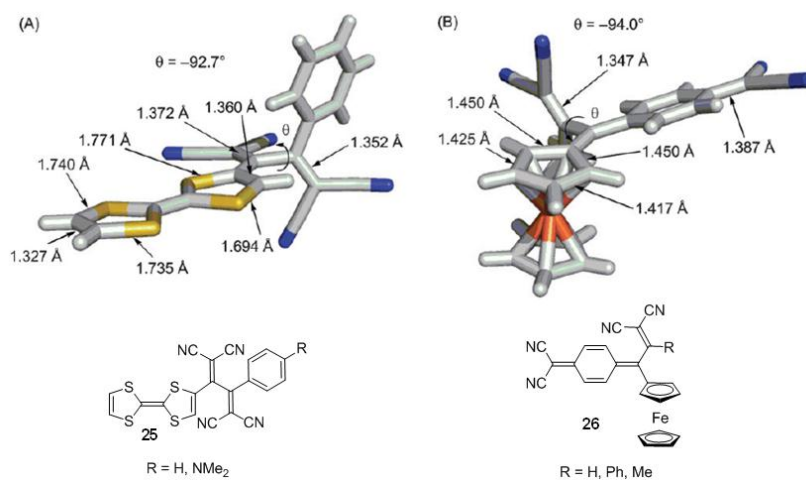
Siguiendo la misma estrategia, también se ha estudiado esta reacción sobre alquinos sustituidos con el grupo dador *N,N*-dimetilaniлина y grupos -CN como grupos aceptores,<sup>74a,b</sup> bien sea un solo grupo -CN o un doble enlace sustituido con dos o tres de estos grupos -CN (dicianovinilo y tricivaninilo, respectivamente, figura 23).



**Figura 23.** Ejemplos representativos de triples enlaces sustituidos con grupos desactivantes empleados para preparar cromóforos *push-pull* a través de reacciones de cicloadición/cicloversión.

En estas situaciones, si el triple enlace se encuentra demasiado desactivado (casos del dicianovinilo o tricivaninilo como sustituyentes), puede ser necesario hacer al doble enlace más reactivo, por lo que éste se sustituye también con grupos más electroaceptores. En este sentido, resulta interesante el empleo del derivado F<sub>4</sub>-TCNQ<sup>74b</sup> en lugar del TCNQ. Al tener los cuatro F sustituyendo, resulta más reactivo en este tipo de cicloadiciones, al tiempo que mantiene en buena medida el resto de propiedades de los productos de estas reacciones con el TCNQ.

En cuanto a los casos más estudiados, resultan de especial interés aquellos en los que el grupo dador del alquino es el TTF o el ferroceno (Fc).<sup>78</sup> En ellos, la estructura de rayos X pone de manifiesto cómo las unidades dadoras mantienen la conjugación con la mitad de las unidadesceptoras de CN, al mantenerse en el mismo plano (figura 24).



**Figura 24.** Sistemas *push-pull* derivados de TTF y Fc preparados. En la estructura de rayos X puede verse la coplanaridad entre el dador y la mitad de los aceptores.

La coplanaridad observada entre el TTF o el Fc y los grupos dicianovinilo provenientes del TCNE o TCNQ favorece, por tanto, que se den procesos de transferencia de carga intramolecular incluso en el estado fundamental. Es especialmente reseñable que en estos cromóforos se observan unos saltos de energía ópticos HOMO-LUMO muy similares a los de los cromóforos de TTF y Fc planos descritos previamente,<sup>79</sup> esto es, que la eficiencia de la conjugación entre el dador y los aceptores es tan buena como en el caso de los cromóforos que mantienen los grupos electroactivos coplanares.

<sup>78</sup> S. I. Kato, M. Kivala, W. B. Schweizer, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8687.

<sup>79</sup> a) S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 1555; b) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.

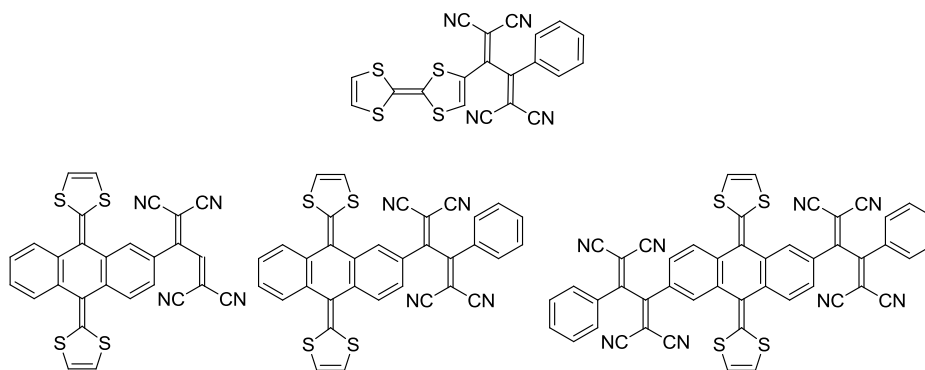
## **1.2. OBJETIVOS**

En la introducción y en los antecedentes de este primer capítulo de memoria de tesis se ha pretendido evidenciar el hecho de que la electrónica tal y como la conocemos hoy en día está llegando a sus límites, de tal manera que si se pretende continuar con su desarrollo y miniaturización, se deben crear unos nuevos fundamentos sobre los que se sustenten los dispositivos diseñados a partir de ahora. La química orgánica se muestra como la mejor alternativa para el diseño de modernos sistemas que sienten las bases de esta nueva electrónica sustentada en materiales moleculares, de tal manera que se desarrollen dispositivos electrónicos más pequeños, más eficientes, más baratos y de producción menos agresiva con el medio ambiente.

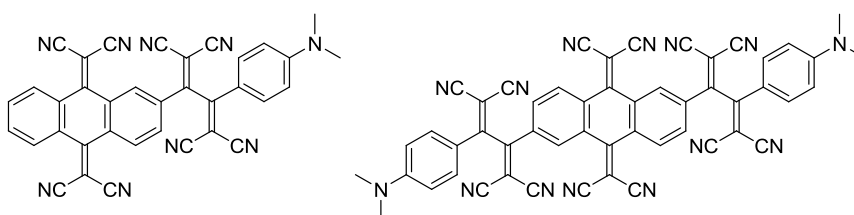
Para llegar a esta situación en que los dispositivos electrónicos de consumo basen su funcionamiento en moléculas orgánicas que hagan las veces de cables, transistores, rectificadores, etc., todavía hay mucho camino por recorrer. En la presente tesis doctoral se han fijado una serie de objetivos con los que se pretende ayudar a llegar a este fin; aquellos abordados en este primer capítulo son los siguientes:

- Se pretende sintetizar y estudiar nuevas familias de sistemas D-s-A no planares, con posibles aplicaciones en óptica no lineal, procesamiento de señales...
- Se sintetizarán cables moleculares de tipo *o*PE para el desarrollo de una nueva técnica de medida de la conductancia unimolecular en seco (sin disolución) y condiciones ambientales.
- Se llevará a cabo el diseño y síntesis de nuevos cables moleculares derivados de unidades electroactivas (TTF, exTTF o TCAQ) para estudiar su posible empleo como interruptores unimoleculares.

Los nuevos sistemas D-A diseñados son derivados, mediante reacciones de cicloadición [2+2] seguidas de retroelectrociclación, de TTF y exTTF (figura 25) y TCAQ (figura 26). Además, se llevará a cabo un completo estudio teórico de los procesos de transferencia de carga intramolecular en estas moléculas. Adicionalmente, se estudiará el comportamiento de alguna de estas moléculas sobre superficies formando monocapas con diferente grado de organización.

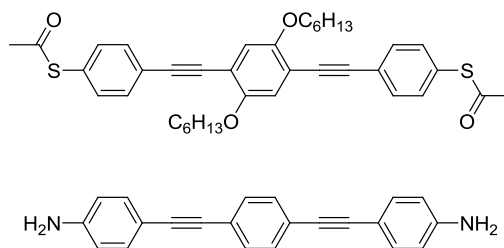


**Figura 25.** Cromóforos *push-pull* derivados de TTF o exTTF cuya síntesis se abordará en la presente tesis.



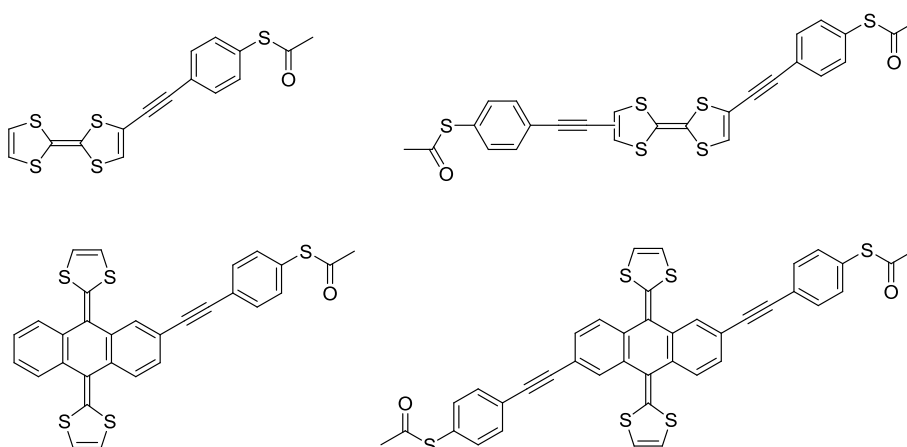
**Figura 26.** Sistemas D-A derivados de TCAQ propuestos mediante reacción de cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación.

Para desarrollar la nueva metodología de medida de la conductancia unimolecular, creando contactos moleculares entre los electrodos de un STM con el cable en sólido y en condiciones ambiente, se llevará a cabo la síntesis de cables anteriormente estudiados en la literatura. Sus estudios previos servirán como referencia para compararlos con los valores que se obtengan, de forma que se pueda evaluar la técnica desarrollada. Los cables moleculares que se emplearán en este estudio se muestran en la figura 27.

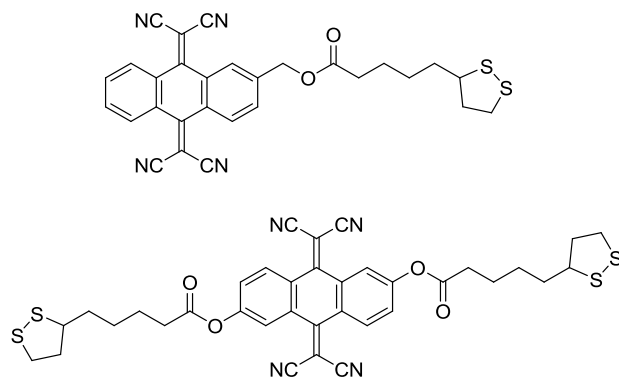


**Figura 27.** Cables moleculares con los que se estudiará la mejor manera de crear los contactos cable-electrodos en condiciones ambiente.

Igualmente, se sintetizarán cables moleculares con distintas unidades electroactivas en su constitución (TTF y exTTF, figura 28, o TCAQ, figura 29), para realizar un estudio de la conductancia a nivel unimolecular de estos sistemas, que pudiesen actuar como interruptores moleculares gracias a la diferente conductancia de sus estados redox.



**Figura 28.** Estructuras para la medición de conductancia unimolecular con una unidad electroactiva dadora de electrones (TTF o exTTF) en su constitución.



**Figura 29.** Cables moleculares para conductancia unimolecular con una unidad electroactiva aceptora de electrones (TCAQ) en su estructura.

El estado de oxidación de la unidad central electroactiva de estos cables se puede modular electroquímicamente, lo que posibilita su comportamiento como auténticos interruptores frente al paso de corriente.

### **1.3. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### 1.3.1.- SÍNTESIS Y ESTUDIO DE NUEVOS SISTEMAS DADOR-ACEPTOR NO PLANARES

En los antecedentes del presente capítulo ya se ha hecho mención a la gran importancia del estudio de sistemas D-A que exhiben transferencia de carga intramolecular, debido a la gran variedad de potenciales aplicaciones que presentan en campos tan variados como la optoelectrónica o la electrónica molecular orgánica. Dentro de la multitud de estructuras que cumplen el requisito de presentar esta transferencia de carga (CT) intramolecular, aquellas que presentan una geometría no planar son las menos estudiadas, a pesar de poseer propiedades intrínsecas derivadas de su estructura que los convierte en candidatos idóneos para desempeñar ciertas funciones en, por ejemplo, óptica no lineal o procesamiento de señales.

En la presente tesis doctoral se ha llevado a cabo la síntesis y estudio de diversos cromóforos *push-pull* no planares derivados de TTF, exTTF y TCAQ, preparados a partir de reacciones de cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación con TCNE, obteniendo así diversos conjugados no planares con transferencia de carga intramolecular.

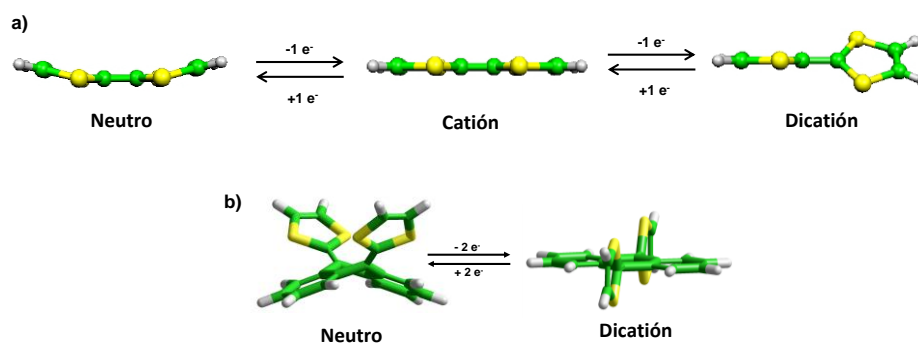
La naturaleza de la unidad electroactiva que contenga el precursor sobre el que se lleve a cabo la reacción con el TCNE (TTF y exTTF por un lado, dadores de electrones, y TCAQ por otro, aceptor) condicionará tanto el transcurso de las reacciones como la transferencia de carga que se dará en el producto final.

#### 1.3.1.1.- Sistemas D-A no planares derivados de TTF y exTTF

El TTF y el exTTF son dos buenos dadores de electrones, interesantes para la formación del tipo de cromóforos que se pretende obtener. De hecho, en la literatura se pueden encontrar ejemplos de cromóforos no planares derivados de TTF,<sup>74d</sup> y un primer paso de nuestra investigación consistirá en repetir la síntesis de uno de ellos,<sup>78</sup> que emplearemos como referencia al extender el esquema de sustitución al exTTF.

Tanto el TTF como el exTTF presentan en el estado fundamental geometría no planar, más acusada para el exTTF, lo que facilita la obtención de cromóforos como los que se pretende preparar. El TTF tiene una conformación de bote aplanado que adopta la planaridad al formarse el catión tras la primera oxidación, pasando a girarse los dos anillos de ditiol en disposición ortogonal

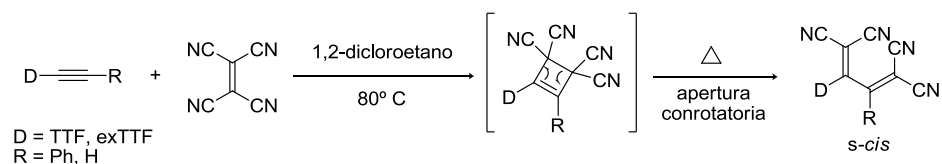
tras la segunda oxidación. El exTTF, por su parte, exhibe una conformación de mariposa en el estado fundamental, que, tras un proceso de oxidación que implica dos electrones, pasa a ser plana y aromática en el esqueleto central, con los anillos de ditiol perpendicularmente dispuestos a dicho plano (figura 30).<sup>80</sup>



**Figura 30.** Geometrías de TTF (a) y exTTF (b) en sus estados fundamental y oxidados.

### 1.3.1.1.1.- Síntesis y caracterización espectroscópica

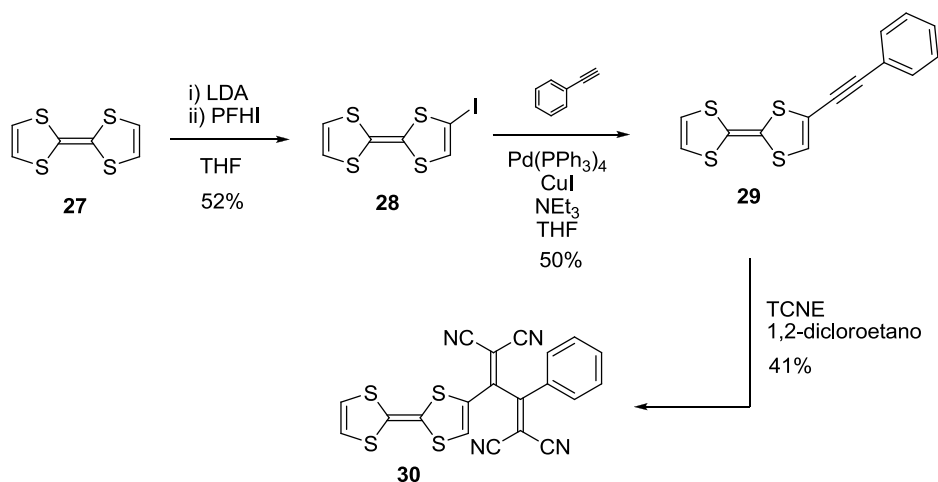
El procedimiento general de las reacciones que emplearemos para obtener todos estos cromóforos *push-pull* no planares se puede ver en el esquema 3:



**Esquema 3.** Condiciones generales empleadas para preparar nuevos cromóforos D-A derivados de TTF o exTTF.

<sup>80</sup> J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.

El mecanismo de la reacción consiste en una cicloadición [2+2] seguido de retroelectrociclación,<sup>81</sup> que inicialmente conduce a la formación del conformero *s-cis*, que normalmente evoluciona al termodinámicamente más estable *s-trans*. En concreto, para obtener el primero de los cromóforos, derivado de TTF y descrito previamente, la ruta sintética que seguiremos es la descrita con anterioridad en la bibliografía (esquema 4):<sup>78</sup>



Esquema 4. Síntesis del sistema D-A derivado de TTF 30.

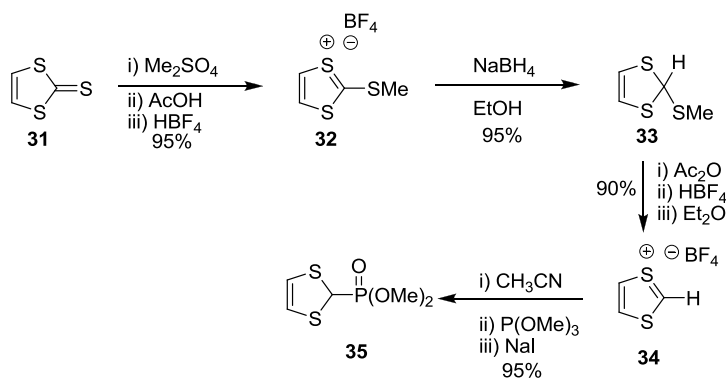
En primer lugar, es necesaria una yodación del TTF comercial 27, empleando la base LDA y el agente yodante yoduro de perfluorohexilo (PFHI), para obtener 28.<sup>82a</sup> Sobre este derivado, se lleva a cabo una reacción de Sonogashira, con la cual, mediante el uso del catalizador tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0), yoduro de cobre y trietilamina, se logra un acoplamiento C-C, introduciendo el etinilbenceno en la posición donde estaba el yodo. Ya sobre el derivado 29<sup>82b</sup> se puede dar la cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación con TCNE, al poseer un triple enlace con abundante densidad electrónica, ya que uno de sus sustituyentes es el TTF. De esta forma se obtiene el compuesto 30,<sup>78</sup> con

<sup>81</sup> I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.

<sup>82</sup> a) T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1994**, 2047 ;b )R. Gomper, H. U. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 1437.

rendimientos similares a los descritos en la bibliografía y las mismas características espectroscópicas que se le atribuyen.

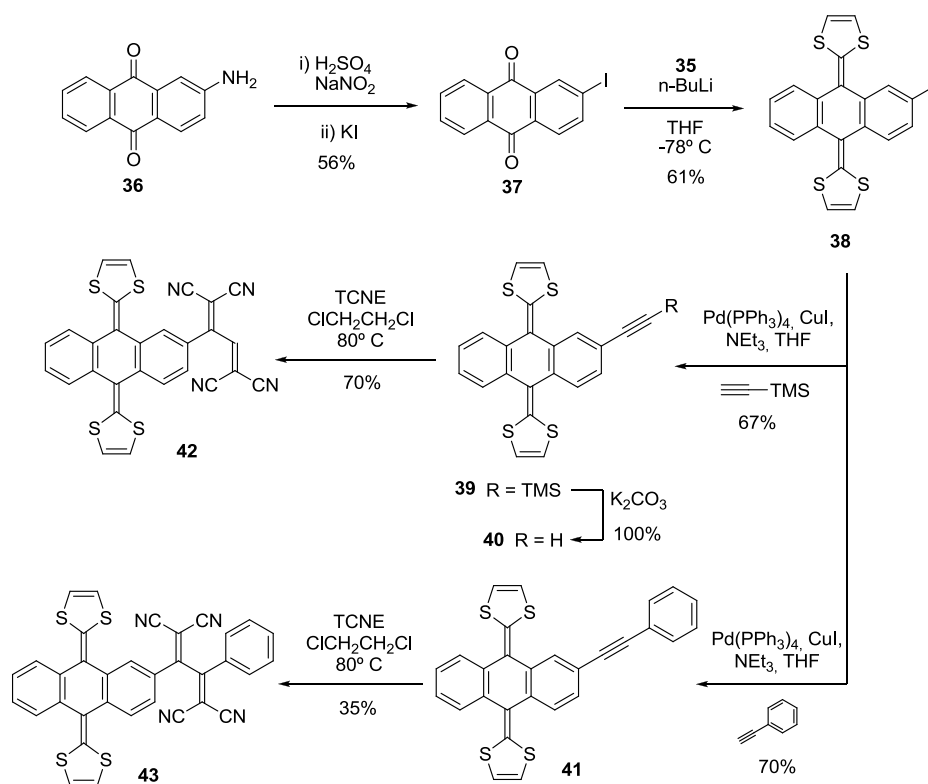
El siguiente paso consistió en extender el conocimiento logrado al repetir esta síntesis para construir tres nuevos cromóforos *push-pull* derivados de exTTF. La síntesis de cualquier derivado de exTTF implica una etapa de condensación entre un precursor antraquinónico y un fosfonato de 1,3-ditiol, siguiendo un procedimiento de Horner-Wadsworth-Emmons que en nuestro grupo de investigación está ampliamente estudiado. Para llevar a cabo esta reacción, es necesario preparar anteriormente el fosfonato de 1,3-ditiol correspondiente; en la presente tesis doctoral, el que se ha empleado en todas las ocasiones es el de dimetilo, cuya síntesis consta de cuatro etapas, partiendo del producto comercial vinilentrítiocarbonato (**31**), sobre el que se lleva a cabo una metilación, seguida de reducción, tratamiento con ácido tetrafluorobórico y, por último, reacción con fosfito de trimetilo para obtener el fosfonato **35** (esquema 5).<sup>83</sup>



**Esquema 5.** Síntesis en cuatro etapas del fosfonato de 1,3-ditiol **35**.

Una vez que se ha logrado este fosfonato **35**, ya se puede abordar la preparación de los nuevos cromóforos D-A derivados de exTTF (esquema 6).

<sup>83</sup> M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synthesis* **1996**, 26.



**Esquema 6.** Síntesis de los nuevos cromóforos *push-pull* derivados de exTTF **42** y **43**.

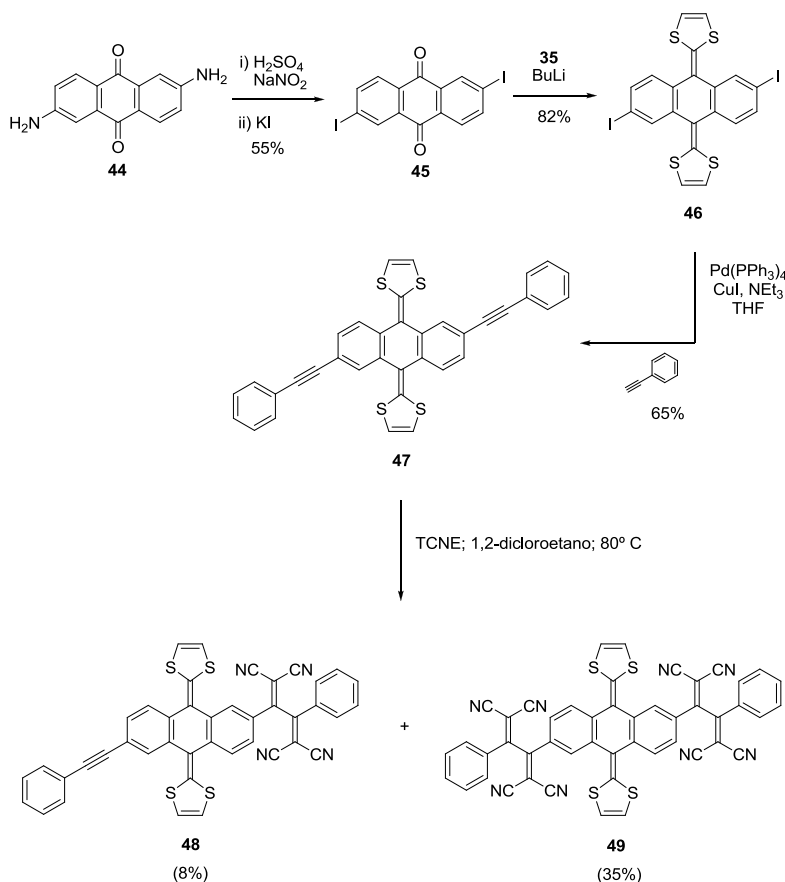
Partiendo de 2-aminoantraquinona comercial **36**, se realiza una sustitución del grupo amina por yodo, a través de una reacción de Sandmeyer seguida de tratamiento con ácido yodhídrico.<sup>84</sup> Posteriormente, se lleva a cabo la condensación de Horner-Wadsworth-Emmons con **35**, de tal forma que se obtiene el 2-yodo-exTTF **38**.<sup>85</sup> Con este producto, se llevan a cabo dos reacciones de Sonogashira, en las mismas condiciones pero con dos alquinos distintos: trimetilsililacetileno para obtener **39** y etinilbenceno para dar el derivado **41**. Para preparar los sistemas D-A **42** y **43**, es necesario en primer lugar desproteger el alquino de **39** con carbonato potásico, eliminando el grupo

<sup>84</sup> W. Baik, W. Luan, H. J. Lee, C. H. Yoon, S. Koo, B. H. Kim, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 213.

<sup>85</sup> M. C. Díaz, B. M. Illescas, C. Seoane, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4492.

protector trimetilsililo; el producto resultante (**40**)<sup>86</sup> y **41** son los precursores que experimentan la cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación para dar **42** y **43** tras 12 h y 3 días, respectivamente, a reflujo de 1,2-dicloroetano.

Un tercer cromóforo se obtiene por extensión de la sustitución a la posición 6 de la antraquinona de partida, de manera que el producto final queda sustituido en las posiciones 2 y 6, generando un producto con un mayor número de grupos aceptores -CN que se espera provoquen una mayor transferencia de carga intramolecular (esquema 7).



**Esquema 7.** Síntesis del cromóforo derivado de exTTF doblemente sustituido **49**.

<sup>86</sup> B. M. Illescas, J. Santos, M. C. Díaz, N. Martín, C. M. Atienza, D. M. Guldi, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5027.

Como se puede ver, la ruta sintética es idéntica a la empleada para la obtención de **43**, pero se aumentan en las proporciones debidas los equivalentes de reactivos para provocar las sucesivas reacciones en las posiciones 2 y 6 y no solo en 2. Tras sintetizar los derivados **45**<sup>87</sup> y **46**,<sup>86</sup> se lleva a cabo la cicloadición [2+2] con el TCNE del derivado disustituido **47**, formándose en primera instancia **48**, en el que solo ha reaccionado uno de los triples enlaces. Al tener este producto cuatro sustituyentes –CN, el segundo triple enlace posee menor densidad electrónica (está menos activado electrónicamente), por lo que es más difícil su reacción con el TCNE. De hecho, la conversión de **47** en **48** es más rápida que la de **48** en **49**, que adicionalmente no se completa nunca (aun dejando la reacción a reflujo durante más de una semana, siempre queda una cierta cantidad de **48** sin reaccionar, que en el mejor de los casos corresponde a un 8% de rendimiento en su obtención). A pesar de este hecho, el cromóforo **49** se obtiene con el mismo rendimiento (35%) que **43**. Para la preparación de **42**, sin embargo, el rendimiento es bastante mayor (70%); esta gran diferencia se explica por la ausencia del sustituyente Ph en el precursor 2-etinil-exTTF **40**, que favorece la aproximación del TCNE al triple enlace y, por tanto, facilita la formación del intermedio de reacción que se puede ver en el esquema 1 del apartado de antecedentes (el impedimento estérico es mucho menor sin la presencia de este Ph).

Para estudiar en mayor profundidad la influencia de este impedimento estérico sobre el transcurso de la reacción, se probó a cambiar el reactivo TCNE por TCNQ (cuyo empleo en este tipo de reacciones, a pesar de ser mucho más voluminoso, es bien conocido<sup>74d</sup>) enfrentándolo a los precursores **29**, **41** y **47**. Ni siquiera forzando las condiciones de reacción (añadiendo hasta 10 equivalentes de TCNQ por triple enlace y dejando la reacción a reflujo de 1,2-dicloroetano durante una semana) se observó evolución ninguna.

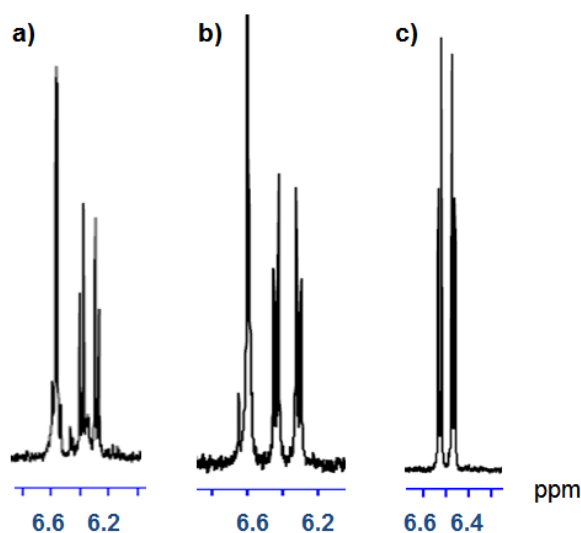
Los precursores previamente descritos presentaron al prepararlos idénticas características espectrales a las que se encuentran en la bibliografía. Los que no se hallaban descritos (**41** y **47**) y los productos finales **43**, **48** y **49** fueron caracterizados completamente haciendo uso de las técnicas habituales (RMN tanto de protón como <sup>13</sup>C, HRMS, UV-Vis, IRTF, punto de fusión). Adicionalmente, para el producto **49** fue posible obtener monocristales, que se

---

<sup>87</sup> D. M. Guldí, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 2056.

caracterizaron por difracción de rayos X, obteniendo la geometría exacta de la molécula y su empaquetamiento.

Resulta interesante observar la influencia que la introducción de los grupos  $-CN$  tiene en los espectros de  $^1H$ -RMN, especialmente para el caso de las especies que poseen el grupo Ph unido al triple enlace, ya que éste restringe la movilidad de los enlaces. De esta forma se puede ver cómo la señal de los protones de los anillos de ditiol en los precursores **40**, **41** y **47** se desdobra en los productos finales, efecto motivado por la presencia cercana de esos  $-CN$  que anulan la equivalencia magnética para los cuatro protones ditiólicos (figura 31).

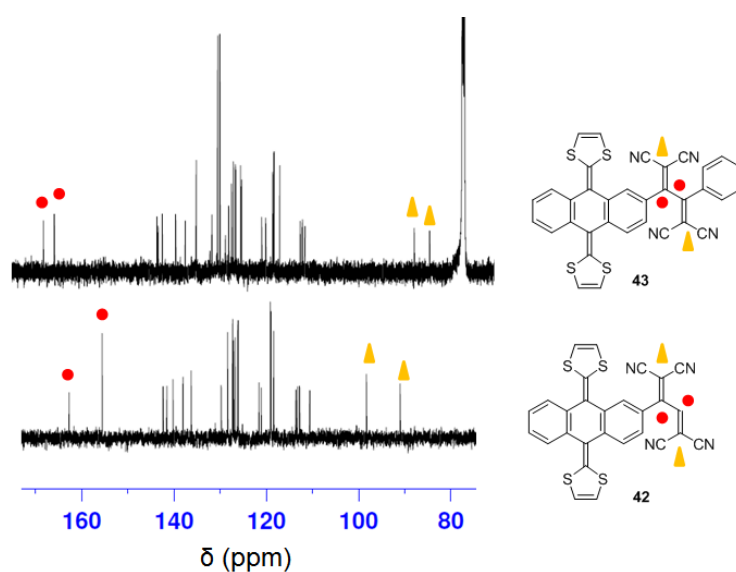


**Figura 31.** Espectros de  $^1H$ -RMN de **43** (a), **48** (b) y **49** (c), moléculas en las que mejor se observa el desdoblamiento de las señales de los protones ditiólicos (a aproximadamente 6.5 ppm en todos los casos). Para más información véase la parte experimental.

Se puede observar cómo el singlete de la señal de cada precursor se desdobra en un multiplete para el caso de **42** (al no estar sustituido con el fenilo, tiene mayor libertad rotacional, por lo que la señal no llega a desdoblarse completamente), en tres dobletes (uno que integra 2H con una constante de acoplamiento muy baja y otros dos de 1H cada uno) en la molécula **43**, en un singlete y dos dobletes para **48**, con solo uno de los dos triples enlaces sustituidos, y en dos

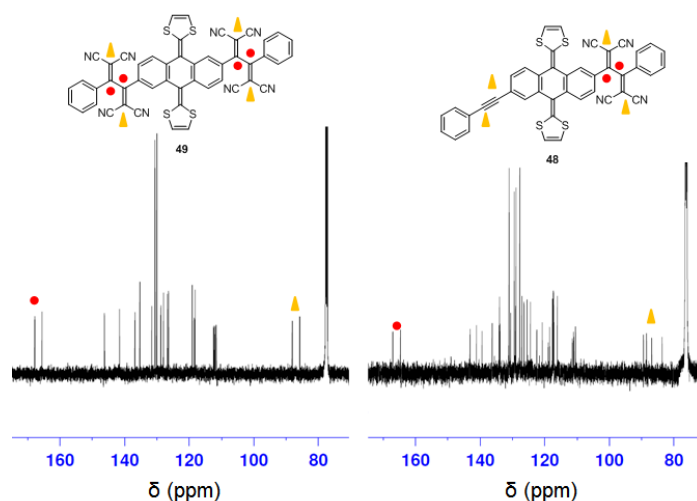
dobletes simétricos en **49**, que sufre la adición de los CN sobre los dos triples enlaces.

En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan todas las señales esperadas, siendo especialmente características las correspondientes a los C de los dobles enlaces generados, que aparecen en torno a 80-90 ppm y 155-168 ppm, siendo señales claras en todos los casos. Para los espectros de **42** y **43**, se ven cuatro señales correspondientes a estos dobles enlaces, apreciándose la diferencia entre cada C (figura 32):



**Figura 32.** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **42** y **43**, registrados en THF- $\text{d}_8$  y  $\text{CDCl}_3$  respectivamente, con los C vinilénicos señalados.

En el caso de **48**, entre 80 y 90 ppm se observan cuatro señales, debido a que los C del triple enlace sin reaccionar también aparecen en ese desplazamiento. En el espectro de **49** aparecen menos señales, debido a que la molécula posee un eje de simetría y por tanto los C son equivalentes dos a dos (figura 33).



**Figura 33.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de **48** y **49** en  $\text{CDCl}_3$ , con las señales más representativas indicadas.

En cuanto a los espectros de masa atómica, todos los productos no descritos previamente en la literatura mostraron unos picos moleculares en HRMS con diferencias mínimas de masa con respecto a la teórica. Por ejemplo, para el compuesto **42** se encontró el pico molecular a 531.9918 umas, cuando la teoría lo predice a 531.9939. El resto de productos se encuentran también dentro de márgenes de error análogos.

También resultan característicos de los nuevos cromóforos los espectros de IRTE, que en todos los casos muestran bandas muy agudas y estrechas de vibración de tensión de los grupos  $-\text{CN}$  a aproximadamente  $2220\text{ cm}^{-1}$ , indicando su conjugación.

Toda la información espectroscópica detallada se puede encontrar en la parte experimental del presente capítulo.

#### 1.3.1.1.2.- Estudio de la comunicación electrónica intramolecular

Para estudiar el proceso de transferencia de carga intramolecular en los nuevos cromóforos *push-pull* preparados (fundamentalmente **42**, **43** y **49**, ya que en principio no se contaba con obtener **48**, que queda como subproducto al no transformarse completamente en **49**) se llevaron a cabo estudios electroquímicos y UV-Vis, conjuntamente con cálculos teóricos DFT (Teoría

del Funcional de Densidad) a nivel B3LYP/6-31G\*\*. La modelización teórica de las estructuras sintetizadas fue llevada a cabo en el grupo del Prof. Enrique Ortí del Instituto de Ciencia Molecular (ICMol)-Universidad de Valencia.

En primer lugar se registraron los espectros UV-Vis de estos compuestos en cinco disolventes distintos: THF, metanol, tolueno, acetonitrilo y diclorometano. Se pueden apreciar anchas bandas de transferencia de carga a partir de 500 nm que se extienden hasta el IR cercano, con bajos coeficientes de extinción molar (por debajo de  $5000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), además de las bandas clásicas del exTTF y de los anillos aromáticos (para **43** y **49**) entre 300 y 450 nm, que presentan una absorción de mayor intensidad. Esta transferencia de carga se da entre el exTTF y las unidades de tetracianobutadieno (TCBD) que se forman al darse la adición del TCNE sobre los precursores. A pesar de esta transferencia de carga intramolecular, no se aprecia solvatochromismo claro: al ir aumentando la polaridad del disolvente, algunas de las bandas se desplazan hacia el rojo y otras hacia el azul. Adicionalmente, el inicio de la absorción (*onset*) se sitúa en los tres casos en la región del infrarrojo cercano: 1322 nm para **42**, 929 nm para **43** y 925 nm para **49** (figura 34).

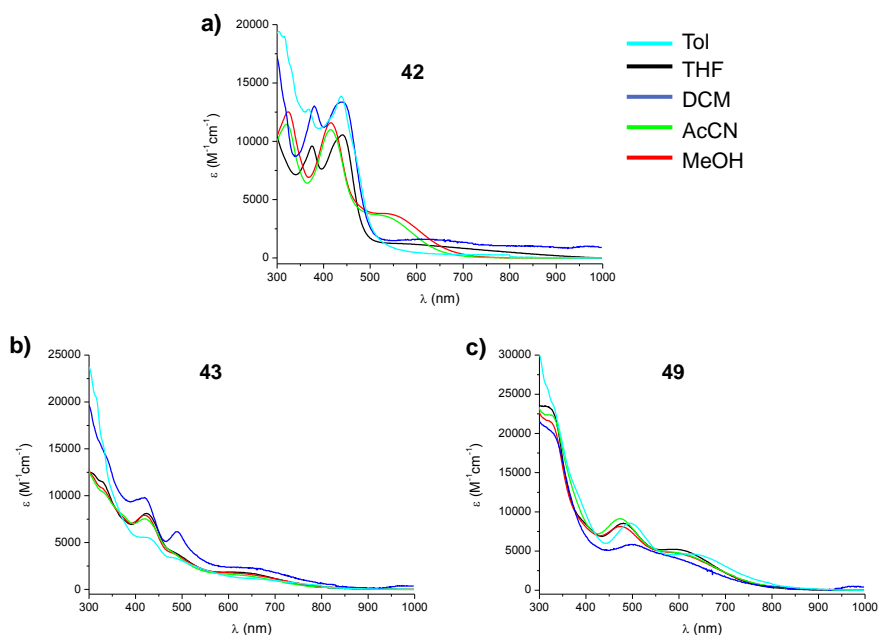
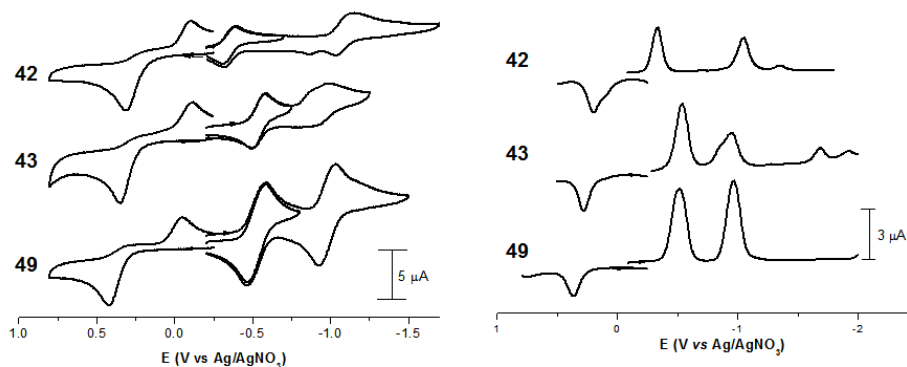


Figura 34. Espectros UV-Vis-NIR de **42** (a), **43** (b) y **49** (c).

De la longitud de onda a la que comienza la absorción se puede extraer información acerca del *band-gap* óptico (diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO), que resulta estar comprendido entre 0.93 y 1.34 eV para estos compuestos (tabla 1), como se verá en un apartado posterior.

Los cálculos teóricos llevados a cabo muestran que las bandas de absorción de menor intensidad corresponden a procesos de transferencia de carga desde el exTTF a las unidades de TCBD de los cromóforos; por el contrario, las más intensas, desde 350 a 425 nm, son multiconfiguracionales (corresponden a excitaciones muy variadas).

A continuación se realizaron los estudios electroquímicos, llevando a cabo experimentos de voltamperometría cíclica (CV) y diferencial de pulso (DPV) para las moléculas **42**, **43** y **49** y comparándolos con los compuestos de referencia exTTF y TCNE (figura 35). Estos experimentos se efectuaron en disolución 0.1M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF<sub>6</sub>) en THF bajo atmósfera de Ar, con un electrodo de trabajo de carbono vitrificado, Ag/AgNO<sub>3</sub> como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo. No se empleó como referencia interna ferroceno porque su oxidación solapa con la del exTTF.



**Figura 35.** Voltamperograma cíclico (izquierda) y diferencial de pulso (derecha) de las productos **42**, **43** y **49**, en THF, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub>.

Los datos obtenidos mediante la CV y la espectroscopia UV-Vis se pueden ver en la tabla 1.

**Tabla 1.** Resumen de los datos electroquímicos y ópticos para **42**, **43** y **49** y las referencias exTTF y TCNE en THF (+0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).<sup>a</sup>

	$E_{ox}^{pa}$ <sup>b</sup>	$E_{red,1}^{1/2}$	$E_{red,2}^{1/2}$	$\Delta E_{red}$ <sup>c</sup>	$\Delta E_{gap}$ <sup>d</sup>	<i>Onset</i> <sup>e</sup>	<i>Band gap</i> <sup>f</sup>
<b>exTTF</b>	+244	-	-	-	-	-	-
<b>TCNE</b>	-	-24	-1112	-	-	-	-
<b>42</b>	+307	-348	-1094	746	0.65	1322	0.93
<b>43</b>	+346	-540	-940	400	0.87	929	1.33
<b>49</b>	+419	-524	-981	457	0.94	925	1.34

<sup>a</sup> Potencial en mV frente a Ag/AgNO<sub>3</sub>. Electrodo de trabajo: carbono vitrificado; contraelectrodo: Pt; electrodo de referencia: Ag/ AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 0.1 V s<sup>-1</sup>.  $E^{1/2}=(E^{pa}+E^{pc})/2$ , donde E<sup>pc</sup> y E<sup>pa</sup> = potenciales de los picos catódico y anódico, respectivamente. <sup>b</sup> Potencial del pico anódico. <sup>c</sup>  $\Delta E_{red} = E_{red,1}^{1/2} - E_{red,2}^{1/2}$  en mV. <sup>d</sup>  $\Delta E_{gap} = E_{ox}^{pa} - E_{red,1}^{1/2}$  en V. <sup>e</sup> *Onset* de absorción en nm. <sup>f</sup> *Band-gap* óptico en eV.

La unidad de exTTF presenta una oxidación quasi-reversible con un proceso que implica a dos electrones.<sup>88</sup> Esta oxidación se observa en los productos de estudio, al pasar de **42** a **43** y a **49**, a unos potenciales cada vez más positivos y siempre mayores que el del exTTF de referencia (tabla 1). Esto quiere decir que la oxidación se hace más difícil con la introducción de los grupos aceptores tetracianobutadieno (TCBD), de forma que dos de estos grupos sustituyendo el exTTF (caso de **49**) dificultan más la oxidación que uno de ellos (**42** y **43**). La diferencia entre estos dos últimos productos se debe a la distorsión geométrica provocada por el grupo Ph en **43**. Los cálculos teóricos mostraron que la introducción de los grupos aceptores, formándose las unidades de TCBD, provoca una disminución en la energía de los orbitales moleculares frontera con respecto al exTTF; en particular, la disminución de la energía del HOMO está de acuerdo con el desplazamiento anódico observado al progresar en la serie (figura 35).

<sup>88</sup> a) S. G. Liu, I. Pérez, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9092; b) M. A. Herranz, L. Yu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379.

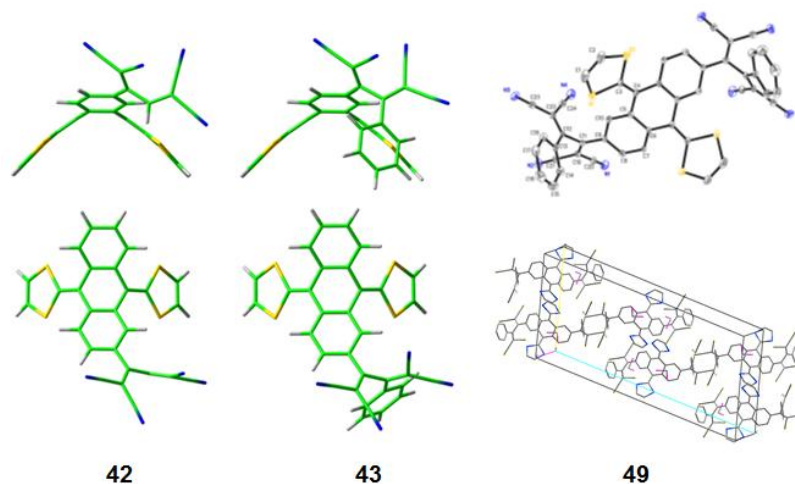
Además, en los voltamperogramas se observan dos bandas de reducción reversibles bien resueltas, cada una correspondiente a un electrón, centradas en las unidades de TCBD. Para el caso de **49**, la intensidad de corriente de estas ondas aumenta notablemente, al haber dos unidades de TCBD, de forma que cada una de ellas corresponde a dos electrones. El desplazamiento catódico del primer potencial de reducción con respecto al TCNE es debido a la conjugación  $\pi$  entre las unidades aceptora y dadora de electrones. También se puede ver la notable influencia de la introducción de sustituyentes (Ph en lugar de H) en la unidad de TCBD, pues se produce una gran distorsión de la planaridad que induce una pérdida de conjugación  $\pi$  entre las dos mitadesceptoras del TCBD, dificultándose la reducción. Así mismo, la segunda reducción se da comparativamente de manera más fácil en **43** y **49** que en **42**, al tener los dos primeros el grupo Ph que ayuda a acomodar los electrones ganados en el proceso, al tener una contribución en el LUMO. De hecho, un análisis de carga de Mulliken de estos derivados muestra que el Ph puede alojar 0.33 electrones de los dos ganados en la reducción.

Por último, como se puede ver en la tabla 1 ( $\Delta E_{\text{gap}}$ ), el *gap* HOMO-LUMO electroquímico obtenido mediante estudios electroquímicos es consistente con el que se extrae a partir de los espectros de absorción.

#### 1.3.1.1.3.- Estructura molecular y electrónica

Mediante cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-31G\*\*, se obtuvieron las geometrías moleculares de menor energía y la topología de los orbitales moleculares de **42**, **43** y **49**. Los cálculos geométricos de **49** se pudieron comparar con el resultado obtenido por difracción de rayos X de monocristales crecidos por difusión lenta de hexano en una disolución de la molécula en diclorometano a 5° C.

El mecanismo de la reacción conduce en todos los casos a la formación del isómero *s-cis*, tras la apertura térmica del intermedio de reacción (esquema 3), y el impedimento estérico entre la unidad dadora y las receptoras impide que éste evolucione al conformero *s-trans*, que realmente es el más estable. En la figura 36 se puede ver la geometría para los mínimos energéticos del conformero *s-cis* de **42** y **43**; la geometría calculada para **49** es idéntica a la de **43** pero sustituido por ambos lados, como se puede ver en la misma figura con los resultados obtenidos por difracción de rayos X.



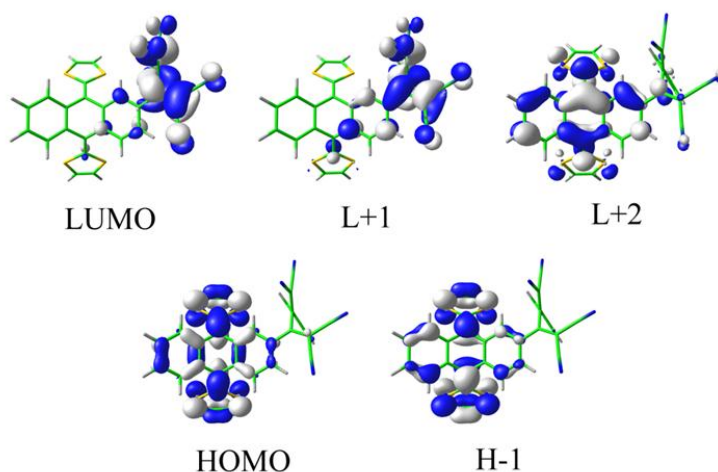
**Figura 36.** Geometría de los isómeros *s-cis* calculada para **42** y **43** (izquierda y centro) y geometría obtenida por difracción de rayos X para **49** y su empaquetamiento tridimensional (derecha).

Mediante la difracción de rayos X se puede ver que el empaquetamiento de las unidades de **49** en la celda unidad está dominado por interacciones  $\pi$ - $\pi$  entre anillos aromáticos de moléculas contiguas, que se disponen paralelamente, e interacciones  $CN \cdots CN$  provocadas por el momento dipolar de estos grupos funcionales.

Los cálculos concluyen que los isómeros *s-cis* son tan solo 2 kcal/mol menos estables que los *s-trans*. Como se observa en la figura 36, el exTTF adopta la geometría tipo bote esperada, al tiempo que los aceptores se disponen de manera no planar con el dador, y el Ph en **43** y **49** se orienta en sentido contrario al de estos aceptores. Todas estas características geométricas se confirman con la estructura obtenida por difracción de rayos X para **49**.

Mediante los cálculos teóricos también se pudo estimar la distribución electrónica de **43**, obteniéndose unos orbitales HOMO y HOMO-1 fundamentalmente localizados sobre el exTTF y unos LUMO y LUMO+1 centrados básicamente en los aceptores y el sustituyente Ph. El orbital molecular

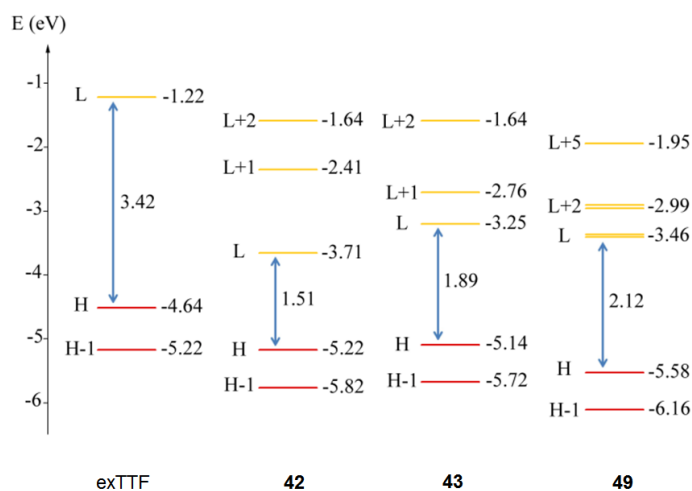
LUMO+2 vuelve a estar localizado sobre la unidad de exTTF, fundamentalmente sobre el esqueleto central de antraquinona (figura 37).



**Figura 37.** Contornos de densidad electrónica para los orbitales HOMO y LUMO de **43**, calculados a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

Para el compuesto **42**, los resultados obtenidos en el cálculo del contorno electrónico de los orbitales es esencialmente igual, sin la contribución de Ph. Para el caso de **49**, al tener un grupo TCBD extra, se obtienen unos orbitales LUMO y LUMO+1 duplicados (L/L+1 y L+1/L+3). De estos cálculos se puede concluir que las tres primeras excitaciones corresponderán a procesos de transferencia de carga, y que habrá otra excitación más energética correspondiente a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  que típicamente se encuentra en la unidad de exTTF localizada de 350 a 425 nm. El diagrama energético para las transiciones electrónicas de **42**, **43** y **49** que se calcula (figura 38) concuerda

plenamente con los datos obtenidos a través de los estudios de absorción y electroquímicos (tabla 1) para el *band gap* de los diferentes compuestos.



**Figura 38.** Diagrama energético para los HOMOs y LUMOs del exTTF, 42, 43 y 49.

#### 1.3.1.1.4.- Estudios de deposición sobre superficie

Las nanoestructuras moleculares bidimensionales autoensambladas sobre superficies sólidas han sido intensamente estudiadas durante los últimos tiempos,<sup>89</sup> debido a sus potenciales aplicaciones tan variadas como formar parte de dispositivos fotovoltaicos o basados en la electrónica molecular orgánica, o la formación de catalizadores nanoestructurados. De esta forma, se ha logrado un amplio conocimiento de las interacciones que gobiernan el autoensamblaje de las moléculas sobre una superficie o la unión entre ellas mismas para formar una monocapa; sin embargo, se ha logrado un avance muy escaso a la hora de llevar a la práctica todos estos conocimientos adquiridos.

<sup>89</sup> R. Otero, J. M. Gallego, A. L. V. de Parga, N. Martín, R. Miranda, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5148.

Las reacciones de polimerización sobre superficie, en las que se forma un polímero orgánico o se promueve la formación de enlaces covalentes partiendo de precursores pre-adsorbidos sobre una superficie, se han convertido recientemente en el campo donde más atención se está fijando dentro del estudio de la autoorganización de materiales orgánicos sobre superficies sólidas.<sup>90</sup>

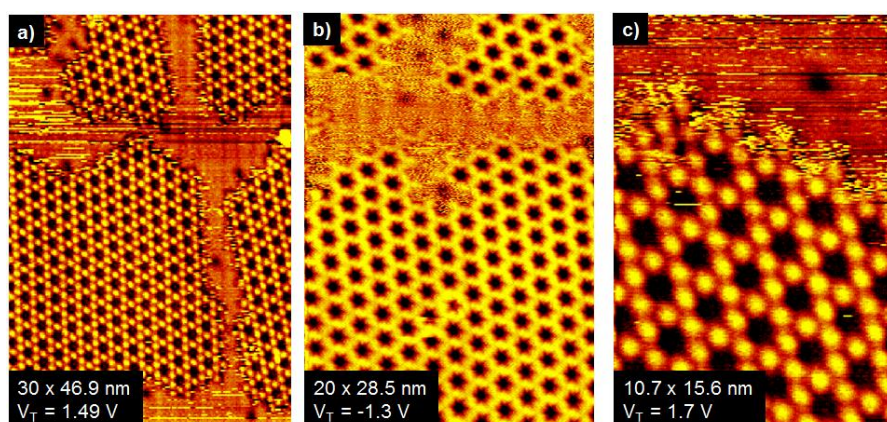
En la presente tesis doctoral, nos planteamos, en colaboración con el grupo del Profesor Rodolfo Miranda de la Universidad Autónoma de Madrid, el objetivo de estudiar el comportamiento de los cromóforos D-A obtenidos sobre superficies sólidas, así como comprobar la viabilidad de forzar la reacción de cicloadición [2+2] seguida de retroelectrociclación del TCNE sobre un triple enlace en estas mismas superficies. Con esta idea en mente, se han llevado a cabo estudios de deposición, todavía en un estado preliminar, de algunas de las moléculas anteriormente presentadas sobre una superficie de plata, estudiando el proceso con un microscopio de efecto túnel (STM).

El primer paso en este estudio es comprender cómo se comportan los materiales de partida por sí mismos sobre la superficie de Ag (111) del STM. Por ello, lo primero que se hizo fue depositar el TCNE a baja temperatura (-100° C) y a temperatura ambiente.

Al depositar TCNE sobre Ag (111) a -100° C, se observa cierta diferencia en función del potencial túnel ( $V_T$ ) aplicado. Si este  $V_T$  es positivo, las moléculas de este reactivo se agrupan formando hexágonos en los que cada molécula de TCNE, situadas en los vértices, forma parte de dos hexágonos simultáneamente; es decir, estos hexágonos comparten vértices pero no caras (figura 39a y c). Sin embargo, si el  $V_T$  es negativo, las moléculas de TCNE también se agrupan en hexágonos, pero en este caso los hexágonos sí comparten caras (figura 39b), es decir, cada una de las moléculas de TCNE forma parte de tres hexágonos simultáneamente.

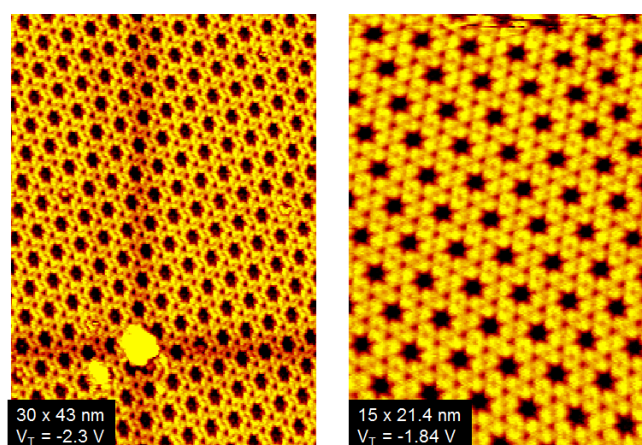
---

<sup>90</sup> L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Cornelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 215.



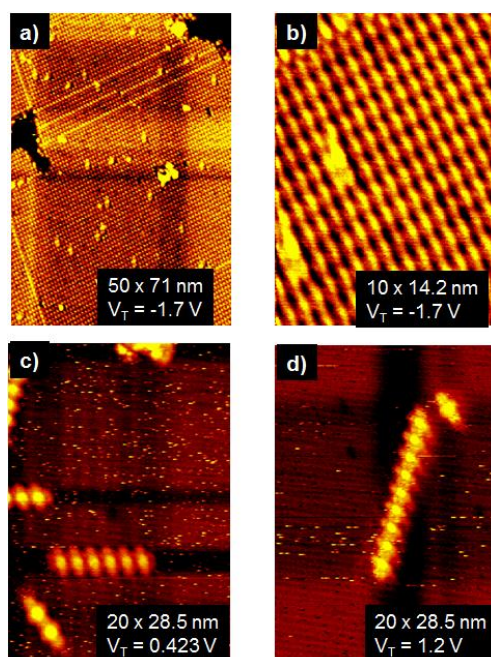
**Figura 39.** TCNE depositado sobre Ag (111) a  $-100^{\circ}$  C, con el potencial túnel y las dimensiones indicados en cada caso.

Al aumentar la temperatura de deposición hasta temperatura ambiente, las moléculas de TCNE también forman agrupaciones hexagonales, pero en este caso todos los hexágonos son individuales, formándose una red en la que cada molécula de TCNE forma parte de un solo hexágono, aunque las caras de ellos estén en contacto (figura 40).



**Figura 40.** TCNE depositado sobre Ag (111) a temperatura ambiente, con potencial túnel negativo. Cada imagen tiene las dimensiones indicadas.

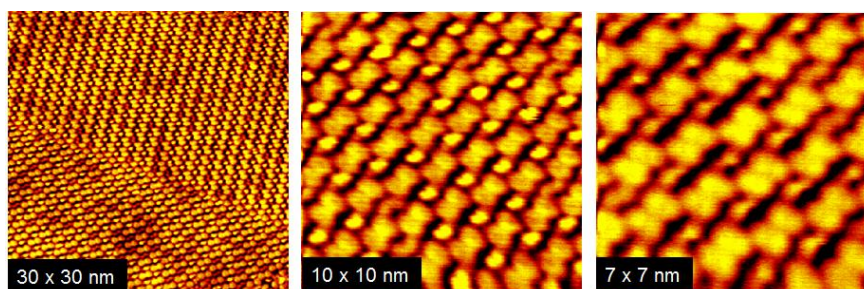
A continuación se pasó a estudiar el comportamiento del TTF (sin funcionalización alguna) sobre la superficie de Ag (111). El TTF y sus derivados en general se deben estudiar a temperatura ambiente, porque a baja temperatura no se depositan adecuadamente sobre la superficie. De esta forma, cuando  $V_T$  es negativo, las moléculas de TTF se agrupan paralelamente en filas ordenadas y equiespaciadas (figura 41a y b). Por el contrario, con  $V_T > 0$  y bajos recubrimientos, se logran obtener hileras de un número determinado de unidades de TTF (figura 41c y d). Estas hileras son relativamente lábiles, de manera que situando la punta del STM en sus proximidades, rápidamente se pierden unidades de TTF (figura 41c).



**Figura 41.** TTF depositado a temperatura ambiente sobre Ag (111), con  $V_T$  negativo (a y b) y positivo (c y d).

Conociendo ya el comportamiento del TTF sobre la superficie, se pasó a estudiar el precursor **29**, en el que el TTF está sustituido con un alquilfenil que le impide adoptar la misma configuración cuando se deposita sobre la superficie. De hecho, se observan filas de moléculas con líneas de fractura del

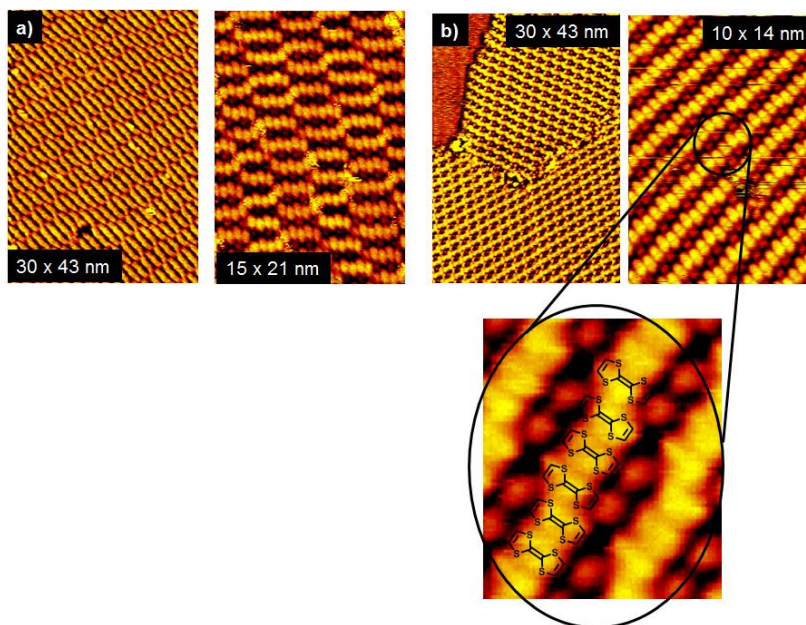
orden, en las que cambia la dirección de las filas, y dentro de estas, las moléculas de **29** se sitúan de manera consecutiva en el mismo sentido (un sustituyente Ph se posiciona junto al TTF de la siguiente molécula y así sucesivamente). Entre filas paralelas, las unidades de TTF ya no se sitúan una junto a otra como en el caso del TTF sin funcionalizar (figura 41b), sino que hay un cierto desplazamiento entre ellas, de manera que un TTF se sitúa con un Ph filas vecinas a cada lado (figura 42).



**Figura 42.** Imágenes obtenidas por STM de la deposición de **29** sobre una superficie de Ag (111). La parte del TTF de la molécula se observa como varios lóbulos muy brillantes, mientras que el sustituyente aromático es un lóbulo de menor tamaño.

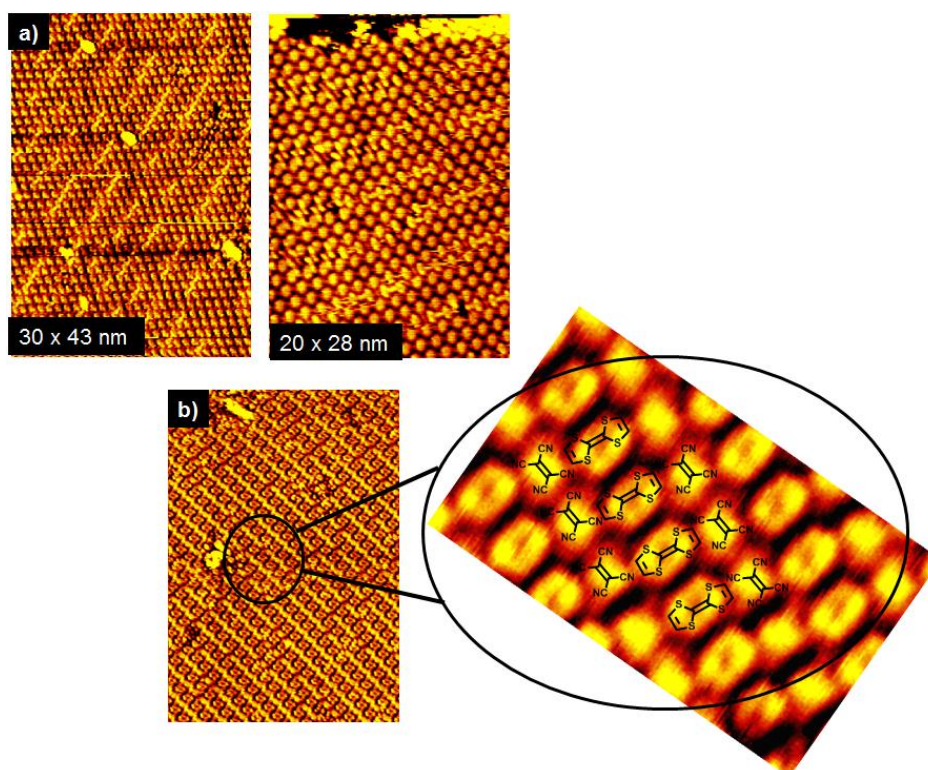
Seguidamente, se depositó conjuntamente TTF y TCNE sobre Ag (111), modificando la proporción de TCNE desde recubrimientos bajos a un elevado exceso de este reactivo en proporción al TTF. Al ir aumentando paulatinamente la proporción de TCNE, estas moléculas se asocian de distinta forma con el TTF, depositándose en diferentes agrupaciones sobre la superficie. Cuando la proporción de TCNE es baja, se forman pequeñas cadenas de TTF dispuestas paralelamente, con entre dos y tres unidades de TCNE entre dos cadenas contiguas. A lo largo de la dirección de estas cadenas, se forman filas que se entrecruzan entre ellas (figura 43a). Al aumentar la proporción de TCNE pero todavía con recubrimientos bajos de esta molécula, la disposición cambia ligeramente, pues las cadenas de TTF que se forman son ahora muy largas, pero mantienen las unidades de TCNE separando cadenas paralelas. Sin embargo, en este caso las cadenas de TTF no se entrecruzan, formando filas continuas paralelas, aunque se forman líneas de fractura del orden en las que se rompe la

continuidad de estas filas (figura 43b). Adicionalmente, se aprecia que las moléculas de TTF se posicionan en las filas a lo largo de su eje longitudinal, situando los átomos de azufre de moléculas vecinas próximos entre sí (figura 43b, detalle).



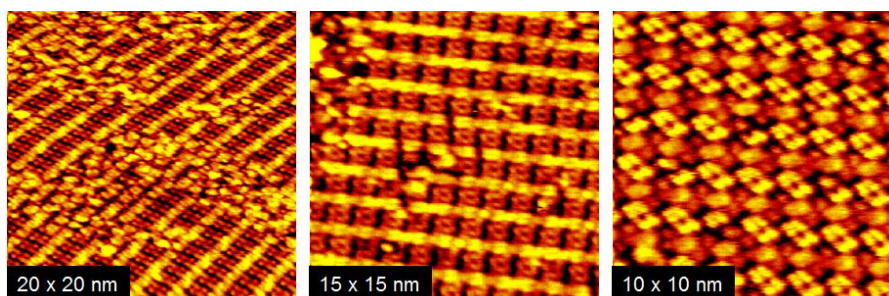
**Figura 43.** Imágenes de STM de la deposición de TTF y TCNE en baja proporción (menor en la figura a y mayor en la b).

Cuando se pasa a altos recubrimientos de TCNE, las agrupaciones cambian radicalmente, pasando a formarse una monocapa en la que se disponen las moléculas de las dos especies en columnas paralelas, alternando una columna de TTF y otra de TCNE sucesivamente. Esto se observa más claramente cuando se añade un gran exceso de TCNE en proporción al TTF presente, pues se forman islas con la disposición de estas columnas de manera casi perfecta (figura 44).



**Figura 44.** Imágenes de STM de TTF depositado conjuntamente con TCNE en alto recubrimiento: (a) proporción de los dos compuestos similar; (b) exceso de TCNE.

Tras estos estudios se pasó a estudiar la deposición conjunta sobre Ag (111) del TCNE con la molécula **29**, precursores del cromóforo **30**. Con estos dos compuestos en niveles de recubrimiento similares se observan unas agrupaciones similares a las que se forman con TTF en lugar de **29**, es decir, largas filas del derivado de TTF y de TCNE dispuestas paralelamente e intercaladas entre sí. Sin embargo, las moléculas no se disponen en estas filas como lo hacían en el caso anterior, pues las unidades de TTF no pueden agruparse de la misma forma al estar funcionalizadas. Por ello, las sucesivas filas no guardan la correlación vista anteriormente, sino que la situación es más compleja (figura 45).



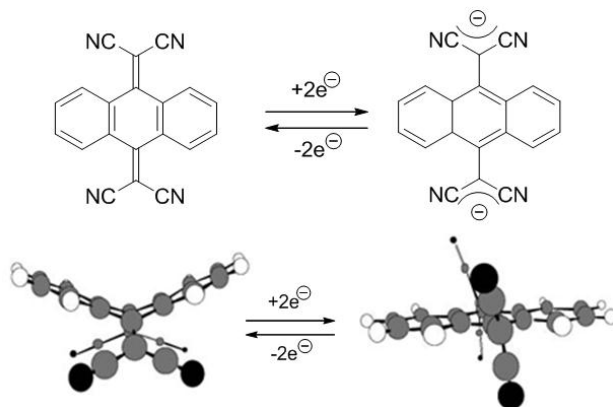
**Figura 45.** Imágenes representativas de STM de **29** depositado conjuntamente con TCNE sobre Ag (111).

### 1.3.1.2.- Sistemas D-A no planares derivados de TCAQ

La sustitución de exTTF por TCAQ permite la creación de sistemas con un mayor número de grupos aceptores en la molécula. Sin embargo, presenta una limitación: el triple enlace sobre el que se da la adición de TCNE debe estar activado electrónicamente, por lo que no se pueden obtener los análogos de los cromóforos **42**, **43** y **49** con la única diferencia del TCAQ en lugar de exTTF, debiendo introducir un grupo electrodonador en el sustituyente aromático del triple enlace y siendo imposible conseguir la cicloadición de TCNE sobre un triple enlace sustituido con TCAQ por un lado y un H por el otro (no se puede preparar el homólogo de **42**). Por su simplicidad estructural, poco volumen, suficiente carácter dador, semejanza al Ph empleado anteriormente y disponibilidad comercial de un derivado adecuado para dar la reacción de Sonogashira, el grupo electrodonador elegido fue la *N,N*-dimetilnilina (DMA). De hecho, se prepararon los análogos estructurales de los precursores **51** y **54** (esquemas 8 y 9) sustituyendo la DMA por Ph, tanto con TCAQ como antraquinona en la estructura (de menor carácter electroaceptor), y se comprobó que la posterior introducción del TCNE para crear las estructuras de TCBD no se daba en absoluto.

El TCAQ presenta una geometría de bote en estado neutro, similar a la del exTTF. Tras un único proceso de reducción que implica dos electrones, el esqueleto central antraquinónico pasa a una geometría planar, pasando además a

ser aromática, con los grupos –CN dispuestos de manera prácticamente vertical a ese plano (figura 46).<sup>91</sup>



**Figura 46.** Geometría de la molécula de TCAQ en estado neutro (izquierda) y en forma de dianión (derecha).

#### 1.3.1.2.1.- Síntesis y caracterización espectroscópica

Como se ha comentado anteriormente, los nuevos cromóforos D-A no planares derivados de TCAQ preparados son estructuralmente homólogos de los derivados de exTTF **43** y **49**, incluyendo el grupo electrodador DMA, ante la imposibilidad de obtener un homólogo de **42** debido al propio mecanismo de reacción.

La síntesis de los dos nuevos cromóforos derivados de TCAQ que se han preparado es muy similar, partiendo de 2-aminoantraquinona **36** en un caso y de 2,6-diaminoantraquinona en el otro. Por lo demás, en las sucesivas reacciones tan solo se modifica el número de equivalentes de los distintos reactivos para ir obteniendo el derivado mono- o disustituido.

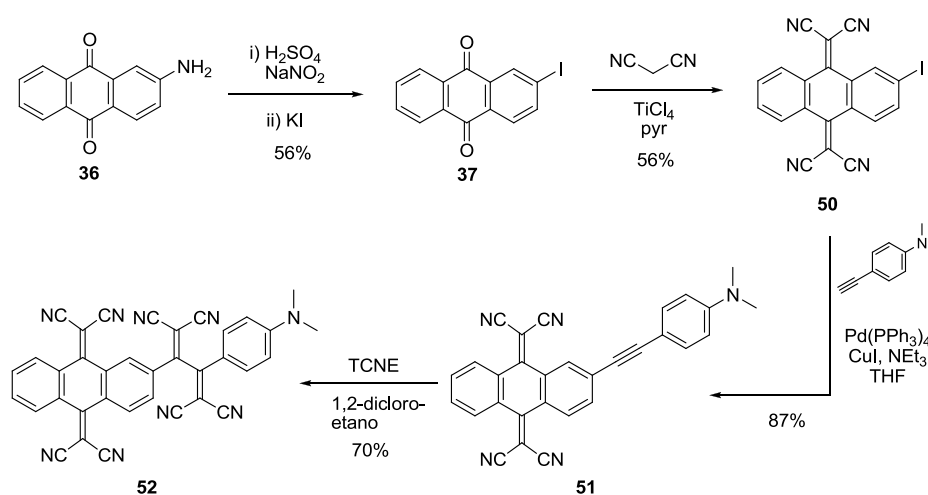
El proceso comienza con la preparación de los compuestos **37**<sup>85</sup> y **45**<sup>87</sup> a través de una reacción de Sandmeyer, exactamente igual a como se procedió para preparar los derivados yodados de exTTF **38** y **46**. A continuación, sobre estas antraquinonas mono- o diyodadas se lleva a cabo una reacción de Knoevenagel con malononitrilo, ayudada de tetracloruro de titanio y piridina (reactivo de

<sup>91</sup> a) N. Martín, R. Behnish, M. Hanack, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2563; b) E. Ortí, R. Viruela, P. Viruela, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6138.

Lehnert),<sup>92</sup> en medio cloroformo anhidro a reflujo durante tres días, para obtener, tras la purificación adecuada, los derivados 2-yodo-TCAQ **50**<sup>93</sup> y 2,6-diyodo-TCAQ **53**.<sup>93</sup> Estos compuestos ya tienen la funcionalización adecuada para reaccionar con el producto comercial 4-etinil-*N,N*-dimetilaniлина según el protocolo de Sonogashira (Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CuI, NEt<sub>3</sub>, THF)<sup>86</sup> generando los precursores **51** y **54**.

Los precursores **51** y **54** obtenidos de esta manera ya son en sí mismos sistemas D-A, gracias a la conjugación a través del triple enlace y del anillo aromático entre el grupo dador DMA y del aceptor TCAQ, presentando así transferencia de carga intramolecular, como se verá más adelante. Para exaltar ese carácter D-A, se llevó a cabo la reacción de cicloadición seguida de retroelectrociclación con TCNE,<sup>74</sup> obteniendo los productos **52** y **55** con buenos rendimientos (70% para el derivado monosustituido **52** y 55% para el derivado disustituido **55**).

En el esquema 8 se puede ver la síntesis detallada del compuesto **52**:

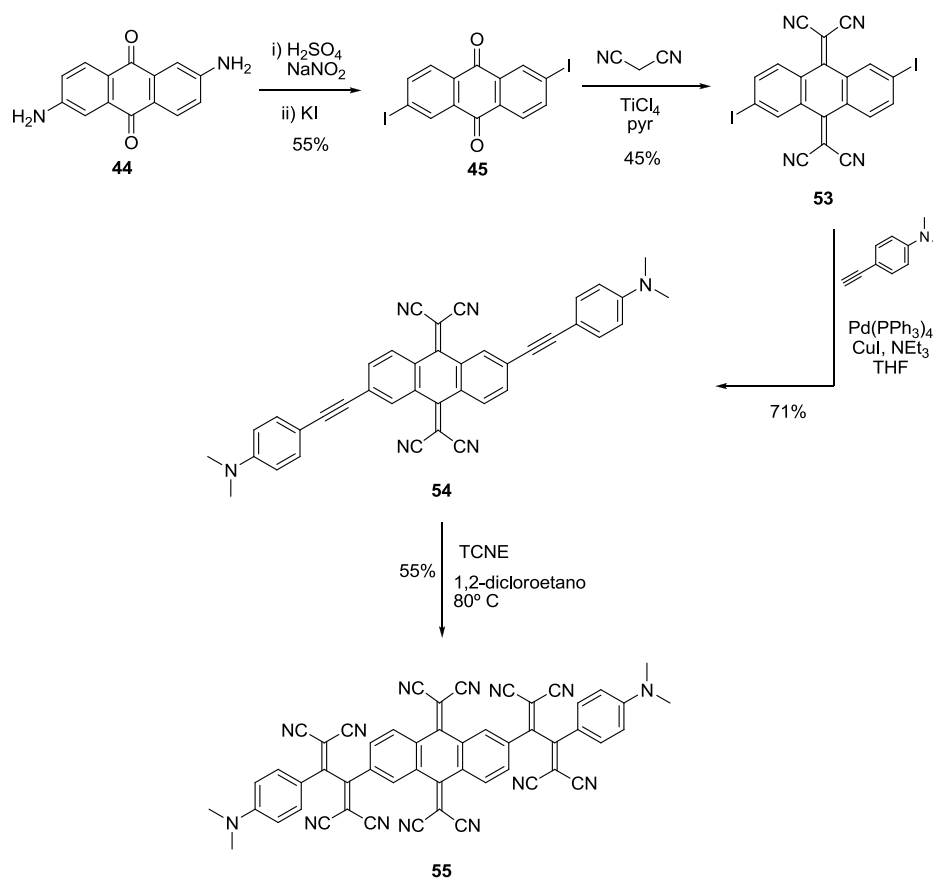


**Esquema 8.** Síntesis del nuevo cromóforo no planar derivado de TCAQ **52**.

<sup>92</sup> a) W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4723; b) W. Lehnert, *Synthesis* **1974**, 667.

<sup>93</sup> B. M. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5986.

De manera reseñable, la reacción del precursor **54** con TCNE para dar el compuesto **55** evoluciona a este producto sin que del crudo de reacción se recupere nada del intermedio en el que un triple enlace no ha reaccionado con el TCNE, como pasaba en el caso del homólogo de exTTF **48** (esquema 9). Este intermedio se detecta en los primeros compases de la reacción por cromatografía en capa fina, pero se transforma completamente en el *bis*-aducto **55**.

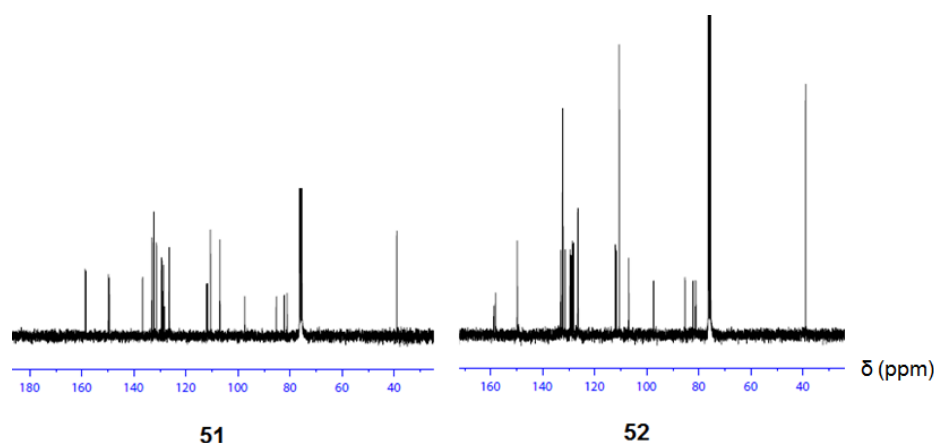


**Esquema 9.** Síntesis del nuevo cromóforo no planar derivado de TCAQ con dos unidades de TCBD **55**.

Los productos previamente descritos mostraron unas propiedades espectroscópicas idénticas a las que se les atribuye en la bibliografía. Los nuevos productos se caracterizaron completamente mediante las técnicas habituales ( $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, IRTF, UV-Vis, HRMS, punto de fusión). La espectroscopia IR es muy útil en estos casos ya que permite identificar instantáneamente y de forma sencilla la formación de los derivados de TCAQ a partir de los precursores de antraquinona, gracias a la aparición en el espectro de la señal correspondiente al triple enlace  $\text{C}\equiv\text{N}$  en torno a  $2200\text{ cm}^{-1}$ , región espectral donde aparecen pocas tensiones o vibraciones.

Los espectros de HRMS confirman en todos los casos de la formación de las estructuras propuestas.

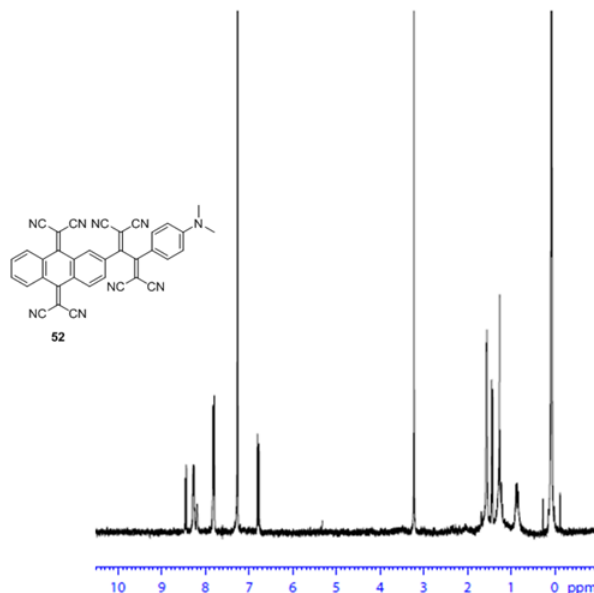
Es de destacar que en los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los compuestos **51** y **54**, las señales correspondientes a los triples enlaces aparecen especialmente intensas. Los carbonos de hibridación *sp* dan típicamente señales poco intensas, y en estos espectros, se aprecian sin dificultad entre 80 y 100 ppm (figura 47).



**Figura 47.** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) de los compuestos **51** y **52**.

La caracterización espectroscópica de **54** y **55** es igualmente clara. Por ejemplo, los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN, permiten la identificación inequívoca de cada grupo de protones: aparecen señales en la región entre 8.7 y 6.5 ppm correspondientes

a los protones aromáticos del fragmento DMA y a los antraquinónicos y, a aproximadamente 3.3 ppm, los correspondientes a los metilos de la DMA. El espectro del cromóforo **52** se puede ver en la figura 48 a modo de ejemplo.



**Figura 48.** Espectro de <sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) del compuesto **52**.

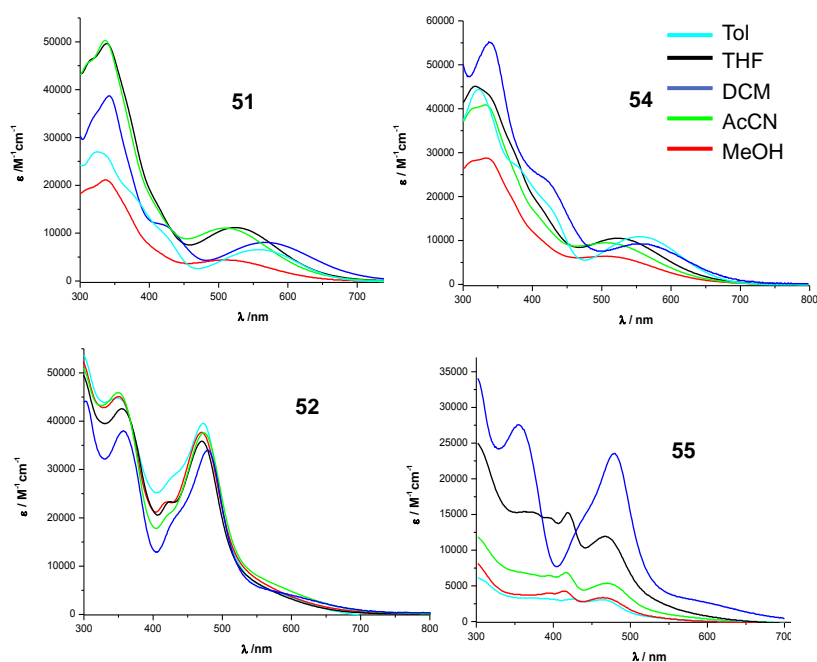
#### 1.3.1.2.2.- Estudio de la comunicación electrónica intramolecular

Una primera aproximación al conocimiento de la comunicación electrónica en los nuevos sistemas derivados de TCAQ nos la da la espectroscopia UV-Vis. Además, estudios electroquímicos mediante voltamperometría cíclica y cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-31G\*\* nos proporcionan el resto de información necesaria acerca de los procesos de transferencia de carga intramoleculares.<sup>94</sup>

En primer lugar se registró el espectro UV-Vis de los compuestos **51**, **52**, **54** y **55** en cinco disolventes distintos (tolueno, THF, diclorometano, acetonitrilo y

<sup>94</sup> Para un estudio electrónico de estructura similares: a) F. Bures, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 6, 994; b) F. Bures, O. Pytela, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, 22, 155; c) F. Bures, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, 24, 274.

metanol, figura 49). En todos ellos se aprecian intensas bandas de absorción para los cuatro compuestos entre 250 y 400 nm. Además de esto, todos ellos presentan bandas de absorción correspondientes a procesos de transferencia de carga intramolecular desde los grupos dadores periféricos a los aceptores centrales. En el caso de **51** y **54**, se observa una banda intensa localizada entre 507 y 700 nm y sensible al cambio de disolvente: en todos los casos excepto empleando diclorometano, se desplaza hipsocrómicamente al aumentar la polaridad del disolvente. Para los compuestos **52** y **55**, con más unidadesceptoras en su estructura, esta banda de transferencia de carga se desplaza a menor longitud de onda y se hace más intensa, apareciendo con absorciones máximas entre 467 y 480 nm. Se observa además una segunda banda de transferencia de carga intramolecular, aunque muy débil, con máximos de absorción entre 526 y 605 nm. Estas dos bandas son menos sensibles a la polaridad del disolvente que la de los dos compuestos anteriores, observándose un menor desplazamiento para ellas, sin mostrar además una tendencia clara.



**Figura 49.** Espectros de absorción de los compuestos **51**, **52**, **54** y **55**, en los cinco disolventes indicados con el mismo código de colores en todos los casos.

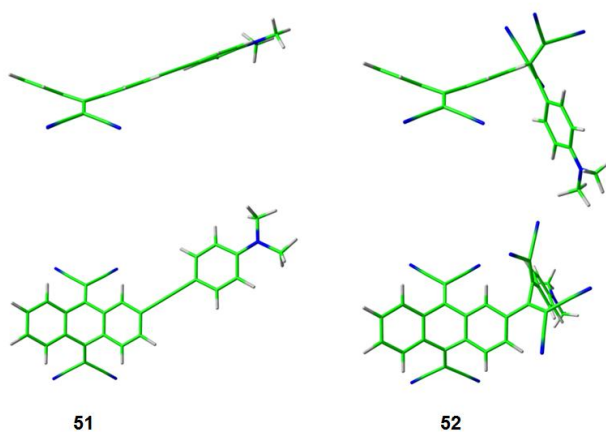
En la tabla 2 se pueden encontrar los datos correspondientes a los máximos de absorción para las bandas de transferencia de carga de estos compuestos, junto al valor de  $E_T^N$ , que es una medida del momento dipolar de cada disolvente.

**Tabla 2.** Máximos de absorción de los procesos de transferencia de carga intramolecular en **51**, **52**, **54** y **55**, en los disolventes de estudio.

Disolvente	$E_T^N$ <sup>[a]</sup>	Longitud de onda, $\lambda_{\max}$ (nm)			
		<b>51</b>	<b>54</b>	<b>52</b>	<b>55</b>
Tolueno	0.099	558	555	473,602	467,526
Tetrahidrofurano	0.207	524	523	471,604	466,560
Diclorometano	0.309	568	555	480,625	480,600
Acetonitrilo	0.460	509	507	473,604	470,556
Metanol	0.762	509	507	469,605	473,550

<sup>a</sup> C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.

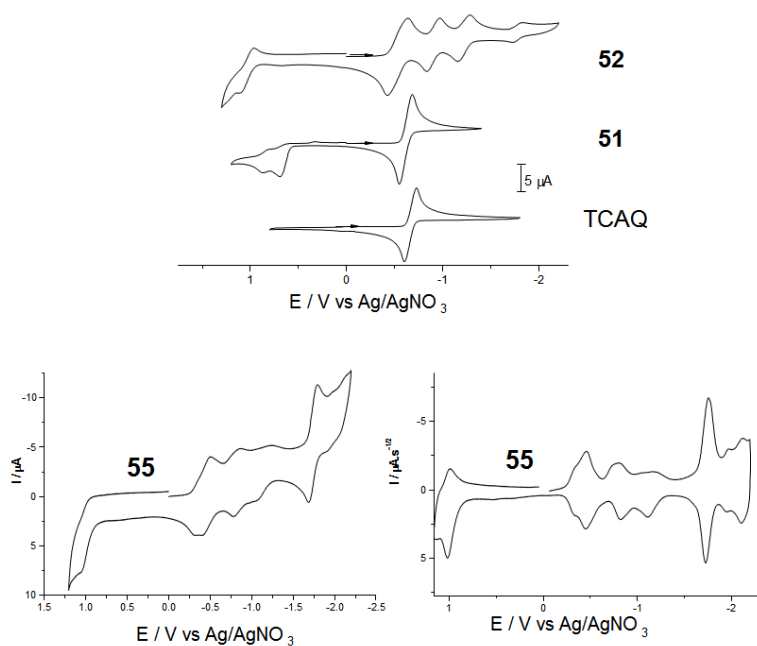
El hecho de que la banda de CT intramolecular se desplace a menor longitud de onda al introducir un mayor número de grupos aceptores, formándose las unidades de TCBD, está en consonancia con la geometría calculada teóricamente por el grupo del Prof. Ortí en el ICMol (figura 50).



**Figura 50.** Confórmeros de menor energía obtenidos para los derivados de TCAQ monosustituídos mediante cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-31G\*\*. **54** y **55** muestran la misma geometría para los dos sustituyentes, equivalente a **51** y **52** respectivamente.

La estructura obtenida para **52** y **55** es muy similar a la que se presentó para los derivados de exTTF **43** y **49**. Como se ve, la introducción de más grupos aceptores desde **51** a **52** distorsiona ampliamente la geometría, de tal manera que se interrumpe en gran medida la conjugación entre el grupo dador y el aceptor que muestra **51**, que presenta la unidad de DMA coplanar al esqueleto de antraquinona del TCAQ. Es por esto que la banda de CT aparece en los derivados **51** y **54** a mayor  $\lambda$  que en **52** y **55**: la comunicación electrónica es mejor y, por tanto, la energía requerida para el proceso, menor.

Los estudios electroquímicos proporcionan más evidencias de estos hechos. Se llevó a cabo la voltamperometría cíclica de los compuestos **51**, **52**, **54** y **55**, así como de los sistemas de referencia TCAQ, TCNE y DMA, en THF (0.1 M TBAPF<sub>6</sub>) bajo atmósfera de Ar. Para ello, se empleó un electrodo de trabajo de carbono vitrificado, Ag/AgNO<sub>3</sub> como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo, sin emplear referencia interna (figura 51).



**Figura 51.** Voltamperogramas cíclicos de la referencia de TCAQ, **51** y **52** (arriba) y **55** (abajo). Abajo a la derecha se puede ver la deconvolución del voltamperograma de la izquierda (THF, TBAPF<sub>6</sub> (0.1 M), E vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>, 100 mVs<sup>-1</sup>).

El TCAQ presenta una onda reversible de reducción que involucra a dos electrones,<sup>69e</sup> que también se observa en sus derivados **51** y **54**. En estos dos sistemas, el primer proceso de oxidación de la DMA se observa a +693 mV, en consonancia con lo descrito para sistemas equivalentes.<sup>95</sup>

La introducción de las unidades de TCBD tiene una gran influencia sobre las propiedades redox de estos sistemas (tabla 3). Es importante mencionar que tras un barrido oxidante completo, se produce una gran adsorción sobre el electrodo de trabajo, no observándose en adelante las reducciones.

**Tabla 3.** Datos de voltamperometría cíclica de los nuevos compuestos **51**, **52**, **54** y **55** y referencias empleadas en THF (+0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).<sup>a</sup>

	E <sup>pa</sup> <sub>ox,1</sub> <sup>b</sup>	E <sup>pa</sup> <sub>ox,2</sub> <sup>b</sup>	E <sup>1/2</sup> <sub>red,1</sub>	E <sup>1/2</sup> <sub>red,2</sub>	E <sup>1/2</sup> <sub>red,3</sub>	E <sup>1/2</sup> <sub>red,4</sub>	ΔE <sub>red</sub> <sup>c</sup>	ΔE <sub>gap</sub> <sup>d</sup>
<b>TCAQ</b>	-	-	-665	-	-	-	-	-
<b>TCNE</b>	-	-	-24	-1112	-	-	-	-
<b>DMA</b>	+675	-	-	-	-	-	-	-
<b>51</b>	+693	+854	-616	-	-	-	-	1.31
<b>54</b>	+693	+858	-596	-	-	-	-	1.29
<b>52</b>	+1036	-	-532	-899	-1220	-1776	367	1.64
<b>55</b>	+1014	-	-451	-820	-1148	-1740	369	1.50

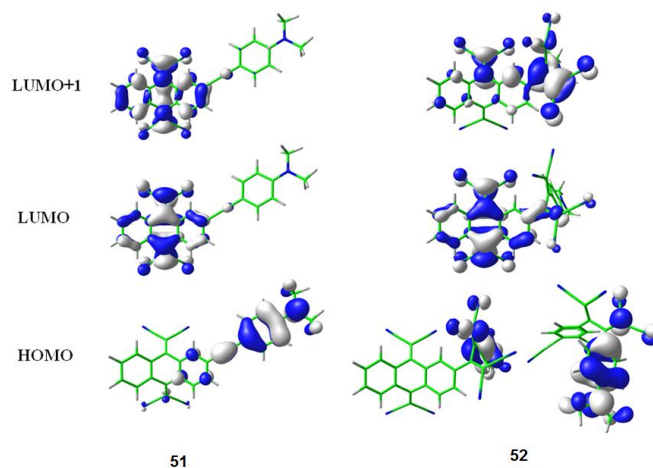
<sup>a</sup> Potenciales en mV vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Electrodo de trabajo: carbono vitrificado; contraelectrodo: Pt; electrodo de referencia: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 0.1 V s<sup>-1</sup>. E<sup>1/2</sup>=(E<sup>pa</sup>+E<sup>pc</sup>)/2, donde E<sup>pc</sup> y E<sup>pa</sup> = potenciales del pico catódico y anódico, respectivamente. <sup>b</sup> Potencial del pico anódico. <sup>c</sup> ΔE<sub>red</sub> = E<sup>1/2</sup><sub>red,1</sub> - E<sup>1/2</sup><sub>red,2</sub> en mV. <sup>d</sup> ΔE<sub>gap</sub> = E<sup>pa</sup><sub>ox</sub> - E<sup>1/2</sup><sub>red,1</sub> en V.

La oxidación de las unidades de DMA se ve dificultada en los casos de **52** y **55**, debido a la unión del fuerte electroceptor TCBD. En concreto, **52** presenta tres ondas reversibles de reducción, a -532, -899 y -1220 mV; la intensidad de corriente en ellas indica que la primera corresponde a un proceso de 2 electrones, probablemente del TCAQ, que aparece a menores potenciales de reducción a

<sup>95</sup> D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6301.

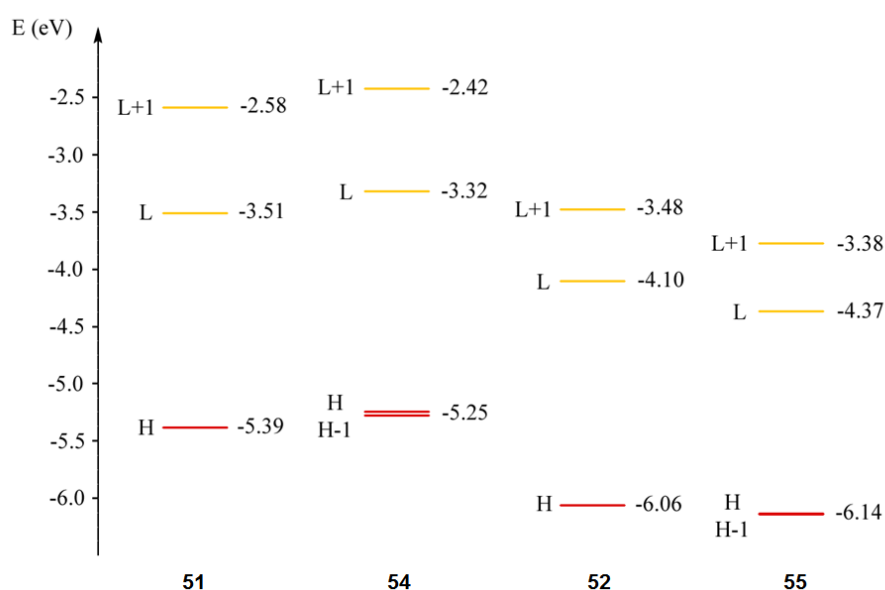
consecuencia de la extensión de la conjugación y a la adición del TCBD. En la segunda y tercera reducción interviene tan solo un electrón; son el proceso de reducción de cada mitad de la unidad de TCBD (los dicianovinilenos). Adicionalmente, se observa otro pequeño pico reversible a -1776 mV, de menos de un electrón, que podría corresponder a una reacción química después de múltiples reducciones. El voltamperograma cíclico de **55** es mucho más ancho, lo que dificulta la interpretación. Sin embargo, según se aprecia en la deconvolución del mismo (figura 51), se puede observar la oxidación de la unidad de DMA y tres procesos de reducción análogos a los de **52**. A -1740 mV se observan un cuarto proceso de reducción, que parece implicar varios electrones, y que podría ser debido a una reacción química que sucede tras las múltiples reducciones.

Al igual que en los cromóforos derivados de exTTF, mediante cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-31G\*\* se concluye que los HOMOs de los derivados de TCAQ se localizan fundamentalmente sobre el fragmento dador de cada molécula (las unidades de DMA), al tiempo que los LUMOs lo hacen sobre los fragmentos aceptores (TCAQ y, en **52** y **55**, TCBD). Adicionalmente, en los derivados **51** y **54** se observa una cierta contribución del TCAQ al HOMO, motivada por la buena conjugación electrónica que provoca la coplanaridad entre el fragmento de DMA y el esqueleto antraquinónico del TCAQ. Al mismo tiempo, en **52** y **55**, el dador contribuye en alguna medida al LUMO+1, que se localiza fundamentalmente en las unidades de TCBD, más que en el TCAQ (figura 52).



**Figura 52.** Contornos de densidad electrónica calculados para **51** y **52** a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

Es destacable además que en el caso de los derivados disustituídos se desdobra el HOMO con dos aportaciones de energía casi idéntica (aparecen dos HOMOs prácticamente degenerados). Esta degeneración es menos acusada en el caso de **54** que en el de **55**, ya que en el primero existe cierta conjugación entre las unidades dadoras a través del esqueleto  $\pi$  coplanar de la molécula. Además, esta doble sustitución provoca un aumento de la energía en los orbitales de **54** con respecto a **51**, mientras que en **52** y **55** el efecto es el contrario, presentando éste último unos HOMOs y LUMOs notablemente menos energéticos, ya que el efecto aceptor de los TCBDs supera al dador de las DMAs (figura 53).



**Figura 53.** Diagrama energético para los orbitales HOMO y LUMO de los cuatro sistemas D-A derivados de TCAQ preparados, obtenido mediante cálculos teóricos a nivel B3LYP/6-31G\*\*.

Con este diagrama energético, se han podido calcular las correspondientes transiciones energéticas empleando cálculos DFT dependientes del tiempo (TD-DFT), que se pueden ver en la tabla 4 para los casos de **51** y **52**. En ella se resumen las energías de los estados excitados más importantes que intervienen

en las transiciones observadas en el espectro UV-Vis experimental. También se detalla la monoexcitación (transición concreta de un orbital a otro) de mayor contribución en estas transiciones. Así se puede ver que las dos primeras bandas de CT en los espectros de absorción corresponden a transiciones HOMO-LUMO y LUMO+1, en un proceso desde la DMA periférica al TCAQ central. Sin embargo, los cálculos no predicen con precisión todas las bandas observadas, al igual que experimentalmente no se observan algunas de las predichas. Esta falta de precisión en los cálculos TD-DFT se puede encontrar en la literatura para productos similares. La fuerza del oscilador  $f$  que se puede ver en la tabla 4 es un concepto clásico adaptado a la mecánica ondulatoria que indica la probabilidad de que el sistema evolucione desde el estado fundamental a un estado excitado tras la absorción de un fotón, y, por tanto, sirve de medida de la intensidad de una banda espectral.

**Tabla 4.** Estados excitados singlete de menor energía calculados a nivel TD-DFT-B3LYP para **51** y **52** (extrapolables a **54** y **55** respectivamente). Se puede ver la energía de cada transición (E), la fuerza del oscilador ( $f$ ), las monoexcitaciones dominantes y la descripción del estado excitado.

Estado	E (eV)	$f$	Monoexcitación	Descripción
<b>Compuesto 51</b>				
S <sub>1</sub>	1.6145	0.1998	H → L (98%)	DMA → TCAQ (CT)
S <sub>2</sub>	2.4783	0.3444	H → L+1 (97%)	DMA → TCAQ (CT)
S <sub>3</sub>	2.9206	0.0754	H-1 → L (81%)	DMA + TCAQ → TCAQ
S <sub>4</sub>	3.2836	0.1571	H-4 → L (70%)	TCAQ → TCAQ
S <sub>5</sub>	3.3094	0.2537	H-2 → L (70%)	TCAQ → TCAQ
S <sub>9</sub>	3.6078	0.6224	H → L+2 (71%)	DMA → DMA + Antraceno
<b>Compuesto 52</b>				
S <sub>1</sub>	1.5478	0.0052	H → L (99%)	DMA → TCAQ (CT)
S <sub>2</sub>	2.0821	0.0123	H → L+1 (97%)	DMA → TCBD + TCAQ (CT)
S <sub>3</sub>	2.6803	0.036	H → L+2 (91%)	DMA → TCBD + TCAQ (CT)
S <sub>6</sub>	3.1471	0.2969	H → L+3 (46%)	DMA → TCBD + DMA
S <sub>9</sub>	3.3151	0.1763	H-5 → L (39%)	Antraceno → TCBD → TCAQ
S <sub>15</sub>	3.9342	0.2793	H-5 → L+1 (76%)	Antr. + TCBD → TCBD + TCAQ

### **1.3.2.- SÍNTESIS Y ESTUDIOS DEL COMPORTAMIENTO DE CABLES MOLECULARES PARA CONDUCTANCIA UNIMOLECULAR**

En la presente tesis doctoral, se han preparado una serie de estructuras derivadas de *o*PE, TTF, exTTF y TCAQ para llevar a cabo su estudio como cables moleculares en conductancia unimolecular. Los objetivos perseguidos, como se ha comentado anteriormente, iban desde la elucidación de estructuras adecuadas para el transporte de carga a nivel molecular hasta el estudio de la mejor manera de crear la unión electrodo-molécula-electrodo para la medida de dicho transporte de carga.

Las medidas de conductancia unimolecular recogidas en esta sección han sido llevadas a cabo en el laboratorio de la Dra. González y el Prof. Agraít del Instituto Madrileño de Estudios Avanzados en Nanociencia (IMDEA-Nanociencia).

#### **1.3.2.1.- Cables moleculares derivados de *o*PEs**

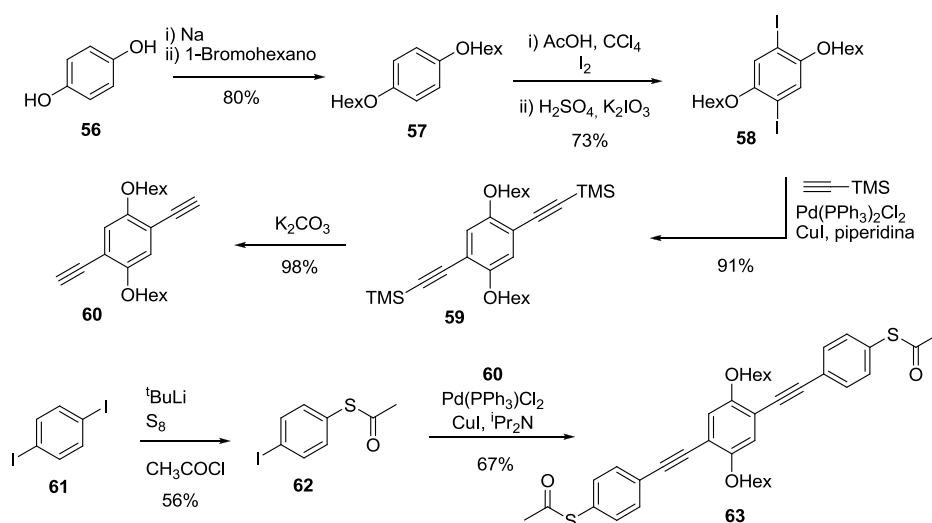
La medida de la conductancia unimolecular de los cables moleculares se realiza normalmente en condiciones poco reproducibles a la hora de trasladar estos sistemas a sus aplicaciones prácticas (vacío, disolución...).<sup>25,34</sup> En la presente tesis doctoral nos planteamos el objetivo de medir la conductancia de los cables diseñados en condiciones ambiente, discriminando así las estructuras que, más allá de presentar transporte electrónico a nivel molecular, podrían ser aplicables como cables moleculares en circuitos nanométricos. Para ello, en primera instancia se sintetizaron dos cables moleculares derivados de *o*PE previamente descritos en la literatura. Estos cables presentan cada uno un grupo terminal distinto (tioacetato o amina), para poder estudiar la influencia del grupo de anclaje al oro.

##### *1.3.2.1.1.- Cable molecular tipo *o*PE con grupo de anclaje tioacetato*

Con el objetivo de desarrollar una técnica adecuada para la medida de la conductancia unimolecular en sólido y condiciones ambiente, se procedió a preparar el cable molecular **63**,<sup>96</sup> siguiendo el proceso sintético ya descrito.

---

<sup>96</sup> C. Zhou, T. Liu, J. Xu, Z. Chen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1457.



Esquema 10. Síntesis del cable molecular **63**.

Partiendo de la hidroquinona **56**, se introducen las cadenas alquílicas solubilizantes para obtener **57**.<sup>97</sup> Mediante una yodación directa de este derivado se obtiene **58**,<sup>98</sup> que reacciona siguiendo el protocolo de Sonogashira con trimetilsililacetileno para, tras desprotección con  $K_2CO_3$ , brindar el producto **60**.<sup>98</sup> A continuación, se prepara el derivado aromático **62**,<sup>98</sup> con el grupo tioacetato que facilitará la unión del cable a los electrodos, partiendo de 1,4-diyodobenceno **61**, por tratamiento sucesivo con base fuerte (*tert*-butillitio) y azufre para dar la sustitución nucleófila de un I por un SH, y posteriormente con el cloruro de ácido correspondiente para dar el producto deseado. Otra reacción de Sonogashira entre éste y el producto anterior **60**, proporciona el cable molecular **63**,<sup>96</sup> que responde a las características espectrales que se le atribuyen.

Cuando se hubo preparado el cable molecular, se realizaron las medidas de conductancia unimolecular. Éstas se llevaron a cabo en disolución (1,2,4-triclorobenceno, TCB, o la mezcla mesitileno/THF 4:1) y con el cable en sólido

<sup>97</sup> H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431.

<sup>98</sup> D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.

(depositando una gota de una disolución y dejando evaporar el disolvente), y tanto con el grupo tioacetato como desprotegiéndolo para liberar el tiol.

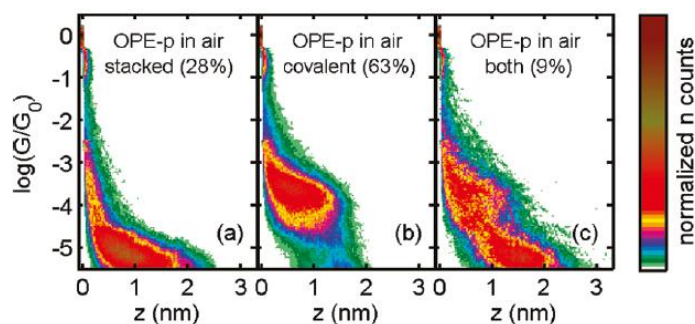
Las medidas se realizaron en un STM optimizado para la adquisición de datos a temperatura ambiente. La punta del STM está fabricada a partir de un hilo de 250 nm de oro con un 99.99% de pureza, y la superficie, con oro evaporado sobre cuarzo. Para las medidas en disolución sin desprotección del grupo tiol, se depositan 0.15 mL de una disolución 1 mM del cable en el disolvente de trabajo en la celda del STM abierta al aire. Para desproteger este grupo, se añaden tres equivalentes de hidróxido de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ) a la disolución, que producen el cambio de color de ésta de amarillo pálido a naranja intenso que indica la desprotección.<sup>62</sup> Las medidas en sólido se realizan depositando una gota del cable en disolución 1 mM en la superficie del STM durante un tiempo variable entre 20 minutos y 1 hora, para a continuación retirar el disolvente y secar directamente con un flujo de Ar, realizando así las medidas en seco y en condiciones ambiente.

Durante el experimento de formación de uniones moleculares, la punta del STM se mueve verticalmente sobre la superficie a una velocidad de aproximadamente 40 nm/s, en saltos de 1 pm. Se aplica una diferencia de potencial de 150 mV entre la punta y el substrato, y se emplea un convertidor lineal de corriente a voltaje que permite registrar conductancias desde  $3 \cdot 10^{-6}$  a  $1.5 G_0$ .

Al realizar una medida, se comienza en una situación de contacto monoatómico entre la punta y la superficie del STM, de forma que al desplazar hacia arriba la punta se observa un *plateau* de conductancia con un valor de  $1 G_0$  seguido de un decaimiento fuerte de este valor al romperse el contacto. A partir de ese momento, la formación de uniones moleculares entre los electrodos a través de una unidad de oPE se visualiza por la formación de *plateaus* de una determinada longitud.

En la figura 54 se pueden ver los histogramas bidimensionales obtenidos en la medida de conductancia unimolecular del cable **63** en sólido y condiciones ambiente. Se obtiene un resultado de aproximadamente  $10^{-4} G_0$ , en consonancia con valores descritos previamente.<sup>35b</sup> Es destacable la aparición de dos *plateaus* de conductancia con valores distintos. Uno de ellos, el de menor valor de conductancia, no corresponde a la formación de la unión molecular de los electrodos a través de una unidad de cable, sino a través de varias unidades apiladas entre ellas por fuerzas de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  (figura 54a). El *plateau*

de mayor valor (figura 54b) corresponde a la correcta formación de una unión molecular entre los electrodos a través de una sola molécula de **63**, por lo que su valor sí es el real de este cable.

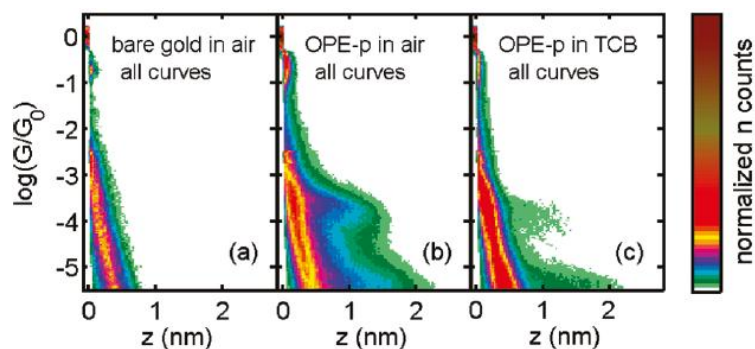


**Figura 54.** Histogramas bidimensionales (2D) para el cable **63** medidos en sólido, mostrando el resultado de la unión de varias unidades de cable a los electrodos (a) y de una sola unidad (b), junto a la suma de las dos situaciones anteriores (c).

Como se ve, midiendo en sólido se obtiene una unión unimolecular entre los electrodos (denominada covalente en la figura 54) en casi un 70% de los casos, un buen resultado que muestra la potencialidad del método empleado en la adquisición de medidas. Para la separación de las curvas de medida en aquellas que no presentan *plateau* de conductancia y aquellas que sí lo presentan se empleó un criterio puramente empírico, dentro del rango de conductancias  $-5.3 < \log(G/G_0) < -2.5$ . Se considera que la curva tiene *plateaus* si es necesario un desplazamiento de más de 1 Å para producir un cambio  $\Delta \log(G/G_0)$  de 0.1 en algún punto de la curva.

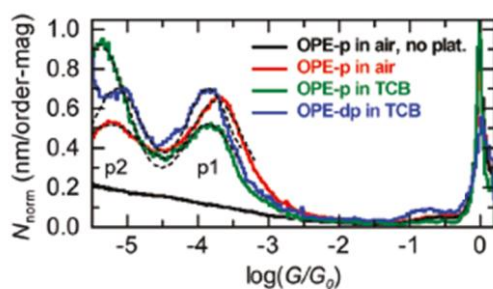
Realizando las medidas en disolución (figura 55), se obtiene un valor de conductancia muy similar, con un *plateau* de conductancia muy definido, lo que confirma que las medidas son reproducibles y que esta metodología permite la correcta medida de la conductancia unimolecular de un cable en estado sólido. Además, en el caso de las medidas en disolución se aprecia un gran aumento del número de curvas en las que se genera la unión molecular cuando se desprotege el grupo tiol para crear la unión con el oro sin la interferencia del acetato. Este hecho era previsible, ya que en la bibliografía se pueden encontrar

ejemplos en los que se expone que el grupo tiol se ancla mejor a un electrodo de oro que el tioacetato.<sup>62</sup>



**Figura 55.** Histogramas 2D del oro de los electrodos sin nada de muestra (a), de **63** midiendo en sólido (b) y del mismo cable a partir de una disolución de TCB (c).

Los valores de conductancia obtenidos en TCB y en la mezcla Mes/THF son prácticamente idénticos, al igual que los que se obtienen con el cable con el grupo tiol protegido como tioacetato o en forma libre. Esto supone otra confirmación de la consistencia de los resultados obtenidos (figura 56).



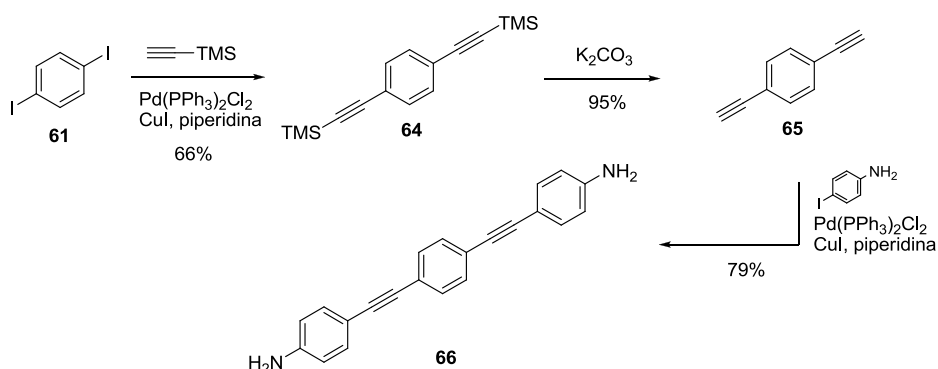
**Figura 56.** Histogramas monodimensionales del cable **63**. En negro se representan las curvas que no presentaron unión molecular midiendo en sólido; en rojo, las que sí presentaron esta unión, también en sólido. En verde figuran las medidas en TCB con el grupo tiol protegido, y en azul, con el grupo tiol libre, en el mismo disolvente.

Estos datos de transporte electrónico a lo largo de las moléculas del cable **63** ponen de relieve que la técnica empleada es adecuada para la medida de la conductancia unimolecular en sólido y condiciones ambiente.

### 1.3.2.1.1.- Cable molecular tipo *o*PE con grupo de anclaje amino

Tras realizar el estudio del primer cable molecular, se preparó y estudió un segundo cable de tipo *o*PE, ahora con sustituyentes terminales amino, que se unirán al oro a través del átomo de N. Con este cable se pretende estudiar la influencia de la velocidad de separación de los electrodos de oro en el STM en la formación de las uniones moleculares de estos con el cable elegido, lo que sirve además como medida de la estabilidad de dicha unión molecular.

Una vez más, se recurrió a un cable del que se pueden encontrar estudios previos en la bibliografía. De esta forma, se tiene la certeza desde el primer momento de que la estructura empleada como cable molecular es adecuada para llevar a cabo este tipo de estudios. Para ello, se eligió el cable **66**,<sup>61</sup> cuya síntesis se abordó como se detalla en el esquema 11.



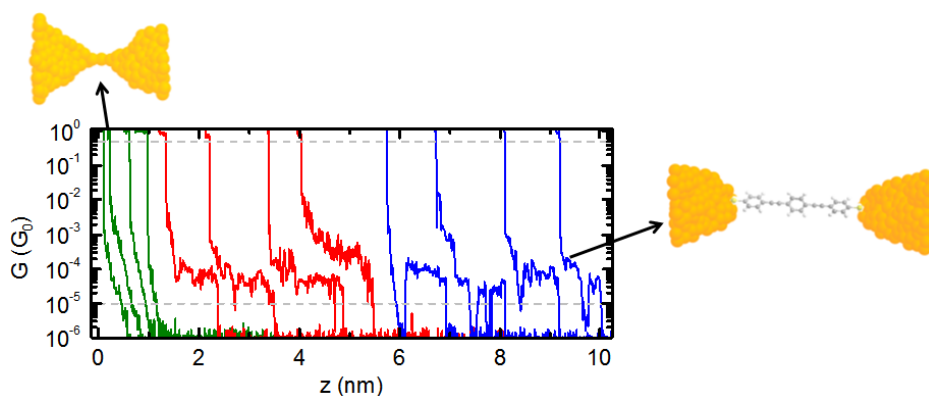
**Esquema 11.** Síntesis del cable molecular de tipo *o*PE con grupos de anclaje amino **66**.

Con una reacción de Sonogashira entre trimetilsililacetileno y el 1,4-diyodobenceno **61** se obtiene el derivado **64**, que tras desprotección de los

triples enlaces con carbonato potásico forma el producto **65**<sup>99</sup> con buenos rendimientos. Otra reacción de Sonogashira de éste con *p*-yodoanilina permite obtener ya el cable **66**.<sup>61</sup> El producto obtenido presenta las mismas características espectrales que se describieron previamente.

El cable **66** resulta especialmente adecuado para el estudio que se pretende llevar a cabo gracias a la linealidad que le otorgan los triples enlaces que unen las unidades aromáticas, y a que no contiene las cadenas laterales solubilizantes que sí presentaba el cable **63**, que pueden distorsionar o dificultar la formación de las uniones moleculares. Además, presenta un grupo de anclaje (-NH<sub>2</sub>) no protegido y menos sensible al estiramiento que sufre en el proceso de separación de los electrodos que, por ejemplo, el tiol (el átomo de nitrógeno es menos voluminoso que el azufre y por tanto su unión al oro se forma o rompe de manera más instantánea).

Las medidas de conductancia unimolecular se llevaron a cabo siguiendo la misma metodología que para el cable anterior, en disolución de TCB o en sólido. En primer lugar, se realizaron medidas de conductancia con una velocidad de desplazamiento de la punta sobre el sustrato de 30 nm/s y en disolución. De esta manera, se obtuvieron los histogramas de la figura 57.



**Figura 57.** Curvas representativas de conductancia obtenidas con el cable **66**.

<sup>99</sup> K. Li, Q. Wang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1172.

En los histogramas de la figura 57 se pueden ver las tres situaciones posibles al registrar la medida de la conductancia unimolecular de un cable. En las curvas representadas en verde, tras el valor de  $1 G_0$  correspondiente a la unión de los electrodos de oro, la conductancia decrece drásticamente sin formarse ningún *plateau*, siendo el valor obtenido correspondiente al efecto túnel. En estas situaciones, no se forma unión molecular entre los electrodos y el cable. Sin embargo, en las curvas que figuran en rojo, tras un brusco descenso, se forma un *plateau* indicativo de la formación de la unión molecular. El hecho de que el *plateau* aparezca de forma continua a partir de la región túnel muestra que la unión molecular se forma simultáneamente a la ruptura de la unión atómica entre los electrodos; la posterior desaparición del *plateau* muestra el momento de la ruptura de la unión molecular. Por su parte, las curvas en azul muestran un *plateau* menos definido y tras un aumento en la conductancia que es indicativo de que en este caso la unión molecular no se forma hasta que los electrodos están netamente separados (tras un primer momento de conductancia debida al efecto túnel, se forma la unión molecular, aumentando el valor de  $G$  mientras ésta sigue formada).

El intervalo de  $z$  sobre el que se extiende el *plateau* se conoce como longitud de estiramiento y es una medida de la resistencia de la unión molecular. Se corresponde con la longitud que se puede estirar un sistema antes de su ruptura, y en la bibliografía, sobre estudios hechos con alcanoditioles,<sup>100</sup> 1,4-bencenoditiole,<sup>101</sup> y 1,4-bencenodiamina,<sup>102</sup> se muestra que, al disminuir la velocidad de separación, se pasa de un régimen en el que la ruptura está dominada por la tensión del estiramiento a otro en el que se provoca por simples fluctuaciones térmicas.

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la velocidad de separación sobre nuestro sistema, en primer lugar se analiza la influencia que tiene sobre la unión atómica de los electros (con la punta y el substrato unidos hasta un contacto monoatómico y su posterior ruptura), modificando la velocidad de 30 a  $8 \cdot 10^{-2}$  nm/s. Se determina la longitud de estiramiento del contacto monoatómico de oro como la distancia  $z$  en la que la conductancia pasa de 1.2 a  $0.5 G_0$ . De esta forma vemos que al disminuir la velocidad de estiramiento, también disminuye

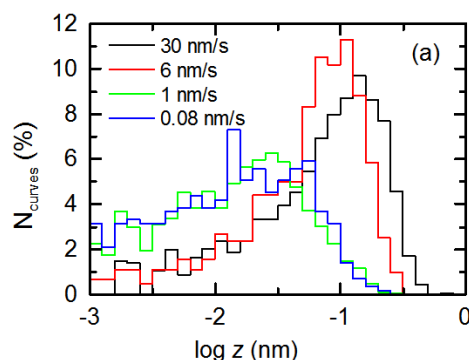
---

<sup>100</sup> Z. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13220.

<sup>101</sup> M. Tsutsui, M. Taniguchi, T. Kawai, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2433.

<sup>102</sup> M. Tsutsui, M. Taniguchi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10556.

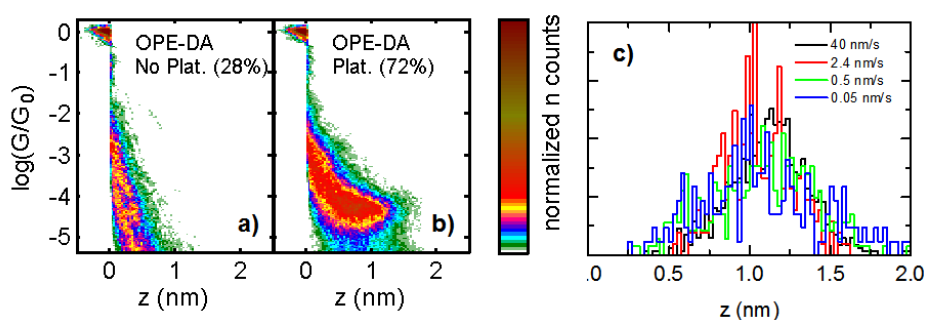
la longitud de estiramiento, hasta 1 nm/s, velocidad a la cual ya no hay cambio (figura 58).



**Figura 58.** Número de curvas (en tanto por ciento) frente a la distancia de estiramiento (en logaritmo), a cuatro velocidades distintas. Por debajo de 1 nm/s no hay cambio en el régimen de ruptura al disminuir la velocidad.

Estos resultados sugieren que, al disminuir la velocidad de estiramiento, los átomos de oro en torno al contacto cada vez tienen más tiempo de encontrar sus posiciones de equilibrio antes de sufrir un nuevo pequeño cambio. Por debajo de 1 nm/s, el proceso es cuasiestático y observamos una longitud de equilibrio para los contactos monoatómicos de oro de entre 0.03 y 0.06 nm (10 veces por debajo del diámetro de un átomo de oro,  $\sim 0.26$  nm). Esto indica que se alcanza la longitud de equilibrio en tiempos menores que la vida media del contacto.

Para realizar los estudios de la estabilidad de la unión molecular en función de la velocidad de separación, se tomaron medidas del cable **66** en sólido. En este caso, se define la longitud de estiramiento como el intervalo de  $z$  en el que la conductancia cae de  $0.5$  a  $5 \cdot 10^{-5} G_0$ . De los histogramas obtenidos, se separan las curvas que presentan *plateau* de conductancia, siguiendo el mismo criterio empírico que para el cable **63**. El número de curvas que presenta un *plateau* oscila entre el 60 y el 90% del total. Al modificar la velocidad de estiramiento de la unión molecular, se comprueba que en este caso no hay apenas variación en la longitud de estiramiento al cambiar la velocidad (figura 59).



**Figura 59.** Histogramas bidimensionales de **66** (a, los que no presentan *plateau*, y b, los que sí lo presentan), y distribución de longitud de estiramiento para las curvas en b con distintas velocidades (c).

Para entender el diferente comportamiento de las uniones moleculares de **66** con respecto a los contactos monoatómicos de oro, es importante tener en cuenta que una unión molecular es un sistema dinámico. En el caso del contacto de oro, cuando el sistema se rompe bajo la tensión de estiramiento, los átomos circundantes se reorganizan en posiciones más estables, y no hay posibilidad de que el contacto se vuelva a cerrar si no se acercan de nuevo los electrodos. La situación es distinta para una unión molecular. Para formar la unión, la molécula no tiene por qué estar situada en los extremos de los electrodos. Una unión puede formarse para cualquier tamaño del gap entre los electrodos que sea menor que la longitud de la molécula. Para el cable **66**, las uniones moleculares se pueden romper y volverse a formar incluso varias veces a lo largo de una sola curva de un experimento de uniones de rotura, como puede verse en la figura 57. Las cuatro curvas en azul presentan caídas y subidas de conductancia de más de un orden de magnitud. En algunas curvas, para valores de  $z$  bajos, vemos la curva típica del oro limpio (con caída exponencial de la conductancia) hasta un determinado valor de  $z$ , en que la conductancia aumenta bruscamente y se forma un *plateau*. Esto es indicativo de que en este caso la unión molecular no se ha formado hasta que el *gap* entre los electrodos está ya abierto.

En este escenario en que las uniones se rompen y vuelven a formar a lo largo de una curva, la longitud total de estiramiento no es representativa de la resistencia en tensión del sistema, sino que tan solo se corresponde con el

tamaño del *gap* máximo al que la molécula es capaz de formar una unión molecular.

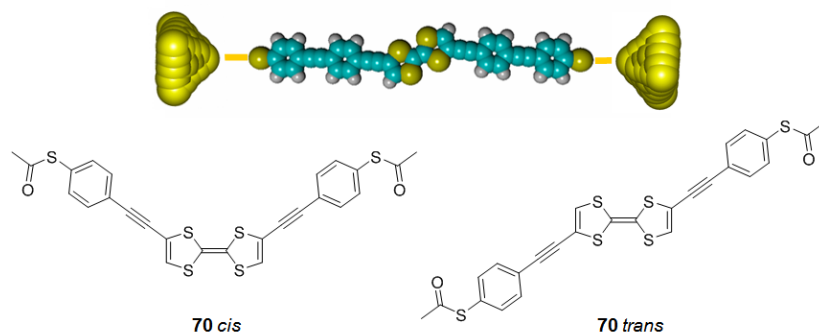
### **1.3.2.2.- Cables moleculares derivados de unidades electroactivas (TTF, exTTF, TCAQ)**

La creación de estructuras derivadas de TTF, exTTF y TCAQ para el estudio de su comportamiento como cables moleculares resulta muy interesante, ya que, como se citó en los Antecedentes de este capítulo de tesis, el control electroquímico del estado redox de estas unidades electroactivas permite modificar el comportamiento del cable frente al paso de corriente, logrando así un interruptor molecular.

En la presente tesis doctoral se han sintetizado y estudiado 6 cables moleculares para conductancia unimolecular con comportamiento electroactivo: uno monosustituido y otro disustituido para cada uno de los tres sistemas redox anteriormente mencionados.

#### *1.3.2.2.1.- Cables moleculares derivados de TTF y exTTF*

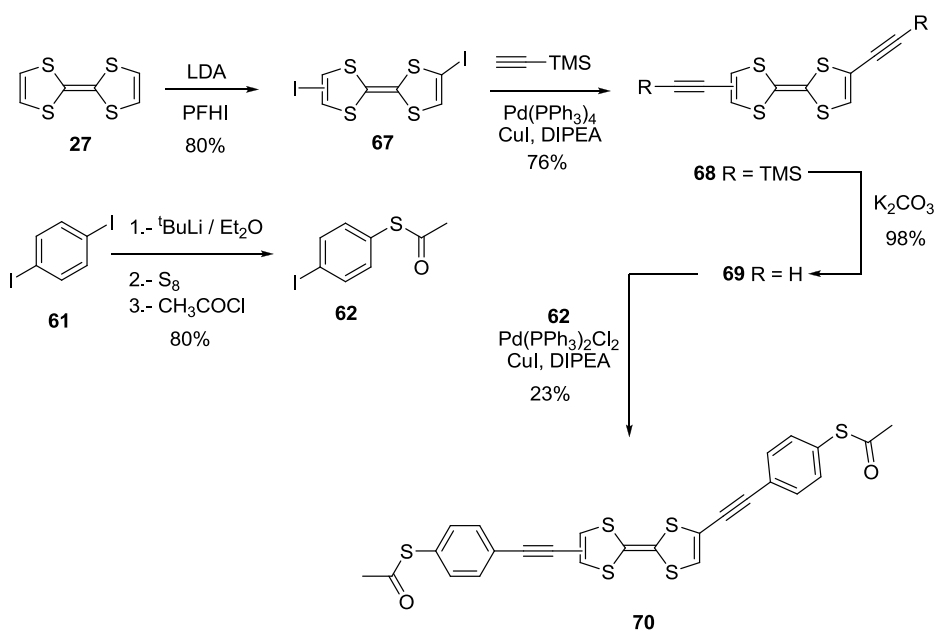
Estudios previos de nuestro grupo de investigación<sup>67a</sup> muestran que un derivado de TTF disustituido con grupos terminales tioacetato forma buenos contactos con electrodos de oro, obteniendo valores del transporte eléctrico unimolecular en disolución mediante diversas técnicas (STM o MCBJ). Estas medidas de conductancia eléctrica del cable se llevaron a cabo en disolución, formando contactos entre los electrodos de oro de un STM dentro de una gota de una disolución del derivado de TTF en concentración 1mM en 1,2,4-triclorobenceno. Sin embargo, la estructura del cable molecular empleado (figura 60) presentaba el inconveniente de ser una mezcla difícilmente separable de dos isómeros (*cis* y *trans*), lo que dificulta en cierta medida la adquisición de datos en los experimentos de MCBJ, pues se pueden crear diversas uniones.



**Figura 60.** Cable molecular derivado de TTF estudiado previamente en nuestro grupo de investigación, y representación de su unión a electrodos de oro.

De esta forma, se obtuvieron muy buenos resultados de conductancia unimolecular para el cable **70** (hasta  $10^{-2} G_0$ ), pero esta metodología presenta la limitación de que no es indicativa de que los sistemas así medidos se puedan promocionar para su uso en las aplicaciones para las que se idean (por ejemplo, formar parte de un circuito electrónico nanométrico). Por ello, es necesario medir la conductancia unimolecular en sólido y en condiciones ambiente, tal y como se ha presentado para los cables moleculares tipo *o*PE.

El primer paso para ello fue repetir la síntesis ya descrita de **70**,<sup>67a</sup> que se puede ver en el esquema 12. El procedimiento sintético fue el mismo que se puede encontrar en la bibliografía, respondiendo todos los productos a las características espectroscópicas que se les atribuyen.



Esquema 12. Síntesis del cable molecular derivado de TTF **70**.

Como se ve, la síntesis comienza con la preparación de la mezcla de *cis* y *trans* diyodo-TTF **67**,<sup>103</sup> por tratamiento con la base diisopropilamido de litio (LDA) y el agente yodante yoduro de perfluorohexilo (PFHI). Posteriormente, mediante el protocolo de Sonogashira con Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como catalizador, se introducen los grupos alquino protegidos con TMS, que se desprotegen mediante tratamiento básico suave para dar la mezcla de *cis* y *trans*-bis-(etnil)-TTF **69**.<sup>104</sup> El derivado aromático **62**,<sup>98</sup> con el grupo tioacetato que facilitará la unión del cable a los electrodos, se prepara partiendo de 1,4-diyodobenceno **61**, por tratamiento sucesivo con base fuerte (*tert*-butillitio) y azufre para dar la sustitución nucleófila de un I por un SH, y posteriormente la formación del tioéster deseado por tratamiento con cloruro de acetilo. Finalmente, la reacción de Sonogashira entre **62** y **69**, esta vez con dicloro-bis-(trifenilfosfina)paladio

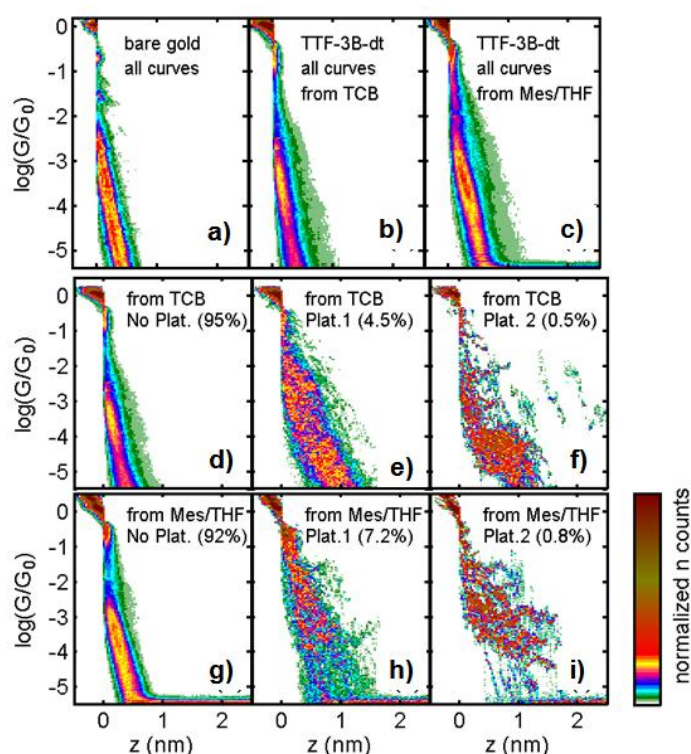
<sup>103</sup> C. S. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Bernstein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 8, 983.

<sup>104</sup> T. Shimizu, T. A. Koizumi, I. Yamauchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Synthesis* **1998**, 3, 259.

(II) como catalizador, nos proporciona el producto final deseado **70**<sup>67a</sup> como mezcla de isómeros *cis* y *trans*.

Una vez que se llevó a cabo la síntesis del derivado de TTF **70**, se procedió a repetir el estudio de su conductancia unimolecular en estado sólido y condiciones ambiente. Las medidas de transporte de carga se llevaron a cabo mediante formación y rotura repetida de puntos de contacto entre la punta y la superficie de un STM a temperatura ambiente, tal y como se ha descrito para los derivados de *o*PE, pues se espera el derivado **70** se autoensamble en la superficie de oro de manera similar a como lo hacen estos compuestos. Para formar los contactos, se deposita una gota de una disolución 1mM de **70** en TCB o Mes/THF en la superficie durante un tiempo variable entre 20 minutos y 1 hora, para a continuación retirar el disolvente y secar directamente con un flujo de Ar, realizando así las medidas en seco y en condiciones ambiente (figura 61). Así se observa que los histogramas obtenidos en presencia de la muestra se alargan hasta interdistancias mayores que aquellos que se registran con el oro puro. Sin embargo, mayoritariamente no se observa concentración de *plateaus* a una conductancia determinada, lo que sería indicativo de la formación de las uniones moleculares entre los electrodos. Por ello, se llevó a cabo una separación de las curvas, tratamiento de datos consistente en agruparlas en aquellas que no presentan *plateau* alguno (figura 61d y g), las que lo presentan poco definido (figura 61e y h) y las que lo presentan mejor definido (figura 61f e i), en cada uno de los dos medios. El criterio seguido en este caso para la separación de las curvas es ligeramente diferente al empleado en los cables tipo *o*PE. En concreto, se considera el rango de conductancia en términos de  $\log(G/G_0)$  desde -5.6 a -0.5. Se considera que la curva tiene *plateaus* si es necesario un desplazamiento de más de 1.5 Å para producir un cambio en  $\Delta\log(G/G_0)$  de 0.12 en algún punto de la curva. De entre estas curvas, se separan las curvas con *plateaus* mejor definidos como aquellas que necesitan de más de 2 Å para producir un cambio en  $\Delta\log(G/G_0)$  de 0.1 en algún punto de la curva.

De esta manera vemos que sí se forman uniones moleculares, aunque en baja proporción (porcentaje de curvas incluido en cada figura). Además, se ve que la conductancia de estas uniones moleculares varía en casi tres órdenes de magnitud (se sitúa entre  $10^{-2}$  y  $10^{-5} G_0$ ), extendiéndose entre 1 y 2 nm. Estos resultados no son suficientes como para extraer conclusiones sólidas.

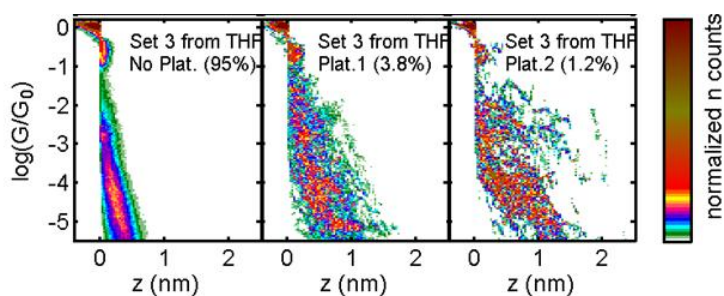


**Figura 61.** Histogramas de una muestra de oro limpio (a) y tras exponerlo a una disolución de **70** en TCB (b) o Mes/THF (c). (d-f) Histograma b dividido en tres grupos: aquellos en los que no observa *plateau* (d), con un *plateau* peor definido (e), y con uno mejor definido (f). (g-i) Ídem para el histograma c.

El hecho de que mediante esta técnica no se obtengan resultados equivalentes a los que se obtuvieron en disolución, que mostraban que la estructura diseñada poseía un muy buen comportamiento frente al transporte de corriente eléctrica, se puede atribuir a varios factores. Por un lado, podría ser que por problemas de solubilidad en el disolvente elegido, las moléculas no se autoensamblen correctamente sobre la superficie de oro. Adicionalmente, el TCB presenta trazas de ácido clorhídrico que podrían estar degradando a la unidad de TTF, ya que esta molécula es inestable en medio ácido. También puede suceder que el

grupo tioacetato no pierda el resto acetilo tan fácilmente como se esperaba, dejando un tiol libre (por la bibliografía,<sup>62</sup> es conocido que la formación óptima de la monocapa requiere de la desprotección parcial de los grupos tioacetato a tiol). Por último, puede estar sucediendo que el TTF se ancle directamente (gracias a sus átomos de azufre) a la superficie de oro, colocándose plano sobre ella, lo que supone un transporte de los electrones a través de un camino diferente al esperado, aumentándose además mucho el número de formas de conectarse a los dos electrodos y por tanto obteniendo muy distintos valores en lugar de *plateaus* definidos. De hecho, se ha estimado que el TTF se une al oro con una energía de adsorción de -0.86 eV, es decir, aproximadamente la mitad del grupo SCH<sub>3</sub>, que lo hace con una energía comprendida entre -1.52 y -1.81 eV.<sup>105</sup>

Para descartar los dos primeros posibles motivos (problemas de solubilidad o descomposición parcial del TTF por las trazas de ácido del TCB), se repitieron las medidas empleando THF como disolvente (figura 62). En principio, interesaba evitar el THF al máximo posible porque daña el material de la celda para líquidos del STM, y porque modifica la superficie del contacto de oro expuesto a él.<sup>106</sup> Sin embargo, una adaptación del método permite solventar estos problemas.



**Figura 62.** Histogramas obtenidos en la medida de la conductancia unimolecular de **70** a partir de una disolución de ésta en THF, separados en aquellos en los que no se observa *plateau* (izquierda, 95%), se observa un *plateau* poco definido (centro, 3.8%) y uno mejor definido (derecha, 1.2%).

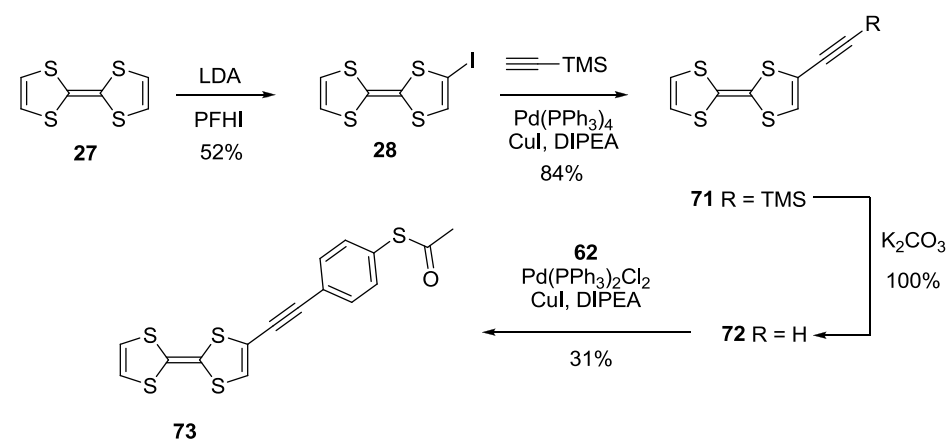
---

<sup>105</sup> I. Fernández-Torrente, S. Masuret, K. J. Franke, J. Fraxedas, N. Lorente, J. I. Pascual, *J. Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 176103.

<sup>106</sup> W. R. T. Burden, S. Singh, P. Kurser, *Langmuir* **2008**, *24*, 2452.

Como se ve, el cambio de disolvente no tiene un efecto significativo en la calidad de las medidas obtenidas, lo que permite descartar las dos primeras hipótesis como causantes de la no formación de *plateaus* en los histogramas obtenidos.

Para comprobar la posibilidad de que el TTF en las nuevas condiciones de ensayo se esté anclando al oro por sí mismo,<sup>107</sup> en lugar de por los grupos terminales diseñados para tal efecto, se diseñó un cable análogo a **70**, pero monosustituido (esquema 13). De esta manera, este nuevo cable crearía los contactos moleculares en el STM uniéndose a uno de los electrodos directamente por el TTF y al otro por el resto tioacetato (o tiol si está liberado).



**Esquema 13.** Síntesis del cable molecular de TTF monosustituido **73**.

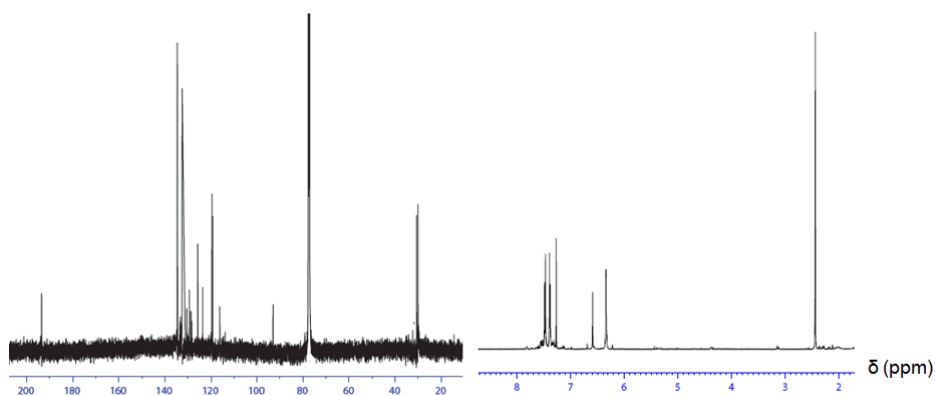
En este caso, en primer lugar se prepara el 2-yodo-TTF **28**<sup>82a</sup> tal y como se hizo en la síntesis del primer cromóforo *push-pull* presentado, tras lo cual se lleva a cabo una reacción de Sonogashira análoga a aquella con la que se obtuvo **68** para dar el derivado de TTF monoalquilado **71**, que tras desprotección en medio básico suave nos conduce al producto **72**.<sup>108</sup> Tras otra reacción de

<sup>107</sup> La conductancia unimolecular de TTF y tetraselenafulvaleno ha sido medida recientemente, observándose valores de 18  $mG_0$  y 28  $mG_0$ , respectivamente: M. Toniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, H. Fujiwara, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14146.

<sup>108</sup> M. R. Bryce, G. Cooke, *Synthesis* **1991**, 263.

Sonogashira en las condiciones ya vistas para obtener el cable **70**, se llega al nuevo cable monosustituido **73**.

De todos estos productos, el único no descrito previamente en la bibliografía es precisamente este cable **73**, que se caracterizó completamente por las técnicas espectroscópicas habituales ( $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, HRMS, UV-Vis, IRTF). En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN destacan las señales correspondientes al carbonilo (193.6 ppm), el triple enlace (93.0 ppm) y el metilo terminal (30.1 ppm). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, los protones aromáticos forman un sistema AB, apareciendo dos dobletes con la misma constante de acoplamiento. Los anillos de ditiol dan cada uno una señal, viéndose por tanto dos singletes de los cuales uno integra para un protón y el otro corresponde a dos. Por último, el metilo terminal, sin acoplamiento con ningún otro tipo de protones, proporciona un singlete a 2.44 ppm (figura 63).



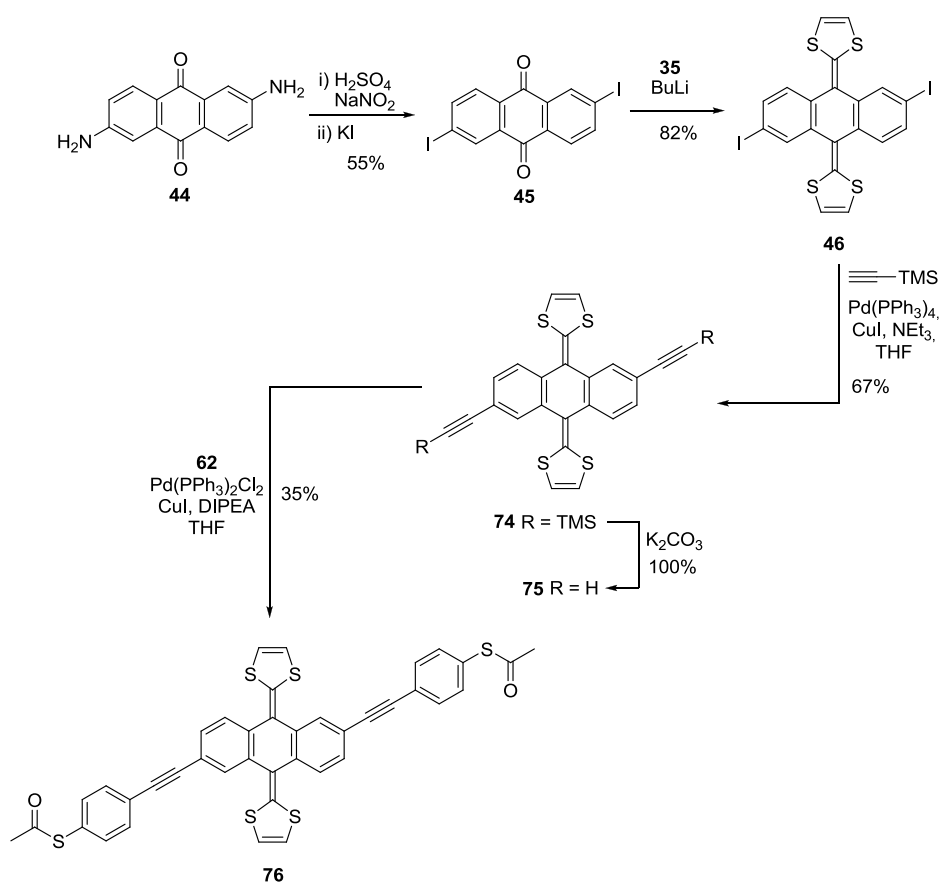
**Figura 63.** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz), a la izquierda, y de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz), a la derecha, de **73**.

El resto de espectros también nos proporcionan evidencias de la formación de la estructura propuesta, especialmente el espectro de masa molecular, obtenido mediante la técnica de ESI, que muestra un pico molecular correspondiente a **73** intenso (44%).

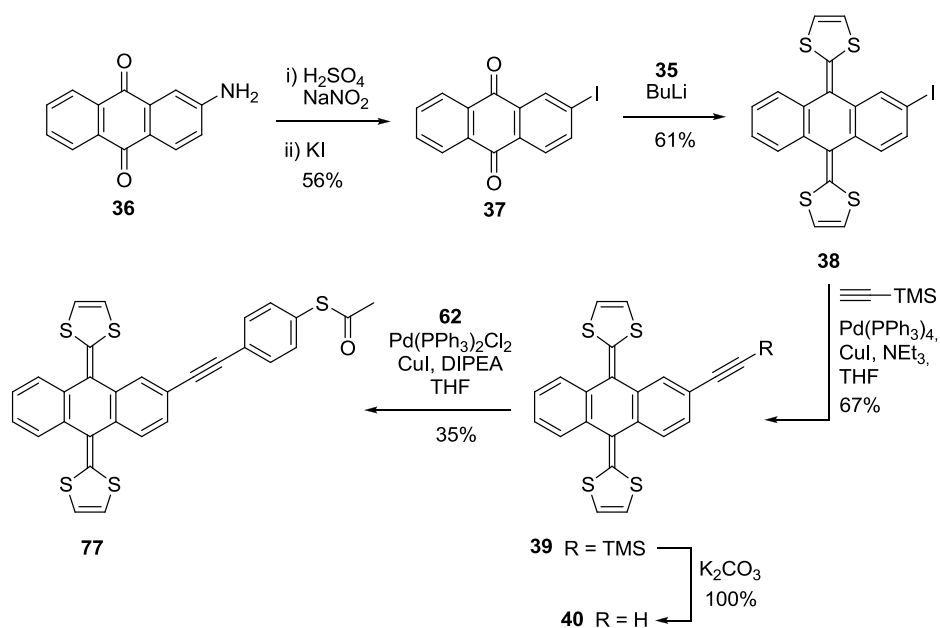
Además del nuevo derivado de TTF **73**, con el objetivo de intentar solventar los problemas observados en las medidas de conductancia de **70**, se decidió

preparar los cables homólogos de **70** y **73** que derivan de exTTF en lugar de TTF. Adicionalmente, el exTTF es más estable en condiciones ambiente que el TTF, lo que le da un interés extra.

De esta forma, se diseñaron los procesos sintéticos necesarios para llegar a las estructuras ideadas (esquemas 14 y 15).



**Esquema 14.** Síntesis del cable molecular derivado de exTTF disustituido **76**.

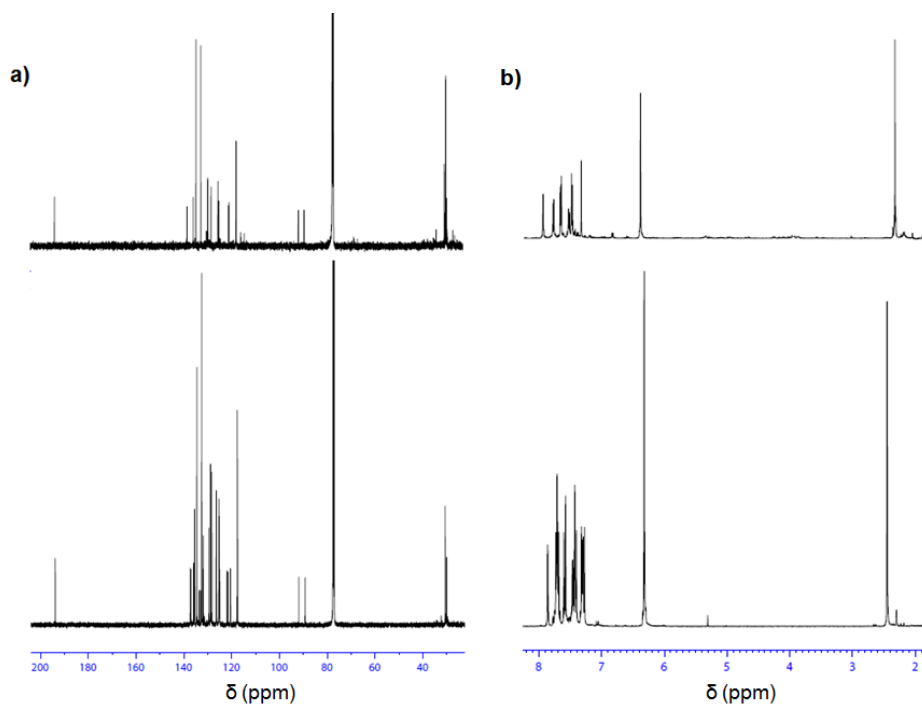


**Esquema 15.** Síntesis del cable molecular derivado de exTTF monosustituido **77**.

Como se ve, la síntesis de ambos comienza con la preparación de los derivados alquilados de exTTF, mediante el protocolo ya comentado en la preparación de otros productos. Una vez que se han obtenido los productos **40**<sup>86</sup> y **75**,<sup>86</sup> mediante una reacción de Sonogashira en las mismas condiciones que se emplearon para obtener los cables moleculares derivados de TTF, los derivados de exTTF **76** y **77** se obtienen con rendimientos parecidos a los de los compuestos anteriores (alrededor siempre de un 30%).

Estos nuevos compuestos, una vez se hubieron purificado adecuadamente, se caracterizaron de forma completa. Los espectros de RMN de los productos son relativamente similares, observándose las mismas señales características (por ejemplo, los triples enlaces en el espectro de <sup>13</sup>C o los metilos terminales en el espectro de <sup>1</sup>H). En todo caso, en los espectros del cable disustituido, gracias a su simetría, se resuelve un menor número de señales, resultando globalmente más sencillos de interpretar. Así, en el espectro de <sup>13</sup>C-RMN, los carbonilos aparecen en ambos casos en torno a 192 ppm, y los triples enlaces, en torno a 90 y 88 ppm, viéndose los metilos terminales cerca de 29 ppm. Los protones de

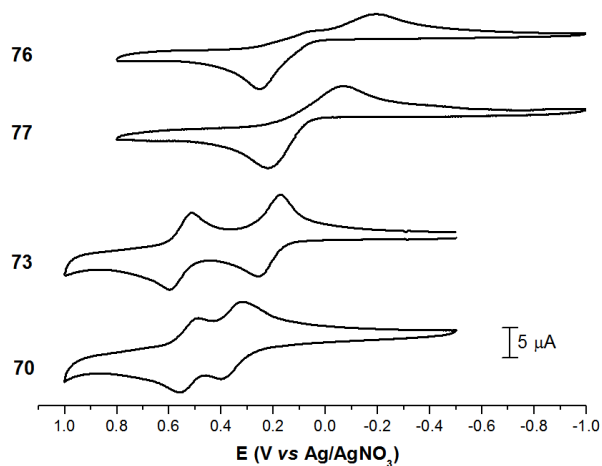
estos metilos dan un singlete en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN a 2.45 ppm en los dos casos, y los anillos de ditiol aparecen a poco más de 6.20 ppm (figura 64).



**Figura 64.** Espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN (a) y  $^1\text{H}$ -RMN (b) de **76** (arriba) y **77** (abajo), en  $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz para  $^{13}\text{C}$ -RMN y 300 MHz para  $^1\text{H}$ -RMN.

Para llevar a cabo una comparación exhaustiva entre los cables moleculares **70**, **73**, **76** y **77**, realizando un estudio del transporte electrónico a su través, es necesario en primer lugar conocer el comportamiento redox de los cuatro, para lo cual se llevaron a cabo estudios electroquímicos en disolución de THF 0.1 M en  $\text{TBAPF}_6$  y bajo atmósfera de Ar. Para llevar a cabo las medidas se empleó una celda electroquímica equipada con tres electrodos: carbono vitrificado como electrodo de trabajo,  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  como electrodo de referencia y un hilo de platino como contraelectrodo. No se empleó ferroceno como referencia interna por que su potencial de oxidación solapa con el del exTTF. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 65, y los potenciales

redox de los cables moleculares **70**, **73**, **76** y **77** junto a los de TTF y exTTF empleados como referencias en la tabla 5.



**Figura 65.** Voltamperogramas cíclicos de los compuestos **70**, **73**, **76** y **77**, en THF 0.1 M en TBAPF<sub>6</sub> y con una velocidad de barrido de 0.1 V s<sup>-1</sup>.

**Tabla 5.** Potenciales redox de **70**, **73**, **76** y **77** en THF (+0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).<sup>a</sup>

Compuesto	$E^{1/2}_{ox, 1}$	$E^{1/2}_{ox, 2}$
TTF	+160	+450
<b>73</b>	+211	+553
<b>70</b>	+359	+520
exTTF	+242 <sup>b</sup>	–
<b>77</b>	+249 <sup>b</sup>	–
<b>76</b>	+217 <sup>b</sup>	–

<sup>a</sup> Potenciales en mV vs. Ag/AgNO<sub>3</sub>. Electrodo de trabajo: carbon vitrificado; contraelectrodo: Pt; electrodo de referencia: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 0.1 V s<sup>-1</sup>.  $E^{1/2} = (E^{pa} + E^{pc})/2$ , donde  $E^{pc}$  y  $E^{pa}$  = potenciales del pico catódico y anódico, respectivamente. <sup>b</sup> Potencial del pico anódico.

Los derivados de TTF **70** y **73** exhiben dos ondas de oxidación reversibles correspondientes a un electrón similares al propio TTF.<sup>80</sup> El sustituyente electroattractor de **73** hace que los potenciales de oxidación se encuentren anódicamente desplazados con respecto al TTF de referencia, efecto que es todavía más acusado para **70**, derivado en el que el primer potencial de oxidación aparece alrededor de 200 mV desplazado positivamente con respecto al TTF (tabla 5).

Por otro lado, los derivados de exTTF **76** y **77** presentan el comportamiento electroquímico clásico de los derivados de exTTF con un proceso de oxidación quasi-reversible que corresponde a dos electrones.<sup>88</sup> En todos los derivados de exTTF el potencial de pico anódico es muy similar; sin embargo, la diferencia entre los potenciales anódico y catódico aumenta del exTTF ( $\Delta E = 340$  mV) a **77** ( $\Delta E = 450$  mV) y **76** ( $\Delta E = 588$  mV). Estos resultados ponen de manifiesto cómo la formación del dicatión de exTTF implica un importante cambio geométrico en la estructura (de tipo mariposa a plana y aromática).<sup>109</sup> En el caso de **76** el retorno al estado neutro parece ser más complicado que en los otros derivados.

Si consideramos las medidas de conductancia unimolecular llevadas a cabo con estos derivados, de acuerdo con cálculos publicados previamente,<sup>110</sup> la mayor conductancia del TTF se espera para su estado neutro, en el que los dos anillos de ditiol no se encuentran girados (figura 30), lo que facilita la conjugación a lo largo de la molécula. Esta conclusión teórica concuerda con estudios recientemente publicados.<sup>67b</sup>

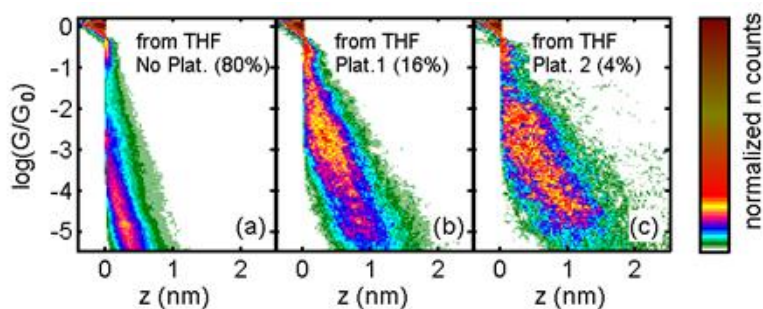
En las medidas de conductancia unimolecular del cable **73**, siguiendo la misma técnica que para **70** (figura 66), se logra aumentar hasta un 20% del total el número de histogramas que presentan algún tipo de *plateau*. Sin embargo, la conductancia de estos no está bien definida, pues los *plateaus* decaen a muy diferentes valores. Este hecho no permite concluir que se formen uniones moleculares con los electrodos, pero sí que indica claramente que esta molécula tiene un mayor efecto que **70** sobre la manera en que se da la rotura del contacto Au-Au entre la punta y la superficie del STM. Es decir, parece confirmarse que

---

<sup>109</sup> N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. M. Viruela, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1268.

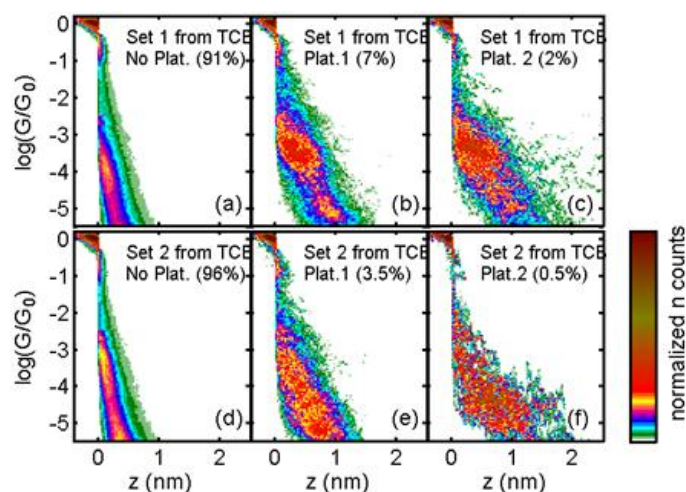
<sup>110</sup> L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, *442*, 904.

de alguna manera el TTF se ancla al oro impidiendo la correcta formación de uniones moleculares entre los electrodos, necesarias para la medida de la conductancia.



**Figura 66.** Histogramas de las medidas de conductancia unimolecular de **70**, dividiendo las curvas en: (a), no se observa *plateau* (80%); (b), se observa un *plateau* poco definido (16%); (c), se observa un *plateau* mejor definido (4%).

El procedimiento para llevar a cabo la medida de la conductancia unimolecular de los nuevos cables **76** y **77** fue el mismo que en el caso anterior (medida en sólido y en condiciones ambiente), empleando en este caso como disolventes TCB y la misma mezcla Mes/THF que se utilizó para los cables de TTF. Los resultados de estas medidas se pueden ver en la figura 67. Una vez más, el número de curvas que proporcionan un *plateau* definido es muy bajo, siendo además el valor de conductancia al que éste aparece variable en un orden de magnitud (entre  $5 \cdot 10^{-4}$  y  $5 \cdot 10^{-5} G_0$ ). Esto permite concluir que la sustitución de TTF por exTTF no es suficiente para la creación de buenas uniones moleculares con los electrodos, pues aparentemente el exTTF también se une al oro a través de sus átomos de azufre, de manera que es muy difícil que al separar la punta del STM de la superficie, las moléculas de cable se dispongan de la manera adecuada para servir de puente molecular al paso de corriente (permanecen dispuestas longitudinalmente sobre la superficie de oro).



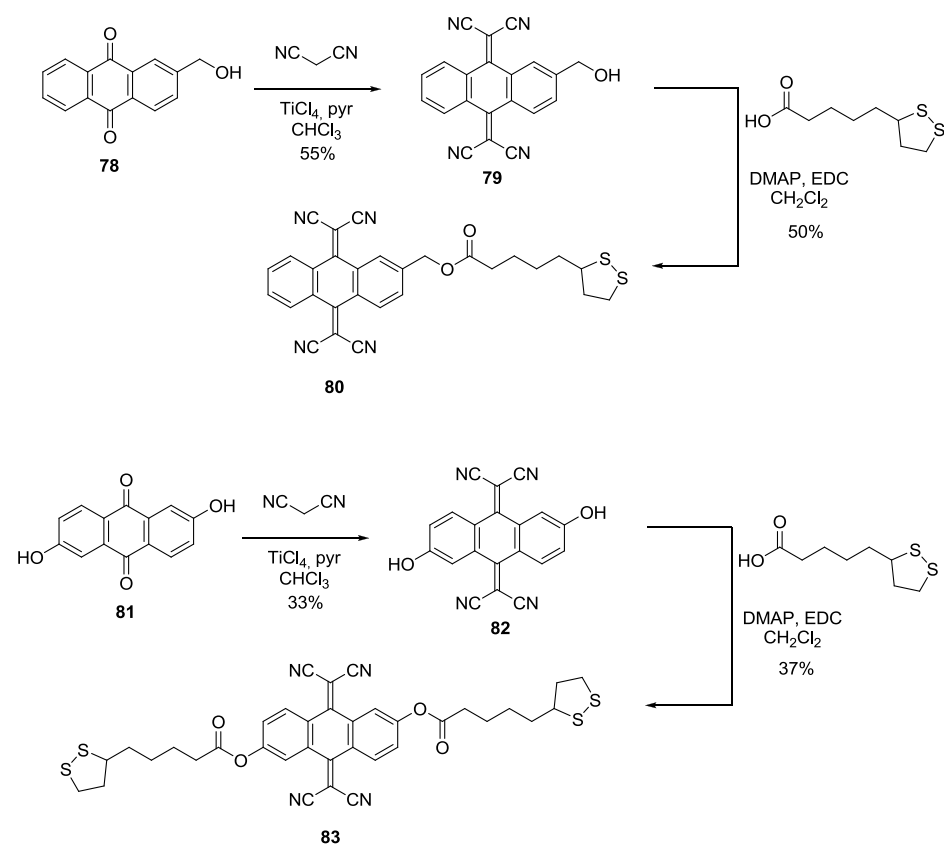
**Figura 67.** Histogramas correspondientes a la medida de conductancia unimolecular de **76** en TCB. Se muestran los resultados de dos tandas distintas de medidas (arriba y abajo), dividiendo cada una de ellas en las curvas en las que no se observa *plateau* (a y d), se observa uno poco definido (b y e) y aparece un *plateau* mejor definido (c y f).

Para el cable monosustituido **77** se obtienen resultados equivalentes que muestran la misma problemática.

#### 1.3.2.2.2.- Cables moleculares derivados de TCAQ

Paralelamente a lo anteriormente expuesto, se llevó a cabo la síntesis de otros dos cables moleculares con una unidad electroactiva de TCAQ en su estructura. Uno de ellos será un derivado monosustituido y el otro, disustituido, para, análogamente a como se hizo con TTF y exTTF, estudiar la posibilidad de anclaje del TCAQ, bien a través de sus átomos de N o a través de los 1,2-ditiolanos terminales, al oro de los electrodos.

En el esquema 16 podemos ver la síntesis de estos dos nuevos cables derivados de TCAQ.



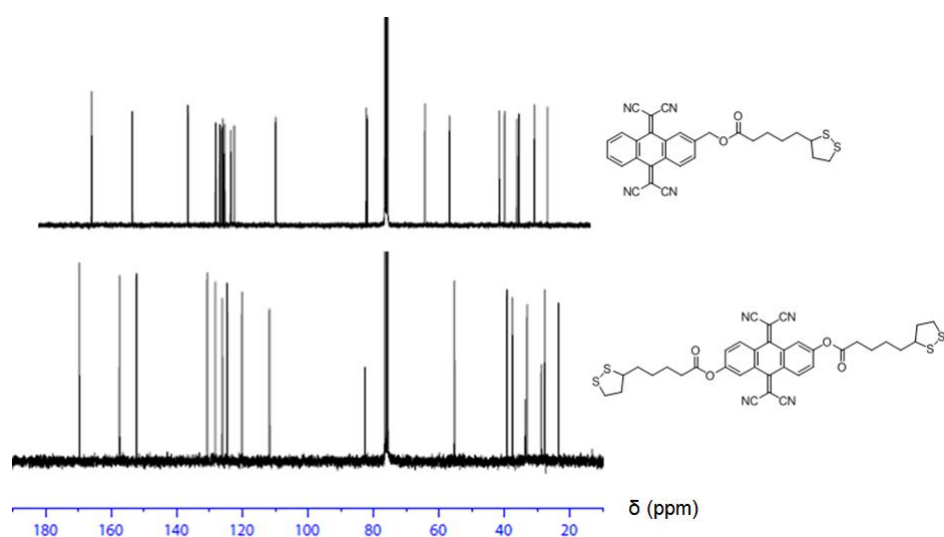
**Esquema 16.** Síntesis de los nuevos cables moleculares derivados de TCAQ monosustituido (**80**) y disustituido (**83**).

El procedimiento sintético para obtener estos dos nuevos derivados consiste en una reacción de Knoevenagel con malononitrilo partiendo de 2-hidroximetilantraquinona **78** en uno de los casos y de ácido antraflávico **81** en el otro, para obtener los correspondientes derivados de TCAQ **79**<sup>111</sup> y **82**.<sup>112</sup> A partir de estos compuestos, se forman los ésteres **80** y **83** con ácido tióctico en presencia de *N,N*-dimetilaminopiridina (DMAP) y EDC (clorhidrato de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida) con diclorometano anhidro como disolvente.

<sup>111</sup> B. M. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *11*, 2015.

<sup>112</sup> P. De Miguel, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, A. Beeby, V. Khodorkovsky, L. Saphiro, A. Niemez, A. O. Cuello, V. Rotello, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 71.

Estos cables fueron caracterizados completamente haciendo uso de las técnicas espectroscópicas habituales. En los espectros de  $^{13}\text{C}$ -RMN, la característica señal de los carbonilos aparece a 172.0 ppm en el derivado **80** y a 169.9 ppm en **83**, en ambos casos con una intensidad bastante notable, al igual que los carbonos de las unidades de dicianovinileno del TCAQ, que se observan claramente a 82.5 y 82.2 ppm en **80** y 82.6 ppm en **83**. Las señales de los carbonos alquílicos entre 20 y 65 ppm y las de los aromáticos entre 120 y 160 ppm, junto con las de los grupos  $-\text{CN}$  a 111.9 en **80** y 111.8 y 111.6 en **83** completan el espectro, que conjuntamente con el resto de técnicas nos aportan la evidencia de la obtención de las estructuras propuestas (figura 68).



**Figura 68.** Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de los derivados de TCAQ **80** (arriba) y **83** (abajo), registrados en  $\text{CDCl}_3$  con un equipo de 75 MHz.

Antes de llevar a cabo las medidas de conductancia unimolecular, se realizó el estudio electroquímico de los dos nuevos cables moleculares derivados de TCAQ, registrando el voltamperograma cíclico de ambos compuestos y de una referencia de TCAQ. Como es de esperar, el CV muestra la reducción reversible del TCAQ<sup>93b</sup> en ambos compuestos a un potencial de reducción ligeramente menos negativo debido a la introducción de grupos electroaceptores (tabla 6).

**Tabla 6.** Datos de CV de **80**, **83** y TCAQ en THF (+0.1 M TBAPF<sub>6</sub>).<sup>a</sup>

Compuesto	E <sup>pa</sup> <sub>ox</sub> <sup>b</sup>	E <sup>1/2</sup> <sub>red</sub>
<b>TCAQ</b>	–	-665
<b>80</b>	+896	-640
<b>83</b>	+954	-630

<sup>a</sup> Potenciales en mV vs Ag/AgNO<sub>3</sub>. Electrodo de trabajo: carbono vitrificado; contraelectrodo: Pt; electrodo de referencia: Ag/AgNO<sub>3</sub>. Velocidad de barrido: 0.1 V s<sup>-1</sup>. E<sup>1/2</sup>=(E<sup>pa</sup>+E<sup>pc</sup>)/2, donde E<sup>pc</sup> y E<sup>pa</sup> = potencial del pico catódico y anódico, respectivamente. <sup>b</sup> Potencial del pico anódico.

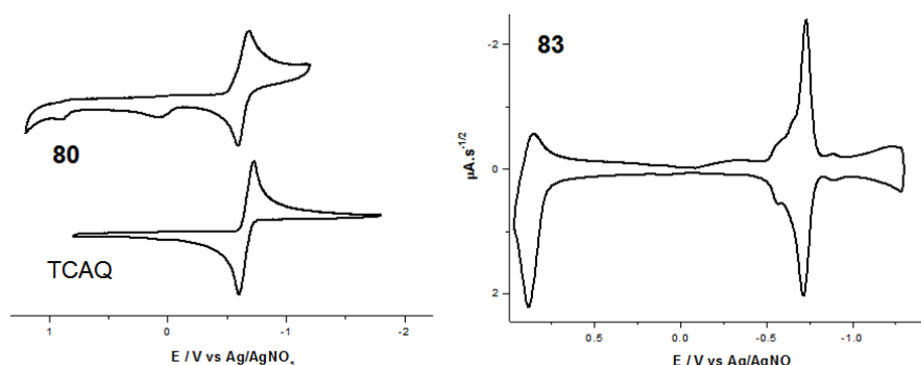
Además, se observa en ambos casos un pequeño proceso de oxidación a aproximadamente 1 V (figura 69), asignable a la oxidación de los ciclos terminales con el grupo disulfuro. La electroquímica de estos grupos no ha sido todavía ampliamente estudiada,<sup>113</sup> pero típicamente los disulfuros sufren una oxidación irreversible entre 0.9 y 1.5 V vs un electrodo de referencia de Ag/Ag<sup>+</sup>, aunque algunos 1,2-ditioles cíclicos muestran una oxidación reversible de un electrón en disolventes polares.<sup>114</sup>

El derivado disustituido **83** muestra una gran tendencia a adsorberse sobre el electrodo. En la figura 70 se muestra su CV deconvolucionado para mayor claridad, en el que se observan claramente los picos correspondientes a la reducción del TCAQ a -630 mV y de oxidación del 1,2-ditolano a +954 mV.

---

<sup>113</sup> R. Glass, *Top. Curr. Chem.* **1999**, 205, 1.

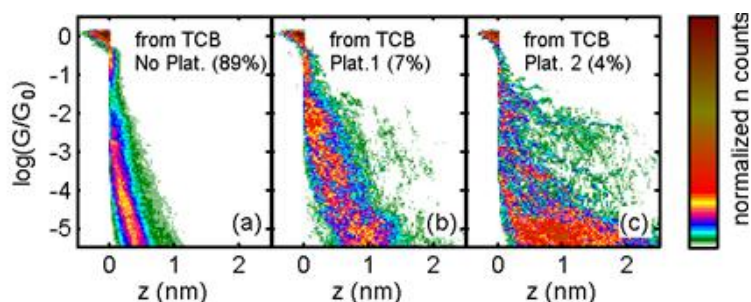
<sup>114</sup> a) E. Block, M. Birringer, R. Deorazio, J. Fabian, R. S. Glass, Ch. Gue, Ch. He, E. Lorance, Q. Qian, T. B. Schroeder, Z. Shan, M. Thiruvazhi, G. S. Wilson, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 112, 5052. b) M. A. Herranz, L. Yu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 8379.



**Figura 69.** Voltamperograma cíclico de **80** y una referencia de TCAQ (izquierda) y CV deconvolucionado de **83** (derecha), en THF con una velocidad de barrido de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

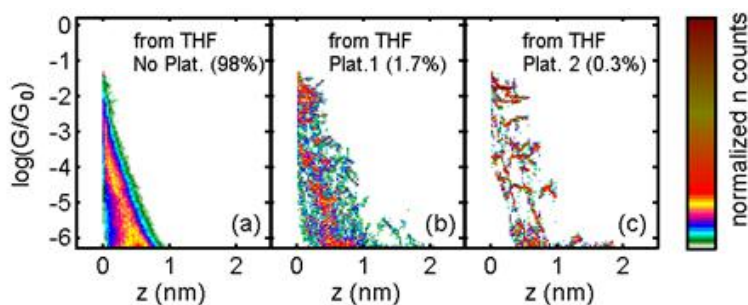
Estos resultados experimentales se contrastaron con los resultados obtenidos mediante cálculos teóricos a nivel DFT, que mostraron, para el cable monosustituido **80**, un potencial de reducción de  $-677 \text{ mV}$ , y para el disustituido **83**, de  $-640 \text{ mV}$ , es decir, muy próximos a los reales. Además, para el 2-hidroximetil-TCAQ **79** se calculó un potencial de reducción de  $-700 \text{ mV}$ . Como se ve, la tendencia calculada es acorde con los resultados experimentales: la introducción de los grupos electroaceptores torna el potencial de reducción ligeramente menos negativo. Además, para el cable **83** se calculó un LUMO centrado en el TCAQ a  $-4.66 \text{ eV}$ , y un HOMO localizado sobre los ditiolanos a  $-4.9 \text{ eV}$ . Estos cálculos concuerdan con los resultados electroquímicos obtenidos. También se llegó a una distancia molecular de  $29.3 \text{ \AA}$ .

Una vez se hubo conocido el comportamiento electroquímico de estos compuestos, se realizaron sus medidas de conductancia unimolecular, siguiendo la metodología expuesta en los casos anteriores. En este caso se partió de una disolución  $0.2 \text{ mM}$  de los compuestos en TCB. Tras la adquisición de datos y su tratamiento separando las curvas de la misma forma a como se hizo con los cables anteriores, se logran los histogramas de la figura 70, a partir de un total de 3000 medidas.



**Figura 70.** Histogramas obtenidos para el cable molecular derivado de TCAQ **83**, separando las curvas en aquellas en la que no se observa *plateau* de conductancia (a, 89%), en las que se observa uno poco definido (b, 7%) y en las que se observa un *plateau* más definido (c, 4%).

En los histogramas de la figura 70c, vemos que hay una prominencia que puede provenir de la formación de una unión molecular por debajo de  $10^{-5} G_0$ , cerca del umbral de detección de la técnica. Aumentando la ganancia del convertidor se disminuye el umbral de detección, aunque también se disminuye la conductancia máxima, que al ser menor de  $G_0$ , provoca que no se pueda confirmar la formación del contacto oro-oro (cuando se forma, la conductancia es del orden de  $G_0$ ). Los histogramas obtenidos de esta manera a partir de una disolución de THF se muestran en la figura 71.



**Figura 71.** Histogramas obtenidos para el cable molecular derivado de TCAQ **83** aumentando la ganancia del convertidor para disminuir el umbral de detección.

Se puede ver que operando de esta manera se disminuye notablemente el número de curvas que presentan *plateau* de conductancia, de forma que aparentemente no se forman buenas conexiones moleculares entre los electrodos.

Una vez más, no se ha logrado obtener buenos resultados en la medida de conductancia unimolecular en las condiciones experimentales (medio seco, condiciones ambiente) de unos cables que en teoría sí presentan buenas condiciones para el transporte electrónico. De nuevo, la causa puede ser la unión directa de la unidad electroactiva a la superficie de oro, impidiendo que la molécula se disponga de la manera adecuada para la creación de una unión molecular entre la punta y el substrato del STM. Al igual que las estructuras derivadas de TTF y exTTF contienen átomos de azufre que promueven esta unión, el TCAQ los tiene de nitrógeno, que también se une fuertemente al oro. De hecho, como se vio en los antecedentes de este capítulo, el grupo -CN (presente en el TCAQ) ha sido estudiado como grupo funcional para la conexión de cables moleculares a electrodos de oro en medidas de conductancia unimolecular.<sup>40b</sup>

## **1.4. PARTE EXPERIMENTAL**

#### 1.4.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS

- *Cromatografía en capa fina*: la evolución de las reacciones se ha seguido mediante cromatografía en capa fina utilizando cromatofolios Merck (DC-Alufolien, kieselgel 60 F254) de 0.2 mm de espesor. Para el revelado se ha utilizado, según los casos, luz ultravioleta de 254 ó 366 nm.

- *Purificación de mezclas de reacción*: se ha llevado a cabo por cromatografía en columna sobre gel de sílice (Merck, kieselgel 60, 230-240 mesh o Scharlau 60, 230-240 mesh) utilizando la técnica de media presión.

- *Puntos de fusión*: se han determinado en capilar en un aparato Gallenkamp.

- *Espectroscopia infrarroja*: los espectros de IR se han registrado en un espectrofotómetro Bruker Tensor 27 equipado con dispositivo de ATR.

- *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear*: los espectros de resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se han realizado en equipos Bruker Avance-300, Bruker AMX-500 o Bruker AMX-700 a 298 K utilizando disolventes parcialmente deuterados como referencia. Las constantes de acoplamiento ( $J$ ) se expresan de la siguiente forma: s = singlete, d = doblete, t = triplete, m = multiplete, dd = doble doblete.

- *Espectrometría de masas*: los espectros de masas han sido realizados en el servicio de espectrometría de masas de la Universidad Complutense de Madrid y en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SidI) de la Universidad Autónoma de Madrid. Las condiciones de Impacto Electrónico (EI+), utilizando un equipo HP 5989A, han sido: energía de 70 eV y temperatura de fuente de 200° C. Los espectros con la técnica MALDI-TOF (espectrómetro BRUKER-REFLEX III) se registraron utilizando como matriz ditranol y un láser de nitrógeno que opera a 337 nm. Los espectros de FAB se han realizado en el Centro de Espectroscopía Atómica en la Universidad Complutense de Madrid utilizando un equipo MAT 95 termo. Como matriz para realizar los espectros se utilizó NBA (alcohol nitrobenílico).

- *Voltamperometría cíclica*: las medidas voltamperométricas de los compuestos se han realizado con un potenciostato-galvanostato Autolab PGSTAT30, equipado con un software de análisis electroquímico GPES para Windows versión 4.8. Las medidas se realizaron en una célula configurada para tres electrodos. Como electrodo de trabajo se ha usado un disco de carbono vitrificado (GCE), como contraelectrodo se empleó uno de punta de platino, y

como electrodo de referencia uno de  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  en acetonitrilo. Antes de la medida de cada voltamperograma se hizo pasar una corriente de argón durante 15 minutos. Tras cada medida la superficie del electrodo de trabajo se pulió con alúmina de  $0.3 \mu\text{m}$ . Como electrolito soporte se empleó  $\text{TBAPF}_6$  (0.1 M).

- *UV-Vis*: las medidas de UV-VIS se han llevado a cabo con un espectrofotómetro Varian Cary 50 o con un equipo Shimadzu UV-Vis-NIR 3200.

- *Reacciones en atmósfera inerte*: para las reacciones en las que es necesaria atmósfera inerte se ha utilizado argón.

- *Disolventes*: los disolventes utilizados se han purificado y secado siguiendo los métodos habituales en cada caso.<sup>115</sup>

- *Reactivos*: los reactivos utilizados, tanto orgánicos como inorgánicos, se han obtenido de diferentes casas comerciales.

- *Difracción de rayos X*: las medidas de difracción de rayos X sobre monocristales se han llevado a cabo en el CAI de rayos X de la Facultad de Química de la UCM empleando un difractor de monocristal Bruker AXS Smart 1000 con detector de área CCD para la adquisición de datos de monocristal y la representación de estructuras.

- *Estudios teóricos*: Los cálculos teóricos de las configuraciones de los nuevos cromóforos se han llevado a cabo por el grupo del Prof. E. Ortí del ICMol-Universidad de Valencia. Todos los cálculos teóricos se realizaron a nivel DFT usando la revisión C.02 del programa Gaussian 03. Las optimizaciones de las geometrías se realizaron usando el funcional B3LYP de Becke, BH&H, y el conjunto de bases 6-31G\*\*. El funcional BH&H es una mezcla *ad hoc* del exacto de Hartree-Fock (HF) y la aproximación local de densidad (LDA), acoplada a la expresión de Lee, Yang, and Parr's (LYP) para la energía de correlación. Las energías de excitación electrónica vertical se determinaron a nivel B3LYP/6-31G\*\* mediante la aproximación TDDFT. Los efectos del disolvente se consideraron mediante la teoría de SCRF (campo de reacción auto-consistente) usando la aproximación PCM para modelizar las

---

<sup>115</sup> D. D Perrin, I. F. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1980**.

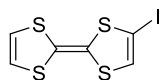
interacciones con los disolventes. El modelo PCM considera al disolvente como un medio continuo con una constante dieléctrica y representa al soluto como una cavidad construida a partir de esferas interconectadas. La carga atómica neta se calculó mediante un análisis NPA incluido en el algoritmo de orbitales de enlace naturales (NBO) propuesto por Weinhold y *col.*<sup>116</sup> La representación de los orbitales moleculares se realizó utilizando el programa Molekel v.4.3.

- *Medidas de conductancia unimolecular:* las medidas de conductancia se llevaron a cabo en el grupo del Prof. Nicolás Agrait de la Universidad Autónoma de Madrid. Para ello, se empleó un STM optimizado para la adquisición de datos a temperatura ambiente. La punta del STM está fabricada a partir de un hilo de 250 nm de oro con un 99.99% de pureza, y la superficie, con oro evaporado sobre cuarzo. Para las medidas en disolución sin desprotección del grupo tiol, se depositan 0.15 mL de una disolución 1 mM del cable en el disolvente de trabajo en la celda del STM abierta al aire. Para desproteger este grupo, se añaden tres equivalentes de hidróxido de tetrabutilamonio ( $\text{Bu}_4\text{NOH}$ ) a la disolución. Las medidas en sólido se realizan depositando una gota del cable en disolución 1 mM en la superficie del STM durante un tiempo variable entre 20 minutos y 1 hora, para a continuación retirar el disolvente y secar directamente con un flujo de Ar, realizando así las medidas en seco y en condiciones ambiente.

## 1.4.2.- SÍNTESIS DE NUEVOS CROMÓFOROS DADOR-ACEPTOR NO PLANARES

### 1.4.2.1.- Preparación de sistemas D-A derivados de TTF y exTTF

#### 2-Yodotetratrafalvaleno (**28**)<sup>82a</sup>



A una disolución de TTF **27** (200 mg, 0.978 mmol) en THF (50 mL) se adiciona, gota a gota, LDA (disolución 2M en heptano/THF/etilbenceno) (0,7 mL, 1,468 mmol), manteniéndose con agitación a  $-78^\circ\text{C}$  durante 20 minutos.

<sup>116</sup> A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

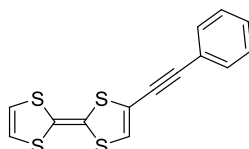
Transcurrido ese tiempo, se añade yoduro de perfluorohexilo (0.32 mL, 1.468 mmol), manteniéndose la suspensión a  $-78^{\circ}\text{C}$  durante 2h y dejando que evolucione hasta temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente, se la repetidas veces con  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL) y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se elimina el disolvente a presión reducida y el producto final se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando hexano como eluyente, para dar el producto como un sólido anarajado con un 52% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 6.42 (s, 1H), 6.33 (s, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 124.4, 119.1, 112.9, 111.2, 63.8.

EM (ESI)  $m/z = 330$  ( $\text{M}^+$ ).

### 2-(Feniletinil)tetratiafulvaleno (**29**)<sup>82b</sup>



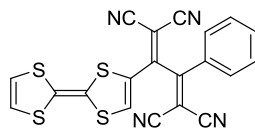
A una disolución de 2-yodotetratiafulvaleno **28** (100 mg, 0.3 mmol) en THF anhidro (20 mL) se le añaden, bajo atmósfera de Ar,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (17 mg, 0.03 mmol),  $\text{CuI}$  (6 mg, 0.03 mmol), etinilbenceno (41 mg, 0.3 mmol) y trietilamina (0.2 mL). La mezcla se deja agitando a temperatura ambiente durante 6 h y transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/diclorometano 1:1) para obtener el producto con un 50% de rendimiento como un sólido amarillo.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.55 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $J = 9.0$  Hz), 7.41 (s, 1H), 6.47 (s, 2H), 6.45 (s, 1H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 151.8, 133.6, 124.2, 120.5, 120.3, 116.9, 113.6, 112.6, 108.5, 107.9, 92.0, 89.4.

MS (EI)  $m/z$ : 347 ( $\text{M}^+$ ).

**2-Tetratiafulvalenil-3-fenil-1,1,4,4-tetraciano-1,3-dieno (30)**<sup>78</sup>



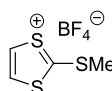
A una disolución de 2-(etilfenil)tetratiafulvaleno **29** (59 mg, 0.19 mmol) en 1,2-dicloroetano (10 mL) se le añade TCNE (49 mg, 0.38 mmol) bajo atmósfera inerte, y la mezcla se calienta a 80° C durante 72 h. El disolvente se elimina a vacío y el crudo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> como eluyente, obteniendo un sólido azul oscuro con un 41% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 7.67-7.75 (m, 3H), 7.57-7.61 (m, 2H), 7.42 (s, 1H), 6.43 (d, 1H, *J* = 6.3 Hz), 6.39 (d, 1H, *J* = 6.3 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 165.5, 152.0, 143.2, 135.1, 130.9, 130.5, 130.2, 129.3, 122.0, 119.5, 118.8, 111.7, 111.6, 111.4, 110.9, 103.2, 87.9, 81.9.

MS (HR-FT-MALDI) *m/z*: calculado para C<sub>20</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>S<sub>4</sub><sup>-</sup> = 431.9637, experimental = 431.9631 [M]<sup>-</sup>.

**Tetrafluoroborato de 2-metiltio-1,3-ditioio (32)**<sup>83</sup>

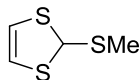


Una suspensión de vinilentríocarbonato (7.5 g, 55.8 mmol) en sulfato de dimetilo (66 mL) se calienta a 95-100° C durante 30 minutos, transcurridos los cuales, la mezcla de reacción se enfría a 0° C y se añade ácido acético glacial (60 mL). Después de agitar durante treinta minutos, se añade ácido tetrafluorobórico-éter dietílico (14.5 mL, 14.7 mmol) y se continúa con la agitación otros veinte minutos. A continuación se añade éter dietílico anhidro (150 mL), precipitando un sólido que se recoge por filtración y se lava abundantemente con éter dietílico. El producto se purifica por recristalización en cloruro de metileno.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ: 6.12 (s, 1H), 6.07 (s, 2H), 2.20 (s, 3H).

P. F. = 115-117° C.

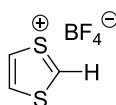
### 2-Metiltio-1,3-ditiol (**33**)<sup>83</sup>



A una disolución de tetrafluoroborato de 2-metiltio-1,3-ditiol **32** (12.57 g, 53.26 mmol) en etanol absoluto (360 mL) y bajo atmósfera inerte, se añade  $\text{NaBH}_4$  (2.27 g, 60.18 mmol) en pequeñas porciones, manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa a 0° C. La mezcla se agita durante dos horas a temperatura ambiente. El disolvente se elimina a presión reducida, lavándose el residuo con agua (50 mL) y extrayéndolo con diclorometano (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y la eliminación del disolvente a presión reducida conduce a la obtención de 2-metil-1,3-ditiol en forma de aceite, con la suficiente pureza como para ser utilizado en el siguiente paso de síntesis.

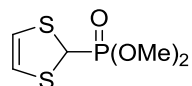
$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 6.12 (s, 1H), 6.07 (s, 2H), 2.20 (s, 3H).

### Tetrafluoroborato de 1,3-ditiol (**34**)<sup>83</sup>



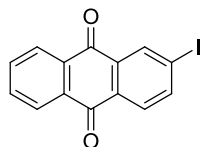
A una disolución de 2-metiltio-1,3-ditiol **33** (6.57 g, 43.8 mmol) en anhídrido acético (120 mL) se le añade gota a gota, a 0° C y bajo atmósfera inerte,  $\text{HBF}_4$  (11 mL), manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa durante veinte minutos. Posteriormente, se adiciona éter dietílico anhidro (150 mL) y la suspensión se agita durante otros treinta minutos. El sólido se recoge por filtración y se lava abundantemente con éter dietílico (3 x 50 mL). El producto se obtiene con la suficiente pureza como para ser utilizado en el siguiente paso de síntesis.

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 6.79 (s, 1H), 6.37 (s, 2H).

**Fosfonato de dimetoxi-2(1,3-ditiof) (35)**<sup>83</sup>

A una disolución de tetrafluoroborato de 1,3-ditiofio **34** (8.67 g, 45.63 mmol) en acetonitrilo anhidro (350 mL) se adicionan P(OMe)<sub>3</sub> destilado (5.5 mL) y NaI (6.84 g) sucesivamente, manteniendo la disolución resultante con agitación vigorosa a temperatura ambiente y bajo atmósfera inerte durante dos horas. El disolvente se elimina a presión reducida. El residuo se lava con agua (50 mL) y se extrae con diclorometano (3 x 40 mL), secándose la fase orgánica sobre sulfato magnésico anhidro. La posterior eliminación del disolvente a presión reducida conduce al producto **35** como un aceite rojo sin necesidad de mayor purificación para usos posteriores.

<sup>1</sup>H-RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 5.98 (s, 2H), 4.73 (d, 1H,  $J = 3,9$  Hz), 3.75 (d, 6H,  $J = 10.5$  Hz).

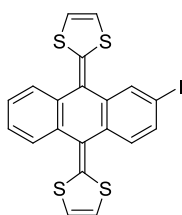
**2-Yodoantraquinona (37)**<sup>84</sup>

A una suspensión de 2-aminoantraquinona **36** (20 g, 89 mmol) en ácido sulfúrico concentrado (80 g, 816 mmol), se añade poco a poco nitrito sódico (6 g, 87 mmol), manteniendo la disolución a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agita vigorosamente durante la adición de NaNO<sub>2</sub> y por un periodo adicional de 2h. Transcurrido ese tiempo, la disolución se vierte lentamente sobre un litro de agua helada con agitación continua, manteniendo la agitación durante una hora más. Posteriormente, se filtra la disolución y al filtrado se le añade yoduro potásico (10 g, 60 mmol). Se deja que alcance temperatura ambiente y permanezca así durante 3 h, calentando luego durante 1 h a 100° C. El crudo de 2-yodoantraquinona, de color marrón, se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel usando una mezcla de hexano/acetato de etilo 19:1 como eluyente, para obtener un sólido amarillo pálido (56% de rendimiento).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.61 (d, 1H,  $J = 1.7$  Hz), 8.31-8.23 (m, 2H), 8.14 (dd, 1H,  $J_1 = 8.3$  Hz,  $J_2 = 1.7$  Hz), 7.97 (d, 1H,  $J = 8.3$  Hz), 7.85-7.77 (m, 2H).

MS (EI)  $m/z$  (%I): 334 [ $\text{M}^+$ ] (100%).

**2-Yodo-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (38)**<sup>85</sup>



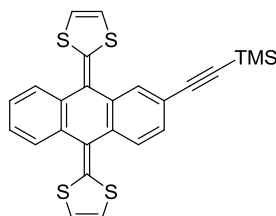
A una disolución del fosfonato de dimetilo **35** (3.81 g, 17.95 mmol) en THF anhidro (30 ml), se le añade *n*-BuLi (1.6 M en hexano, 13.09 mL, 20.95 mmol), observándose un inmediato cambio de color de la disolución inicial, como consecuencia de la formación del carbanión. La mezcla resultante se mantiene a  $-78^\circ\text{C}$  y bajo atmósfera inerte durante aproximadamente treinta minutos, transcurridos los cuales se añade, poco a poco, una suspensión de 2-yodoantraquinona **37** (1 g, 2.99 mmol) en THF anhidro (20 mL). La mezcla de reacción se mantiene en las condiciones anteriores durante dos horas y, posteriormente, se permite que alcance temperatura ambiente manteniéndose con agitación durante toda la noche. El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se lava con agua (100 mL) y se extrae con diclorometano ( $3 \times 100$  mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se elimina a presión reducida. El producto final se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (diclorometano/hexano (1:3)), obteniéndose el producto como un sólido de color amarillo con un 61% de rendimiento.

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 8.01 (d, 1H,  $J = 1.6$  Hz), 7.71-7.66 (m, 2H), 7.60 (dd, 1H,  $J_1 = 8.2$  Hz,  $J_2 = 1.6$  Hz), 7.43 (d, 1H,  $J = 8.2$  Hz), 7.32-7.28 (m, 2H), 6.33 (s, 2H), 6.31 (s, 2H).

$^{13}\text{C-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz)  $\delta$ : 146.2, 142.3, 139.8, 139.3, 134.0, 132.0, 128.8, 127.9, 127.1, 119.6, 117.2, 114.3.

EM  $m/z$  (IE): 506  $[M]^+$ .

**2-Trimetilsililetinil-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (39)**<sup>86</sup>



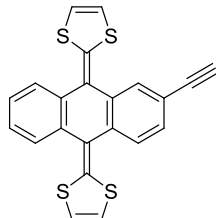
A una disolución de 2-yodo-exTTF **38** (1.35 g, 2.7 mmol) en THF anhidro (50 mL), se adiciona trimetilsililacetileno (288 mg, 2.9 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (154 mg, 0.13 mmol),  $\text{CuI}$  (25 mg, 0.13 mmol) y diisopropilamina (816 mg, 8.0 mmol). La reacción se mantiene a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la mezcla de reacción hasta alcanzar la temperatura ambiente y se adicionan 50 mL de acetato de etilo. La mezcla resultante se lava secuencialmente con una disolución acuosa saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (50 mL), agua (2 x 50 mL) y con una disolución acuosa saturada de  $\text{NaCl}$  (2 x 50 mL). Posteriormente, los extractos orgánicos se secan con  $\text{MgSO}_4$ . El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo resultante se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla hexano/diclorometano (3:1); se obtiene el alquínil derivado de exTTF protegido con TMS como un sólido rojo con un 67% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.76 (d, 1H,  $J = 1.5$  Hz), 7.70-7.63 (m, 2H), 7.59 (s, 1H), 7.37 (dd, 1H,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 1.7$  Hz), 7.32-7.23 (m, 2H), 6.28 (s, 4H), 0.27 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 136.7, 136.6, 135.5, 135.4, 135.2, 135.2, 129.5, 128.2, 126.1, 126.0, 125.0, 124.9, 124.8, 121.7, 121.2, 120.5, 117.3, 117.2, 117.1, 105.4, 94.3, 0.1.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 476  $[M]^+$  (100%).

**2-Etínil-9,10-bis(1,3-ditíol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (40)**<sup>86</sup>



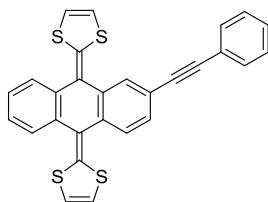
A una disolución de 2-trimetilsililetínil-exTTF **39** (458 mg, 0.95 mmol) en THF/MeOH 1:1 (30 mL), se le añade carbonato potásico (136 mg, 0.985 mmol) y se mantiene agitando 6h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lava con agua (2x50 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se obtiene como un sólido amarillo con un 100% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 7.81 (s, 1H), 7.71-7.63 (m, 2H), 7.40 (d, 1H,  $J = 9.7$  Hz), 7.33 (d, 1H,  $J = 9.7$  Hz), 7.28 (m, 2H), 6.32 (d, 4H,  $J = 1.7$  Hz), 3.10 (s, 1H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ : 135.0, 129.4, 128.3, 126.0, 124.8, 119.2, 117.2, 117.1, 83.7, 77.1.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 404 [M<sup>+</sup>] (72%).

**2-Feniletínil-9,10-bis(1,3-ditíol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (41)**



A una disolución de yodo-exTTF **38** (100 mg, 0.2 mmol) en THF anhidro (15 mL) y bajo atmósfera de argón, se añaden los catalizadores tetrakis(trifenilfosfin)paladio (0) (12 mg, 0.01 mmol) y yoduro de cobre (2 mg, 0.01 mmol), seguido de la adición de trietilamina (0.1 mL). Por último, se añade etínilbenceno (0.02 mL, 0.2 mmol) y la mezcla se deja agitar durante la noche, tras lo cual se lava con NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O y disolución saturada de NaCl y se

extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca con sulfato magnésico anhidro, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/diclorometano 9:1 a 7:3) para obtener un sólido naranja con un 70% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2923, 2854, 1716, 1597, 1546, 1510, 1455, 1407, 1266, 1153, 1094, 1056, 833, 800, 755, 643.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.86 (d, 1H,  $J = 1.7$  Hz), 7.71 (m, 2H), 7.57 (m, 2H), 7.46 (m, 2H), 7.36 (m, 3H), 7.31 (m, 2H), 6.33 (s, 4H).

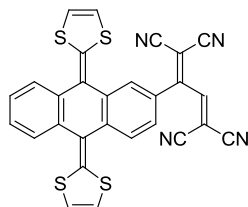
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 135.6, 135.5, 134.5, 134.3, 134.2, 132.5, 130.6, 128.1, 127.3, 127.2, 126.9, 125.1, 125.1, 124.9, 124.0, 123.9, 122.4, 120.7, 120.5, 120.3, 119.6, 116.3, 116.2, 116.2, 88.7, 88.6.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 376 (15488), 424 (16596), 440 (18197) nm.

HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ ): calculado para  $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{S}_4 = 480.0135$ , experimental = 479.9987.

P.F. = 233-235° C.

#### 2-(Buta-1,3-dien-1,1,4,4-tetraciano)-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (42)



A una disolución de 2-etinil-exTTF **40** (100 mg, 0.24 mmol) en 1,2-dicloroetano (25 mL) a reflujo, se añade, bajo atmósfera inerte, TCNE (31 mg, 0.26 mmol), y se deja agitando a esa temperatura durante la noche. Transcurrido ese tiempo, se deja que alcance temperatura ambiente, se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano) para obtener el producto como un sólido verde oscuro (70% de rendimiento).

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2961, 2923, 2853, 2225, 1594, 1543, 1501, 1451, 1335, 1093, 1022, 801, 756.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 700 MHz),  $\delta$ : 8.08 (s, 1H), 7.94 (d, 1H,  $J = 8.1$  Hz), 7.76 (m, 2H), 7.66 (d, 1H,  $J = 1.8$  Hz), 7.48 (dd, 1H,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 1.8$  Hz), 7.36 (m, 2H), 6.41 (m, 4H).

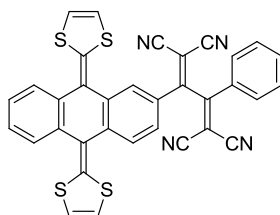
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{THF-d}_8$ , 175 MHz),  $\delta$ : 162.8, 155.6, 142.4, 141.6, 140.2, 138.1, 136.3, 136.3, 129.8, 128.4, 127.3, 127.3, 127.1, 126.8, 126.2, 126.1, 121.6, 121.1, 119.2, 119.1, 119.0, 118.4, 113.6, 113.3, 112.8, 110.6, 98.3, 91.0.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): = 378 (16218), 438 (17378), 636 (1778).

HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $[\text{C}_{28}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_4]^+$  531.9939; experimental 531.9918.

P.F. > 300° C.

### 2-(Fenilbuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetraciano)-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (43)



Se disuelve 2-(etinilfenil)exTTF **41** (50 mg, 0.1 mmol) en 1,2-dicloroetano (20 mL) bajo Ar y se calienta la disolución a 80° C. Entonces, se añade tetracianoetileno (TCNE, 73 mg, 0.56 mmol) y se agita a esa temperatura durante tres días, siguiendo el desarrollo de la reacción por TLC. El disolvente se elimina a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice empleando diclorometano como eluyente para dar el producto como un sólido azul oscuro con un 35% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2923, 2854, 2261, 2201, 1725, 1590, 1504, 1462, 1366, 1261, 1155, 805, 725, 554.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.02 (dd, 1H,  $J_1 = 8.5$  Hz,  $J_2 = 2.3$  Hz), 7.93 (d, 1H,  $J = 8.5$  Hz), 7.76 (m, 3H), 7.70 (m, 2H), 7.59, m, 3H), 7.35 (m, 2H), 6.47 (d, 2H,  $J = 2.1$  Hz), 6.38 (d, 1H,  $J = 6.5$  Hz), 6.33 (d, 1H,  $J = 6.5$  Hz).

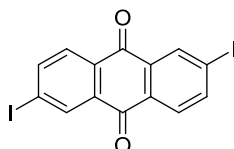
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 168.1, 165.7, 143.5, 143.2, 142.4, 139.5, 137.4, 135.1, 135.0, 135.0, 131.6, 130.4, 130.0, 128.8, 128.0, 127.4, 127.1, 127.0, 126.6, 126.5, 125.5, 125.3, 120.9, 120.1, 118.6, 118.3, 118.2, 117.0, 112.6, 112.2, 112.1, 111.6, 88.0, 84.7.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 301 (11220), 326 (10233), 421 (5623), 491 (3631), 656 (1318) nm.

HRMS (MALDI)  $m/z$  (%I): calculado para  $\text{C}_{34}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_4$  = 608.7776, experimental = 608.7790.

P.F. > 300° C.

### 2,6-Diyodoantraquinona (**45**)<sup>87</sup>

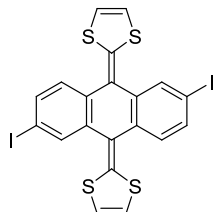


A una suspensión de 2,6-diaminoantraquinona **44** (4.77 g, 20 mmol) en ácido sulfúrico 4M (110 mL) a -15° C, se añade gota a gota una disolución de  $\text{NaNO}_2$  (8.28 g, 0.12 mol) en agua (30 mL). Al finalizar la adición, se mantiene la mezcla 30 minutos a la misma temperatura y se añade gota a gota una disolución de yoduro potásico (36.5 g, 0.22 mol) en agua (40 mL). Se deja agitando durante 30 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se calienta a 80° C durante 30 minutos. Se deja enfriar y se añade  $\text{NaOH}$  sólido para neutralizar el ácido. Se filtra el sólido marrón obtenido y se lava sucesivamente con disolución de  $\text{HCl}$  10%, disolución de bicarbonato sódico diluido, agua, disolución saturada de  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  y agua y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro. Finalmente, el producto obtenido se purifica mediante cromatografía en columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano/acetato de etilo 19:1, obteniéndose un sólido amarillo pálido con un 55% de rendimiento.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.65 (d, 2H,  $J$  = 1.7 Hz), 8.19 (dd, 2H,  $J_1$  = 8.1 Hz,  $J_2$  = 1.7 Hz), 7.99 (d, 2H,  $J$  = 1.7 Hz).

MS (ESI)  $m/z$ : 459.8  $[\text{M}]^+$ .

### 2,6-Diyodo-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (46)<sup>86</sup>



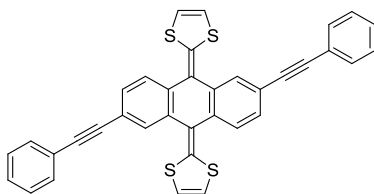
A una disolución del fosfonato de dimetoxi-1,3-ditioil **35** (212 mg, 1 mmol) en THF anhidro (100 mL) a  $-78^{\circ}\text{C}$  y bajo atmósfera de Ar se adiciona gota a gota *n*-butillitio 1.6 M en hexano (0.7 mL, 1.1 mmol) y se deja agitando durante 30 minutos. A continuación, manteniendo la temperatura a  $-78^{\circ}\text{C}$ , se añade 2,6-diyodoantraquinona **45** (115 mg, 0.25 mmol) disuelta en THF anhidro (100 mL). La disolución se agita durante 1 h a  $-78^{\circ}\text{C}$  y se deja que alcance temperatura ambiente durante la noche. Tras evaporar el disolvente, se adiciona agua (100 mL) y se extrae con diclorometano (3x75 mL). Los extractos orgánicos se juntan y se lavan sucesivamente con agua (2x75 mL) y disolución saturada de NaCl (2x75 mL), se secan con sulfato magnésico, se filtran y se elimina el disolvente a vacío. El residuo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano/diclorometano 9:1) para obtener un sólido amarillo con un 82% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.99 (d, 2H,  $J = 1.7$  Hz), 7.60 (dd, 2H,  $J_1 = 8.1$ , Hz,  $J_2 = 1.7$  Hz), 7.41 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 6.35 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 146.1, 142.2, 139.7, 139.2, 134.1, 132.0, 128.7, 127.8, 127.2, 119.5, 117.1, 114.2.

EM (IE)  $m/z = 632$  ( $\text{M}^+$ ).

### 2,6-Bis(feniletinil)-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (47)



A una disolución de 2,6-diiodo-exTTF **46** (250 mg, 0.4 mmol) en THF anhidro (25 mL) bajo atmósfera de Ar, se añaden los catalizadores Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (46 mg, 0.04 mmol) y CuI (8 mg, 0.04 mmol). Seguidamente, se añaden etinilbenceno (0.13 mL, 1.2 mmol) y trietilamina (0.3 mL), y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante la noche. Transcurrido ese tiempo, se lava con NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O y disolución saturada de NaCl y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico y el disolvente se evapora a vacío, para purificar el crudo por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/diclorometano 9:1 a 7:3) para dar el producto como un sólido naranja con un 65% de rendimiento.

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ : 2924, 2854, 1737, 1599, 1547, 1499, 1461, 1401, 1263, 1220, 769.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 7.87 (d, 2H,  $J$  = 1.50 Hz), 7.69 (d, 2H,  $J$  = 8.03 Hz), 7.56 (m, 4H), 7.46 (dd, 2H,  $J_1$  = 8.03 Hz,  $J_2$  = 1.50 Hz), 7.37 (m, 6H), 6.36, (s, 4H).

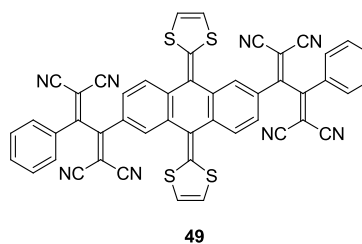
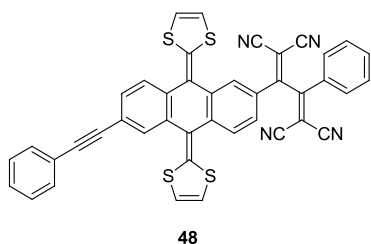
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ : 136.6, 134.4, 134.2, 130.7, 128.2, 127.3, 127.2, 126.8, 123.9, 122.3, 119.7, 116.4, 88.6, 88.5.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 389 (14791), 436 (17783), 454 (20417) nm.

HRMS (MALDI)  $m/z$  (%I): calculado para C<sub>36</sub>H<sub>20</sub>S<sub>4</sub> = 580.8040, experimental = 580.8020.

P.F. = 278-282° C.

### Compuestos 48 y 49



Se disuelven 100 mg (0.17 mmol) de 2,6-bis(etinilfenil)-exTTF **47** en 30 mL de 1,2-dicloroetano y la disolución se calienta a 80° C. Se añade tetracianoetileno (240 mg, 1.9 mmol), y la reacción se agita a esa temperatura durante 5 días. El disolvente se evapora a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, diclorometano), obteniendo

dos sólidos de color azul oscuro: **48** con un 8% de rendimiento y **49** con un 35%.

**2-(3-Fenilbuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetraciano)-6-(feniletinil)-9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (48)**

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2955, 2910, 2840, 2190, 1670, 1650, 1500, 1383, 1375, 1340, 1180, 990, 965, 606.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.02 (dd, 1H,  $J_1 = 8.7$  Hz,  $J_2 = 2.1$  Hz), 7.94 (d, 1H,  $J = 8.7$  Hz), 7.91 (d, 1H,  $J = 1.3$  Hz), 7.77 (dd, 2H,  $J_1 = 8.2$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz), 7.71 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz), 7.68 (d, 1H,  $J = 7.5$  Hz), 7.59 (m, 4H), 7.50 (dd, 1H,  $J_1 = 8.0$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz), 7.39 (m, 4H), 6.50 (s, 2H), 6.42 (d, 1H,  $J = 6.7$  Hz), 6.36 (d, 1H,  $J = 6.7$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 168.0, 165.6, 144.2, 142.2, 140.5, 137.3, 135.2, 135.1, 134.9, 132.2, 132.1, 132.0, 131.6, 130.5, 130.1, 129.9, 128.9, 128.9, 128.8, 128.8, 128.1, 128.1, 127.5, 126.6, 126.5, 125.5, 123.5, 121.8, 120.0, 119.6, 118.7, 118.5, 118.3, 117.2, 112.6, 112.2, 112.1, 111.6, 90.6, 89.7, 88.0, 84.8.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ): 305 (3.68), 368 (3.77), 439 (3.23), 805 (2.28) nm.

HRMS (MALDI)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{S}_4 = 708.0571$ , experimental = 707.9915.

P.F. > 300° C.

**2,6-Di-(3-fenilbuta-1,3-dien-1,1,4,4-tetraciano)-9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (49)**

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2958, 2922, 2854, 2208, 1735, 1505, 1383, 1261, 1212, 1185, 1099, 1026, 805, 534.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.95 (m, 4H), 7.84 (d, 2H,  $J = 1.9$  Hz), 7.77 (m, 4H), 7.70 (m, 2H), 7.61 (m, 4H), 6.54 (d, 2H,  $J = 6.8$  Hz), 6.48 (d, 2H,  $J = 6.8$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 167.9, 165.5, 146.2, 141.6, 136.8, 135.3, 131.5, 130.6, 129.9, 128.7, 127.9, 126.7, 126.3, 119.1, 118.4, 118.2, 112.4, 112.1, 111.9, 111.6, 88.0, 85.7.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$  (log  $\epsilon$ ): 297 (4.12), 329 (4.07), 502 (3.79), 606 (3.62) nm.

HRMS (MALDI)  $m/z$ : calculado para C<sub>48</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>S<sub>4</sub> = 836.0694, experimental = 836.0652.

P.F. > 300° C.

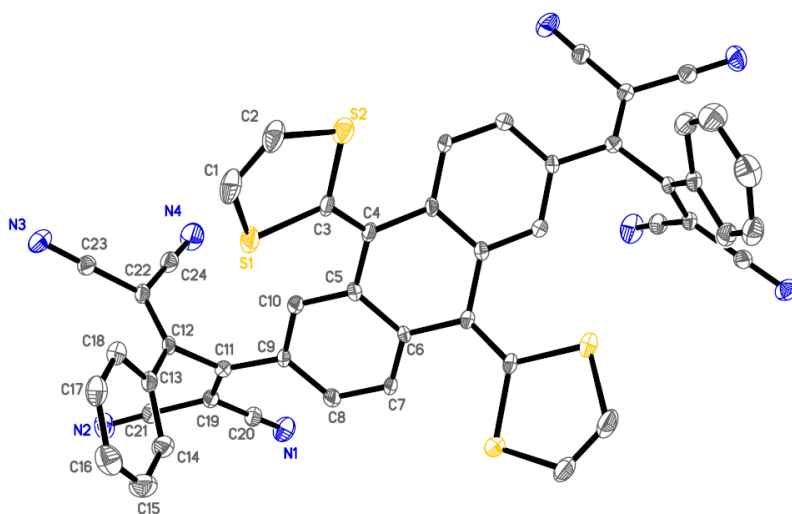
Caracterización cristalográfica: se obtuvieron monocristales del producto a partir de una disolución del mismo en hexano/diclorometano a 5° C.

Datos cristalográficos:

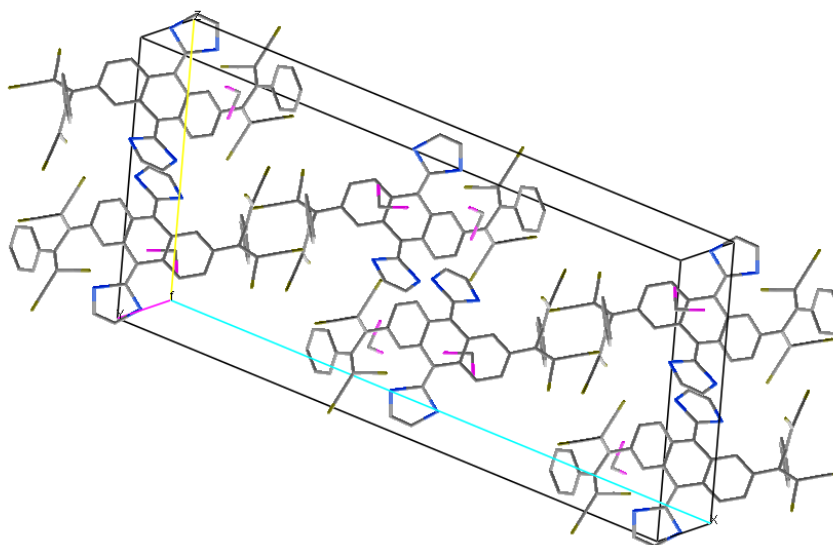
Fórmula empírica	C <sub>48</sub> H <sub>20</sub> N <sub>8</sub> S <sub>4</sub> · 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Peso formula	1006.81
Temperatura	296(2) K
Longitud de onda	0.71073 Å
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo especial	C2/c
Dimensiones de la celda unidad	a = 33.413(3) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 9.4529(8) Å $\beta =$ 104.835(2)° c = 15.7550(13) Å $\gamma = 90^\circ$
Volumen	4810.4(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Densidad (calculada)	1.390 mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorción	0.465 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2048
Rango de Theta para la acumulación de datos	2.24 a 21.61°

Rango de los índices	-42 ≤ h ≤ 40,	-11 ≤ k ≤ 12,
	-19 ≤ l ≤ 19	
Reflexiones recolectadas	21014	
Reflexiones independientes	5223 [R(int) = 0.1995]	
Concordancia con theta = 27.00°	100.0 %	
Método de refinamiento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Datos / restricciones / parámetros	5223 / 6 / 271	
Índices R finales [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0844, wR2 = 0.2614	
Índices R (todos los datos)	R1 = 0.1995, wR2 = 0.3264	

---



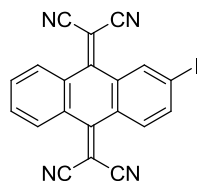
**Figura 72.** Representación ORTEP de la estructura molecular de **49**.



**Figura 73.** Celda unidad y empaquetamiento cristalino del cromóforo **49**.

#### 1.4.2.2.- Preparación de sistemas D-A derivados de TCAQ

##### 2-Yodo-9,10-bis(dicianometilen)-9-10-dihidroantraceno (**50**)<sup>92</sup>



A una disolución de 2-yodoantraquinona **37** (400 mg, 1.2 mmol) y malononitrilo (198 mg, 3 mmol) en cloroformo anhidro (70 mL), se añade, bajo atmósfera inerte y gota a gota, primero, tetracloruro de titanio (0.3 mL, 3 mmol), y, a continuación, piridina (0.5 mL, 6 mmol). Se calienta la disolución a reflujo y se agita durante 3 días, añadiendo cada 24 h estas mismas cantidades de malononitrilo, TiCl<sub>4</sub> y piridina. Se sigue el curso de la reacción por cromatografía en placa fina y cuando se observa que la reacción no progresa más, se vierte la mezcla sobre agua/hielo y se agita hasta temperatura ambiente. Se extrae con cloroformo (3 x 50 mL), se seca este cloroformo con

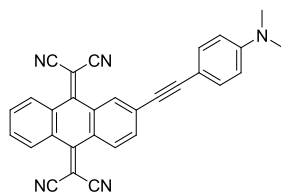
MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, se elimina el disolvente a vacío y se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/diclorometano 1:1). Se obtiene un sólido amarillo pálido con un 56% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.56 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz), 8.26-8.21 (m, 2H), 8.09 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 9.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 2.0 Hz), 7.95 (d, 1H, *J* = 9.0 Hz), 7.77-7.74 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 159.2, 158.3, 141.2, 136.1, 132.6, 132.5, 131.5, 129.8, 129.6, 129.2, 128.3, 127.5, 127.5, 112.8, 112.7, 112.6, 112.5, 99.3, 83.9, 83.2.

MS (MALDI) *m/z*: 430.0 [M]<sup>+</sup>.

### 2-[(4-Dimetilaminofenil)etnil]-9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (51)



A una disolución de 2-yodo-TCAQ **50** (200 mg, 0.47 mmol) en THF anhidro (30 mL) bajo atmósfera inerte, se añaden los catalizadores tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (28 mg, 0.024 mmol) y yoduro de cobre (5 mg, 0.024 mmol), para a continuación añadir 4-etnil-*N,N*-dimetilaminilina (88 mg, 0.47 mmol) y trietilamina (0.3 mL). La mezcla se deja agitando durante la noche, y entonces se añade diclorometano (50 mL), se lava con NH<sub>4</sub>Cl, agua y disolución saturada de sal, la fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, se evapora el disolvente y el crudo se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/diclorometano 1:1) para dar un sólido azul oscuro con un 87% de rendimiento.

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>), *v*: 2921, 2857, 2198, 1591, 1555, 1524, 1446, 1367, 1336, 1272, 1179, 1140, 1109, 1068, 816, 759, 734, 691, 643.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.24 (m, 4H), 7.75 (m, 3H), 7.46 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 6.68 (d, 2H, *J* = 8.9 Hz), 3.04 (s, 6H).

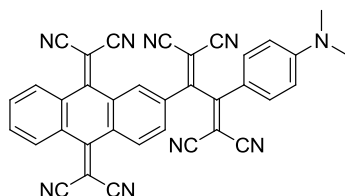
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 158.9, 158.5, 149.9, 149.6, 136.8, 133.2, 132.5, 131.5, 131.4, 131.4, 129.5, 129.3, 129.1, 129.0, 128.7, 128.4, 126.7, 126.6, 126.5, 112.3, 112.2, 112.0, 111.8, 110.7, 107.0, 97.6, 85.4, 82.4, 81.2, 39.1.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 345 (38019), 422 (11749), 569 (7943) nm.

HRMS (ESI-neg)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{N}_5$  = 447.1484, experimental = 447.1489.

P.F. > 300° C.

**2-(9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantracén-2-il)-3-(4-(dimetilamino)fenil)buta-1,3-dien-1,1',4,4'-tetracarbonitrilo (52)**



Se disuelven 50 mg (0.11 mmol) de **51** en 15 mL de 1,2-dicloroetano. La mezcla se calienta a 80° C y se añaden 42 mg (0.33 mmol) de TCNE. La reacción se agita a esa temperatura durante la noche y el disolvente se elimina a vacío, purificando el crudo de reacción por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, para obtener un sólido verde oscuro con un 70% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2925, 2856, 2216, 1737, 1606, 1564, 1491, 1386, 1350, 1262, 1213, 1178, 1094, 1024, 945, 802, 754, 715, 653.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.45 (d, 1H,  $J$  = 8.4 Hz), 8.28 (m, 3H), 8.20 (m, 1H), 7.82 (m, 4H), 6.79 (d, 2H,  $J$  = 9.3 Hz), 3.23 (s, 6H).

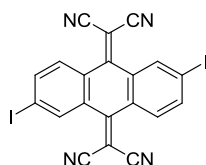
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 173.1, 162.1, 155.5, 134.3, 133.6, 133.3, 133.2, 131.8, 130.3, 130.1, 128.4, 128.4, 124.2, 122.3, 122.1, 114.4, 113.3, 81.1, 61.4, 40.9, 39.4.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 357 (38019), 437 (20417), 479 (33113), 582 (4786) nm.

HRMS (ESI)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{36}\text{H}_{17}\text{N}_9$  = 575.1607, experimental = 575.1612.

P.F. > 300° C.

### 2,6-Diyodo-9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (53)<sup>93</sup>

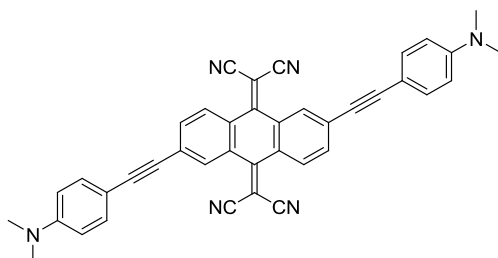


A una disolución de 2,6-diyodoantraquinona **45** (400 mg, 0.87 mmol) y malononitrilo (145 mg, 2.2 mmol) en cloroformo anhidro (70 mL), se añade, bajo atmósfera inerte y gota a gota, primero, tetracloruro de titanio (0.2 mL, 2.2 mmol), y, a continuación, piridina (0.4 mL, 4.4 mmol). Se calienta la disolución a reflujo y se agita durante 3 días, añadiendo cada 24 h estas mismas cantidades de malononitrilo, TiCl<sub>4</sub> y piridina. Se sigue el curso de la reacción por cromatografía en placa fina y cuando se observa que la reacción no progresa más, se vierte la mezcla sobre agua/hielo y se agita hasta temperatura ambiente. Se extrae con cloroformo (3x50 mL), se seca este cloroformo con MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtra, se elimina el disolvente a vacío y se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/diclorometano 1:1). Se obtiene un sólido amarillo pálido con un 45% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 8.56 (d, 2H,  $J = 1.6$  Hz), 8.12 (dd, 2H,  $J_1 = 8.3$  Hz,  $J_2 = 1.6$  Hz), 7.92 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz).

MS (MALDI)  $m/z$ : 556.0.

### 2,6-Bis[(4-dimetilaminofenil)etnil]-9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (54)



A una disolución de 2,6-diiodo-TCAQ **53** (100 mg, 0.18 mmol) en THF anhidro, se añaden, bajo atmósfera inerte, los catalizadores tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (21 mg, 0.022 mmol) y yoduro de cobre (4 mg, 0.022 mmol). A continuación se añaden 4-etinil-*N,N*-dimetilaminina (52 mg, 0.36 mmol) y trietilamina (0.1 mL), y la mezcla de reacción se agita durante la noche. El disolvente se elimina a vacío, purificando el crudo de reacción por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, para obtener un sólido azul oscuro con un 71% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2918, 2197, 1593, 1552, 1525, 1478, 1445, 1366, 1332, 1268, 1228, 1177, 1141, 1107, 1061, 945, 904, 815, 766, 699, 635.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.26 (d, 2H,  $J = 1.3$  Hz), 8.17 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 7.75 (m, 2H, 7.45 (d, 3H,  $J = 8.9$  Hz), 7.38 (d, 1H,  $J = 8.89$  Hz), 6.68 (d, 3H,  $J = 8.9$  Hz), 6.63 (d, 1H,  $J = 8.9$  Hz), 3.04 (s, 9H), 2.99 (s, 3H).

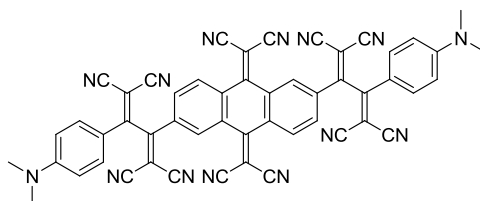
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 158.9, 158.5, 149.9, 133.2, 133.1, 132.5, 132.2, 131.5, 131.4, 129.6, 129.5, 129.3, 129.2, 129.1, 128.7, 128.3, 128.3, 126.7, 126.6, 126.6, 112.3, 112.2, 112.0, 118.8, 110.7, 107.1, 107.0, 97.5, 97.5, 85.4, 85.4, 82.4, 81.4, 81.2, 39.1, 39.1.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 342 (18197), 421 (7943), 560 (3090) nm.

HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_6 = 590.221$ , experimental = 590.020.

P.F. > 300° C.

**2,6-Bis(9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantracen-2-il)-3-(4-(dimetilamino)fenil)buta-1,3-dien-1,1',4,4'-tetracarbonitrilo (55)**



Se disuelve **54** (40 mg, 0.07 mmol) en 1,2-dicloroetano (15 mL) a 80° C y se añade TCNE (52 mg, 0.41 mmol) bajo atmósfera de Ar. La mezcla se deja agitar durante la noche, y el disolvente se elimina a presión reducida para

purificar el crudo por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano). El producto se obtiene como un sólido verde oscuro con un 55% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2924, 2857, 2219, 1735, 1605, 1489, 1385, 1348, 1264, 1216, 1179, 1080, 1031, 771, 686, 622.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.58 (d, 2H,  $J = 1.6$  Hz), 8.42 (d, 2H,  $J = 8.4$  Hz), 8.15 (dd, 2H,  $J_1 = 8.4$  Hz,  $J_2 = 1.6$  Hz), 7.80 (d, 4H,  $J = 9.4$  Hz), 6.78 (d, 4H,  $J = 9.4$  Hz), 3.22 (s, 12H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 176.6, 176.1, 158.0, 155.7, 135.1, 134.9, 133.1, 132.7, 132.4, 131.7, 131.5, 129.0, 116.8, 115.6, 113.4, 112.2, 58.3, 57.0, 40.8.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 354 (27542), 442 (14791), 479 (23442), 575 (3236) nm.

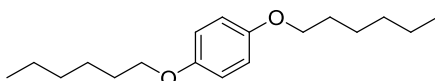
HRMS (FTMS)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{52}\text{H}_{26}\text{N}_{14} = 846.856$ , experimental = 846.909.

P.F.  $> 300^\circ\text{C}$ .

### 1.4.3.- SÍNTESIS DE CABLES MOLECULARES PARA CONDUCTANCIA UNIMOLECULAR

#### 1.4.3.1.- Síntesis de cables moleculares de tipo *o*PE

##### 1,4-Dihexiloxibenceno (57)<sup>98</sup>



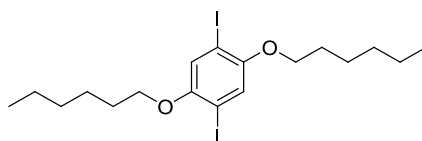
Sobre una disolución de sodio (12.5 g, 0.54 mol) en 400 mL de etanol absoluto y bajo atmósfera de argón, se añade hidroquinona **56** (15 g, 136 mmol). La disolución se calienta a reflujo y se añaden 76 mL (0.54 mol) de 1-bromohexano. Transcurridas 24 horas, se deja que el crudo de reacción alcance temperatura ambiente, y se vierte sobre 500 mL de NaOH al 2.5%. Se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3x500 mL) y los extractos orgánicos combinados se lavan con agua, se secan sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro y, tras evaporar el disolvente, el residuo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  9:1) obteniéndose un sólido blanco con un 80% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 6.75 (s, 4H), 3.82 (t, 4H,  $J = 6.5$  Hz), 1.68 (m, 4H), 1.34 (m, 12H), 0.83 (t, 6H,  $J = 6.5$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 153.2, 115.4, 68.6, 31.6, 29.4, 25.7, 22.3, 14.0.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 278 ( $\text{M}^+$ , 30), 194 (21), 110 (100), 55 (11).

### 2,5-Diyodo-1,4-dihexiloxibenceno (**58**)<sup>98</sup>



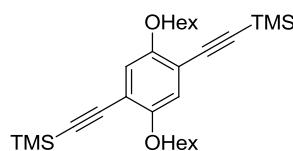
A una disolución de 1,4-dihexiloxibenceno **57** (11.04 g, 39.65 mmol) en AcOH (27 mL) y  $\text{CCl}_4$  (6 mL), se añade  $\text{I}_2$  (8.62 g, 33.98 mmol),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.7 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (1.32 mL) y finalmente  $\text{K}_2\text{IO}_3$  (3.47 g, 16.23 mmol). La mezcla se mantiene a reflujo durante 24 h. Transcurrido este tiempo, el exceso de  $\text{I}_2$  se elimina añadiendo  $\text{NaHSO}_3$ , hasta que el color violeta desaparece. El crudo de reacción se vierte sobre una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}$ /hielo (500 mL) y se extrae con  $\text{CHCl}_3$  (3 x 300 mL). La fase orgánica se lava con una disolución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  y se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro, se elimina el disolvente a vacío y el crudo de reacción se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando hexano como eluyente, obteniendo un sólido blanco con un 73% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.18 (s, 2H), 3.92 (t, 4H,  $J = 6.3$  Hz), 1.84-1.75 (m, 4H), 1.53-1.48 (m, 4H), 1.37-1.27 (m, 8H), 0.95-0.90 (m, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 153.2, 123.1, 70.7, 32.0, 30.2, 26.2, 23.1, 14.6.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 530 ( $\text{M}^+$ , 30), 362 (100), 55 (19), 43 (68).

### 2,5-Bis(trimetilsililetinil)-1,4-dihexiloxibenceno (**59**)<sup>98</sup>



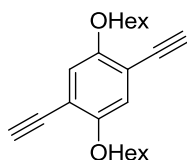
A una mezcla de 2,5-diiodo-1,4-dihexiloxibenceno **58** (436 mg, 1 mmol), Pd(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (245.6 mg, 2.5 mmol), CuI (19 mg, 0.1 mmol), y PPh<sub>3</sub> (26.2 mg, 0.1 mmol) en piperidina (10 mL), se añade trimetilsililacetileno (245.6 mg, 2.5 mmol). La mezcla se calienta a 50° C durante 3 h. Después, se añade cloroformo y se lava sucesivamente con una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl, disolución acuosa de HCl 10%, y disolución saturada de NaHCO<sub>3</sub>. La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano/tolueno (1:1), para obtener un sólido blanco con un 91% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 6.89 (s, 2H), 3.95 (t, 4H, *J* = 6.3 Hz), 1.84-1.74 (m, 4H), 1.55-1.43 (m, 4H), 1.36-1.26 (m, 8H), 1.03-0.80 (m, 6H), 0.26 (s, 18H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 154.1, 117.3, 114.0, 101.1, 100.1, 69.5, 31.6, 29.7, 25.7, 22.6, 14.1, 0.3.

MS (ESI) *m/z* (%I): 470 (M<sup>+</sup>, 100), 386 (12), 302 (42), 287 (93), 73 (43), 43 (42).

### 2,5-Bis(etinil)-1,4-dihexiloxibenceno (**60**)<sup>98</sup>



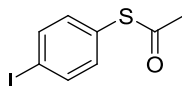
Una mezcla de 2,5-bis(trimetilsililetinil)-1,4-dihexiloxibenceno **59** (470.8 mg, 1 mmol) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en THF/MeOH (1:1) se agita a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla de reacción se diluye con cloroformo y se lava con H<sub>2</sub>O. La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo se purifica mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano/tolueno (1:1), obteniendo un sólido amarillo pálido con un 98% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 6.95 (s, 2H), 3.96 (t, 4H, *J* = 6.5 Hz), 3.33 (s, 2H), 1.86-1.72 (m, 4H), 1.59-1.20 (m, 12H), 0.96-0.86 (m, 6H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 153.9, 117.7, 113.2, 101.3, 100.8, 69.6, 31.5, 29.1, 25.6, 22.5, 13.9.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 326 ( $\text{M}^+$ , 32), 242 (14), 158 (100), 42 (29).

### 1-Tioacetil-4-yodobenceno (**62**)<sup>98</sup>



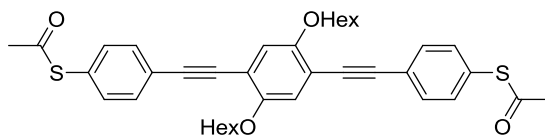
Se disuelve 1,4-diyodobenceno **61** (4.95 g, 17.5 mmol) en THF (200 mL). La disolución se enfría a  $-78^\circ\text{C}$  y se añade gota a gota *tert*-butillitio 2.1M en hexano (16 mL, 33 mmol). Se agita a esa temperatura durante 10 minutos y se deja que la disolución alcance los  $0^\circ\text{C}$ , momento en el cual se añade el  $\text{S}_8$  (0.08 g, 2.5 mmol), agitando a esa misma temperatura durante 30 minutos. Se vuelve a enfriar a  $-78^\circ\text{C}$  y se añade el cloruro de acetilo (1.6 mL, 22.5 mmol), dejando que la reacción alcance temperatura ambiente durante la noche. Se hidroliza con  $\text{H}_2\text{O}$  y la mezcla se extrae con diclorometano, lavando a continuación con una disolución de  $\text{NaHCO}_3$  diluida y secando con  $\text{MgSO}_4$  anhidro. Se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano/diclorometano 8:2) para dar el producto como un sólido amarillento con un 56% de rendimiento.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.72 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 7.11 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 2.40 (s, 3H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 193.1, 138.4, 135.9, 127.8, 95.9, 30.3.

HRMS (ESI)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_8\text{H}_7\text{IOS} = 277.9262$ , experimental = 277.9272.

### 2,5-Bis[(4-tioacetilfenil)etnil]-1,4-dihexiloxibenceno (**63**)<sup>96</sup>



Se disuelve 2,5-bis(etnil)-1,4-dihexiloxibenceno **60** (100 mg, 0.31 mmol) en THF anhidro (50 mL) y se adiciona, bajo atmósfera inerte, 1-tioacetil-4-yodobenceno **62** (215 mg, 0.78 mmol). Seguidamente, se añaden  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$

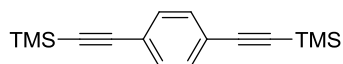
(21 mg, 0.03 mmol), CuI (6 mg, 0.03 mmol) y diisopropilamina (2 mL). La mezcla se agita durante la noche a temperatura ambiente, y pasado este tiempo se elimina el disolvente a presión reducida y el crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2:1) para obtener un sólido amarillo claro con un 67% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 7.56 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.40 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.01 (s, 2H), 4.04 (t, 4H, *J* = 6.6 Hz), 2.44 (s, 6H), 1.87-1.83 (m, 4H), 1.58-1.53 (m, 4H), 1.36-1.26 (m, 8H), 0.90 (t, 6H, *J* = 6.6 Hz).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 193.8, 154.2, 134.6, 132.5, 128.5, 125.1, 117.5, 114.4, 94.6, 88.1, 70.1, 31.9, 29.7, 26.1, 23.0, 14.4.

MS (ESI) *m/z*: 626.25 (M<sup>+</sup>).

#### ***p*-Bis(trimetilsililetinil)benceno (64)**<sup>99</sup>



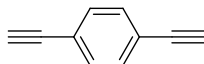
A una disolución de 4 g (12,12 mmol) de *p*-diyodobenceno **61**, 428 mg (0,61 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>, 230 mg (1,21 mmol) de CuI y 317 mg (1,21 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 120 mL de piperidina bajo atmósfera de Ar se adicionan 5,14 mL (36,4 mmol) de trimetilsililacetileno. La mezcla se agita durante 3 h manteniendo la atmósfera inerte, siguiendo la evolución por TLC. Se elimina el disolvente a presión reducida, se disuelve el producto en CHCl<sub>3</sub> y se lava con disoluciones saturadas de NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub>, y NaCl. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se evapora el disolvente. El producto se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano), para dar el producto con un 66% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 7.38 (s, 4H), 0.30 (s, 18H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 131.8, 123.3, 104.7, 96.4, 0.0.

EM (ESI) *m/z* = 270 (M<sup>+</sup>).

#### ***p*-Dietinilbenceno (65)**<sup>99</sup>

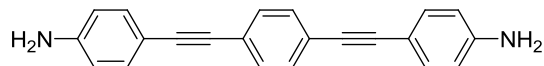


Se disuelve 1 g (3,8 mmol) de *p*-di(trimetilsililetinil)benceno **64** en 80 mL de THF y 80 mL de MeOH. A continuación, se añaden 1,57 g (11,4 mmol) de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 1 h. Se diluye en CHCl<sub>3</sub>, se lava con H<sub>2</sub>O, se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se elimina el disolvente a presión reducida. No es necesaria mayor purificación para obtener el producto con un 95% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 7.35 (s, 4H), 3.10 (s, 2H).

EM (ESI) *m/z* = 126.1 (M<sup>+</sup>).

### 1,4-Bis-(4-aminofeniletinil)benceno (**66**)<sup>61</sup>



A una disolución de 219 mg (1,75 mmol) de *p*-dietinilbenceno **65**, 63 mg (0,09 mmol) de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 32 mg (0,17 mmol) de CuI y 45 mg (0,17 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 50 mL de piperidina bajo atmósfera de Ar se añaden 1,14 g (5,22 mmol) de *p*-yodoanilina. La mezcla se agita durante 3 h. Se elimina la piperidina a presión reducida, se disuelve el crudo de reacción en CHCl<sub>3</sub> y se lava sucesivamente con disoluciones saturadas de NH<sub>4</sub>Cl, NaHCO<sub>3</sub> y NaCl; se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El crudo se purifica por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, DCM a DCM/AcOEt 7:3) para obtener el producto como un sólido amarillo con un 79% de rendimiento.

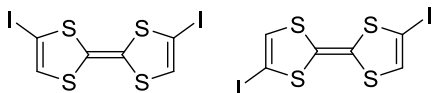
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz), δ: 7.45 (s, 4H), 7.25 (d, 4H, *J* = 8.5 Hz), 6.60 (d, 4H, *J* = 8.5 Hz), 5.60 (s, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 75 MHz), δ: 149.6, 132.6, 130.9, 122.5, 113.6, 107.6, 93.2, 86.4.

MS (FAB) *m/z* (%I): 308 [M<sup>+</sup>] (100%).

### 1.4.3.2.- Síntesis de cables moleculares derivados de TTF y exTTF

#### 2,6-Diyodotetratíafulvaleno y 2,7-diyodotetratíafulvaleno (**67**)<sup>103</sup>



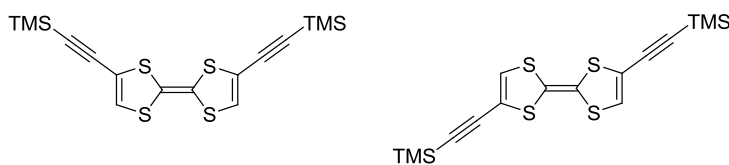
Una disolución de TTF **27** (200 mg, 0.978 mmol) en THF (50 mL) se enfría a -78° C y se adiciona, gota a gota, LDA 2M en heptano/THF/etilbenceno (1.95 mL, 3.914 mmol), manteniéndose con agitación a esa temperatura durante 20 minutos. Transcurrido ese tiempo, se añade yoduro de perfluorohexilo (0.85 mL, 3.914 mmol), manteniendo la suspensión a -78° C durante 2h y dejando que evolucione hasta temperatura ambiente durante toda la noche. Posteriormente, se lava varias veces con disolución saturada de NaCl (40 mL) y se extrae con diclorometano. La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro, el disolvente se elimina a presión reducida y el producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, empleando hexano como eluyente. Se obtiene la mezcla de isómeros como un sólido rojizo con un 80% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 6.42 (s, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ : 113.8, 124.22, 63.6.

MS (MALDI)  $m/z$ : 455.9 [M]<sup>+</sup>.

#### 2,6-Bistrimetilsililetiniltetratíafulvaleno y 2,7-bistrimetilsililetiniltetratíafulvaleno (**68**)<sup>104</sup>



A una mezcla de *cis* y *trans*-yodo-TTF **67** (60 mg, 0.13 mmol) disuelta en THF anhidro (10 mL), se adiciona Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (15 mg, 0.013 mmol), CuI (3 mg, 0.013 mmol) y trimetilsililacetileno (0.05 mL, 0.394 mmol). Se añade diisopropilamina (0.1 mL) y la mezcla de reacción se calienta a 80° C durante 3h. Pasado ese tiempo, la mezcla se lava con una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O y una disolución saturada de NaCl; se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la fase

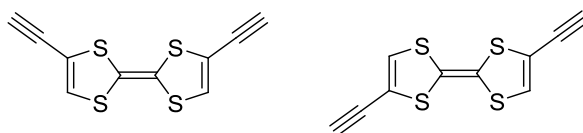
orgánica se seca sobre  $\text{MgSO}_4$  anhidro, eliminando entonces el disolvente. El residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano). Se obtiene la mezcla de isómeros como un sólido naranja con un 76% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 6.52 (s, 2H), 0.21 (s, 18H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 125.4, 125.1, 115.8, 100.1, 94.8, -0.2.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 396 [ $\text{M}^+$ , 13].

### 2,6-Bisetiniltetratíafulvaleno y 2,7-bisetiniltetratíafulvaleno (69)<sup>104</sup>

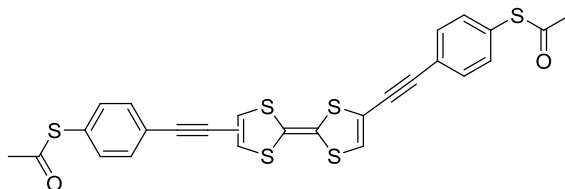


A una disolución de los dos isómeros derivados de TTF **68** (350 mg, 0.88 mmol) en la mezcla de disolventes THF/MeOH 1:1 (30 mL), se añade carbonato potásico (366 mg, 2.65 mmol), y la mezcla de reacción se agita durante 1,5 h. Entonces, se añaden 20 mL de agua, y se extrae con diclorometano (3 x 20 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se elimina a presión reducida. No es necesaria más purificación para obtener el producto como un sólido rojo con un 98% de rendimiento, producto que se emplea rápidamente para el siguiente paso de síntesis.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 6.53 (s, 2H), 3.00 (s, 2H).

MS (ESI)  $m/z$ : 252.0 [ $\text{M}^+$ ].

### Mezcla de 2,6- y 2,7-bis(4-tioacetilfenil)etiniltetratíafulvaleno (70)<sup>67a</sup>



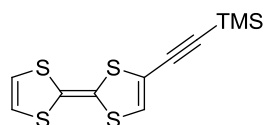
Se disuelve la mezcla de isómeros de bisetinil-TTF **69** (0.11 g, 0.44 mmol) en THF (15 mL) y se añade el reactivo 1-tioacetil-4-yodobenceno **62** (0.245 g, 0.88 mmol). Se adicionan entonces los catalizadores Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (31 mg, 0.044 mmol), CuI (9 mg, 0.044 mmol) y diisopropiletilamina (0.2 mL), dejando agitar durante la noche. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, empleando la mezcla de disolventes hexano/diclorometano 9:1 a 8:2 como eluyente, para dar un sólido rojo oscuro con el 23% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz), δ: 7.49 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz), 7.39 (d, 4H, *J* = 8.2 Hz), 6.61 (s, 1H), 6.60 (s, 1H), 2.44 (s, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz), δ: 193.1, 134.2, 132.1, 132.0, 129.1, 125.1, 124.8, 123.1, 92.8, 81.9, 30.3.

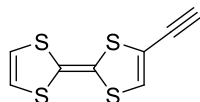
MS (FAB) *m/z* (%I): 552 [M<sup>+</sup>] (76%).

### 2-Trimetilsililetiniltetratiafulvaleno (**71**)<sup>108</sup>



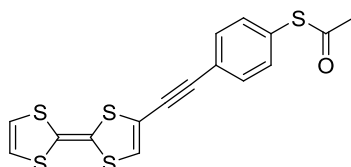
A una disolución de yodo-TTF **28** (169 mg, 0.512 mmol) en THF (20 mL) se adiciona Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (29.6 mg, 0.025 mmol), CuI (4.8 mg, 0.025 mmol) y trimetilsililacetileno (0.11 mL, 0.768 mmol), y seguidamente se adiciona diisopropilamina (0.2 mL). La mezcla de reacción se calienta a 80° C durante 3h. Pasado ese tiempo, la mezcla se lava con una disolución saturada de NH<sub>4</sub>Cl, H<sub>2</sub>O y una disolución saturada de NaCl, se extrae con diclorometano y la fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando como eluyente hexano. Se obtiene el producto con un 84% de rendimiento como un sólido anaranjado.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 6.51 (s, 1H), 6.32 (s, 2H), 0.21 (s, 9H).

**2-Etiniltetratíafulvaleno (72)**<sup>108</sup>

A una disolución de 2-trimetilsililetinil-TTF **71** (97 mg, 0.32 mmol) en la mezcla de disolventes THF:MeOH (1:1) (20 mL) se añade 1 mL de NaOH 1M y se agita a temperatura ambiente durante 2h. Después se lava con H<sub>2</sub>O, se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro. Se elimina el disolvente a presión reducida y no es necesaria más purificación, obteniendo el producto con un 100% de rendimiento como un sólido anaranjado.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 6.50 (s, 1H), 6.33 (s, 2H), 3.01 (s, 1H).

**2-(4-tioacetilfenil)etiniltetratíafulvaleno (73)**

A una disolución de 2-etinil-TTF **72** (84 mg, 0.37 mmol) en THF anhidro (15 mL) se añaden 1-tioacetil-4-yodobenceno (114 mg, 0.41 mmol) y los catalizadores cloruro de bis(trifenilfosfin)paladio (II) (28 mg, 0.04 mmol) y yoduro de cobre (7 mg, 0.04 mmol), añadiendo posteriormente *N,N*-diisopropilamina (0.3 mL) y dejando agitar durante la noche. El disolvente se elimina a presión reducida y el producto se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/diclorometano 7:3) para obtener un sólido naranja con un 31% de rendimiento.

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ : 3067, 2924, 2855, 2176, 1697, 1652, 1470, 1434, 1253, 1098, 831, 800, 641.

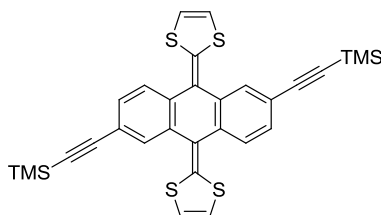
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz),  $\delta$ : 7.48 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 7.39 (d, 2H,  $J = 8.3$  Hz), 6.59 (s, 1H), 6.34 (s, 2H), 2.44 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ : 193.6, 134.8, 132.5, 130.5, 129.4, 128.6, 128.3, 125.7, 123.6, 119.6, 119.2, 116.2, 93.0, 30.1.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 362 (34250), 419 (13509).

HRMS (ESI)  $m/z$ : calculado para  $C_{16}H_{10}OS_5 = 377.9335$ ; experimental = 377.9327.

**2,6-Bis(trimetilsililetinil)-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (74)**<sup>86</sup>



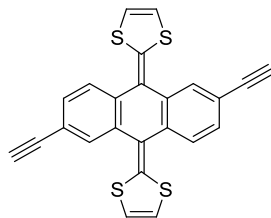
A una disolución de 2,6-diyodo-exTTF **46** (250 mg, 0.4 mmol) en THF anhidro (50 mL), se adiciona trimetilsililacetileno (88 mg, 0.9 mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (47 mg, 0.14 mmol), CuI (8 mg, 0.04 mmol) y diisopropilamina (0.5 mL). La reacción se mantiene a reflujo, bajo atmósfera de argón, durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar la mezcla de reacción hasta alcanzar la temperatura ambiente y se adicionan 50 mL de acetato de etilo. La mezcla resultante se lava secuencialmente con una disolución acuosa saturada de  $NH_4Cl$  (50 mL), agua (2 x 50 mL) y con una disolución acuosa saturada de NaCl (2 x 50 mL). Posteriormente, los extractos orgánicos se secan con  $MgSO_4$ . El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo resultante se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice, usando como eluyente una mezcla hexano/diclorometano (3:1); se obtiene el dialquinil derivado de exTTF protegido con TMS como un sólido rojo con un 67% de rendimiento.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.76 (d, 2H,  $J = 1.5$  Hz), 7.65 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.38 (dd, 2H,  $J_1 = 8.2$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz), 6.31 (s, 4H), 0.27 (s, 18 H).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 136.7, 136.6, 135.5, 135.4, 135.2, 129.5, 128.2, 126.1, 126.0, 124.5, 124.9, 124.8, 121.7, 121.2, 120.5, 117.3, 117.2, 117.1, 105.4, 94.3, 0.1.

EM (IE)  $m/z = 572$  (M+).

**2,6-Bis(etinil)-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (75)**<sup>86</sup>



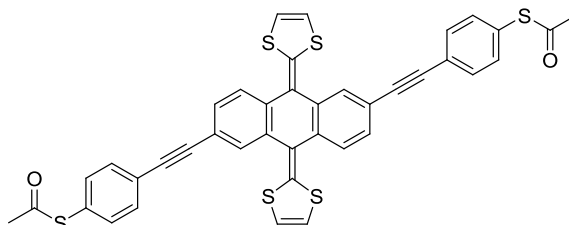
A una disolución de 2,6-bis(trimetilsililetinil)exTTF **74** (50 mg, 0.09 mmol) en THF/MeOH1:1 (10 mL), se añade carbonato potásico (37 mg, 0.27 mmol), y se mantiene agitando 6h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se lava con agua (2 x 20 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida. El producto se obtiene como un sólido amarillo con un 100% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 7.80 (d, 2H, *J*<sub>2</sub> = 1.8 Hz), 7.64 (d, 2H, *J*<sub>1</sub> = 8.0 Hz), 7.40 (dd, 2H, *J*<sub>1</sub> = 8.0 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.8 Hz), 6.31 (s, 4H), 3.11 (s, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 135.0, 129.4, 128.3, 125.9, 124.8, 119.2, 117.2, 117.1, 83.7, 77.1.

MS (ESI) *m/z*: 428 [M]<sup>+</sup>.

**2,6-Bis(4-tioacetilfenil)etinil-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (76)**



A una disolución de bis(etinil)exTTF **75** (260 mg, 0.61 mmol) en THF anhidro (12 mL), se añaden, bajo atmósfera de Ar, 1-tioacetil-4-yodobenceno **62** (424 mg, 1.53 mmol), los catalizadores cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) (42 mg, 0.06 mmol) y yoduro de cobre (11 mg, 0.06 mmol) y *N,N*-diisopropiletilamina (0.85 mL), y la reacción se deja agitando durante la noche. El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se purifica por

cromatografía en columna sobre sílica gel (hexano/diclorometano (8:2) para dar un sólido amarillo-anaranjado con un 35% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3068, 2925, 2857, 2197, 1724, 1546, 1501, 1461, 1271, 1121, 1080, 829, 770.

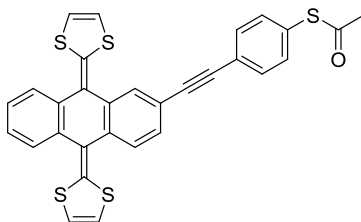
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.85 (d, 2H,  $J = 1.5$  Hz), 7.70 (d, 2H,  $J = 8.1$  Hz), 7.59 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 7.47 (dd, 2H,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz), 7.42 (d, 4H,  $J = 8.4$  Hz), 6.37 (s, 4H), 2.45 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 192.4, 137.0, 134.4, 133.2, 131.2, 128.3, 127.0, 126.9, 124.0, 123.6, 119.6, 119.4, 116.4, 90.4, 88.0, 28.7.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 391 (12272), 457 (13409), 563 (5909).

HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}_6 = 728.0101$ ; experimental = 728.0102.

**2-[(4-Tioacetilfenil)etnil]-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (77)**



Se disuelve el 2-etnil-exTTF **40** (125 mg, 0.31 mmol) en THF anhidro (10 mL) y a la disolución resultante se añaden, bajo atmósfera inerte, 1-tioacetil-4-yodobenceno **62** (86 mg, 0.31 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  (21 mg, 0.03 mmol),  $\text{CuI}$  (6 mg, 0.03 mmol) y diisopropiltilamina (0.6 mL), dejando agitar durante la noche. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (hexano/diclorometano 8:2), para obtener un sólido naranja con un 29% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3067, 2959, 2924, 2856, 2208, 1705, 1546, 1508, 1455, 1263, 1098, 1020, 828, 801, 755, 644.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.86 (d, 1H,  $J = 1.5$  Hz), 7.71 (m, 3H), 7.59 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.45 (d, 1H,  $J_1 = 8.1$  Hz,  $J_2 = 1.5$  Hz), 7.42 (d, 2H,  $J = 8.2$  Hz), 7.31 (d, 1H,  $J = 5.8$  Hz), 7.30(d, 1H,  $J = 5.8$  Hz), 6.32 (s, 4H), 2.45 (s, 3H).

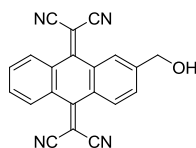
$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 192.6, 135.9, 135.7, 134.7, 134.6, 134.2, 133.2, 131.2, 128.2, 126.9, 125.1, 125.0, 124.0, 123.9, 123.8, 123.7, 120.7, 120.2, 119.2, 116.3, 116.2, 90.5, 87.8, 29.3.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 380 (24363), 446 (25470), 561 (5495).

HRMS (MALDI)  $m/z$ : calculada para  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{OS}_5 = 553.9961$ ; obtenida = 553.9966.

### 1.4.3.3.- Síntesis de cables moleculares derivados de TCAQ

#### 2-Hidroximetil-9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (79)<sup>111</sup>

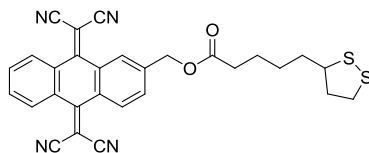


A una disolución de 2-hidroximetil-9,10-antraquinona **78** (1 g, 4.2 mmol) y malononitrilo (693 mg, 10.5 mmol) en cloroformo anhidro (250 mL), se añade, bajo atmósfera inerte y gota a gota, primero, tetracloruro de titanio (1.1 mL, 10.5 mmol), y, a continuación, piridina (1.7 mL, 21 mmol). Se calienta la disolución a reflujo y se agita durante 4 días, añadiendo cada 24 h estas mismas cantidades de malononitrilo,  $\text{TiCl}_4$  y piridina. Se sigue el curso de la reacción por cromatografía en placa fina y cuando se observa que la reacción no progresa más, se vierte la mezcla sobre agua/hielo y se agita hasta temperatura ambiente. Se extrae con cloroformo (3x75 mL), se seca este cloroformo con  $\text{MgSO}_4$  anhidro, se filtra, se elimina el disolvente a vacío y se purifica por cromatografía en columna (sílica gel, hexano/acetato de etilo 3:1 a 1:1). Se obtiene un sólido amarillo pálido con un 55% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.22-8.14 (m, 4H), 7.76-7.70 (m, 3H), 4.82 (d,  $J = 5.1$  Hz, 2H).

MS (ESI)  $m/z$ : 334.1  $[\text{M}]^+$ .

**5-(1,2-ditiolan-3-il)pentanoato de 2-metil-9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (80)**



A una disolución de 2-hidroximetil-TCAQ **79** (100 mg, 0.3 mmol) en diclorometano anhidro (20 mL) se adiciona ácido tióctico (74 mg, 0.36 mmol) bajo atmósfera de argón, y la mezcla se agita durante 15 minutos a 0° C. Se añade DMAP y EDC disueltos en 20 mL de diclorometano anhidro, y se agita otros 15 minutos a 0° C. Se quita el baño de hielo y se agita la reacción a temperatura ambiente durante 12 horas. Se lava con agua (30 mL) y se extrae con diclorometano (20 mL), secando la fase orgánica sobre sulfato magnésico. El disolvente se evapora y el crudo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice (CHCl<sub>3</sub> a hexano/acetato de etilo 1:1), obteniendo un aceite amarillo pálido con un 50% de rendimiento.

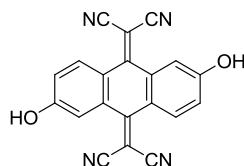
IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>),  $\nu$ : 3022, 2928, 2856, 2228, 1737, 1609, 1589, 1558, 1459, 1383, 1327, 1282, 1224, 1167, 1022, 928, 907, 834, 754, 694, 667.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 8.30-8.22 (m, 4H), 7.79-7.73 (m, 2H), 7.69 (dd, 1H,  $J_1 = 8.2$  Hz,  $J_2 = 1.4$  Hz), 5.26 (s, 2H), 3.61-3.51 (m, 1H), 3.23-3.06 (m, 2H), 2.45 (t, 2H,  $J = 7.3$  Hz), 1.96-1.85 (m, 1H), 1.79-1.63 (m, 5H), 1.54-1.42 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ : 172.0, 158.7, 140.6, 131.5, 130.3, 129.6, 129.1, 129.1, 128.6, 126.8, 126.7, 126.6, 125.5, 111.9, 82.5, 82.2, 63.4, 55.4, 39.3, 37.5, 33.5, 32.8, 27.7, 23.5.

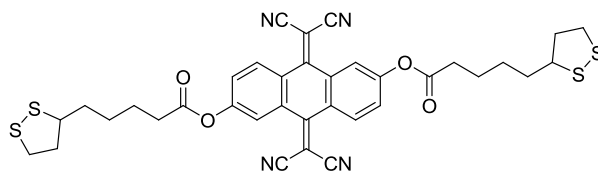
UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 350 (28750), 309 (19750).

HRMS (MALDI)  $m/z$ : calculado para C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub> = 522.1184, experimental = 522.1177.

**2,6-Dihidroxi-9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (82)**<sup>112</sup>

Se suspende ácido antraflávico **81** (600 mg, 2.51 mmol) en cloroformo anhidro (150 mL) y se adiciona malonitrilo (416 mg, 6.29 mmol). Seguidamente se adicionan  $\text{TiCl}_4$  (0.8 mL, 6.30 mmol) y piridina (1 mL, 12.6 mmol) gota a gota. Se calienta a 80° C y se agita a esa temperatura, siguiendo el curso de la reacción por TLC (acetato de etilo/hexano 6:4), añadiendo más malonitrilo,  $\text{TiCl}_4$  y piridina en las mismas cantidades detalladas cada 24 h. Tras 10 días, se vierte el contenido de la reacción sobre una mezcla de agua/hielo y una vez ésta ha alcanzado temperatura ambiente se extrae con diclorometano (100 mL), secándolo posteriormente sobre sulfato sódico anhidro. Tras evaporar el disolvente, se purifica el crudo por cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo/hexano 6:4) para dar un sólido amarillo pálido con un 33% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (acetona-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 10.10 (s, 2H), 8.16 (d, 2H,  $J = 8.7$  Hz), 7.69 (d, 2H,  $J = 2.4$  Hz), 7.20 (dd, 2H,  $J_1 = 8.7$  Hz,  $J_2 = 2.4$  Hz).

**2,6-Bis(5-(1,2-ditiolan-3-il)pentanoato de 9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantraceno (83)**

A una disolución de 2,6-dihidroxi-TCAQ **82** (50 mg, 0.15 mmol) en diclorometano anhidro (15 mL) se le adiciona ácido tióctico (74 mg, 0.36 mmol). La mezcla se agita durante 15 minutos a 0° C, transcurridos los cuales se añaden EDC (86 mg, 0.45 mmol) y DMAP (11 mg, 0.09 mmol) disueltos en 10 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  anhidro. La mezcla de reacción se agita otros 15 minutos a 0° C, se quita el baño de hielo y se agita a temperatura ambiente durante 12 h. Se lava con agua, se seca sobre sulfato magnésico anhidro, se filtra y se elimina el

disolvente a presión reducida, para purificar el crudo por cromatografía en columna (gel de sílice, hexano/acetato de etilo 2:1), obteniendo el producto como un sólido amarillo pálido con un 37% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2925, 2855, 2228, 1764, 1605, 1586, 1462, 1329, 1286, 1212, 1161, 1116, 913, 843, 756, 667.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.26 (d, 2H,  $J = 8.6$  Hz), 8.02 (d, 2H,  $J = 2.2$  Hz), 7.49 (dd, 2H,  $J_1 = 8.6$  Hz,  $J_2 = 2.2$  Hz), 3.67-3.54 (m, 2H), 3.25-3.09 (m, 4H), 2.66 (t, 4H,  $J = 7.3$  Hz), 2.56-2.44 (m, 2H), 2.00-1.88 (m, 2H), 1.86-1.70 (m, 8H), 1.63-1.51 (m, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 169.9, 157.6, 152.4, 130.8, 128.3, 126.1, 124.6, 120.1, 111.8, 111.6, 82.6, 55.2, 39.2, 37.5, 33.5, 33.1, 28.7, 27.6, 23.4.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 354 (20000), 311 (19000).

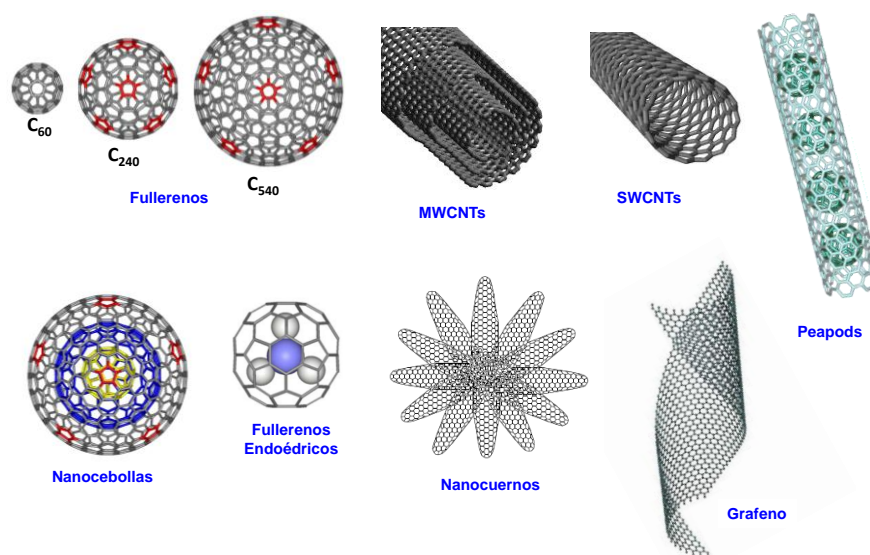
MS (MALDI)  $m/z$  (%I): 712.2 ( $\text{M}^+$ , 100%).

## **2. CAPÍTULO 2**

## **2.1. ANTECEDENTES**

En el capítulo anterior de la presente memoria de tesis se ha descrito el diseño, preparación, caracterización y estudio de diversos sistemas D-A no planares. En este segundo capítulo, se hará lo propio con sistemas D-A derivados de nanotubos de carbono (CNTs) y de fullerenos endoédricos, con la particularidad de que, en algunos casos, estos sistemas serán de naturaleza supramolecular, esto es, la transferencia de carga se dará a través del espacio y no a lo largo de uniones covalentes.

Los fullerenos constituyen la tercera forma alotrópica del carbono, además de las ya conocidas diamante y grafito, que está constituida por un elevado número de diferentes nanoformas entre las que se encuentran los nanotubos de carbono (CNTs) y los fullerenos endoédricos (fullerenos con átomos o clusters de átomos en su interior). Pero, además de estas nanoestructuras, se conoce una amplia variedad de nanoformas, entre las que destacan los nanocuernos, nanocebollas, *peapods* (CNTs con fullerenos alojados en su cavidad interior) o grafenos (figura 74).<sup>117</sup>



**Figura 74.** Algunas de las nanoformas del carbono más conocidas.

<sup>117</sup> a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183; b) J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1417; c) D. M. Guldi, N. Martín, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; d) N. Martín, J. F. Nierengarten, *Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.

Una diferencia fundamental entre los CNTs y los fullerenos y sus derivados es que los primeros no son entidades moleculares discretas con un número determinado de átomos de carbono, por lo que se consideran como materiales o nanomateriales más que como compuestos moleculares. Este hecho, como veremos a continuación, además de conferirles unas propiedades y cualidades extraordinarias, provoca que el trabajo con ellos sea más complicado de lo normal, suponiendo un reto el simple hecho de preparar disoluciones e incluso dispersiones estables de los mismos.

Los fullerenos endoédricos, por su parte, no son más que “jaulas” fullerénicas de átomos de carbono que contienen átomos o pequeñas moléculas encapsuladas en su interior. El número de especies distintas que se ha logrado encapsular en el interior de estas jaulas es muy amplio a día de hoy (metales,<sup>118</sup> nitruros metálicos,<sup>119</sup> gases nobles<sup>120</sup>...), y las propiedades del endofullereno en su conjunto dependen ampliamente tanto de la naturaleza de esta especie encapsulada como de la jaula de fullereno (el número de átomos de carbono que lo constituyen, su geometría, quiralidad...).

### 2.1.1.- NANOTUBOS DE CARBONO

Aunque el descubrimiento de los CNTs se atribuye normalmente al japonés Sumio Iijima,<sup>121</sup> quien en 1991 publicó el primer método de crecimiento inequívoco de CNTs multicapa (MWCNTs) sin la ayuda de catalizadores de ningún tipo, realmente existe cierta controversia en torno a este hecho. No se pone en duda que el descubrimiento de los CNTs monocapa (SWCNTs) data de 1993, con la publicación independiente pero simultánea de dos artículos<sup>122</sup> en los que se ponía de relieve su formación por primera vez. Sin embargo, en lo relativo a los MWCNTs, aunque fue el artículo de Iijima<sup>121</sup> el que estimuló el interés por este novedoso material, no se puede obviar la gran cantidad de trabajo preexistente en este tema, y en concreto el trabajo publicado en 1952 en

---

<sup>118</sup> C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2001**, *408*, 426.

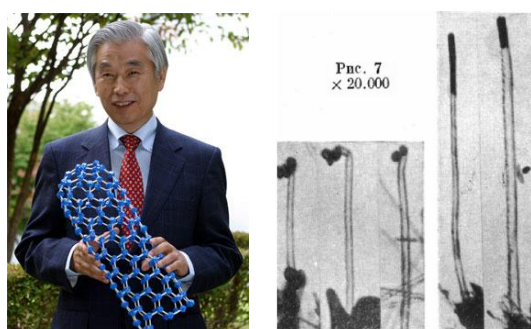
<sup>119</sup> L. Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, *3*, 1298.

<sup>120</sup> M. S. Syamala, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, *124*, 6216.

<sup>121</sup> S. Iijima, *Nature* **1991**, *356*, 56.

<sup>122</sup> a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603; b) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez, *Nature* **1993**, *363*, 605.

la Revista de Química Física Rusa por Radushkevich y Lukyanovich,<sup>123</sup> en el que se publican las primeras evidencias de la formación de MWCNTs gracias a las imágenes de TEM que obtuvieron de ellos (figura 75). Sin embargo, la poca repercusión de este artículo, al publicarse en lengua rusa, lo relegó casi al olvido.



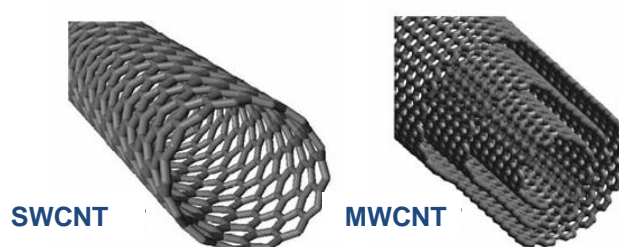
**Figura 75.** Sumio Iijima, a la izquierda, reconocido oficialmente como descubridor de los CNTs. A la derecha se pueden ver las imágenes de TEM de MWCNTs nanométricos obtenidas por investigadores rusos en 1952.

Independientemente de las dudas acerca de su descubridor y la fecha en que se produjese por vez primera, los nanotubos de carbono han levantado grandes expectativas desde que se generalizó su producción debido a la extraordinaria combinación de propiedades físicas y mecánicas que poseen, convirtiéndose en uno de los materiales con mayores aplicaciones potenciales en nanociencia.<sup>124</sup> Estas propiedades, combinadas con su simplicidad estructural (presentan una reducida variedad en lo que a composición y tipo de enlaces atómicos se refiere), convierten a los CNTs en uno de los materiales que mayor diversidad presenta en cuanto a la relación estructura-propiedades.

<sup>123</sup> L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* **1952**, 26, 88.

<sup>124</sup> a) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, 297, 787; b) M. Prato, *Nature*, **2010**, 965, 172.

En función del número de láminas de grafeno que forman su estructura, la clasificación más inmediata posible de los CNTs los divide en nanotubos de carbono de pared sencilla (*Single Wall Carbon Nanotubes*, SWCNTs), en los que se enrolla una única lámina de grafeno, y nanotubos de carbono de pared múltiple (*Multi Wall Carbon Nanotubes*, MWCNTs), en los que se presentan varias láminas enrolladas de manera concéntrica, con una separación entre capas de aproximadamente 0.34 nm. Las propiedades de unos y otros varían mucho, siendo en general las de los SWCNTs las más interesantes (figura 76).



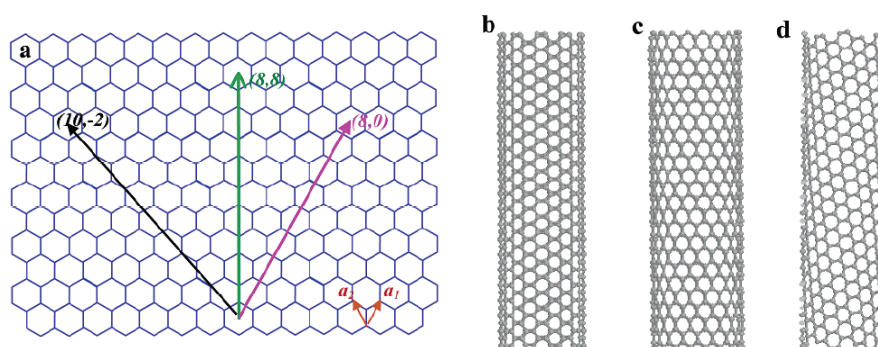
**Figura 76.** Representación de un nanotubo de carbono de pared sencilla y de uno de pared múltiple.

En resumen, las características que hacen a los CNTs, y más específicamente a los SWCNTs, tan interesantes son:

- Son extremadamente duros y resistentes frente a fuerzas aplicadas a lo largo de su eje: más que las mejores fibras de carbono empleadas en la industria hasta ahora.
- Son flexibles: pueden ser elongados, girados y doblados perpendicularmente a su eje, retornando a la forma inicial cuando se deja de ejercer sobre ellos una fuerza.
- Son muy buenos conductores térmicos (mejores que el diamante).
- Son conductores de la electricidad con un comportamiento que va desde semiconductor (aproximadamente 2/3 de ellos) a metálico (una tercera parte), dependiendo de la estructura del nanotubo.
- Los nanotubos se pueden pegar unos a otros, con lo que sería posible construir con ellos dispositivos electrónicos nanométricos.

Sin embargo, para que estas excepcionales características puedan ser aprovechadas, haciendo realidad las aplicaciones ideadas para ellos, hay que superar toda una serie de retos, desde la propia preparación de los nanotubos, la purificación de residuos metálicos de catalizador, nanopartículas de carbono o carbono amorfo, su separación de acuerdo con la longitud y quiralidad en nanotubos semiconductores y metálicos, hasta finalmente la comprensión y el control de su formación y su química.<sup>125</sup> De hecho, el principal problema al que hoy día se está haciendo frente es la solubilización efectiva de los SWCNTs, que mayoritariamente se presentan, tras su preparación, como grandes agrupaciones o *bundles* de nanotubos de diferentes propiedades.

La formación de un SWCNT puede visualizarse enrollando una lámina de grafeno para formar un cilindro a lo largo de un vector  $(n,m)$  de dicha lámina. Los índices  $(n,m)$  determinan el diámetro y la quiralidad del nanotubo, que son parámetros clave que influyen sobremanera en sus propiedades (figura 77).



**Figura 77.** (a) Formación de un SWCNT. En función del vector que se siga en el plegamiento, se llegará a un SWCNT de geometría *armchair* (b, plegamiento a lo largo del vector  $(8,8)$ ), *zigzag* (c, siguiendo el vector  $(8,0)$ ) o quiral (d, la lámina de grafeno se pliega, en este caso, a lo largo del vector  $(10,-2)$ ).

<sup>125</sup> Para artículos de revisión recientes véase: a) X. Peng, S. S. Wang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 625; b) P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214; c) Y. L. Zhao, S. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 116; d) A. Wong, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 364; e) D. Eder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366; f) N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366; g) A. Hirsch, *Nature Mater.* **2010**, *9*, 868; h) D. M. Guldi, V. Sgobba, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 606.

En relación a la geometría y estos índices  $(n,m)$ , se cumple que, para los SWCNTs de geometría *armchair*,  $n = m$ , para el caso de los *zigzag*,  $m = 0$ , y los índices de los nanotubos quirales cumplen que  $n > m > 0$ .

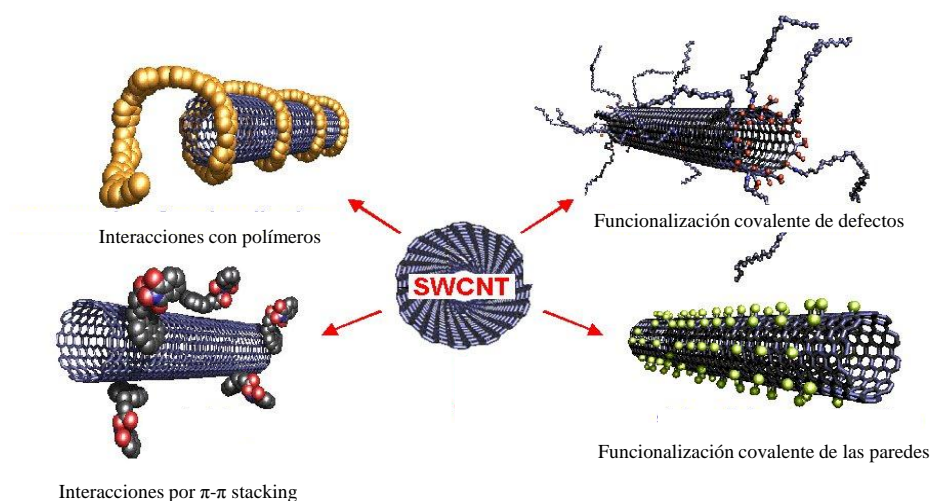
El que un SWCNT tenga comportamiento metálico o semiconductor frente al paso de corriente eléctrica dependerá de su geometría y quiralidad, no del diámetro. Así, conociendo el valor de los índices  $(n,m)$  de un SWCNT se puede saber de manera inmediata si se trata de un nanotubo de carácter semiconductor o metálico, pues se da el hecho de que en los metálicos, la resta de  $n - m$  es siempre un múltiplo de 3, mientras que en los semiconductores no se cumple esta proporcionalidad. Por desgracia, en una muestra de CNTs preparados por cualquiera de las técnicas implementadas a día de hoy coexisten los de carácter semiconductor y metálico, presentando además una distribución de diámetros.

Adicionalmente, los SWCNTs semiconductores pueden dividirse según sea su *gap* (salto) de energía en semiconductores de alto y bajo *gap*. Este *gap* puede ser modulado en función de la estructura.

Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, todas estas extraordinarias cualidades de los CNTs no pueden ser explotadas sin una correcta dispersión y solubilización de los *bundles* que forman tras su preparación. Para llevar a cabo este objetivo, existen dos estrategias fundamentales,<sup>126</sup> cada una de las cuales puede desarrollarse de diversas maneras: por un lado, se pueden funcionalizar los CNTs covalentemente, y por otro, se pueden formar complejos supramoleculares de estos CNTs con receptores adecuados que los solubilizan en los disolventes deseados. Desde un punto de vista covalente, los CNTs se pueden funcionalizar en los defectos que de manera natural existen en sus paredes y extremos, o bien se pueden romper enlaces de estas paredes para introducir en ellos los grupos funcionales de interés. En cuanto a la solubilización vía funcionalización supramolecular, ésta puede hacerse bien a través de interacciones con polímeros o macromoléculas, bien mediante interacciones  $\pi$ - $\pi$  (empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$ ) con receptores moleculares adecuadamente diseñados (figura 78). A estos dos métodos de solubilización supramolecular cabría sumar un tercero, a través de fuerzas electrostáticas, también muy importante al ser muy adecuado para la dispersión de CNTs en agua.

---

<sup>126</sup> A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, 245, 193.



**Figura 78.** Estrategias para la solubilización de CNTs.

Desde un punto de vista práctico, la solubilización supramolecular de CNTs resulta más interesante, debido a que sus propiedades intrínsecas se mantienen intactas, al no modificarse de forma apreciable su estructura electrónica.<sup>127</sup> Por el contrario, al funcionalizar covalentemente estos CNTs, se rompe la estructura de las paredes, al introducirse grupos funcionales en los dobles enlaces que forman dichas paredes, rompiéndose de esta manera la conjugación y alterando notablemente su estructura electrónica, por lo que los CNTs pierden algunas de las cualidades que los hacen tan interesantes. A todo esto hay que sumar que las interacciones supramoleculares entre los CNTs y polímeros conjugados contribuye a exaltar sus propiedades en, por ejemplo, óptica no lineal.<sup>128</sup> Adicionalmente, la combinación de receptores supramoleculares en general y nanotubos de carbono tiene un gran potencial para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos,<sup>129</sup> diodos emisores de luz,<sup>130</sup>

<sup>127</sup> R. Martel, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2195.

<sup>128</sup> Z. Wang, C. Liu, Z. Liu, H. Xiang, Z. Li, Q. Gong, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 35.

<sup>129</sup> J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 629.

<sup>130</sup> S. Wang, Q. S. Zang, L. J. Yang, Z. Y. Zhang, Z. X. Wang, T. Pei, L. Ding, X. L. Liang, M. Gao, Y. Li, L. M. Peng, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 23.

transistores de efecto campo,<sup>131</sup> sensores bioquímicos,<sup>132</sup> dispositivos de memoria electrónica<sup>133</sup> o como aditivos en materiales avanzados.<sup>134</sup>

Cabe destacar también que a la hora de solubilizar los CNTs, se persigue un doble objetivo: además del mero hecho de desagregarlos y solubilizarlos para poder estudiar y aplicar sus propiedades, también se busca la separación de los CNTs según su carácter metálico o semiconductor y según su diámetro, para, así, disponer de una muestra lo más homogénea posible.

Al ser los SWCNTs, como se ha comentado anteriormente, los que poseen unas propiedades de mayor interés, es en ellos en los que se ha centrado la presente tesis doctoral, y será de ellos de los que se trate en adelante salvo indicación expresa de que se esté tratando de MWCNTs.

### 2.1.1.1.- Solubilización supramolecular de SWCNTs

Ya se ha expuesto que la desagregación y solubilización de SWCNTs mediante la formación de agregados supramoleculares resulta en términos generales la más interesante.

Hasta este momento, se han desarrollado multitud de estrategias para la solubilización de CNTs en los disolventes orgánicos habituales.<sup>135</sup> Sin embargo, las metodologías existentes para la formación de nanoestructuras de tipo D-A con CNTs solubles en agua son mucho menos numerosas. La solubilización de los CNTs en agua es especialmente interesante para desarrollar algunas de sus potenciales aplicaciones en las condiciones más respetuosas posibles con el medio ambiente, además de ser necesaria para avanzar en su uso para aplicaciones de carácter biológico y/o médico.

---

<sup>131</sup> M. M. Shulaker, H. Wei, N. Patil, J. Provine, H. Y. Chen, H. S. Wong, S. Mitra, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1881.

<sup>132</sup> a) F. Wang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11181; b) C. Shen, D. Ma, B. Meony, L. Isaacs, Y. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7254.

<sup>133</sup> D. Brunel, A. Mayer, T. Melin, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5978.

<sup>134</sup> V. C. Tung, L. M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1949.

<sup>135</sup> S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z. T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1876.

De una manera global, como se ha citado anteriormente, las estrategias desarrolladas para la solubilización supramolecular de SWCNTs se pueden reducir a dos: por interacciones con polímeros y por interacciones de  $\pi$ - $\pi$  *stacking* (empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$ ). Adicionalmente, también debe considerarse aquí la solubilización mediante interacciones con surfactantes y líquidos iónicos, casos en los que las uniones con los nanotubos se deberán a otros tipos de fuerzas no covalentes como las fuerzas electrostáticas.

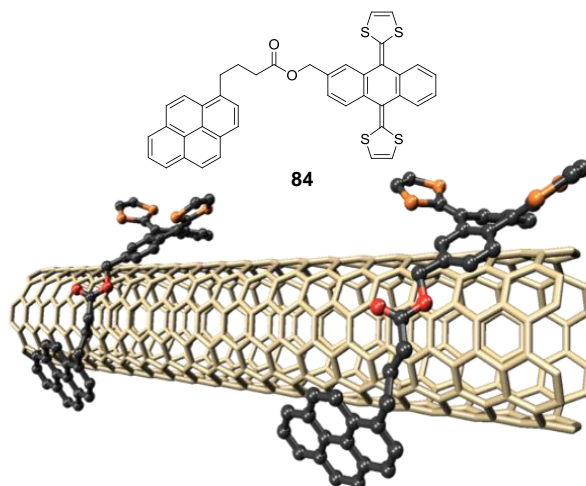
#### 2.1.1.1.1.- Solubilización supramolecular de SWCNTs por interacciones de empaquetamiento $\pi$ - $\pi$

La dispersión y solubilización de CNTs mediante interacciones de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  se ha afrontado haciendo uso de muy diferentes receptores moleculares, aunque lógicamente todos ellos deben cumplir el requisito de poseer una superficie  $\pi$ -conjugada con la que interaccionen los CNTs. En multitud de ocasiones, se verá cómo estos receptores son de estructura muy similar a las unidades monoméricas de los polímeros que se estudiarán más adelante: porfirinas, ftalocianinas o perilenbisimidias, por ejemplo, pero también encontraremos otras estructuras como pireno o exTTF.

La formación de híbridos supramoleculares D-A con SWCNTs es una estrategia especialmente interesante para dispersar eficientemente los nanotubos, en tanto en cuanto el bajo *gap* de energía HOMO-LUMO que caracteriza a los de naturaleza semiconductor facilita que se puedan comportar como dadores o como aceptores, en función del carácter del receptor con el que se unan. Haciendo uso de esta idea, el estudio de los SWCNTs como dadores de electrones, enfrentándolos a fuertes aceptores, está todavía muy poco extendido, mientras que la formación de híbridos de SWCNTs con buenos dadores está más generalizada. Siguiendo esta estrategia, recientemente se ha descrito la unión supramolecular de un receptor tipo pinza derivado de pireno y exTTF con SWCNTs.<sup>136</sup> En este receptor, el pireno, gracias a su estructura plana y aromática, asegura la unión del dador exTTF a los SWCNTs, que de otra manera interaccionarían más débilmente, al ser el exTTF proaromático y de geometría distorsionada de la planaridad (figura 79).

---

<sup>136</sup> M. A. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutiérrez, G. L. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 66.



**Figura 79.** Receptor tipo pinza derivado de pireno y exTTF para la solubilización de SWCNTs, y representación de su unión a estos.

Además de las fuerzas de atracción con el pireno, la interacción entre el esqueleto central cóncavo del exTTF y las paredes convexas de los SWCNTs (figura 79) introduce una estabilización extra en la formación del complejo supramolecular. La fuerte interacción existente entre las unidades de exTTF y los SWCNTs fue establecida mediante electroquímica y distintas técnicas fotofísicas, detectando así la presencia de pares ión-radical con tiempos de vida media en la escala del nanosegundo, cuando se irradia con luz.

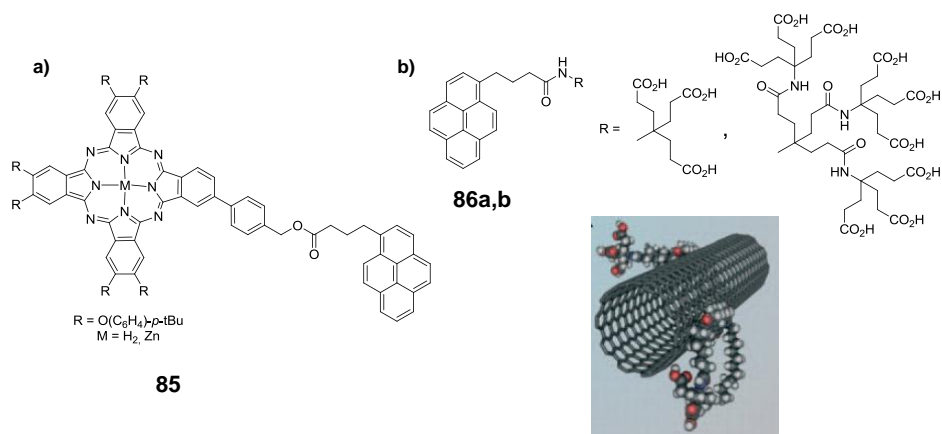
El pireno se ha empleado en numerosas ocasiones para ayudar al ensamblaje de otros dadores con SWCNTs,<sup>137</sup> como por ejemplo ftalocianinas.<sup>138</sup> Además de

---

<sup>137</sup> R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838.

<sup>138</sup> J. Bartelmess, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. Kiessling, S. Campidelli, M. Prato, T. Torres, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16202.

esto, la unión de dendrímeros a moléculas de pireno ha favorecido la solubilización de los SWCNTs en medio acuoso (figura 80).<sup>139</sup>

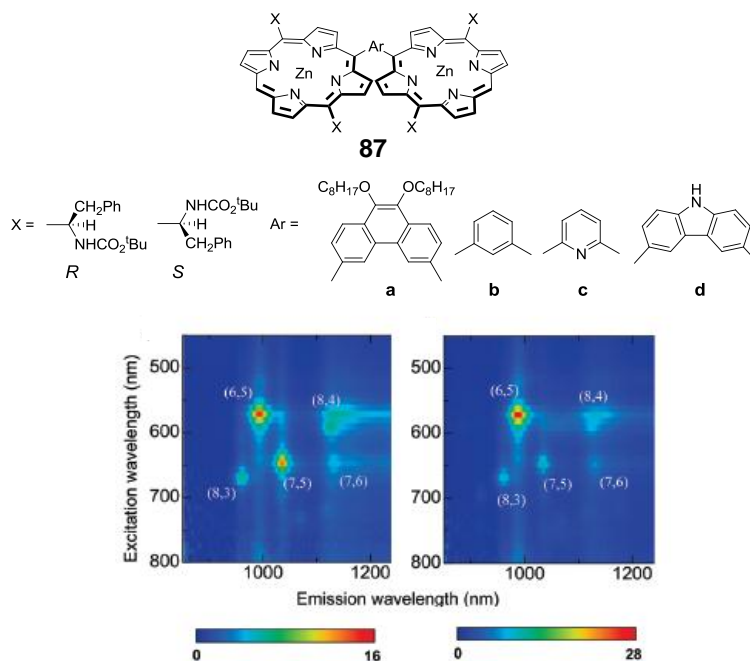


**Figura 80.** Receptores supramoleculares derivados de pireno: híbrido con ftalocianina ensayado para disolver SWCNTs en disolventes orgánicos (a), y con dendrímeros que confieren solubilidad en agua (b).

Considerando otro tipo de híbridos supramoleculares D-A con SWCNTs, las porfirinas también han dado muy buenos resultados, e incluso han permitido disolver selectivamente un tipo de nanotubos (los (6,5)-SWCNTs de menor diámetro) al ensamblarlos con un receptor de tipo pinza que contiene dos unidades de porfirina quirales (figura 81).<sup>140</sup>

<sup>139</sup> C. Backes, U. Mundloch, A. Ebel, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3314.

<sup>140</sup> a) X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, S. Aonuma, T. Kimura, A. Osuka, *Nat. Nanotech.* **2007**, *2*, 361; b) F. Wang, K. Matsuda, A. F. M. Mustafizur-Rahman, X. Peng, T. Kimura, N. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10876.



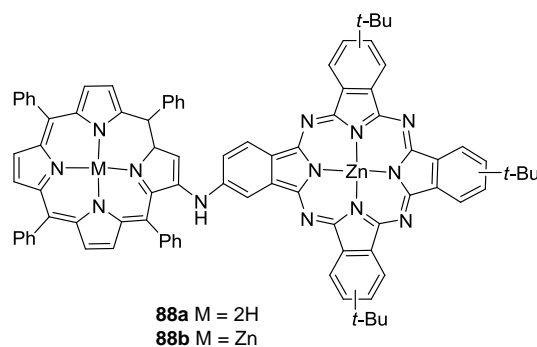
**Figura 81.** Distintas diporfirinas quirales ensayadas, y, debajo, espectro de fotoluminiscencia de los SWCNTs comerciales de tipo CoMoCAT estudiados, antes (izquierda) y después (derecha) de su extracción con la pinza con  $X = R$  y  $Ar = a$ .

Al registrar el espectro de fotoluminiscencia de los nanotubos comerciales, se observa que en ellos se encuentran mayoritariamente los de naturaleza semiconductora con índices quirales (6,5), (7,5) y (8,4), y en menor proporción (8,3) y (7,6). Tras un tratamiento consistente en sonicar y centrifugar adecuadamente en presencia del receptor molecular quiral de tipo pinza diporfirínica **87**-(R)-a, se observa una clara discriminación de los nanotubos de índices (6,5).

Las combinaciones de receptores supramoleculares para SWCNTs que se han estudiado incluyen también un híbrido con una unidad de porfirina y otra de ftalocianina unidas covalentemente (figura 82),<sup>141</sup> obteniendo así ensamblajes

<sup>141</sup> J. Bartelmess, A. R. M. Soares, M. V. Martínez-Díaz, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 3490.

con respuesta a la irradiación en un rango muy amplio de longitudes de onda (desde el visible, gracias a las porfirinas, al IR, donde absorben las ftalocianinas, y al IR cercano, donde los SWCNTs presentan las singularidades de van Hove).

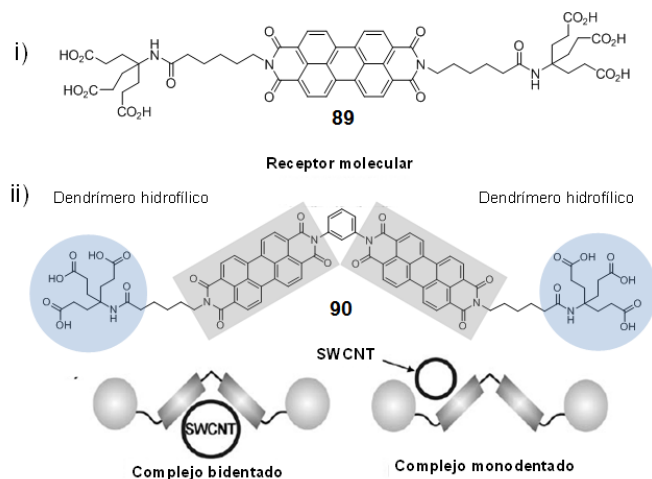


**Figura 82.** Conjugado porfirina-ftalocianina empleado para el reconocimiento de SWCNTs.

En relación a la formación de híbridos D-A en los que los SWCNTs se comportan como dadores, el aceptor más ampliamente estudiado hasta el momento es la perilenbisimida,<sup>142</sup> cuya amplia superficie plana aromática la convierte en muy adecuada para este fin. Frente a estas unidades aromáticas, los SWCNTs se comportan como dadores de electrones, como se demuestra a través de estudios electroquímicos, fotofísicos y espectrocópicos. De esta forma, se ha logrado solubilizar SWCNTs en agua combinando perilenbisimidias con dendrímeros de tipo Newkome de primera generación, tanto con una unidad de perilenbisimida<sup>142a,b</sup> como con dos unidades, formando un receptor de tipo pinza.<sup>142c</sup> En este último caso, existen dos posibilidades de unión de los SWCNTs: a través de las dos unidades de perilenbisimida (complejo bidentado, con los nanotubos de mayores diámetros) o empleando

<sup>142</sup> a) C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 243; b) C. Oelsner, C. Schmidt, F. Hauke, M. Prato, A. Hirsch, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4580; c) C. Backes, C. D. Schmidt, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 438.

solo una (complejo monodentado con los SWCNTs de diámetro menor de 0.8 nm). Como el complejo bidentado es más estable, esto resulta en un reconocimiento selectivo de los nanotubos de mayor diámetro (figura 83).



**Figura 83.** (i) Receptor para SWCNTs con una unidad de perilenbisimida. (ii) Pinza molecular con dos unidades de perilenbisimida y esquema de su unión monodentada o bidentada a los nanotubos.

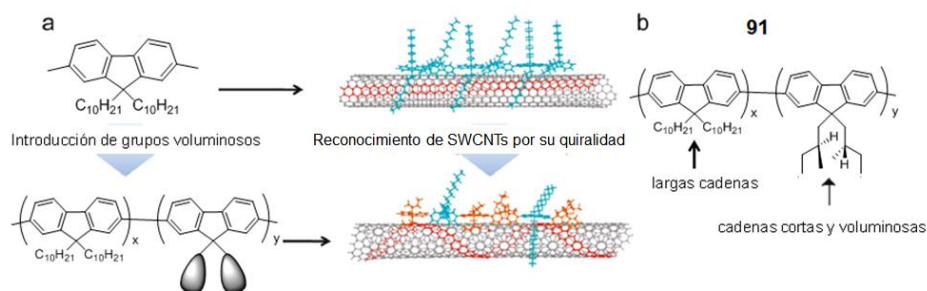
#### 2.1.1.1.2.- Solubilización supramolecular de SWCNTs por interacciones con polímeros

Hasta la fecha, se han logrado magníficos resultados en la solubilización de SWCNTs mediante interacciones de estos con oligómeros y polímeros de muy diversos tipos. A través de la formación de complejos supramoleculares de SWCNTs con polímeros se ha alcanzado incluso un eficiente reconocimiento de CNTs de una determinada quiralidad, logrando así su separación efectiva del resto de tipos de SWCNTs presentes en una muestra comercial. De esta manera, por ejemplo, en 2008, Papadimitrakopoulos y colaboradores,<sup>143</sup> demostraban que ensamblajes helicoidales de mononucleótidos de flavina no solo disolvían SWCNTs, sino que lograban un enriquecimiento de hasta el

<sup>143</sup> S. Y. Ju, J. Doll, I. Sharma, F. Papadimitrakopoulos, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *130*, 655.

85% en SWCNTs de tipo (8,6). Un año después, Zheng y colaboradores<sup>144</sup> lograban la separación efectiva de hasta 12 tipos de SWCNTs semiconductores combinando sus interacciones con oligómeros de ADN y cromatografía de intercambio iónico. Estos suponen ejemplos de solubilización mediante interacciones con biomacromoléculas, que químicamente pueden considerarse como oligómeros o polímeros.

Más recientemente, se ha logrado el importante reto de lograr el reconocimiento y la extracción selectiva de distintos tipos de SWCNTs según su quiralidad,<sup>145</sup> y, más aún, hacerlo fijando previamente el tipo de nanotubo objetivo, gracias al uso de copolímeros de fluoreno (figura 84). En este estudio de Nakashima y colaboradores, el reconocimiento selectivo de SWCNTs se consigue gracias a la modificación del impedimento estérico causado por la presencia de grupos alquílicos voluminosos y quirales en una de las unidades de fluoreno del copolímero.



**Figura 84.** Esquema del diseño de los copolímeros selectivos en el reconocimiento de SWCNTs (a), y estructura química de dichos copolímeros (b).

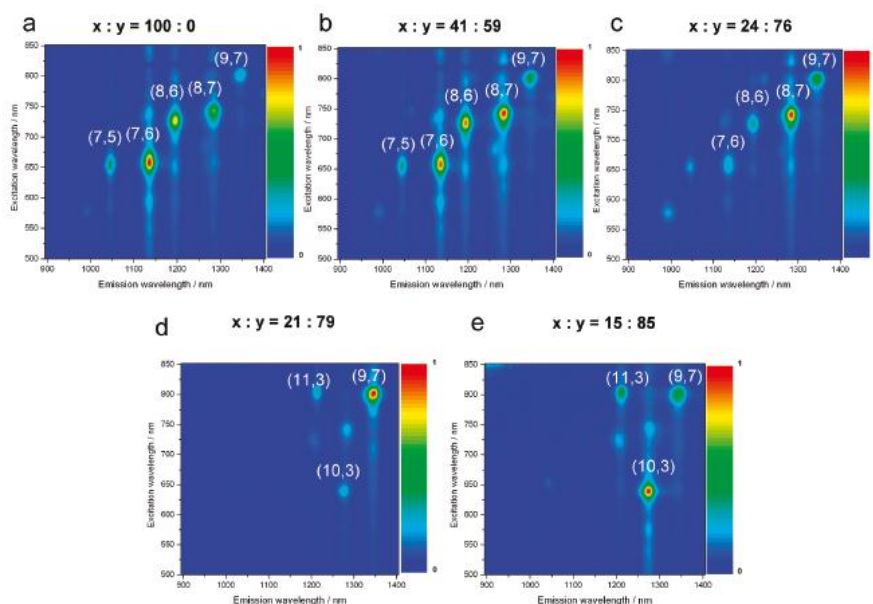
Como se puede ver, en estos copolímeros de fluoreno se encuentran unidades de monómero con largas cadenas alquílicas quirales, que son conocidas por ser adecuadas en la formación de dispositivos emisores de luz como los LEDs

<sup>144</sup> X. M. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *Nature* **2009**, 460, 250.

<sup>145</sup> H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Hotta, M. Fujiki, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 2651.

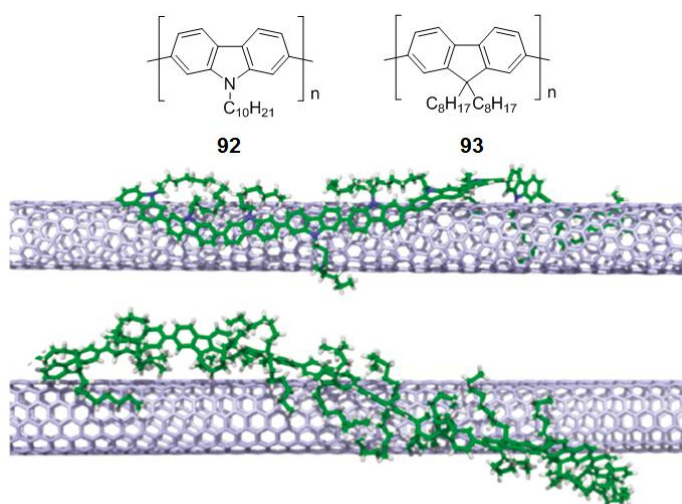
y por solubilizar algunos tipos de SWCNTs semiconductores, conjuntamente con otras unidades de fluoreno sustituidas con cadenas cortas, voluminosas y quirales que serán las responsables del reconocimiento selectivo. Modificando las cadenas de estas segundas unidades, se logra separar SWCNTs de determinados índices  $(n,m)$ .

En la figura 85 se puede apreciar cómo gracias a la modificación de la relación entre las proporciones de las unidades de fluoreno diferentemente sustituidas presentes en el copolímero, se logra el reconocimiento y la separación selectiva de distintos tipos de SWCNTs.



**Figura 85.** Espectros de fotoluminiscencia obtenidos empleando distintas proporciones  $x:y$  de las dos diferentes unidades de fluoreno en la formación del copolímero.

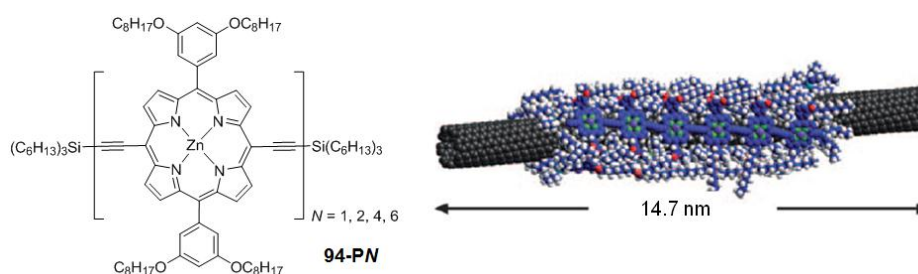
Los importantes resultados obtenidos con estos copolímeros se ven reforzados con otro estudio reciente de Mayor y colaboradores,<sup>146</sup> en el que se compara la selectividad ofrecida por los polímeros de fluoreno en la separación y disolución de SWCNTs con la de sus homólogos derivados de carbazol. En este trabajo de investigación, los autores logran una dispersión selectiva de SWCNTs semiconductores en tolueno, de manera que los polímeros derivados de fluoreno logran dispersar aquellos en los que se cumple que  $(n-m) \leq 2$ , al tiempo que los derivados de carbazol hacen lo propio con aquellos en los que  $(n-m) \geq 2$ . Esta diferencia de comportamiento, que convierte a estos polímeros en complementarios, se debe a que, en el caso de los polímeros de carbazol, la unidad estructural posee una única cadena alquílica solubilizante, por dos del fluoreno, al tiempo que la geometría es distinta, al conferir el átomo de N del carbazol una planaridad que no tiene el fluoreno, en el que el C es tetragonal (figura 86).



**Figura 86.** Unidad monomérica del polímero de carbazol (**92**) y de su homólogo de fluoreno (**93**), y simulación del complejo de los correspondientes decámeros de **92** (arriba) y **93** (abajo) en sus conformaciones de mínima energía con SWCNTs de tipo (10,2) y (7,6), respectivamente.

<sup>146</sup> F. A. Lemasson, T. Strunk, P. Gerstel, F. Henrich, S. Lebedkin, C. Barner-Kowollik, W. Wenzel, M. M. Kappos, M. Mayor, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 652.

En lo referente a otros receptores, los complejos SWCNT-porfirina ya eran reconocidos hace tiempo como muy prometedores para posibles aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos,<sup>147</sup> gracias a las extraordinarias propiedades de los CNTs en lo que a transporte de carga se refiere y al elevado tiempo de separación de cargas de estos complejos. Recientemente, se ha estudiado la complejación de SWCNTs por parte de distintos oligómeros de porfirina,<sup>148</sup> obteniendo muy buenos resultados (figura 87). En concreto, se encuentra que de todos los oligómeros ensayados, el tetrámero **94-P4** y el hexámero **94-P6** resultan especialmente adecuados como agentes complejantes de SWCNTs semiconductores (8,6) y (7,5).



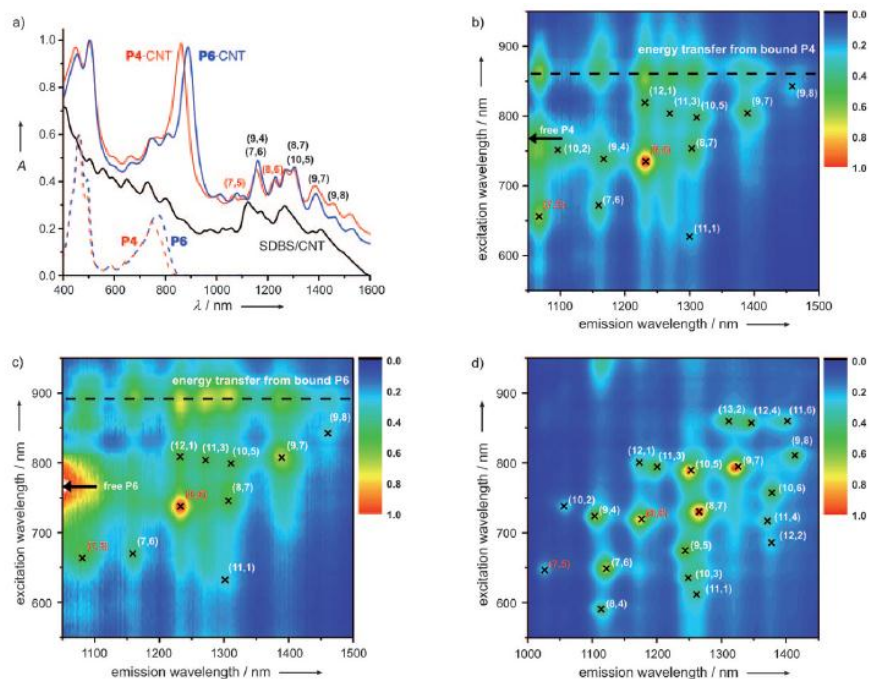
**Figura 87.** Estructura de los oligómeros empleados en el estudio, y modelización de la estructura del complejo formado por un SWCNT (8,6) y tres unidades de **94-P6**.

Además de demostrar la eficiente dispersión de SWCNTs en THF por parte de los oligómeros de porfirina, en este interesante estudio, Anderson y colaboradores acreditan que las valoraciones por UV-Vis y fluorescencia son herramientas válidas para la monitorización del proceso de desagregación de los nanotubos, al tiempo que se pueden emplear para extraer importante información termodinámica, cinética y estequiométrica de los complejos supramoleculares formados, gracias a evidentes cambios espectrales durante el

<sup>147</sup> D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5526.

<sup>148</sup> J. K. Sprafke, S. D. Stranks, J. H. Warner, R. J. Nicholas, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2313.

proceso de planarización del sistema  $\pi$  de la porfirina en el transcurso de la transferencia de carga entre éstas y los SWCNTs (figura 88).

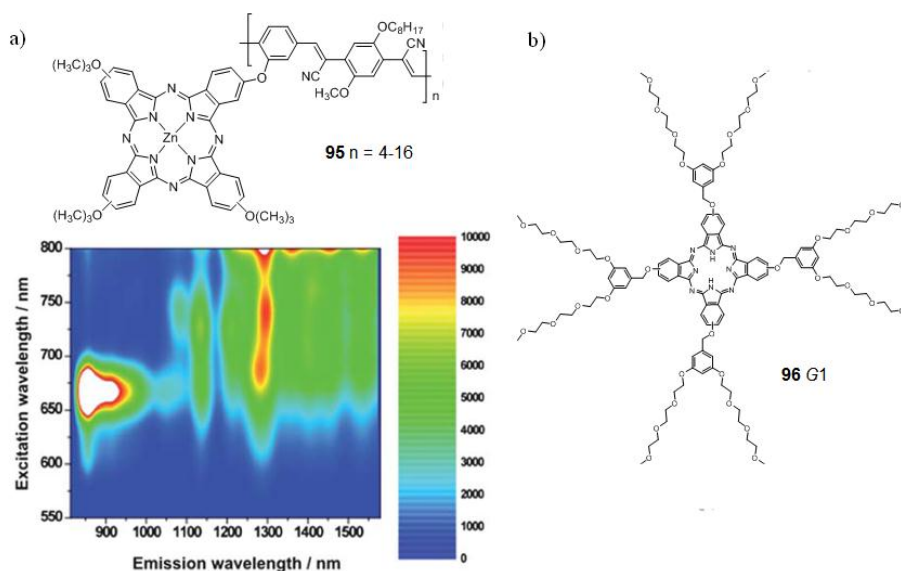


**Figura 88.** (a) Espectro UV-Vis-NIR de **94-P4** (línea roja discontinua), **94-P6** (línea azul discontinua) y los complejos **94-P4-SWCNTs** y **94-P6-SWCNTs** (líneas roja y azul respectivamente) en THF y de los SWCNTs solubilizados en D<sub>2</sub>O con el surfactante SDBS. (b) Mapa de excitación por fotoluminiscencia (PLE) de **94-P4-SWCNTs** en THF. (c) Mapa de PLE de **94-P6-SWCNTs** en THF. (d) Mapa de PLE de los SWCNTs solubilizados en D<sub>2</sub>O con SDBS.

En los mapas de PLE se observa claramente el enriquecimiento en un tipo determinado de SWCNTs motivado por la interacción con **94-P4** o **94-P6**, así como la desactivación de la luminiscencia de la porfirina al unirse a los nanotubos. Adicionalmente, la línea discontinua horizontal en los mapas (b) y

(c) indica la transferencia de carga desde las unidades de porfirina a los SWCNTs en el complejo.

De forma análoga a las porfirinas, las ftalocianinas son otros buenos dadores de electrones, que también han sido empleadas en la complejación de SWCNTs, como se ha visto anteriormente. Las estructuras que se han estudiado para solubilizar CNTs incluyen oligómeros o polímeros sustituidos lateralmente con una unidad de ftalocianina<sup>149</sup> y dendrímeros basados en este dador<sup>150</sup> (figura 89). De esta manera, se forman complejos supramoleculares de gran interés entre estos macroclicos y los SWCNTs, complejos que cuentan con interesantes aplicaciones potenciales en dispositivos fotovoltaicos.



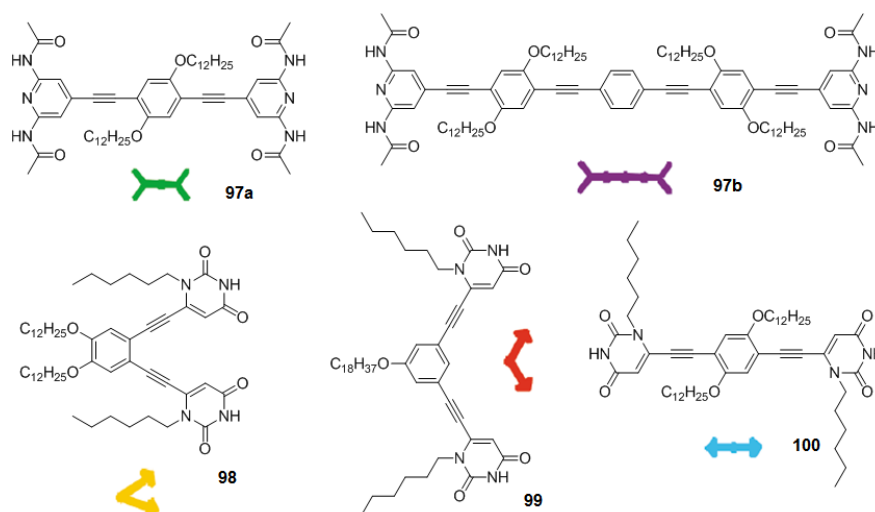
**Figura 89.** (a) Oligómeros sustituidos lateralmente con ftalocianina estudiados y, debajo, ejemplo de espectro 3D de fluorescencia obtenido para el complejo del más sencillo de ellos (con  $n = 4$ ) y SWCNTs. (b) Dendrímtero de primera generación con crecimiento a partir de la ftalocianina. Aumentando el número de espaciadores aromáticos se obtienen las sucesivas generaciones.

<sup>149</sup> J. Bartelmess, C. Ehli, J. J. Cid, M. García-Iglesias, P. Vázquez, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 652.

<sup>150</sup> U. Hahn, S. Engmann, C. Oelsner, C. Ehli, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *32*, 6392.

De forma complementaria a los dendrímeros de ftalocianinas, se han empleado dendrímeros de perilendiimidias,<sup>150</sup> que son fuertes aceptores de electrones, también con buenos resultados en la dispersión de SWCNTs, aunque observando una peor dispersión al aumentar la generación del dendrímero.

Una estrategia menos desarrollada por su mayor complejidad pero de un interés extraordinario es la solubilización de CNTs mediante interacciones supramoleculares con polímeros a su vez supramoleculares (polímeros en los que los monómeros no están unidos covalentemente), descrita por primera vez por Stoddart y colaboradores en 2005.<sup>151</sup> De esta forma es como recientemente se ha logrado monitorizar la solubilización y precipitación sucesivas de MWCNTs en diferentes disolventes orgánicos de uso común y mediante la formación de polímeros supramoleculares de distinta naturaleza a partir de las interacciones por enlace de hidrógeno que se dan entre los monómeros **97a,b** y **98-100** (figura 90).<sup>152</sup>

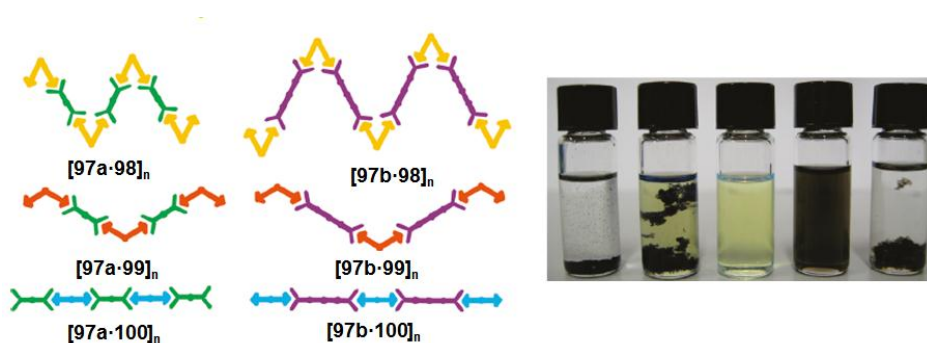


**Figura 90.** Diferentes monómeros que, bajo las condiciones adecuadas, forman polímeros supramoleculares para el reconocimiento de MWCNTs.

<sup>151</sup> K. S. Chichak, A. Star, V. P. Altoé, J. F. Stoddart, *Small* **2005**, *1*, 452.

<sup>152</sup> A. Llanes-Pallas, K. Yoosaf, H. Traboulsi, J. Mohanraj, T. Seldrum, J. Dumont, A. Minoia, R. Lazzaroni, N. Armaroli, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15412.

De esta manera, los autores logran, modificando las condiciones del medio (pH, polaridad), controlar la formación de toda una nueva familia de polímeros supramoleculares, consiguiendo así solubilizar los CNTs en diferentes disolventes e incluso hacer esta solubilización reversible (se solubilizan y precipitan sucesivamente en función de las condiciones del medio, pudiendo monitorizar el proceso por diferentes técnicas espectroscópicas, figura 91).



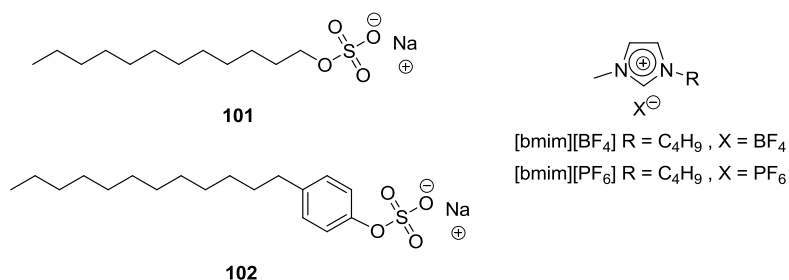
**Figura 91.** Polímeros supramoleculares formados por los monómeros de la figura 90 (izquierda). A la derecha, viales conteniendo en CHCl<sub>3</sub>: MWCNTs, MWCNTs + **97b**, el polímero [97b-98]<sub>n</sub>, MWCNTs + [97b-98]<sub>n</sub>, y la mezcla anterior tras la adición de DMSO (de izquierda a derecha).

### 2.1.1.1.3.- Solubilización supramolecular de SWCNTs con surfactantes y líquidos iónicos

Tanto los surfactantes (moléculas con una parte hidrófila y otra parte hidrófoba) como los líquidos iónicos (sales orgánicas con puntos de fusión por debajo de los 100° C) se emplean para solubilizar los CNTs en agua.<sup>153</sup> En estos casos, las interacciones que promueven la unión de estas especies a los nanotubos son debidas, adicionalmente a las interacciones de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$ , a fuerzas electrostáticas.

<sup>153</sup> a) M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60; b) T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5048.

Los surfactantes más empleados son el SDS (dodecilsulfonato de sodio) y SDBS (dodecilmencensulfonato de sodio). Al presentar el SDBS en su estructura un anillo aromático (figura 92), la unión con los CNTs es más fuerte, pues este anillo aromático añade una interacción por empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  a las fuerzas electrostáticas del grupo sulfonato.



**Figura 92.** Estructura química de los surfactantes SDS (**101**) y SDBS (**102**) y de líquidos iónicos derivados de imidazol.

La separación selectiva de SWCNTs según su diámetro o según su carácter conductor (metálico o semiconductor) se ha llevado a cabo considerando distintos tipos de surfactantes para su solubilización.<sup>153a</sup>

Por su parte, los líquidos iónicos más empleados son los derivados de imidazol, que presentan este heterociclo sustituido de diferentes maneras en los dos nitrógenos y cargado positivamente, conjuntamente con un contraión, que habitualmente es  $\text{BF}_4^-$  o  $\text{PF}_6^-$ . Los líquidos iónicos se unen a los CNTs a través de interacciones de tipo catión- $\pi$  y/o empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  entre las paredes de los nanotubos y el anillo de imidazol cargado positivamente.

### 2.1.1.2.- Solubilización covalente de CNTs

Como se ha comentado anteriormente, la solubilización de CNTs vía modificación covalente de los mismos se puede lograr mediante la funcionalización de los defectos preexistentes en sus paredes o funcionalizando dobles enlaces de estas paredes.

En general, la reactividad química de los SWCNTs depende de dos factores fundamentales: el cambio a geometría tetragonal de los carbonos implicados en la reacción (piramidalización) y la desalineación de los orbitales  $\pi$  de los átomos de carbono adyacentes (pérdida de conjugación). Considerando estas dos variables, la reactividad química de los SWCNTs puede considerarse como intermedia entre los fullerenos, que son globalmente más reactivos, y el grafeno, menos reactivo. Además, como consecuencia de estas variables que gobiernan su reactividad, los nanotubos de menores diámetros resultan ser más reactivos que los más grandes (la piramidalización resulta más fácil al ser mayor la curvatura de la pared).

A continuación se hará un resumen de las reacciones más importantes que se han llevado a cabo sobre los CNTs, considerando, específicamente, aquellas en cierto modo relacionadas con el trabajo desarrollado en esta tesis doctoral. Análisis más exhaustivos se pueden encontrar en los numerosos artículos de revisión publicados recientemente.<sup>125</sup>

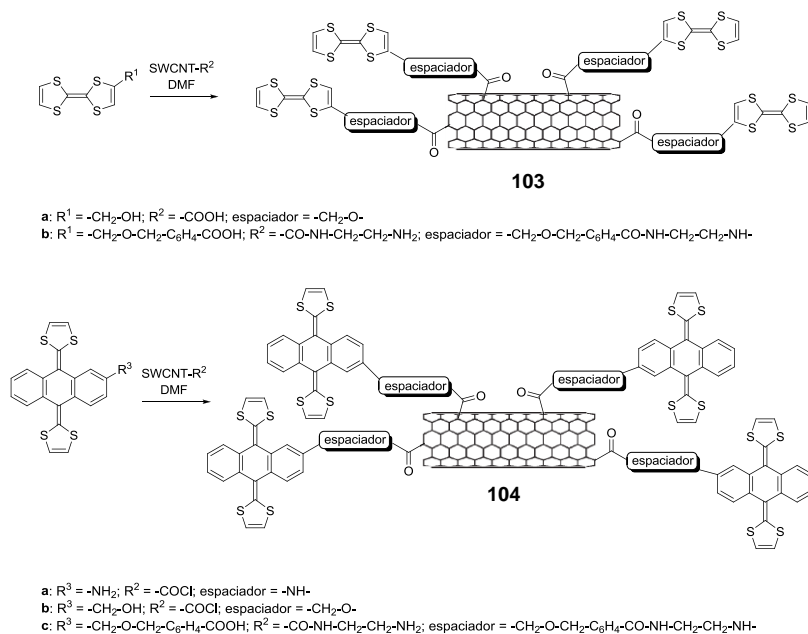
#### 2.1.1.2.1.- Funcionalización covalente de los defectos

A pesar de la destrucción parcial de la estructura electrónica de los SWCNTs, la introducción de sustituyentes en los defectos preexistentes en las paredes supone una aproximación versátil e inmediata para la formación de derivados funcionales.

De manera natural, los nanotubos de carbono presentan defectos en su estructura, más abundantemente en los extremos y menos en las propias paredes. Estos defectos son normalmente grupos ácido carboxílico pero también se pueden encontrar otros como grupos nitro, hidroxilo o carbonilo. De esta forma, una estrategia ampliamente utilizada para la funcionalización covalente de los SWCNTs consiste en la modificación de estos grupos funcionales, con todas las posibilidades que ello ofrece (esquema 17). Además, se pueden introducir grupos ácido carboxílico en los extremos mediante un tratamiento con ácidos sulfúrico y nítrico y ultrasonificación,<sup>154</sup> que corta los nanotubos, reduciendo su longitud e introduciendo estos grupos ácido.

---

<sup>154</sup> J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodríguez-Macias, Y. S. Shon, T.R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, 280, 1253.



**Esquema 17.** Síntesis de SWCNTs funcionalizados en los defectos con unidades de TTF y exTTF.

Las sustituciones que se han introducido de esta manera son muy numerosas: desde grupos meramente solubilizantes, como el tratamiento con pentanol,<sup>155</sup> que crea derivados altamente solubles en *o*-diclorobenceno, a cromóforos como derivados de antraceno<sup>156</sup> o TTF y exTTF (esquema 17),<sup>157</sup> que permiten la creación de aductos con unas propiedades determinadas. También a través de sus grupos ácido terminales, se ha logrado anclar covalentemente SWCNTs a diferentes superficies, formando monocapas ordenadas.<sup>158</sup>

<sup>155</sup> M. Álvaro, P. Atienzar, P. De la Cruz, J. L. Delgado, V. Troiani, H. García, F. Langa, A. Palkar, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6626.

<sup>156</sup> C. Aprile, R. Martín, M. Álvaro, J. C. Scaiano, H. García, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5030.

<sup>157</sup> M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4478.

<sup>158</sup> J. Yu, J. G. Shapter, J. S. Quinton, M. R. Johnston, D. A. Beattie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 510.

### 2.1.1.2.2.- Funcionalización covalente de las paredes

Con la funcionalización de los defectos de los SWCNTs, se obtiene un grado de modificación bajo, debido al hecho comentado anteriormente de que estos defectos se localizan mayoritariamente en los extremos. Por el contrario, la introducción directa de los grupos sustituyentes en las paredes ofrece la oportunidad de lograr un grado de funcionalización más alto, al introducir más grupos en las paredes. Desgraciadamente, esta introducción masiva de defectos en las paredes provoca una alta pérdida de propiedades electrónicas de los nanotubos, al cambiar la hibridación de muchos átomos de carbono de  $sp^2$  a  $sp^3$ .

Debido a la baja reactividad de las paredes de los nanotubos, las alteraciones que en ellas se pueden inducir eran en un principio limitadas, aunque en los últimos años ha aumentado considerablemente su número. La primera reacción que se empleó para introducir grupos funcionales en las paredes de los nanotubos fue la fluoración.<sup>159</sup> La introducción de los átomos de flúor permite su sustitución nucleofílica posterior por una gran variedad de grupos diferentes. También se ha explorado la hidrogenación de SWCNTs<sup>160</sup> vía reducción de Birch (tratamiento con metales alcalinos en amoníaco) o por tratamiento con poliaminas. Esto ha permitido comprobar que para esta reacción no existe selectividad entre los nanotubos metálicos y los semiconductores, como veremos que sí se ha encontrado en otras modificaciones.

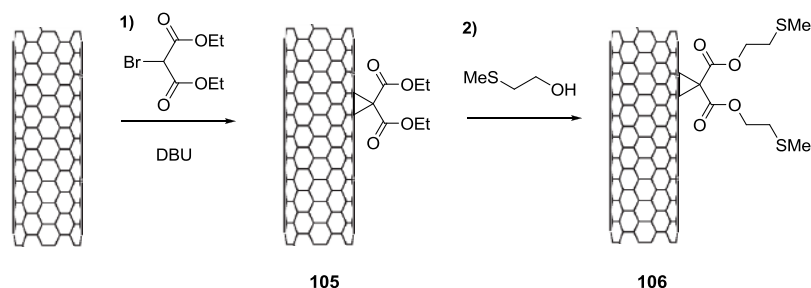
Resulta de especial interés la reactividad covalente de los SWCNTs frente a reacciones ampliamente estudiadas en fullerenos, pues esto permite la comparación directa de sus reactividades y propiedades. En este sentido, en 2003 Green y colaboradores<sup>161</sup> funcionalizaron SWCNTs a través de la reacción de Bingel, una ciclopropanación nucleofílica [2+1] empleada muy frecuentemente para derivatizar fullerenos. En esta reacción, un doble enlace de la pared de los SWCNTs reacciona con un bromomalonato en presencia de una base, generando un ciclopropano sustituido en la pared del nanotubo (esquema 18).

---

<sup>159</sup> L. Valentini, D. Puglia, I. Armentano, J. M. Kenny, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *109*, 6153.

<sup>160</sup> a) D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1493; b) G. P. Miller, J. Kintigh, E. Kim, P. F. Weck, S. Berber, D. Tomanek, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2296.

<sup>161</sup> K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722.



**Esquema 18.** Reacción de Bingel sobre SWCNTs estudiada por Green y colaboradores (**105**), y un ejemplo de sustitución subsiguiente llevada a cabo sobre el esqueleto creado gracias a la reacción anterior (**106**).

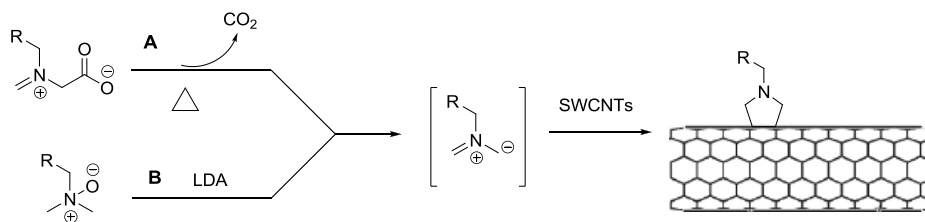
A día de hoy, no se han conseguido unas condiciones en la reacción de Bingel en las que se logre selectividad de un tipo de SWCNTs (metálicos o semiconductores) frente a los otros.

Otro ejemplo de reacción especialmente relevante en la química de fullerenos que se ha trasladado a los SWNTs es la adición de iluros de azometino, a través de la condensación de un  $\alpha$ -aminoácido y un aldehído, también conocida como reacción de Prato en el contexto de la química de fullerenos.<sup>162</sup> Este procedimiento también se ha extendido a MWCNTs sustituidos en los defectos. Tanto para los SWCNTs como para los MWCNTs se ha probado la reacción asistida por microondas, experimento que también se realizó con la reacción de Bingel, obteniendo grados de funcionalización similares a la vía exclusivamente térmica pero en tiempos 50-60 veces más cortos.<sup>163</sup> Adicionalmente, modificando adecuadamente el procedimiento general de las adiciones de iluros de azometino, se ha logrado selectividad de los SWCNTs semiconductores frente a los metálicos, consiguiendo separarlos en una muestra de nanotubos comerciales (esquema 19).<sup>164</sup>

<sup>162</sup> V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760.

<sup>163</sup> J. Li, H. Grennberg, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3869.

<sup>164</sup> C. Ménard-Moyon, N. Izard, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6552.



**Esquema 19.** Estrategia general para la adición de iluros de azometino (**A**) que implica altas temperaturas, y, modificando ligeramente el sustrato, alternativa (**B**) en condiciones suaves que ha permitido la separación de SWCNTs semiconductores de metálicos.

La reacción de Diels-Alder es otro tipo de cicloadición que se ha llevado a cabo tanto sobre SWCNTs como sobre MWCNTs. La principal limitación de esta reacción es que requiere de un dienófilo activado electrónicamente; como en este caso el dienófilo serán los CNTs, la primera estrategia que se empleó fue llevar a cabo la reacción sobre nanotubos previamente funcionalizados de manera covalente con sustituyentes activantes. De esta forma, se estudió la reacción de Diels-Alder sobre nanotubos fluorados.<sup>165</sup> Posteriormente, se demostró que la reacción es posible sobre nanotubos sin funcionalizar si se emplea catálisis con metales de transición y alta presión.<sup>166</sup>

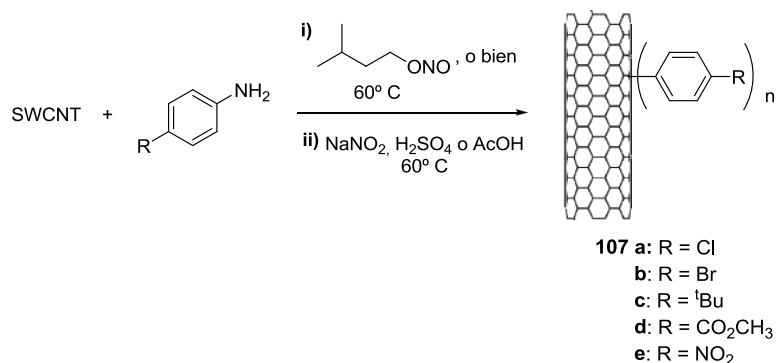
No se puede dejar de citar la reacción de Tour<sup>167</sup> como otro método de demostrado interés en la obtención de CNTs funcionalizados con muy diversos grupos sustituyentes. Esta reacción consiste en la adición de sales de aril-diazonio a los dobles enlaces de las paredes de los nanotubos, de tal manera que, modificando la sal empleada, se puede obtener una gran variedad de derivados de CNTs altamente sustituidos y con buena solubilidad en diversos

<sup>165</sup> L. Zhang, J. Yang, C. L. Edwards, L. B. Alemany, V. Khabashesku, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **2005**, 3265.

<sup>166</sup> C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14764.

<sup>167</sup> a) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536; b) J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823; c) C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.

medios. Esta estrategia de funcionalización se ha mejorado introduciendo técnicas que permiten la generación *in situ* de la sal de diazonio,<sup>167b</sup> e incluso llevar a cabo la reacción en ausencia de disolvente (esquema 20).<sup>167c</sup>



**Esquema 20.** Distintas condiciones (i y ii) en las que se ha llevado a cabo la reacción de Tour en ausencia de disolvente, con los distintos derivados de SWCNTs obtenidos.

### 2.1.1.3.- Otros métodos para la solubilización de CNTs

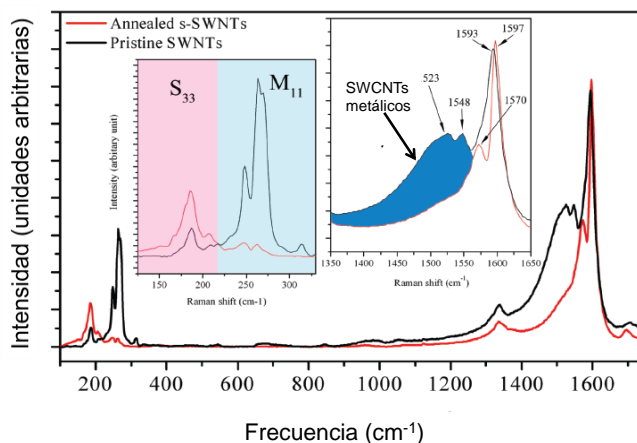
Desde un punto de vista distinto de la funcionalización covalente o supramolecular, la dispersión y solubilización de CNTs también puede abordarse haciendo uso de técnicas de separación como la electroforesis, basada en la diferente movilidad de las moléculas bajo la acción de un campo eléctrico, la cromatografía o la ultracentrifugación por gradiente de densidades, o técnicas físicas como la irradiación con microondas.

Un ejemplo de este tipo de técnicas es un trabajo de Akasaka y colaboradores,<sup>168</sup> en el que se logra el importante objetivo de separar de una muestra de CNTs comerciales los metálicos y los semiconductores de menor diámetro, obteniendo aislados de esta manera CNTs semiconductores con diámetros grandes y bastante uniformes (en una distribución pequeña de tamaños). Para este fin, los autores emplean una combinación de dos técnicas distintas: la irradiación con microondas y la dispersión con ácidos minerales

<sup>168</sup> H. Qiu, Y. Maeda, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16529.

(ácidos sulfúrico y nítrico). La irradiación por microondas es una novedosa metodología introducida de forma reciente con la que se están obteniendo interesantes resultados,<sup>169</sup> mientras que por su parte los ácidos minerales han sido ampliamente investigados en la dispersión de CNTs,<sup>170</sup> presentando en general serios inconvenientes como son la introducción de nuevas impurezas presentes en dichos ácidos o la oxidación de dobles enlaces de las paredes de los CNTs.

Sin embargo, en este trabajo, irradiando con microondas una dispersión de SWCNTs en un bajo volumen de una mezcla de  $H_2SO_4/HNO_3$ , los autores logran eliminar completamente los nanotubos de carácter metálico y los semiconductores de menores tamaños, sin introducir nuevas impurezas en la muestra y sin la necesidad de funcionalizar los nanotubos (figura 93).



**Figura 93.** Espectro Raman realizado a 514.5 nm de SWCNTs comerciales (negro) y semiconductores aislados tras el tratamiento con microondas y ácidos minerales (rojo); se observa la desaparición de las bandas pertenecientes a los de carácter metálico.

<sup>169</sup> F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. D. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8094.

<sup>170</sup> C. Bergeret, J. Cousseau, V. Fernández, J. Y. Mevellec, S. Lefrant, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16411.

Con el espectro Raman (figura 93) se demuestra la separación efectiva de SWCNTs semiconductores. En él, se observa la desaparición de las bandas pertenecientes a los nanotubos de carácter metálico tras el tratamiento realizado. En el detalle de la izquierda podemos ver, en la parte rosa, cómo los modos de respiración radial de los SWCNTs semiconductores permanecen tras el tratamiento, y, en la parte azul, cómo desaparecen los de los metálicos. En el recuadro de la derecha se detalla la banda G, en la que de nuevo se observa la desaparición de la contribución de los SWCNTs metálicos.

En multitud de ocasiones, estas técnicas de ultracentrifugación, microondas, etc. se emplean como complemento para la solubilización y separación de CNTs, combinándolas con la presencia de receptores supramoleculares o con su modificación covalente.

### 2.1.2.- FULLERENOS ENDOÉDRICOS

Los fullerenos endoédricos, como los CNTs, son especies de un extraordinario atractivo, que levantan un interés que, lejos de disminuir, aumenta a medida que se van conociendo mejor sus propiedades. Estas cualidades, que les hace aptos para muy variadas aplicaciones que van desde la medicina a la electrónica molecular,<sup>171</sup> se pueden modular en función de la naturaleza de la especie encapsulada y de la jaula fullerénica, debido a que su estructura electrónica en ocasiones se modifica debido a la interacción existente entre el sistema  $\pi$  del fullereno y la especie encapsulada.

Los fullerenos endoédricos se pueden dividir en dos grandes familias en función de la naturaleza del sistema encapsulado:

i) Metalofullerenos: aquellos que contienen un metal, ya sea en su forma elemental o combinado.<sup>172</sup> A su vez, existen distintos grupos de estos endoédricos:

- Clásicos: su fórmula molecular responde a  $M@C_{2n}$  o  $M_2@C_{2n}$ , con M = metal y  $60 \leq 2n \leq 88$ .

---

<sup>171</sup> T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase, *Chemistry of Nanocarbons*, Wiley-Blackwell, London, **2010**.

<sup>172</sup> Para revisiones recientes véase: a) S. Yang, F. Liu, C. Chen, M. Jiao, T. Wei, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11822; b) X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5942; c) A. Rodríguez-Forteza, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3551.

- De carburos metálicos: los tipos  $M_2C_2@C_{2n}$  y  $M_3C_2@C_{2n}$ ; aquí,  $68 \leq 2n \leq 92$ .
- De nitruros metálicos:  $M_3N@C_{2n}$ , con  $68 \leq 2n \leq 96$ .
- De óxidos metálicos:  $M_4O_2@C_{80}$ .

ii) Fullerenos endoédricos de moléculas pequeñas: fullerenos que acogen en su interior pequeñas moléculas sin átomos metálicos, como agua, hidrógeno o distintos gases nobles.<sup>173</sup>

Para el caso de los metalofullerenos, la transferencia electrónica entre el metal incorporado y la jaula fullerénica da lugar a un comportamiento electroquímico y a una reactividad química muy distintas a la de esos mismos fullerenos vacíos. De hecho, la presencia del metal ha permitido obtener estructuras fullerénicas que no son estables en ausencia de la especie encapsulada. Por sus peculiares propiedades, los de mayor importancia son los clásicos y los de nitruros metálicos.

En términos generales, los fullerenos endoédricos poseen coeficientes de absorción en la región del visible mayores que los del  $C_{60}$ , lo que les hace potencialmente interesantes para aplicaciones fotovoltaicas.<sup>171</sup> Por otra parte, presentan un bajo *gap* HOMO-LUMO y una buena capacidad aceptora de electrones, aunque su carácter como dador de electrones también está siendo estudiado. Adicionalmente, mientras que los fullerenos vacíos cumplen la regla del pentágono aislado, por la que aquellos que presentan pentágonos fusionados tienen una energía de formación más alta,<sup>174</sup> y hasta ahora no se ha encontrado ninguna excepción, los fullerenos endoédricos no se rigen por ella, habiéndose descrito multitud de casos en los que no se cumple dicha regla (figura 94).<sup>175</sup> Esto es, la incorporación de especies en su interior permite la existencia de cajas fullerénicas que no se van a encontrar nunca vacías, como se ha mencionado anteriormente. Este hecho es debido a que la donación electrónica de los metales encapsulados se localiza fundamentalmente en los anillos pentagonales fusionados (cuando los hay), lo que se ha demostrado

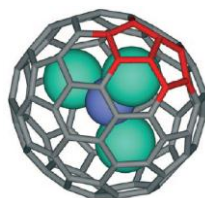
---

<sup>173</sup> a) M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083; b) K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, 333, 613.

<sup>174</sup> K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12693.

<sup>175</sup> B. Q. Mercado, C. M. Beavers, M. M. Olmstead, M. N. Chaur, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7854.

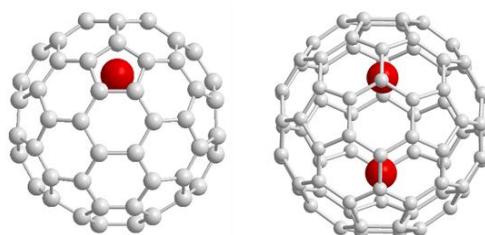
cristalográficamente y por medio de cálculos teóricos, de manera que estos anillos pentagonales se hacen más aromáticos y, así, más estables.<sup>176</sup>



**Figura 94.** Estructura del  $Gd_3N@C_{84}$ ; se observan anillos pentagonales fusionados (resaltados en rojo).

### 2.1.2.1.- Metalofullerenos clásicos

De todos los tipos de fullerenos endoédricos reseñados anteriormente, los de tipo  $M@C_{2n}$  o  $M_2@C_{2n}$  (monometalofullerenos o dimetalofullerenos clásicos, figura 95) resultan de especial interés, debido a sus peculiares características diferenciadoras.



**Figura 95.** Dos ejemplos representativos de metalofullerenos clásicos:  $La@C_{2v}-C_{82}$  (izquierda) y  $La_2@I_h-C_{80}$  (derecha).

La diferencia fundamental que hace a estos fullerenos tan interesantes con respecto al resto, es su pequeño *gap* energético HOMO-LUMO, que es en algunos casos menor de 0.5 eV, posibilitando así que puedan comportarse como dadores o como aceptores de electrones. Esta característica hace que tengan grandes aplicaciones potenciales en los campos de la electrónica molecular orgánica y la optoelectrónica.

<sup>176</sup> X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9129.

Este tipo de fullerenos endoédricos presenta unas interacciones intramoleculares (en forma de transferencia electrónica) entre los metales encapsulados y la unidad fullerénica tan grandes, que pueden considerarse como complejos zwitteriónicos, con un núcleo cargado positivamente rodeado de un fullereno con carga negativa.<sup>177</sup> De esta forma, en el caso de los  $M@C_{2n}$ , se pueden identificar los diversos modelos iónicos  $M^{3+}@C_{2n}^{3-}$ ,  $M^{2+}@C_{2n}^{2-}$  y  $M^+@C_{2n}^-$ , siendo los primeros los más abundantes, al responder a ese modelo los endoédricos que contienen metales de la serie de los lantánidos, de los cuales se ha logrado encapsular a casi todos en diversos tipos de cajas. Es importante destacar que las propiedades electroquímicas de los distintos metalofullerenos que responden a estos tres modelos iónicos pueden diferir significativamente.

Dentro de los monometalofullerenos, los más abundantes son los  $M@C_{82}$ , con un metal trivalente (La, Ce, Y, Gd...) o divalente (Yb, Sm, Ba...).<sup>178</sup> Para el caso de los dimetalofullerenos, los más comunes son los de tipo  $M_2@C_{80}$ , acomodando metales como el La o el Ce en una unidad fullerénica de geometría icosaédrica.<sup>179</sup> En estos casos, la estructura electrónica resultante sería  $M_2^{6+}@C_{80}^{6-}$ , y debido a las repulsiones electrostáticas, los átomos metálicos se encuentran en constante movimiento dentro de la jaula alejándose uno de otro, como se demostró mediante estudios de RMN.<sup>180</sup>

Esta jaula fullerénica cargada negativamente es lo que les confiere los altos coeficientes de absorción citados anteriormente.

La principal limitación hoy en día en el estudio de los metalofullerenos clásicos reside en el bajo rendimiento de sus procesos de preparación, especialmente para los  $M@C_{2n}$  con metales mono- y divalentes, y el elevado tiempo que consumen sus procesos de purificación.

### 2.1.2.2.- Metalofullerenos de nitruros metálicos

Los fullerenos endoédricos de fórmula  $M_{3-n}N_n@C_k$  ( $n = 0-2$ ,  $M =$  metal de los grupos III, IV o lantánido,  $k = 68, 78, 80$ ) resultan también muy interesantes por sus buenas propiedades electroquímicas y, especialmente, por el alto

---

<sup>177</sup> M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7514.

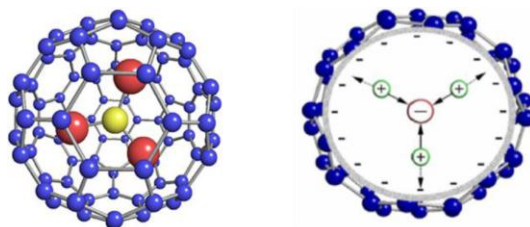
<sup>178</sup> T. Akasaka, S. Nagase, *A new family of carbon clusters*, Kluwer Academic, Dordrecht, **2002**.

<sup>179</sup> K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 227.

<sup>180</sup> M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 92.

rendimiento de sus procesos de obtención, siendo por ejemplo el  $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$  el tercer fullereno más abundante por detrás tan solo del  $\text{C}_{60}$  y  $\text{C}_{70}$ .

En este tipo de metalofullerenos, la geometría del nitruro metálico encapsulado no es la misma que cuando se encuentra libre (pasa de ser piramidal, con los orbitales del N en disposición tetragonal, a plano), y su estructura electrónica se puede asimilar a la de los  $\text{M@C}_{2n}$  y  $\text{M}_2\text{C}_{2n}$ , con un centro cargado positivamente y el fullereno con carga negativa, respondiendo así al modelo iónico general  $(\text{M}_3\text{N})^{6+}@\text{C}_{2n}^{6-}$ . Entrando más en detalle, se pueden encontrar tres capas de carga diferenciadas: primero el  $\text{N}^{3-}$ , a continuación las tres unidades metálicas cada una en forma  $\text{M}^{3+}$  y, por último, el fullereno con seis cargas negativas (figura 96).



**Figura 96.** Ejemplo de un fullereno endoédrico de nitruro metálico: el  $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ . A la derecha, modelo de distribución de carga en la molécula.

### 2.1.2.3.- Reactividad química de los fullerenos endoédricos

La funcionalización química de fullerenos endoédricos es importante por dos razones: para ayudar en la caracterización de aquellas especies más difíciles de aislar y caracterizar espectroscópicamente y por Rayos-X, y para lograr derivados adecuadamente sustituidos para las múltiples aplicaciones que se predicen para estos materiales. Así, por ejemplo, mediante la correcta funcionalización de los fullerenos endoédricos se pueden crear interesantes arquitecturas D-A.

Desde la primera sililación que llevaron a cabo Akasaka y colaboradores sobre el La@C<sub>82</sub> en 1995,<sup>181</sup> se han llevado a cabo gran variedad de reacciones sobre los fullerenos endoédricos: reacciones de Diels-Alder,<sup>182</sup> cicloadiciones 1,3-dipolares,<sup>183</sup> reacciones de Bingel-Hirsch,<sup>184</sup> reacciones fotoquímicas como la adición de disilanos,<sup>185</sup> adiciones de carbenos,<sup>186</sup> o reacciones radicálicas.<sup>187</sup> Los resultados obtenidos varían mucho de un endoédrico a otro, al ser sus reactividades distintas entre sí.<sup>171</sup>

En general, para todos los fullerenos, existen dos puntos de reacción en el esqueleto de la jaula: los enlaces [6,6], compartidos por dos ciclos hexagonales, y los [5,6], que fusionan un pentágono y un hexágono (figura 97). El aducto que se forme preferentemente variará en función de la reacción y del propio endofullereno, pudiendo obtenerse, en los peores casos, productos de adición múltiple tanto en enlaces [5,6] como [6,6], que conducen a mezclas de monoadductos difíciles de aislar y caracterizar. Cabe destacar también que, en ocasiones, el producto de control cinético y el de control termodinámico no son los mismos, por lo que se puede obtener un aducto u otro controlando las condiciones de reacción.

---

<sup>181</sup> T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature* **1995**, 374, 600.

<sup>182</sup> T. Cai, L. Xu, M. R. Anderson, Z. Ge, T. Zuo, X. Wang, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8581.

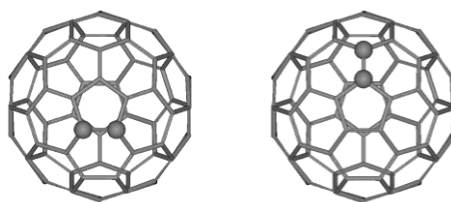
<sup>183</sup> C. M. Cardona, A. Kitaygorodskiy, A. Ortiz, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5092.

<sup>184</sup> O. Lukoyanova, C. M. Cardona, J. Rivera, L. Z. Lugo-Morales, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, A. L. Balch, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10423.

<sup>185</sup> T. Wakahara, Y. Liduka, O. Ikenaga, T. Nakahodo, A. Sakuraba, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9919.

<sup>186</sup> M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 1171.

<sup>187</sup> Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, T. Akasaka, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, N. Ban, H. Nakajima, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12190.



**Figura 97.** Tipos de enlace en la molécula de  $I_h-C_{80}$ : [5,6] (izquierda) y [6,6] (derecha).

A continuación, se hará un resumen de las reacciones más representativas en la química general de fullerenos desde el punto de vista de la construcción de arquitectura de tipo D-A.<sup>188</sup>

#### 2.1.2.3.1.- Sistemas D-A a partir de fullerenos endoédricos

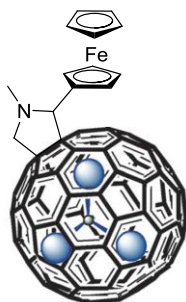
##### i) Díadas de endofullerenos con ferroceno y exTTF a través de la reacción de Prato

Como hemos visto ya en la presente memoria de tesis, el Fc y el exTTF son dos dadores de electrones que se han empleado anteriormente con buenos resultados en la formación de díadas D-A, frente a distintos tipos de aceptores.

En el año 2008, se describió la primera reacción de transferencia electrónica intramolecular fotoinducida incluyendo un fullereno endoédrico.<sup>189</sup> En este trabajo, los autores logran incorporar una unidad de ferroceno al  $Sc_3N@C_{80}$  a través de una cicloadición 1,3-dipolar, obteniendo así un aducto que contiene un dador de electrones (el Fc) unido covalentemente a un aceptor (el endofullereno), lo que permite el estudio de la transferencia electrónica fotoinducida entre estas dos unidades electroactivas (figura 98).

<sup>188</sup> M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5136.

<sup>189</sup> J.R. Pinzón, M. E. Plonska-Brzezinska, C. M. Cardona, A. J. Athans, S. Shankara Gayathri, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, T. Torres, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4173.

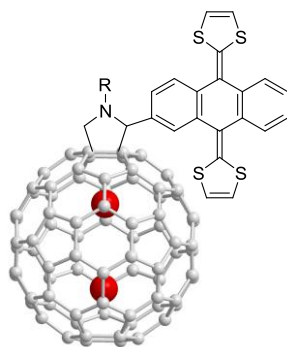


**108**

**Figura 98.** Estructura de la díada  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-Fc}$  preparada para el estudio de su transferencia electrónica intramolecular.

Mediante estudios fotofísicos, los autores logran confirmar el proceso de transferencia electrónica fotoinducida en la molécula **108**, demostrando, en comparación con el aducto homólogo  $C_{60}\text{-Fc}$ , la formación de un par ión radical más estabilizado.

Considerando la capacidad dadora de electrones del exTTF, la cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino también ha permitido recientemente la formación de conjugados D-A, en este caso con  $\text{La}_2@C_{80}$  (figura 99).<sup>190</sup>



**109a:** R = Et

**109b:** R =  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$

**Figura 99.** Conjugados D-A exTTF- $\text{La}_2@C_{80}$ .

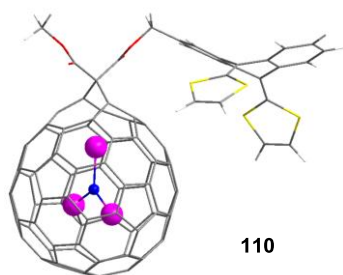
---

<sup>190</sup> Y. Takano, M. A. Herranz, N. Martín, S. G. Radhakrishnan, D. M. Guldi, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8049.

Para los compuestos **109a-b**, se comprueba la rápida formación de un par ión radical en el estado excitado, a consecuencia de la transferencia electrónica desde el exTTF al endofullereno, con un tiempo de vida media de  $3 \cdot 10^{-8}$  s.

ii) *Díadas D-A con endofullerenos a través de la reacción de Bingel*

La reacción de Bingel, ampliamente estudiada para la modificación química del  $C_{60}$ , también ha permitido la formación de conjugados D-A entre fullerenos endoédricos ( $Sc_3N@C_{80}$  e  $Y_3N@C_{80}$ ) y dadores electrónicos como ferroceno, ftalocianina o exTTF (figura 100).<sup>191</sup>



**Figura 100.** Ejemplo de híbrido D-A entre un endofullereno y exTTF obtenido a través de la reacción de Bingel: exTTF- $I_h$ - $Y_3N@C_{80}$ .

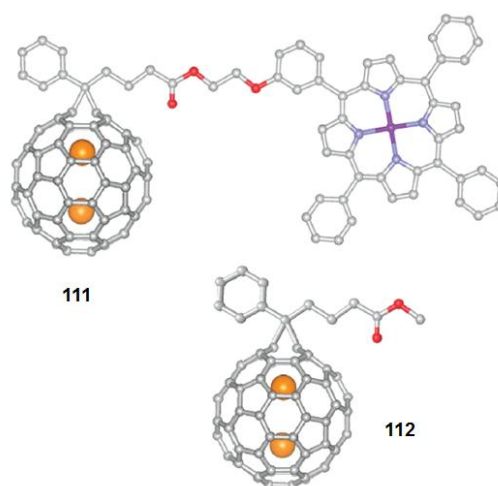
En términos de comunicación electrónica entre las unidades dadora y aceptora de electrones, la reacción de Bingel presenta la ventaja con respecto a la de Prato de que el aducto que se forma implica un menor número de enlaces saturados. Al mismo tiempo, en los aductos de Prato se observan dos regioisómeros de tipo [5,6] y [6,6] cerrado, mientras que la reacción de Bingel conduce a un aducto [6,6] abierto.

<sup>191</sup> J. R. Pinzón, C. M. Cardona, M. A. Herranz, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, A. J. Athans, N. Martín, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, G. Bottari, T. Torres, S. S. Gayathri, D. M. Guldi, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *4*, 865.

iii) Sistemas D-A derivados de la adición de diazocompuestos a metalofullerenos endoédricos

La adición de diazocompuestos es otra estrategia que se ha seguido con buenos resultados en la formación de híbridos D-A derivados de endofullerenos. Esta adición permite la formación de conjugados de estructura similar a la obtenida a partir de la reacción de Bingel, lo que favorece una buena comunicación electrónica entre las unidades electroactivas.

En concreto, nuestro grupo de investigación, con diversas colaboraciones, ha preparado con éxito varios de estos sistemas. Así, en 2010 se preparó y estudió sistemáticamente la díada formada entre el  $Ce_2@C_{80}$  y una porfirina de zinc ( $Ce_2@C_{80}$ -ZnP), que mostró unas interacciones entre la caja fullerénica y la porfirina inusualmente fuertes. Además, también se preparó el análogo del  $Ce_2@C_{80}$  del bien estudiado derivado de  $C_{60}$  PCBM ([6,6]-fenil- $C_{61}$ -butirato de metilo) como sistema de referencia para el estudio del proceso de transferencia de carga en este endofullereno, habida cuenta de que la solubilidad del fullereno sin sustituir es demasiado baja (figura 101).<sup>192</sup>

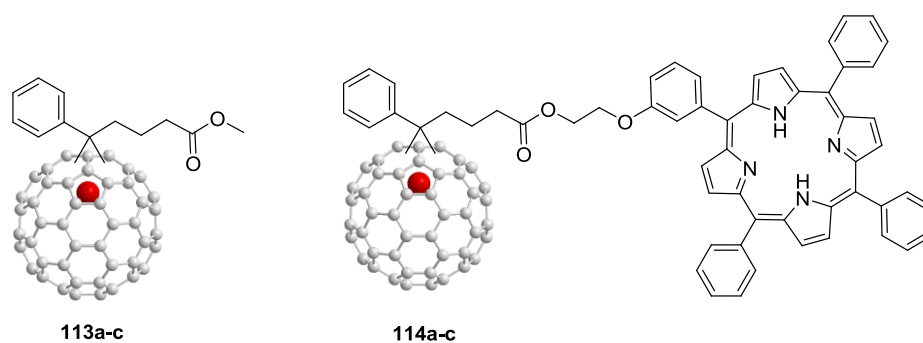


**Figura 101.** Conjugado D-A  $Ce_2@C_{80}$ -ZnP (**111**) y análogo del PCBM conteniendo el endofullereno (**112**).

<sup>192</sup> D. M. Guldi, L. Feng, S. G. Radhakrishnan, H. Nikawa, M. Yamada, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9078.

Mediante estudios fotofísicos, se encontró que en medios poco polares, como tolueno o THF, la transferencia electrónica se da desde la porfirina al fullereno, formándose la especie  $(\text{Ce}_2@C_{80})^{\cdot-}-(\text{ZnP})^{\cdot+}$ , al tiempo que en medios más polares, como benzonitrilo o DMF, se da al contrario, y la especie que se forma es  $(\text{Ce}_2@C_{80})^{\cdot+}-(\text{ZnP})^{\cdot-}$ .

El  $\text{La}@C_{82}$  es otro fullereno endoédrico ampliamente estudiado, que presenta ciertas ventajas con respecto a otros fullerenos para el estudio de la transferencia de carga, como son sus propiedades redox, su amplio espectro de absorción o su menor *gap* HOMO-LUMO. Es por esto que se decidió integrarlo en un sistema D-A, al tiempo que, como en el estudio anterior, se preparaba su análogo del PCBM como sistema de referencia (figura 102).<sup>193</sup>

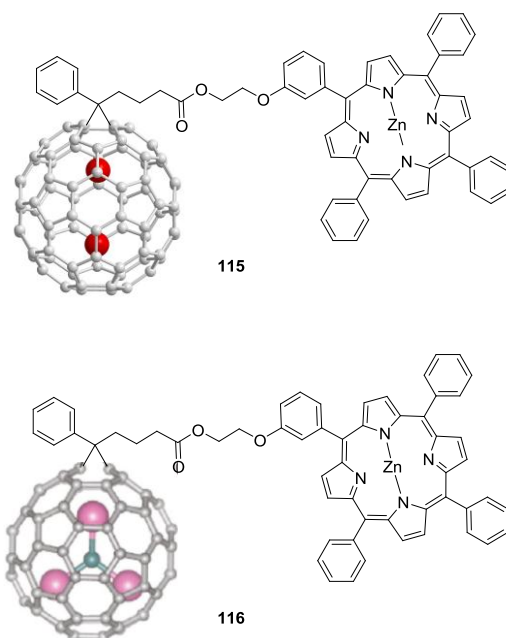


**Figura 102.** Análogo del PCBM con  $\text{La}@C_{82}$  (**113a-c**) y díada HP- $\text{La}@C_{82}$  (**114a-c**).

En la preparación de cada uno de los dos productos **113a-c** y **114a-c** se obtienen tres monoadductos isoméricos, que se separaron efectivamente mediante HPLC. Estudios espectroscópicos, electroquímicos y teóricos a nivel DFT indican la presencia de interacciones electrónicas en el estado fundamental, favorecidas por la flexibilidad del espaciador que une el fullereno y la porfirina, al tiempo que, en el estado excitado, la desactivación casi cuantitativa de la fluorescencia de dicha porfirina es indicativa de la transferencia electrónica de ésta al endofullereno.

<sup>193</sup> L. Feng, Z. Slanina, S. Sato, K. Yoza, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5909.

Para estudiar el impacto de la especie encapsulada sobre este tipo de aductos funcionales, se prepararon dos nuevos conjugados de endofullerenos y porfirinas de zinc:  $\text{La}_2@C_{80}\text{-ZnP}$  y  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-ZnP}$ .<sup>194</sup> Estos dos endofullerenos poseen similares características en lo que se refiere a geometría y estructura electrónica, pero debido a la diferencia entre las especies que encapsulan, su reactividad y sus propiedades electroquímicas difieren notablemente. En este sentido, se encontró que para los sistemas preparados (figura 103), en el caso del  $\text{La}_2@C_{80}\text{-ZnP}$ , la transferencia electrónica puede darse desde la porfirina al fullereno o al revés, dependiendo de la polaridad del medio, como se vio que sucedía para el conjugado  $\text{Ce}_2@C_{80}\text{-ZnP}$ , mientras que para el híbrido  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-ZnP}$ , el proceso es independiente del medio y solo se forma el par ión radical  $(\text{Sc}_3\text{N}@C_{80})^{\cdot-}(\text{ZnP})^{\cdot+}$  como consecuencia de la fotoexcitación.



**Figura 103.** Díadas  $\text{La}_2@C_{80}\text{-ZnP}$  (**115**) y  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{80}\text{-ZnP}$  (**116**) obtenidas vía adición de un diazocompuesto.

<sup>194</sup> L. Feng, S. G. Radhakrishnan, N. Mizorogi, Z. Slanina, H. Nikawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7608.

*iv) Células fotovoltaicas basadas en fullerenos endoédricos*

En la presente tesis doctoral ya se ha comentado que el eficiente aprovechamiento de las fuentes energéticas de que se disponen, más allá de los combustibles fósiles, supone uno de los grandes retos de la ciencia hoy en día, para poder mantener y mejorar el nivel de vida actual. En este sentido, la energía que la Tierra recibe del Sol se presenta como una de las alternativas más adecuadas, ya que solo en España, por citar un ejemplo, se reciben aproximadamente 1500 kW/h (5% en forma de radiación UV, 43% visible y 52% infrarroja), lo que anualmente supera con creces el gasto energético total del país. A pesar de esto, el desarrollo de células fotovoltaicas eficientes, duraderas y de producción económica es todavía muy limitado.

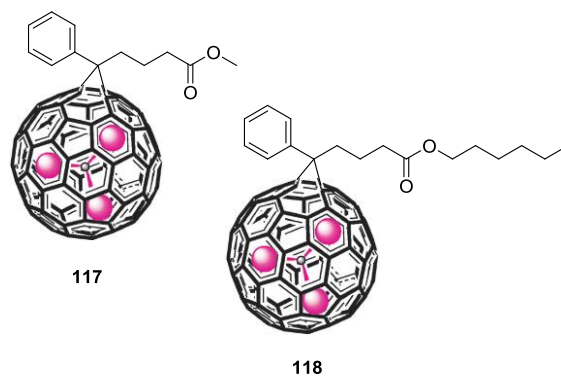
Los materiales orgánicos resultan muy prometedores para la formación de células fotovoltaicas, al presentar las ventajas con respecto a los inorgánicos que se comentaron en la introducción de esta memoria de tesis. En concreto, el fullereno  $C_{60}$  ha contribuido decisivamente al desarrollo de células fotovoltaicas orgánicas, y algunos fullerenos endoédricos presentan ciertas ventajas con respecto a él (por ejemplo, el orbital LUMO más alto energéticamente) que los hacen especialmente indicados para estos fines.

De esta forma, en 2009 se preparó la primera célula fotovoltaica que basaba su funcionamiento en un fullereno endoédrico como aceptor de electrones y el polímero poli-3-hexiltiofeno (P3HT) como material dador de electrones, al preparar los análogos del PCBM y PCBH ([6,6]-fenil- $C_{61}$ -butirato de hexilo) sustituyendo el  $C_{60}$  por  $Lu_3N@C_{80}$  (figura 104).<sup>195</sup> Al emplear este endofullereno, se reducen las pérdidas de energía durante el proceso de transferencia de carga y se aumenta el potencial de circuito abierto con respecto a los dispositivos preparados con  $C_{60}$ , a consecuencia del nivel más elevado de energía del LUMO. Así, se obtuvo una eficiencia de conversión de luz a energía eléctrica para la célula que empleaba como capa activa la mezcla P3HT/ $Lu_3N@C_{80}$ -PCBH del 4.2%. Esta buena eficiencia se explica por la adecuada disposición de los orbitales LUMO del dador y aceptor (menor

---

<sup>195</sup> a) R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 208; b) R. B. Ross, C. M. Cardona, F. B. Swain, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, E. van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2332.

diferencia energética entre ellos), que provoca que se pierda menos energía asociada a cada fotón absorbido.



**Figura 104.** Derivados Lu<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>-PCBM (**117**) y Lu<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>-PCBH (**118**), empleados con éxito para la preparación de células fotovoltaicas.

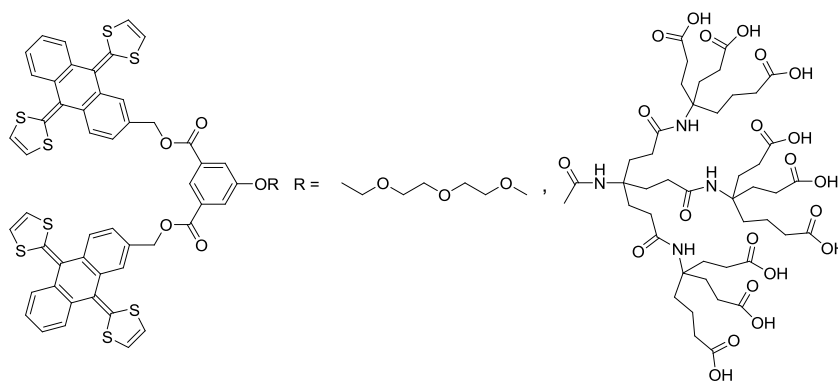
## **2.2. OBJETIVOS**

En este segundo capítulo de la presente memoria de tesis nos planteamos como objetivo general la construcción de nanoestructuras funcionales de tipo D-A derivadas de nanotubos de carbono y fullerenos endoédricos. En concreto, los objetivos específicos propuestos son los siguientes:

### 2.2.1.- Sistemas D-A basados en nanotubos de carbono

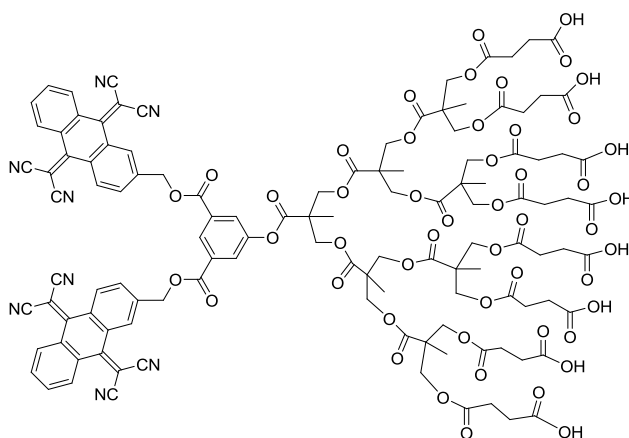
En los antecedentes de este capítulo hemos visto cómo la correcta solubilización de SWCNTs es un requisito indispensable para poder explotar las extraordinarias propiedades que los hacen tan interesantes para muy diversas aplicaciones, y se ha hecho un repaso de las principales estrategias desarrolladas a día de hoy para lograr esta solubilización. En esta tesis se ha planteado la doble meta de solubilizar SWCNTs tanto por vía supramolecular como siguiendo una estrategia covalente, formando híbridos D-A en los que estudiaremos tanto el carácter dador de los nanotubos como el aceptor, al unirlos a diferentes sistemas electroactivos.

Para lograr estos fines, en un primer paso, se propuso el diseño y síntesis de receptores moleculares tipo pinza derivados de exTTF (figura 105) que, adecuadamente sustituidos, permiten solubilizar SWCNTs en disolventes orgánicos de uso común o en agua, formando híbridos D-A en los que los nanotubos actúan como aceptores de electrones.



**Figura 105.** Receptores supramoleculares tipo pinza para disolver SWCNTs en disolventes orgánicos (R = oligoetilenglicol) o en agua (R = dendrón de tipo Newkome).

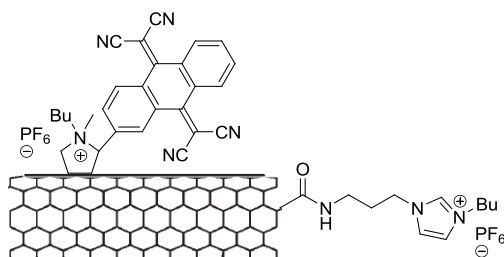
En un segundo paso, con el objetivo de estudiar el comportamiento de los SWCNTs como dadores de electrones, en contraste con el receptor anterior, se pensó en una nueva pinza molecular aceptora de electrones derivada de TCAQ y sustituida con un dendrón que confiere a su híbrido con SWCNTs mayor solubilidad en medio acuoso (figura 106), al incorporar además de una cantidad similar de grupos ácido carboxílico a las del dendrón tipo Newkome, numerosos grupos éster.



**Figura 106.** Estructura del receptor molecular derivado de TCAQ para el estudio del comportamiento dador de electrones de SWCNTs.

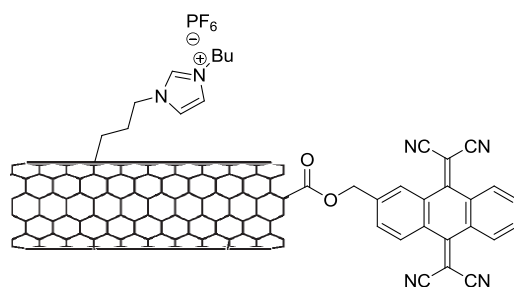
En tercer lugar, se decidió investigar la funcionalización covalente de SWCNTs con precursores de líquidos iónicos que derivan del imidazol y un derivado de TCAQ, de manera que se pudiera estudiar el carácter dador de los nanotubos en contraste con otros conjugados descritos en el grupo de investigación anteriormente,<sup>158</sup> en los que los CNTs se comportaban como aceptores. Así, se funcionalizarán los SWCNTs simultáneamente en los extremos y en las paredes, introduciendo primero el derivado de imidazol y, a continuación, el grupo aceptor a través de diferentes estrategias sintéticas:

- a) Con la intención de incorporar el derivado de imidazol fundamentalmente en los extremos de los nanotubos, es posible llevar a cabo la esterificación de SWCNTs previamente oxidados con un precursor del líquido iónico. Una reacción de cicloadición 1,3-dipolar posterior permitiría la incorporación de unidades de TCAQ en las paredes de los SWCNTs (figura 107).



**Figura 107.** Esquema de sustitución covalente de SWCNTs con un líquido iónico en los extremos y TCAQ en las paredes.

- b) Alternativamente, la esterificación en los extremos de SWCNTs se puede llevar a cabo con derivados de TCAQ adecuadamente funcionalizados, introduciendo, posteriormente, el derivado de imidazol mediante un proceso de adición radicalica que afecta principalmente a las paredes de los SWCNTs (figura 108).

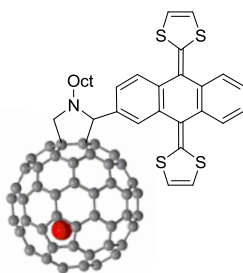


**Figura 108.** SWCNTs modificados covalentemente mediante sustitución covalente en las paredes con un líquido iónico y en los extremos con un derivado de TCAQ.

### 2.2.2.- Sistemas D-A derivados de fullerenos endoédricos

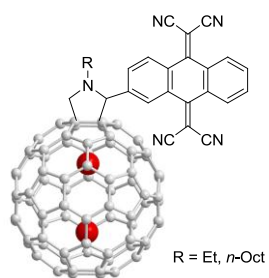
De forma análoga a los CNTs, los fullerenos endoédricos, como hemos visto en los antecedentes del presente capítulo, son excelentes candidatos para la formación de sistemas D-A. Adicionalmente, algunos de estos endofullerenos, gracias a su peculiar configuración electrónica, también pueden presentar un comportamiento dual de dadores o aceptores en función de la unidad electroactiva a la que se enfrenten.

En concreto, en esta tesis doctoral nos planteamos el objetivo de estudiar el carácter aceptor de electrones del  $\text{La@C}_{82}$ , especie de capa abierta con un excelente potencial de reducción ( $E_{\text{red}}^1 = -0.42 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ), que permitiría obtener sistemas D-A de bajo *gap* HOMO-LUMO y con una capacidad aceptora superior a la del  $\text{C}_{60}$  ( $E_{\text{red}}^1 = -1.12 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ).<sup>177</sup> Para ello, empleamos como dador exTTF y una reacción de cicloadición 1,3-dipolar que ha demostrado su eficacia en la modificación química de fullerenos endoédricos<sup>190-192</sup> (figura 109).



**Figura 109.** Conjugado D-A que se preparará a través de una reacción de Prato entre  $\text{La@C}_{82}$ , 2-formil-exTTF y *N*-octilglicina.

Finalmente, considerando la capacidad dadora del  $\text{La}_2\text{@C}_{80}$  ( $E_{\text{ox}}^1 = +0.56 \text{ V vs Fc/Fc}^+$ ), nos propusimos preparar díadas D-A en las que el fullereno endoédrico actuara, por primera vez, como especie aceptora en procesos de transferencia electrónica fotoinducida. Para ello, se pensó en derivados de TCAQ y en reacciones, de nuevo, de cicloadición 1,3-dipolar (figura 110).



**Figura 110.** Conjugado D-A preparado por reacción de Prato entre  $\text{La}_2@C_{80}$ , 2-formil-TCAQ y *N*-octilglicina.

### **2.3. EXPOSICIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### 2.3.1.- SOLUBILIZACIÓN DE CNTs MEDIANTE LA FORMACIÓN DE HÍBRIDOS SUPRAMOLECULARES D-A

En el apartado anterior del presente capítulo se ha presentado como uno de los objetivos de esta tesis doctoral la solubilización de CNTs en diferentes medios (orgánico o acuoso) y el estudio de su comportamiento dual dador o aceptor de electrones, enfrentándolos supramolecular o covalentemente tanto a especies dadoras (exTTF), como a especiesceptoras de electrones (TCAQ).

Con este objetivo general, desde el punto de vista de la funcionalización supramolecular, se diseñaron y sintetizaron los tres diferentes receptores tipo pinza especificados en los objetivos de esta memoria: el primero derivado de exTTF para disolver SWCNTs en medio orgánico, un segundo análogo sustituido específicamente para medio acuoso, y un tercero derivado de TCAQ para explorar el carácter dador de los SWCNTs, también en medio acuoso.

#### 2.3.1.1.- Solubilización de SWCNTs en disolventes orgánicos

##### a) Síntesis del receptor molecular

En primer lugar, se diseñó un receptor que solubilizase los SWCNTs en los disolventes orgánicos de uso común, formando mediante su unión supramolecular un sistema D-A con transferencia de carga a través del espacio. Para ello, se modificó adecuadamente un procedimiento previamente descrito en la bibliografía por nuestro grupo de investigación para la preparación de un receptor molecular con dos unidades de exTTF para el reconocimiento de C<sub>60</sub>.<sup>196</sup> Se espera que un receptor derivado de exTTF adecuadamente diseñado se una eficientemente a los SWCNTs, como se ha demostrado que hace con dicho C<sub>60</sub>, gracias a las fuerzas de atracción por empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  entre sus anillos aromáticos y las paredes conjugadas de los nanotubos, y a la interacción electrónica debida a la transferencia de carga desde los anillos de 1,3-ditioil de las unidades de exTTF a estos mismos nanotubos, formando así un híbrido D-A supramolecular.

En este caso, el receptor de tipo pinza derivado de exTTF ha sido modificado con una cadena de oligoetilenglicol en el espaciador aromático. Este

---

<sup>196</sup> a) G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *130*, 66; b) E. M. Pérez, L. Sánchez, G. Fernández, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7172.

sustituyente cumple la misión de dotar al receptor de una solubilidad extra con respecto al homólogo sin esta sustitución, lo que mejorará su capacidad para disolver los SWCNTs en los disolventes orgánicos de estudio.

En el esquema 21 se puede ver la síntesis detallada del receptor **125**. La ruta comienza con la protección del grupo hidroxilo de la 2-hidroximetilatraquinona comercial **78** con *tert*-butildifenilsilano (TBDPS), empleando THF como disolvente e imidazol como catalizador.<sup>197</sup> Tras una condensación tipo Wittig-Horner con el fosfonato de 1,3-ditiol (**35**) adecuado, previamente sintetizado siguiendo el método desarrollado por Bryce y colaboradores,<sup>83</sup> en presencia de *n*-BuLi a -78° C y en THF, se obtiene el correspondiente 2-hidroximetil-exTTF **120** con el grupo alcohol protegido en forma de sililéter con buenos rendimientos (82%).<sup>198</sup> Paralelamente, se lleva a cabo una reacción de Mitsunobu sobre el derivado comercial del ácido 3-hidroxiisoftálico **122** con el también comercial monometil éter del trietilenglicol, gracias a la cual se introduce la cadena de oligoetilenglicol en la posición adecuada.<sup>199</sup> Este derivado del ácido isoftálico hará las veces de espaciador entre las dos unidades de exTTF en **125**, al tiempo que aumenta su solubilidad gracias a la cadena presente. La desprotección cuantitativa de los dos grupos ácido de **123** con potasa para dar **124**<sup>199</sup> y del grupo hidroxilo de **120** con fluoruro de tetrabutilamonio para dar **121**<sup>198</sup> con casi el 100% de rendimiento, seguida de la unión de dos unidades de **121** a una de **124** mediante una reacción de esterificación asistida por clorhidrato de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida (EDC) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) empleando diclorometano anhidro como disolvente, nos proporciona el receptor molecular tipo pinza **125** con un rendimiento del 63%.

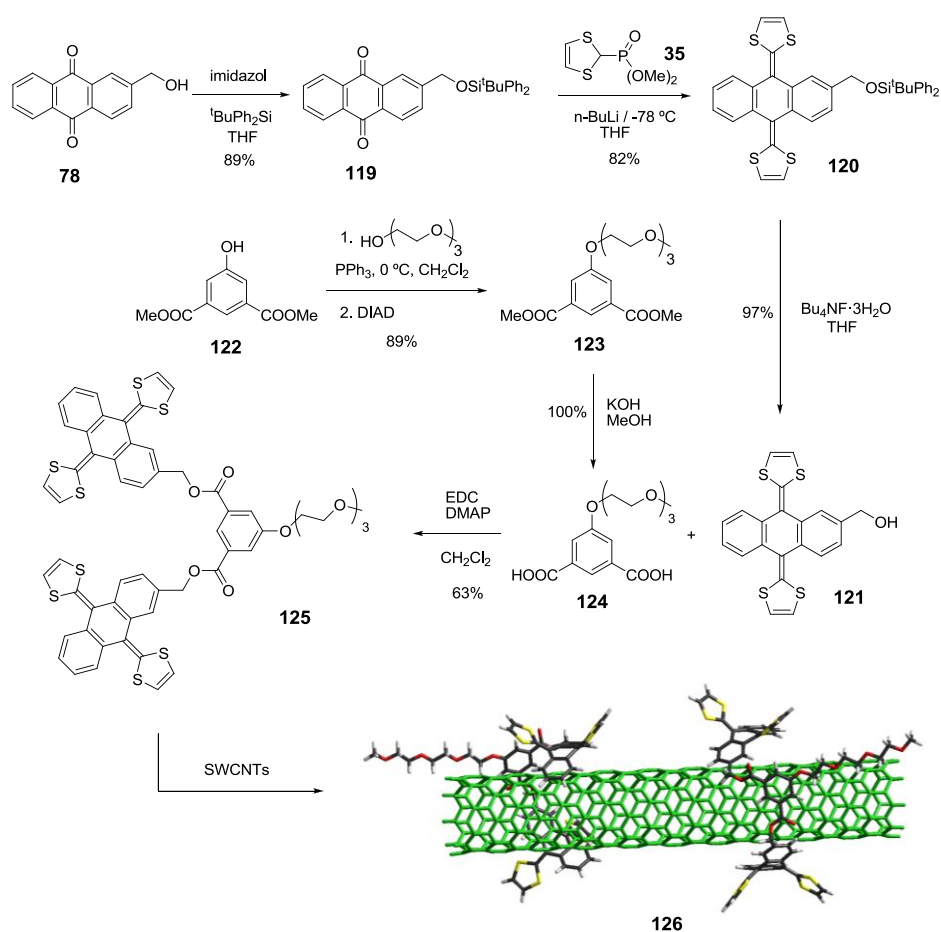
De esta manera, después de un proceso con buenos rendimientos en cada una de las etapas independientes, se obtiene el compuesto final con un 23% de rendimiento global, lo cual supone un buen resultado, habida cuenta de las seis reacciones implicadas.

---

<sup>197</sup> G. J. Marshall, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6847.

<sup>198</sup> S. González, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, *59*, 6847.

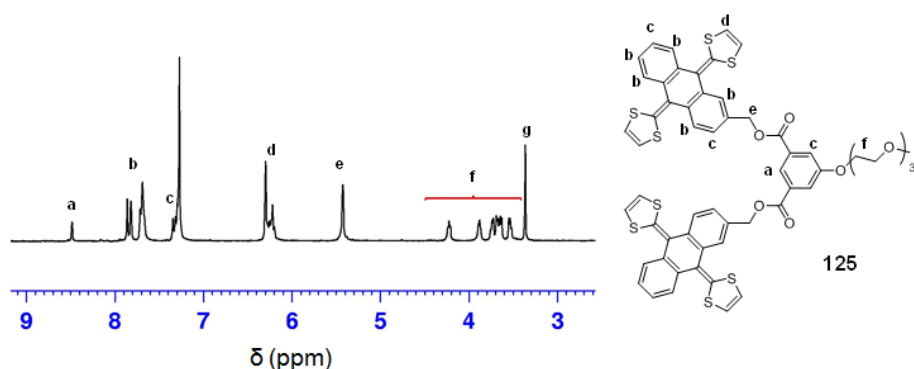
<sup>199</sup> D. Felder, M. Carreón, J. L. Gallani, D. Guillon, J. F. Nierengarten, T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Act.* **2001**, *84*, 1119.



**Esquema 21.** Síntesis del receptor supramolecular **125** y su complejación con SWCNTs para dar el agregado **126**.

El compuesto **125** se caracterizó haciendo uso de las técnicas espectroscópicas habituales ( $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN, HRMS, UV-Vis, IRTF), que indican inequívocamente que se obtiene la estructura propuesta. Sirva como ejemplo el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN registrado en  $\text{CDCl}_3$  y 300 MHz mostrado en la figura 111, donde se observan claramente las señales correspondientes tanto a las unidades de extTF como al derivado isoftálico. Los protones aromáticos aparecen con distintas multiplicidades en la zona entre 8.50 y 7.30 ppm (a-c). Se

observan también las señales características de los protones de los anillos de 1,3-ditioal (d) y los grupos metileno que conectan el esqueleto de exTTF al espaciador aromático (e). Los grupos metileno y metilo del sustituyente lateral de oligoetilenglicol son las señales indicadas como f y g respectivamente. En la parte experimental del presente capítulo se puede encontrar la caracterización espectroscópica completa de este producto, así como del resto de compuestos no descritos previamente en la bibliografía.



**Figura 111.** Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) del compuesto **125**.

#### b) Estudio de la complejación de SWCNTs

Una vez que se hubo preparado el receptor molecular **125** en las cantidades necesarias, se procedió a estudiar su complejación con SWCNTs de tipo HiPCO en cuatro disolventes orgánicos distintos de uso común: DMF, acetona, benceno y cloroformo.

El procedimiento llevado a cabo para suspender y disolver los nanotubos en ellos consistió en agitar durante 12 h una mezcla de 0.5 mg de **125** y 1 mg de SWCNTs en 4 mL de disolvente, para, a continuación, sonicar durante 4 h manteniendo la temperatura a  $20^\circ\text{C}$ . Posteriormente, se centrifugó a 8000 rpm durante 15 minutos para separar los nanotubos no disueltos y se separó el sobrenadante, que adquirió una tonalidad verde en todos los casos, indicativa de la presencia de SWCNTs disueltos. Si en este proceso se omite la etapa de centrifugación, se observa cómo los SWCNTs no disueltos quedan en

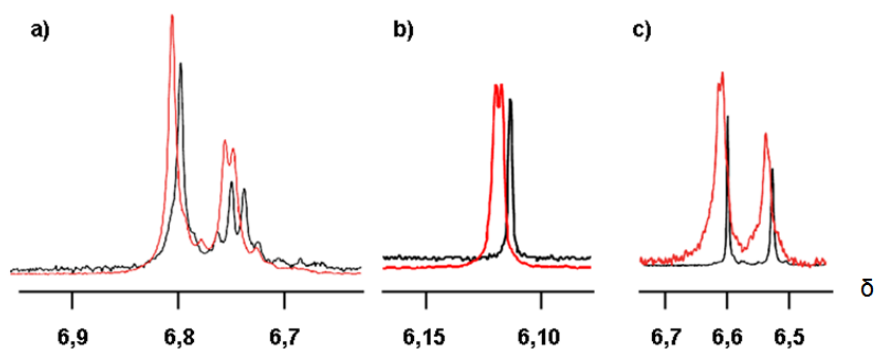
suspensión estable en el tiempo, tardando en depositarse más de una semana, mientras que repitiendo el proceso solo con nanotubos (en ausencia de receptor), la suspensión se depositaba en pocos minutos.

Finalmente, el sobrenadante, una vez separado, se secó, evaporando el disolvente a presión reducida. Sobre el residuo sólido que se obtuvo de esta manera (**126**), se llevaron a cabo los experimentos de caracterización de los híbridos D-A obtenidos: se registraron los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN y UV-Vis en los cuatro disolventes en que se llevó a cabo el procedimiento descrito anteriormente, se caracterizó por espectroscopia Raman y se realizó la caracterización micrográfica mediante las técnicas de microscopia de fuerza atómica (AFM) y de transmisión electrónica (TEM), en DMF en el primer caso y DMF y acetona en el segundo. A continuación se resumen los resultados obtenidos mediante cada una de las técnicas mencionadas.

#### *b.1) $^1\text{H}$ -RMN*

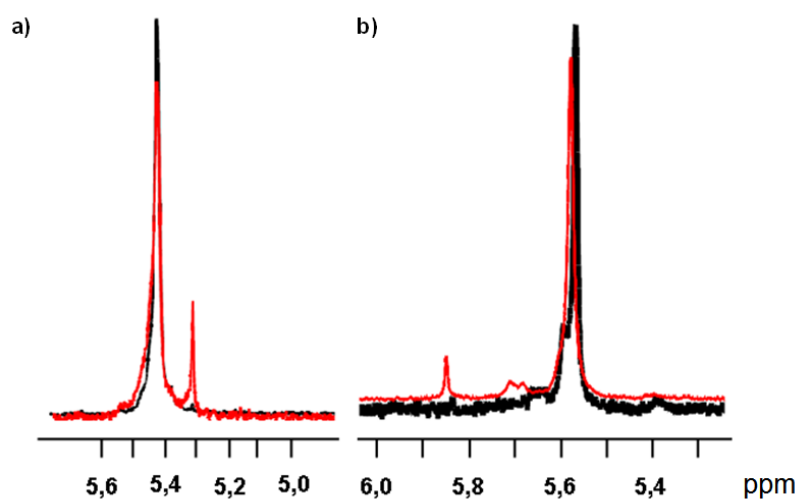
Para llevar a cabo los estudios de la complejación por RMN, se disolvió dicho residuo sólido en los disolventes deuterados de ensayo ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMF-}d_7$ , acetona- $d_6$  y  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) y se registraron los espectros de  $^1\text{H}$ -RMN. Al comparar estos espectros con los del receptor aislado, se observan dos fenómenos: por un lado, las señales se ensanchan, y por otro, se desplazan, tanto más cuanto mayor sea la interacción de los protones que dan esa señal con los SWCNTs. Estos fenómenos son debidos a la peor relajación de las moléculas de receptor cuando se forma el complejo supramolecular.

Las señales en las que estos desplazamientos son más claros son las correspondientes a los anillos de 1,3-ditioi (figura 112), probablemente debido a la transferencia de carga desde ellos a los SWCNTs, que modifica su entorno electrónico. Este desplazamiento es de aproximadamente 0.02 ppm en los casos más destacados.



**Figura 112.** Corte del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **125** (en negro) y del complejo supramolecular **126** (en rojo), correspondiente a las señales de los anillos de 1,3-ditiol, en DMF- $d_7$  (a), acetona- $d_6$  (b) y  $\text{C}_6\text{D}_6$  (c).

Adicionalmente, se puede ver un desdoblamiento de las señales correspondientes a los protones que experimentan un mayor cambio en la magnetización al formarse el complejo supramolecular (al pasar las moléculas de receptor a tener una geometría rígida definida por la formación del complejo, algunos protones que antes eran magnéticamente equivalentes ahora dejan de serlo, observándose dos señales, una por cada protón, donde antes había una). Este efecto es especialmente acusado en los protones metilénicos próximos a las unidades de exTTF (figura 113), pero también se observa en otras señales, como se ve en los protones de los anillos de ditiol en los espectros b y c de la figura 112.

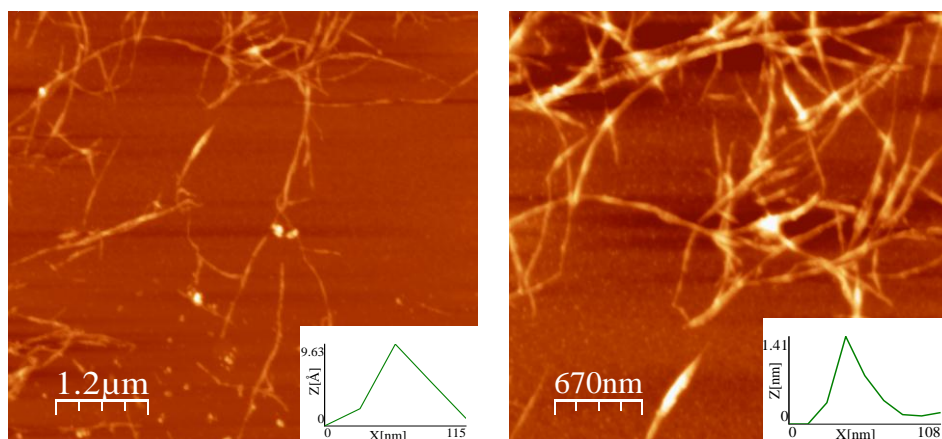


**Figura 113.** Corte del espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **125** (negro) y del complejo supramolecular **126** (rojo), correspondiente a las señales del puente metilénico, en CDCl<sub>3</sub> (a) y en DMF-*d*<sub>7</sub> (b).

### b.2) Caracterización microscópica

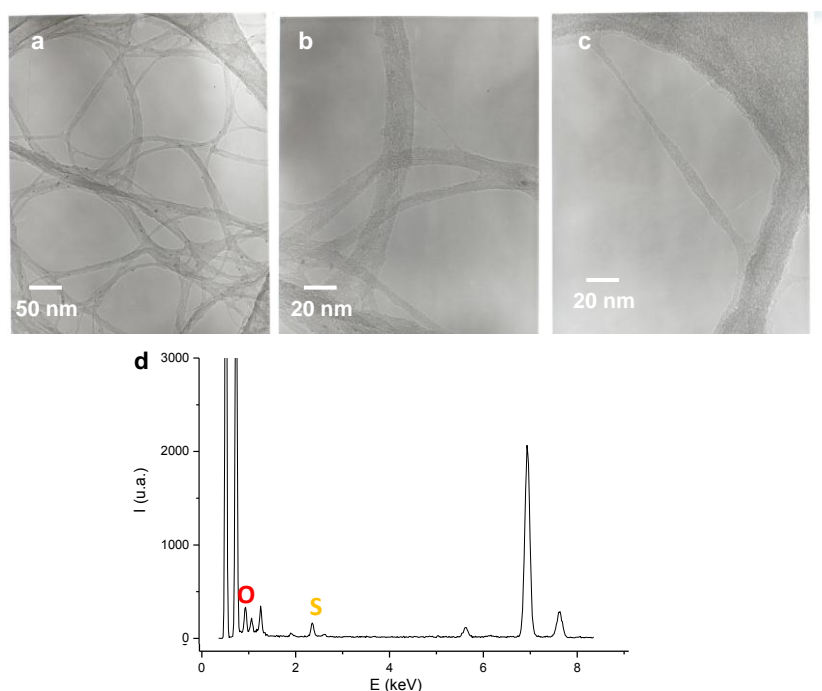
A través de las técnicas microscópicas de TEM y AFM se pudieron obtener detalles estructurales de los complejos supramoleculares **125**/SWCNTs.

En primer lugar, se llevó a cabo un análisis por AFM del complejo. Para ello, el residuo sólido se resuspendió en DMF, se depositó en una oblea de silicio y se dejó evaporar el disolvente. En las micrografías obtenidas se pudo comprobar la existencia de SWCNTs desagregados, confirmando la desaparición de los grandes *bundles* de la muestra comercial. Se pueden observar mayoritariamente pequeñas agrupaciones de hasta 10 nm de diámetro y varias micras de longitud, con presencia también de unidades individuales de diámetro aproximado 1 nm (figura 114).



**Figura 114.** Imágenes representativas de AFM de **125/SWCNTs**, con los perfiles de altura donde se pueden ver SWCNTs individuales de diámetro aproximado 1 nm.

Estas medidas de AFM se complementaron llevando a cabo un análisis por TEM, con el que se confirmó la presencia de SWCNTs aislados al tomar micrografías del complejo resuspendido en dos disolventes distintos, acetona y DMF. Adicionalmente, llevando a cabo el análisis elemental por EDX (rayos X de energía dispersiva) asociado al TEM, se comprobó la presencia de azufre a 2.3 keV y oxígeno a aproximadamente 0.5 keV en las muestras, que inequívocamente provienen del receptor **125**, demostrando así la correcta unión del mismo a los SWCNTs. En la figura 115 podemos ver tres imágenes representativas de TEM, con SWCNTs altamente desagregados e incluso individuales, al igual que se observaba en las imágenes tomadas por AFM, junto con el EDX obtenido, en el que se señalan los picos correspondientes al oxígeno y al azufre presentes en la muestra. El resto de los picos corresponden a hierro y cobre, que se detectan debido a que forman parte de la rejilla sobre la que se deposita la muestra para tomar las imágenes.



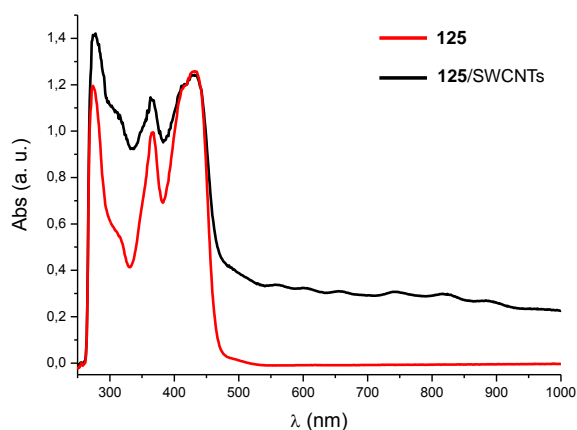
**Figura 115.** Imágenes de TEM de **125/SWCNTs**, en acetona (a y detalle en b) y DMF (c), en las que se observan SWCNTs aislados, y espectro de EDX (d) con los picos de oxígeno y azufre marcados.

### b.3) UV-Vis

La comparación del espectro de absorción de los SWCNTs comerciales con el de estos mismos nanotubos con el receptor inmovilizado en su superficie proporciona una gran información acerca de la transferencia electrónica entre las dos especies. Realizar esta comparación en medio acuoso resulta relativamente sencillo siempre y cuando se disponga de receptores solubles en este medio. Así, por ejemplo, para registrar el espectro de los SWCNTs, estos se pueden disolver con ayuda de surfactantes como el SDBS.<sup>200</sup> Sin embargo, disolver SWCNTs en medio acuoso con el receptor **125** no fue posible, y de cara a llevar a cabo una caracterización fotofísica con referencias adecuadas, fue

<sup>200</sup> M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, D. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett.* **2002**, 3, 269.

preciso diseñar un nuevo receptor soluble en agua, como veremos en el apartado siguiente. En este caso se registró el espectro de absorción del receptor **125** por un lado y del complejo **125/SWCNTs** por otro, en distintos disolventes orgánicos. De esta forma, se pudo comprobar la presencia de los SWCNTs en el complejo, pues se observan las singularidades de van Hove entre 500 y 1000 nm, región del espectro donde las moléculas orgánicas rara vez presentan absorción (figura 116).<sup>201</sup>



**Figura 116.** Espectros de absorción de **125** (rojo) y el complejo **126** (negro), en DMF, en el que se aprecian las singularidades de van Hove pertenecientes a los SWCNTs.

De acuerdo a trabajos previos, en la región de 450 a 1000 nm se observan las segundas transiciones de SWCNTs semiconductores ( $S_{22}$ , de 550 a 1000 nm), y las primeras transiciones de SWCNTs metálicos ( $M_{11}$ , de 450 a 650 nm). Las primeras transiciones de los SWCNTs semiconductores ( $S_{11}$ , de 1000 a 1600 nm) quedan fuera del rango espectral.<sup>202</sup> Por su parte, las bandas correspondientes a **125** no sufren desplazamientos significativos, pero sí se ven modificadas sus intensidades relativas.

---

<sup>201</sup> Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, N. Choi, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12082.

<sup>202</sup> a) R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1235; b) J. L. Bohr, E. T. Mickelson, M. J. Branikowski, R. E. Smalley, J. L. Tour, *Chem. Commun.* **2001**, 193.

#### b.4) Espectroscopia Raman

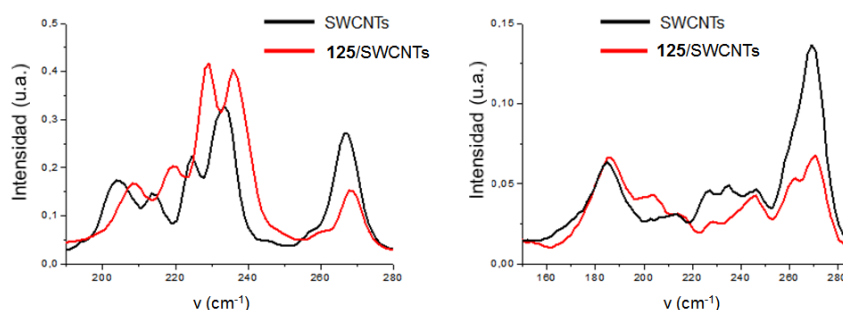
La espectroscopia Raman proporciona información acerca de la comunicación electrónica entre los fragmentos dador y aceptor de estos nanohíbridos, aportando datos sobre geometría, quiralidad, carácter metálico o semiconductor y presencia de defectos en los CNTs en función de las bandas que estudiemos.<sup>203</sup>

Al irradiar nuestra muestra con un láser de 785 nm, obtendremos fundamentalmente la respuesta de los SWCNTs semiconductores, debido a que son estos los que presentan mayoritariamente transiciones electrónicas resonantes con dicha  $\lambda$ , se obtiene el espectro Raman resonante, en el que se observan las bandas características de estos nanotubos: los llamados modos de respiración radial o RBMs entre 150 y 300  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de los SWCNTs y que proporcionan información acerca de la quiralidad y la geometría, la banda D o de defectos a aproximadamente 1300  $\text{cm}^{-1}$ , indicativa de la presencia de defectos y vacantes en la estructura de los CNTs, y las bandas G (sobre los 1600  $\text{cm}^{-1}$ ) y su sobretono G' (2650  $\text{cm}^{-1}$ ), correspondientes a la vibración fundamental de elongación tangencial del CNT. De forma complementaria, irradiando con un láser de 532 nm obtendremos el espectro de los SWCNTs de carácter metálico fundamentalmente. Así, los espectros obtenidos al irradiar con los dos láseres distintos se diferenciarán más notablemente en las bandas RBM y las bandas G y G', que son las que más dependen de la naturaleza conductora de los SWCNTs.

Un análisis detallado en la zona de las bandas RBM (figura 117) con las dos longitudes de onda de excitación revela un gran desplazamiento de estas bandas hacia frecuencias de resonancia más altas al formarse el complejo supramolecular. Este desplazamiento es indicativo de la unión supramolecular entre el receptor **125** y los SWCNTs, y se observa tanto en las bandas de menores frecuencias, correspondientes a los nanotubos semiconductores, como en las de mayores frecuencias, características de los de carácter metálico.

---

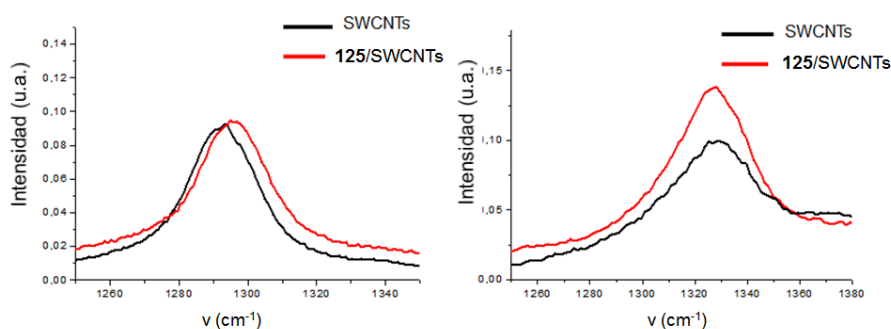
<sup>203</sup> C. Domingo, G. Santoro, *Opt. Pura Apl.* **2007**, *40*, 175.



**Figura 117.** Región del espectro Raman correspondiente a la zona de RBMs, irradiando a 785 nm (izquierda) y 532 nm (derecha), con el espectro de los SWCNTs comerciales en negro y el del complejo **125/SWCNTs** en rojo.

Al analizar estas bandas RBM irradiando con el láser azul (532 nm), se puede apreciar cómo en la muestra de los SWCNTs comerciales las bandas pertenecientes a los metálicos tienen una intensidad comparativamente más alta que las de los semiconductores, y al formarse el complejo con **125**, esta relación de intensidades ya no permanece: las bandas RBM de los semiconductores mantienen su intensidad, mientras que las de los metálicos se reducen notablemente. Esto podría indicar una cierta selectividad del receptor hacia los SWCNTs semiconductores.

Por su parte, la banda D, irradiando a 785 nm, presenta desplazamiento hacia frecuencias mayores, que no se aprecia irradiando a 532 nm, y en ambos casos un aumento en intensidad demasiado leve como para achacarlo a algo que no sea la propia heterogeneidad de la muestra (figura 118).



**Figura 118.** Banda D del espectro Raman (SWCNTs en negro; 125/SWCNTs en rojo), irradiando a 785 nm (izquierda) y 532 nm (derecha).

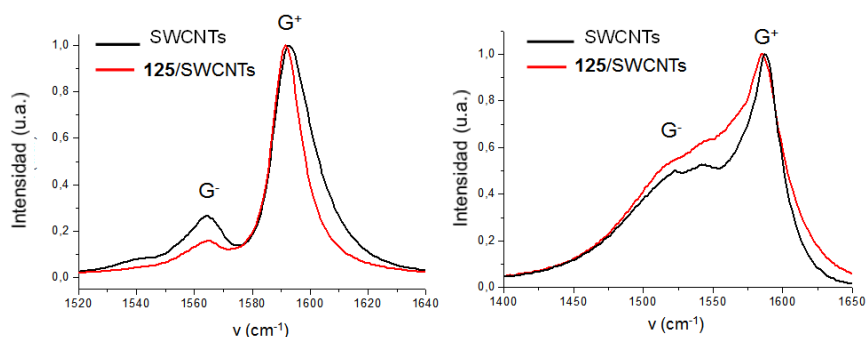
Resulta razonable el que esta banda D no aumente su intensidad, ya que los SWCNTs se están funcionalizando supramolecularmente, de manera que no se está aumentando el número de defectos en su superficie.

Estudiando la banda G, se puede extraer valiosa información. La banda G presenta dos componentes principales,  $G^+$  ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ ) y  $G^-$  ( $\sim 1570\text{ cm}^{-1}$ ). La banda  $G^+$  es sensible a fenómenos de transferencia de carga, desplazándose a mayores frecuencias por la acción de aceptores de electrones (dopaje de tipo  $p$ ) sobre los SWCNTs y a menores frecuencias si estos SWCNTs se asocian a dadores de electrones (dopaje de tipo  $n$ ).<sup>204</sup> La banda  $G^-$ , por su parte, está asociada al carácter semiconductor o metálico de los nanotubos y por lo tanto su intensidad depende de la longitud de onda de excitación. Por último, el sobretono  $G'$  presenta en general variaciones de frecuencia poco acusadas en el mismo sentido que las de la banda  $G^+$ .

Analizando los espectros obtenidos con las dos longitudes de onda de excitación, observamos en ambos casos un desplazamiento de la banda  $G^+$  hacia menores frecuencias, debido a la transferencia electrónica desde las unidades de exTTF de la pinza molecular hacia los SWCNTs. Igualmente, se puede observar una clara variación en el perfil espectral de la banda G al cambiar el láser de

<sup>204</sup> R. Voggu, C. S. Rout, A. D. Franklin, T. S. Fisher, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13053.

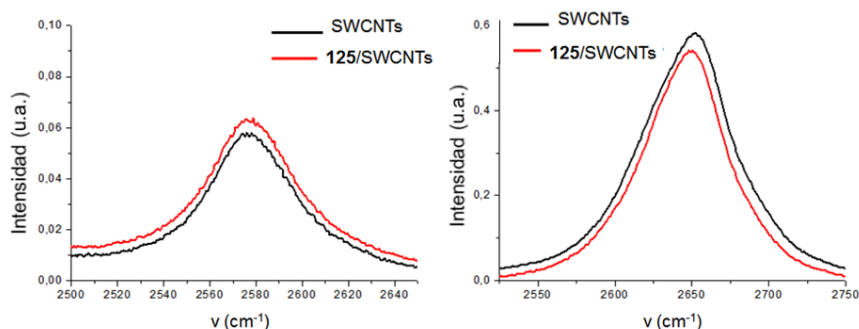
irradiación: al emplear el de 532 nm aumenta la contribución de los SWCNTs metálicos, que no presentan resonancia a 785 nm, a la banda  $G^-$ , de manera que irradiando con este láser de 532 nm aumenta mucho la intensidad de dicha banda.<sup>205</sup> Adicionalmente, esta componente  $G^-$ , que no es sensible a la transferencia de carga en el sistema, sufre un desplazamiento hacia mayores frecuencias, en el mismo sentido que las RBMs y la banda D, debido a la funcionalización supramolecular a través de fuerzas de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$ , desplazamiento que es más notable al irradiar con el láser azul (532 nm) (figura 119).



**Figura 119.** Bandas  $G^+$  y  $G^-$  del espectro Raman, irradiando a 785 nm (izquierda) y 532 nm (derecha). El espectro de los SWCNTs comerciales está representado en negro y el del complejo **125/SWCNTs** en rojo.

Por último, la banda  $G^-$  no presenta prácticamente desplazamiento al irradiar con el láser de 785 nm, mientras que con el de 532 se observa un ligero desplazamiento hacia menores frecuencias en el espectro del complejo **125/SWCNTs** con respecto a la muestra de nanotubos comerciales, al igual que se vio en la componente  $G^+$  de la banda G (figura 120).

<sup>205</sup> a) A. J. Shin, S. M. Kim, S. M. Yoon, A. Benayad, K. K. Kim, S. J. Kim, H. K. Park, J. I. Choi, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2062; b) S. D. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155414/1-8.



**Figura 120.** Sobretono G' irradiando a 785 nm (izquierda) y 532 nm (derecha), con el espectro de los SWCNTs comerciales representado en negro y el del complejo **125**/SWCNTs en rojo.

En la tabla 7 podemos encontrar los valores de frecuencia a los que aparecen estas bandas. Se excluyen las RBMs por presentar éstas multitud de máximos muy variables según sea el láser de irradiación de 785 ó 532 nm.

**Tabla 7.** Máximos de las bandas D, G y G', irradiando a 785 y 532 nm, para los SWCNTs comerciales y su complejo con **125**.

	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), láser de 785 nm				$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), láser de 532 nm			
	D	G <sup>-</sup>	G <sup>+</sup>	G'	D	G <sup>-</sup>	G <sup>+</sup>	G'
SWCNTs	1293	1564	1594	2577	1327	1542	1588	2652
<b>126</b>	1296	1566	1591	2577	1329	1549	1585	2649

### 2.3.1.2.- Solubilización de SWCNTs y MWCNTs en agua

#### 2.3.1.2.1.- Solubilización en agua con un receptor derivado de exTTF

Como se ha visto, con el receptor molecular **125** se obtiene un interesante resultado en la desagregación y solubilización de SWCNTs en disolventes orgánicos. Sin embargo, con la idea de formar híbridos D-A supramoleculares con CNTs solubles en medio acuoso, se decidió rediseñar el receptor **125**, sustituyendo la cadena oligoetilenglicólica por un dendrón de tipo Newkome de

segunda generación que incorpora en sus extremos 9 grupos ácido carboxílico. Este dendrón fue preparado por el grupo del Prof. Andreas Hirsch en la Universidad de Erlangen (Alemania). De esta forma, se aprovecha una estructura base de demostrada utilidad en la complejación de SWCNTs, modificándola convenientemente para el nuevo objetivo de lograr solubilidad en medio acuoso.

*a) Síntesis del receptor molecular*

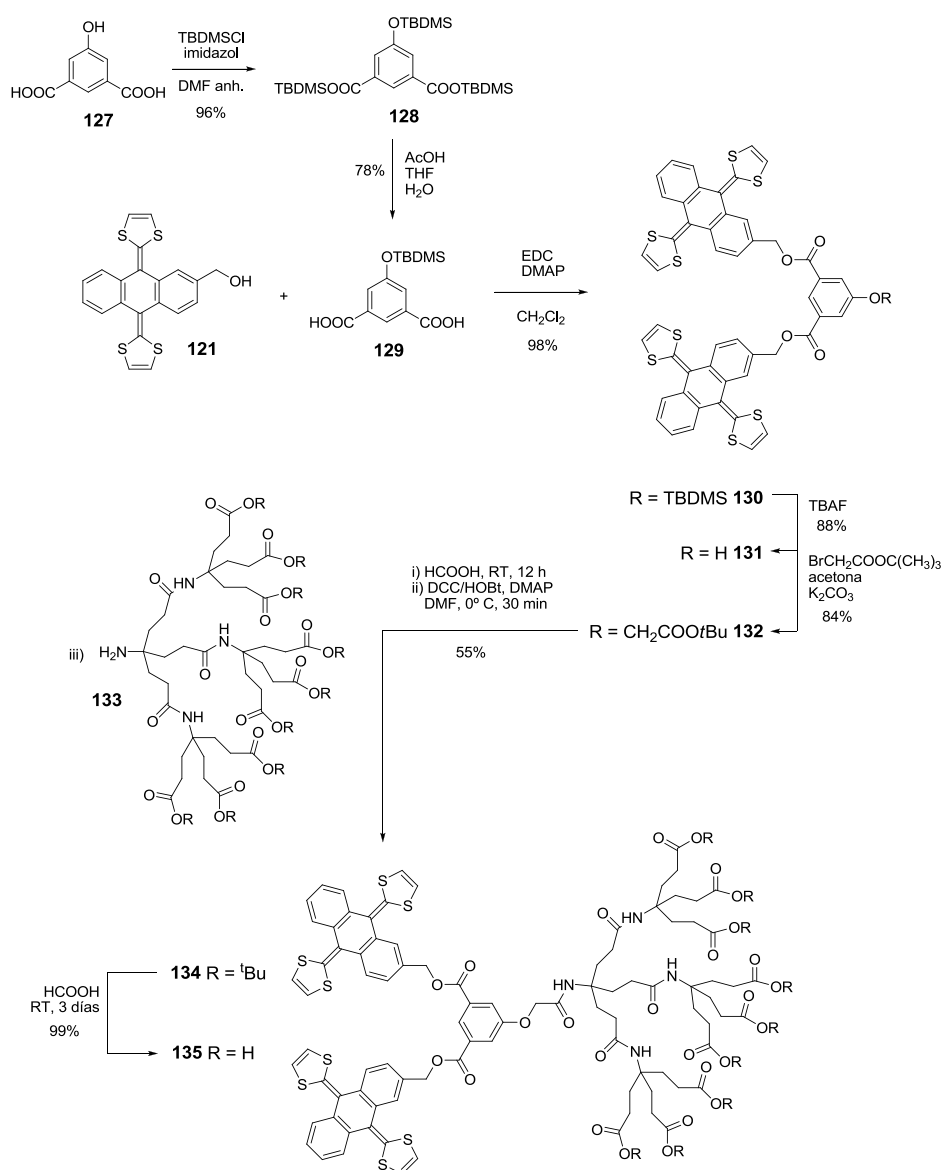
Como se ha comentado, la estructura base de la pinza molecular, aquella que promueve su unión con los CNTs, es la misma que en el caso de **125**, esto es, dos unidades de exTTF separadas por un espaciador aromático al que éstas se unen por enlaces de tipo éster. Sin embargo, para poder unir a este espaciador el dendrón, se debe modificar ligeramente la síntesis (esquema 22).

El 2-hidroximetil-exTTF **121** se prepara de forma análoga a la vista anteriormente.<sup>198</sup> Sin embargo, en esta ocasión es necesario, en un primer momento, proteger el grupo hidroxilo y los dos grupos ácido carboxílico del ácido 3-hidroxiisoftálico comercial **127** con *tert*-butildimetilsilano.<sup>206</sup> Posteriormente, se desprotegen selectivamente estos ácidos, obteniendo **129**,<sup>206</sup> que se une a **121** mediante una doble esterificación análoga a la que se empleó para dar **125**. A continuación, es necesario desproteger el grupo hidroxilo del espaciador con fluoruro de tetrabutilamonio (TBAF) y, con el producto **131**<sup>196</sup> obtenido, realizar una sustitución nucleófila sobre el bromoacetato de *tert*-butilo, generando el precursor **132** adecuadamente sustituido. Tras desproteger con ácido fórmico, se forma el receptor **134**, por reacción de su grupo ácido con la amina del dendrón **133**,<sup>207</sup> creándose una amida. Tras eliminar los grupos protectores *tert*-butilo por tratamiento con ácido fórmico durante 3 días, se obtiene la molécula objetivo **135** con buen rendimiento global (27% tras completar todo el proceso de síntesis partiendo de la 2-hidroximetiltraquinona **78**).

---

<sup>206</sup> E. R. Zubarev, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5762.

<sup>207</sup> a) G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7162; b) G. R. Newkome, C. D. Weis, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 495; c) M. Brettreich, A. Hirsch, *Synlett.* **1998**, *12*, 1396.



Esquema 22. Síntesis de la pinza molecular soluble en agua **135**.

Este nuevo compuesto y los precursores no descritos previamente en la bibliografía fueron caracterizados empleando las técnicas espectroscópicas

habituales, caracterización que se encuentra detallada junto con el procedimiento de síntesis en la parte experimental del presente capítulo. Así, por ejemplo, se registró el espectro de masa atómica mediante la técnica de MALDI-TOF, obteniendo un resultado de 1942 u.m.a.s, en concordancia con la predicción para su fórmula molecular  $C_{92}H_{92}N_4O_{27}S_8$ .

*b) Estudio de la complejación de CNTs*

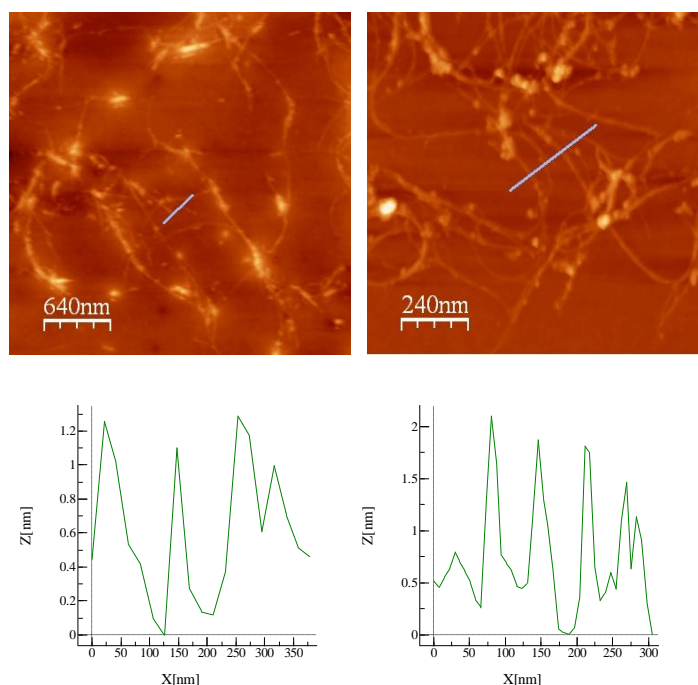
Como se observa en el esquema 22, las dos unidades de exTTF en **135** se conectan a través de un espaciador aromático, al igual que lo hacían en el caso de **125**. La unión con este espaciador es a través de sendos grupos éster, que poseen una flexibilidad que hizo pensar que este receptor podía ser adecuado para complejar CNTs de muy diversos diámetros. Es por esto que, una vez se hubo preparado y caracterizado este nuevo receptor **135**, se llevó a cabo el estudio de su interacción con los diferentes tipos de nanotubos de carbono HiPCO-SWCNTs, CoMoCAT-SWCNTs y MWCNTs en medio acuoso, habida cuenta de que los MWCNTs presentan unos diámetros medios mucho mayores que los SWCNTs ( $10 \pm 1.1$  nm frente a  $1 \pm 0.2$  nm). La diferencia entre los SWCNTs tipo HiPCO y CoMoCAT radica en el proceso de síntesis: ambos emplean la descomposición de monóxido de carbono como fuente de carbono para generar los nanotubos, pero mientras que en el proceso HiPCO ésta se logra mediante altas presiones y temperaturas, en el proceso CoMoCAT se emplea un catalizador de gran superficie basado en cobalto inmovilizado sobre óxido de molibdeno, sintetizándose los nanotubos a menores presiones y temperaturas. Esto permite obtener una muestra con alta selectividad en los índices quirales ( $n,m$ ) y con preferencia por los diámetros bajos, presentando típicamente una riqueza mayor del 90% en nanotubos semiconductores.

El procedimiento llevado a cabo para promover la formación de los complejos **135**/CNTs fue agitar durante 12 h una mezcla de 0.5 mg de receptor y 1 mg de CNTs en una disolución acuosa 0.1 M de borato sódico, para, a continuación, sonicar durante 45 minutos a 20° C y por último centrifugar 15 minutos a 8000 rpm. El sobrenadante se separó y se empleó para los posteriores análisis.

Las suspensiones acuosas de **135**/MWCNTs formadas siguiendo este procedimiento resultaron ser estables durante meses, mientras que las de **135**/HiPCO-SWCNTs y **135**/CoMoCAT-SWCNTs se mostraron estables durante días y semanas, respectivamente.

*b.1) Caracterización microscópica*

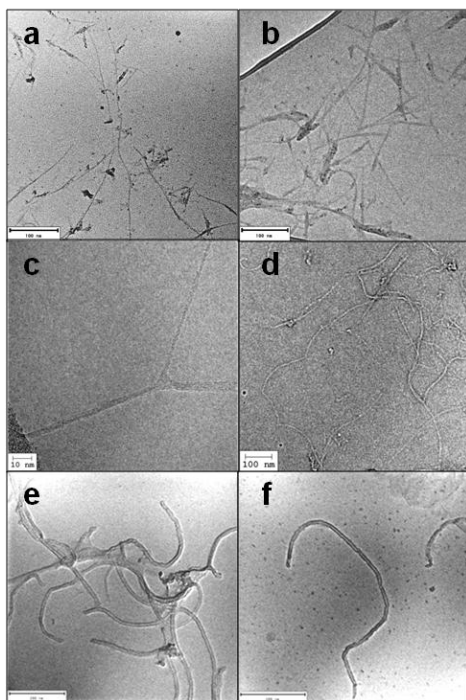
Primeramente, se empleó la técnica de AFM para comprobar la correcta solubilización de los distintos tipos de CNTs. El análisis de las imágenes obtenidas por esta técnica (figura 121) revela la presencia de SWCNTs individuales tanto empleando los de tipo HiPCO como los CoMoCAT, coexistiendo con pequeñas agrupaciones. Se observan híbridos de SWCNTs en la escala de  $\mu\text{m}$  de longitud y 0.8-1.3 nm de diámetro en todas las regiones escaneadas, lo que es indicativo de la correcta inmovilización de **135** en la superficie de los SWCNTs.



**Figura 121.** Imágenes de AFM y perfil de alturas a lo largo de la región indicada para los híbridos supramoleculares **135**/HiPCO-SWCNTs (izquierda) y **135**/CoMoCAT-SWCNTs (derecha).

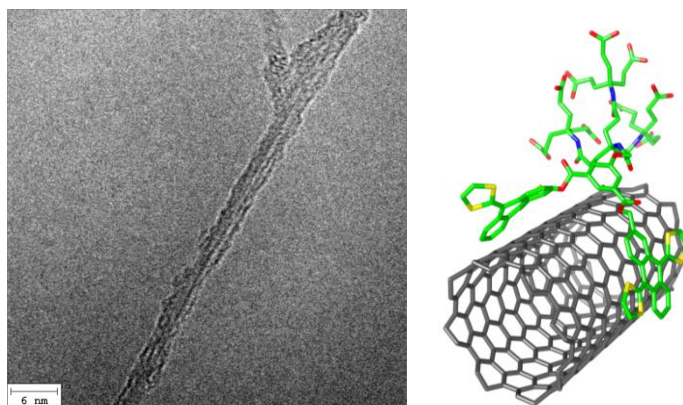
Para complementar los resultados obtenidos con la técnica de AFM, se llevaron a cabo análisis mediante TEM, en los que se observaron básicamente las mismas características para los complejos **135**/SWCNTs tanto HiPCO como

CoMoCAT, esto es, nanotubos individuales con diámetros de  $1.0 \pm 0.1$  nm conjuntamente con pequeñas agrupaciones de pocas unidades de SWCNTs (figura 122a-d). Así mismo, se realizaron análisis de la formación de híbridos supramoleculares de **135** con MWCNTs, para comprobar el efecto anteriormente mencionado de la flexibilidad del receptor para acomodar nanotubos de un amplio intervalo de diámetros. Siguiendo el mismo proceso de preparación de muestra que para los SWCNTs, se logró obtener dispersiones muy estables en el tiempo, como se ha citado anteriormente, en las que las imágenes de TEM revelaron la presencia de MWCNTs individuales con dimensiones en el rango de  $11 \pm 2$  nm de diámetro y  $1.5 \pm 0.3$   $\mu$ m de longitud (figura 122e-f).



**Figura 122.** Imágenes representativas de TEM de los híbridos **135**/HiPCO-SWCNTs (a-b, con barra de escala de 100 nm), **135**/CoMoCAT-SWCNTs (c-d, barra de escala de 10 y 100 nm respectivamente) y **135**/MWCNTs (e-f, barra de escala de 200 nm), en las que se observa la buena desagregación de todos los tipos de nanotubos.

Los estudios de TEM se completaron con microscopía de alta resolución (HRTEM), en los que es posible observar un recubrimiento amorfo a lo largo de los SWCNTs que corresponde a las unidades de **135** asociadas a ellos (figura 123).



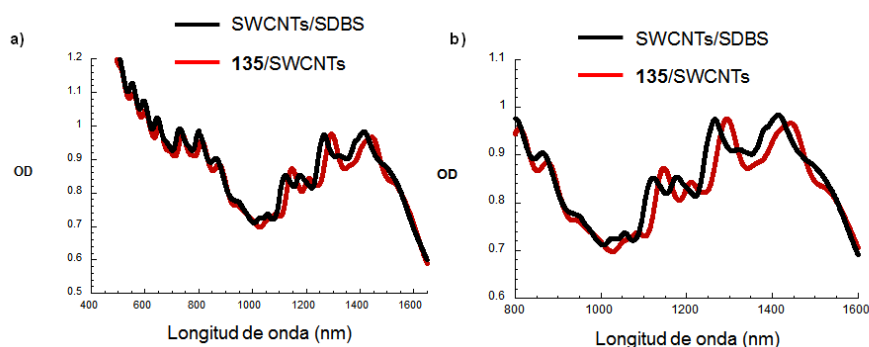
**Figura 123.** Imagen de HRTEM de los SWCNTs tipo CoMoCAT recubiertos supramolecularmente por **135**, junto a una representación de estos complejos. La barra de escala es de 6 nm.

### *b.2) Caracterización espectroscópica*

Para estudiar la comunicación electrónica entre el receptor supramolecular **135** y los diferentes tipos de CNTs, se llevó a cabo una completa caracterización espectroscópica, registrando los espectros de absorción, Raman, fluorescencia y de absorción transitoria, en colaboración con el grupo del Prof. Dirk M. Guldi en la Universidad de Erlangen (Alemania).

Al registrar los espectros de absorción, lo primero que llama la atención es un notable desplazamiento batocrómico de las bandas de los SWCNTs tanto HiPCO como CoMoCAT de referencia, cuyos espectros se tomaron dispersándolos con ayuda de SDBS. Por su parte, el espectro de absorción de los MWCNTs se caracteriza por presentar un decaimiento asintótico al acercarse a la zona del IR cercano, lo que dificulta la extracción de información a través de la comparación con el espectro del nanohíbrido **135**/MWCNTs.

En concreto, en el complejo **135**/HiPCO-SWCNTs se produce un desplazamiento de las transiciones  $S_{22}$  de los SWCNTs desde 552, 594, 644, 729, 800 y 862 nm a 558, 602, 653, 739, 810 y 875 nm. En el caso de las transiciones  $S_{11}$ , este desplazamiento hacia el rojo es bastante más acusado, desde 1117, 1171, 1265 y 1410 hasta 1147, 1211, 1294 y 1442 nm (figura 124).



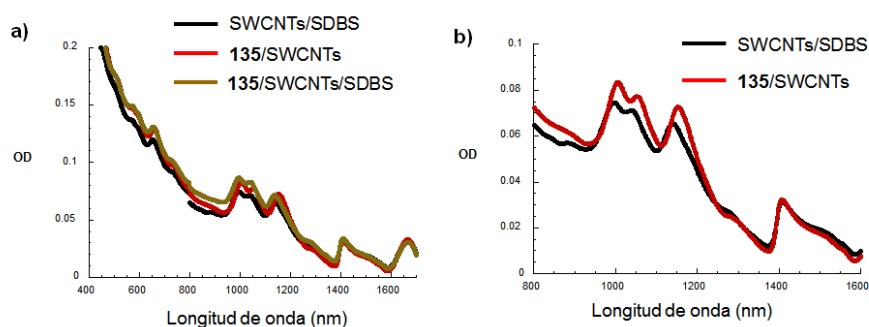
**Figura 124.** Espectro de absorción de los SWCNTs tipo HiPCO dispersados en una disolución acuosa con SDBS (en negro) y tras su complejación con el receptor **135** (en rojo) (a), y ampliación del mismo (b).

De estos espectros se deduce que hay una interacción D-A apreciable entre los fragmentos de exTTF y los SWCNTs, de tal manera que se incrementa la densidad electrónica en la banda de conducción de estos SWCNTs, lo que a su vez rebaja la energía de transición, observándose así este desplazamiento batocrómico.<sup>208</sup>

Para el caso de los SWCNTs de tipo CoMoCAT, las transiciones  $S_{22}$  casi no sufren variación al formarse el híbrido supramolecular, desplazándose muy pocos nanómetros hacia el rojo, mientras que las primeras transiciones de los nanotubos semiconductores ( $S_{11}$ ), los mayoritarios en la muestra, sufren un

<sup>208</sup> J. M. Simmons, I. In, V. E. Campbell, T. J. Mark, F. Léonard, P. M. Golapan, P. Erikson, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 086802.

desplazamiento batocrómico más acusado, desde 980, 1025, 1155 y 1265 nm hasta 1005, 1055, 1155 y 1295 nm (figura 125).

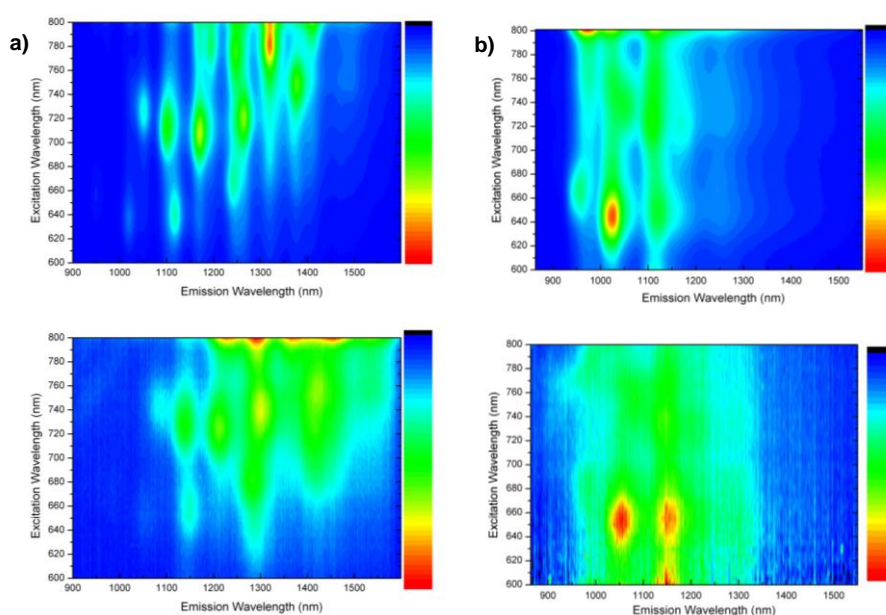


**Figura 125.** (a) Espectro de absorción de los SWCNTs tipo CoMoCAT dispersados con SDBS (negro), tras complejarlos con **135** (rojo) y de este híbrido **135/CoMoCAT-SWCNTs** tras la adición de SDBS (marrón). (b) Ampliación de la zona correspondiente a los SWCNTs semiconductores, con el mismo código de colores pero sin mostrar el espectro tras la adición de SDBS.

Es importante destacar otros dos factores aparte del desplazamiento que sufren las bandas en el espectro de absorción: primero, que la formación del híbrido con **135** es reversible, como demuestra el hecho de que si a una disolución de este híbrido se le añade SDBS, se recupera el espectro de los SWCNTs sin receptor unido (figura 125a), pues el surfactante desplaza a la molécula orgánica de las paredes de los CNTs; segundo, que la relación de intensidades de las bandas de absorción de los SWCNTs no varía al formarse el complejo supramolecular, lo que indica que la pinza **135**, en principio, no presenta selectividad por un tipo de CNTs frente a otros.

La información obtenida a través del espectro de absorción se completó con los espectros de fluorescencia. La comparación de la fluorescencia de los SWCNTs dispersados en agua con SDBS con la de su complejo supramolecular con **135** irradiándolos a la misma longitud de onda, proporciona información sobre las

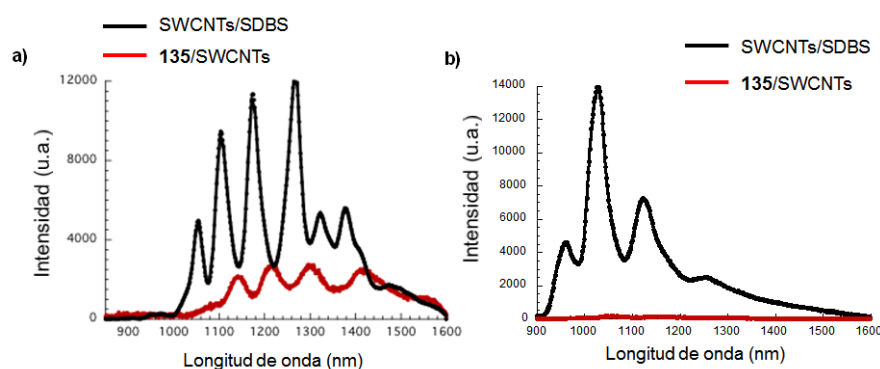
interacciones entre el receptor y estos SWCNTs. En el estudio de los dos tipos de SWCNTs se aprecia un acusado efecto batocrómico en las señales de fluorescencia, análogamente a lo sucedido en los espectros de absorción. En concreto, los SWCNTs tipo HiPCO presentan máximos de fluorescencia a 1054, 1103, 1174, 1268, 1322 y 1376 nm, mientras que su híbrido con **135** lo hace a 1141, 1215, 1300 y 1422 nm. Por su parte, los CoMoCAT emiten a 958, 1028, 1125 y 1250 nm, al tiempo que el híbrido **135**/CoMoCAT-SWCNTs presenta máximos a 990, 1055, 1158 y 1300 nm (figura 126).



**Figura 126.** (a) Espectro de fluorescencia en estado estacionario de los SWCNTs tipo HiPCO dispersados en agua con SDBS (arriba) y de su complejo con **135** (abajo). El espectro del complejo está amplificado en un factor de 21. (b) Espectro de fluorescencia en estado estacionario de los SWCNTs CoMoCAT dispersados en agua con SDBS (arriba), y del híbrido **135**-CoMoCAT-SWCNTs, ampliado en un factor de 88.

Además de este desplazamiento hacia el rojo, en la figura 126 se puede ver que el espectro de los complejos debe ser ampliado para poder ser comparado con el

de los SWCNTs dispersados con SDBS. Esto es debido a que la formación del híbrido supramolecular D-A entre el receptor y los SWCNTs induce una desactivación de la señal de fluorescencia, del 71% en el caso de los SWCNTs de tipo HiPCO y del 98% en el caso de los CoMoCAT, como consecuencia de los procesos de desactivación no radiativa del estado excitado singlete como la transferencia electrónica (figura 127).



**Figura 127.** Espectro de fluorescencia en la región del IR cercano de los SWCNTs (negro) y del híbrido **135**/SWCNTs (rojo), excitando a 651 nm, para el caso de los HiPCO-SWCNTs (a), ampliando el espectro del híbrido en un factor de 5, y para los CoMoCAT-SWCNTs (b).

De manera semejante al estudio expuesto en la sección anterior, los desplazamientos observados en las bandas RBM y D de los agregados supramoleculares **135**/HiPCO-SWCNTs y **135**/CoMoCAT-SWCNTs permitieron corroborar la interacción por empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  y transferencia electrónica entre las unidades de exTTF y los SWCNTs.

Para finalizar, se realizaron análisis por espectroscopia de absorción transitoria. Esta técnica resulta especialmente adecuada para el estudio de procesos dinámicos que transcurren en muy cortos periodos de tiempo, como es el caso de la desactivación del estado excitado singlete en los complejos **135**/SWCNTs que estamos tratando.

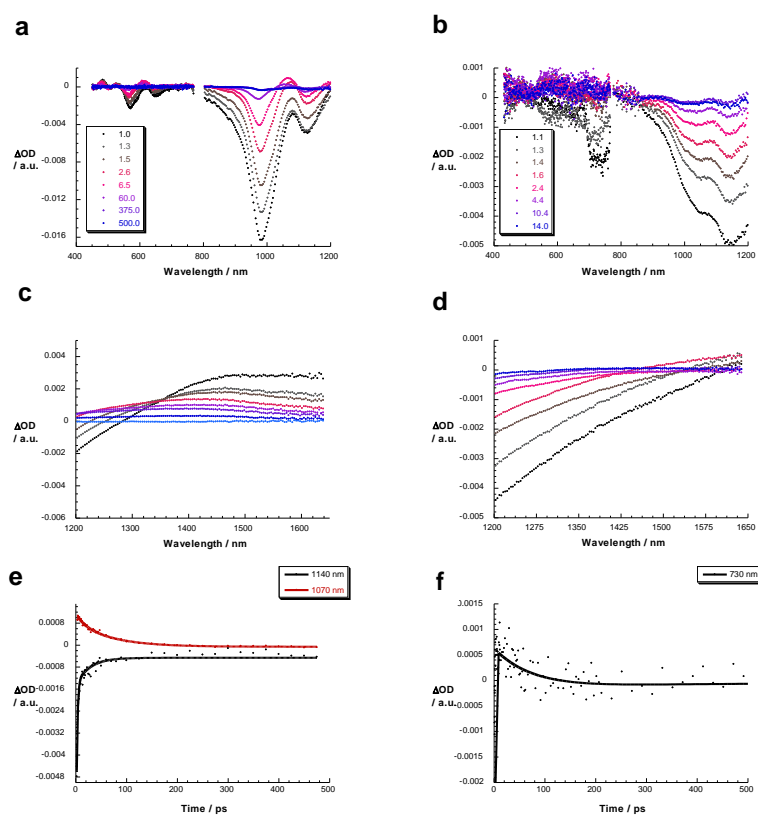
En primer lugar se deben estudiar el receptor y los SWCNTs por separado. Irradiando el receptor **135** a 387 nm se genera un estado fotoexcitado centrado en las unidades de exTTF con máximos transitorios a 465, 650 y 990 nm y un tiempo de vida medio menor de 2 ps, en línea con los valores obtenidos en estudios previos.<sup>136,196</sup> Por su parte, al registrar el espectro de absorción diferencial de los SWCNTs tipo HiPCO, excitando a 387 nm, se observan mínimos a 975, 1020, 1135 y 1260 nm.

Al formar el complejo **135**/HiPCO-SWCNTs (para lo cual se emplearon dispersiones con exceso de receptor para asegurar su estabilidad), estos mínimos se desplazan batocrómicamente a 960, 1160, 1210 y 1300 nm. Adicionalmente, para los SWCNTs sin funcionalizar se encontraron dos tiempos de vida media, de 1.2 y 520 ps, que pasan a ser de 0.8 y 120 ps al formarse el complejo, que parecerían indicar la separación y recombinación de cargas. A pesar de esto, no se encontraron evidencias de la formación del catión radical del exTTF ni de la reducción de los SWCNTs.

Para el caso de los SWCNTs tipo CoMoCAT dispersados en disolución acuosa con ayuda de SDBS, al excitar el sistema se observan de manera inmediata mínimos a 570, 590, 650, 725, 985 y 1130 nm, conjuntamente con dos hombros a 1025 y 1270 nm y un máximo a 1465 nm, midiendo dos tiempos de vida de 0.6 y 68 ps que indican la recuperación del estado fundamental. Al formar el complejo supramolecular con **135**, inicialmente se observa un desplazamiento batocrómico ligero de estos mínimos; sin embargo, se forma una nueva especie transitoria con un tiempo de vida media de 2.5 ps, caracterizada por un máximo ancho a 680 nm. Esta nueva especie transitoria no es otra que el catión radical del exTTF.<sup>209</sup> Considerando las características de los SWCNTs reducidos<sup>150</sup> y la presencia del exTTF oxidado, se puede calcular un tiempo de vida media para el proceso de transferencia electrónica desde las unidades de exTTF a los SWCNTs de tipo CoMoCAT de 160 ps (figura 128).

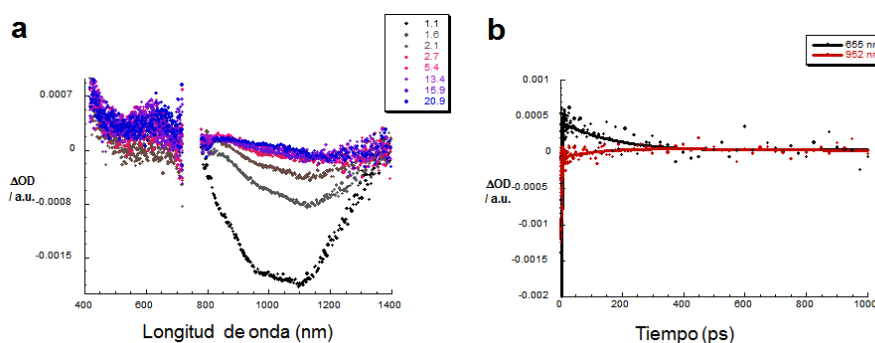
---

<sup>209</sup> a) D. M. Guldi, L. Sánchez, N. Martín, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7139; b) D. E. Jones, C. D. Christensen, D. F. Perepichka, D. S. Batsanov, D. Beeby, P. J. Low, M. R. Bryce, D. W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 973.



**Figura 128.** a) Espectro de absorción diferencial de los SWCNTs CoMoCAT/SDBS en  $D_2O$ , excitando a 387 nm, en la región Vis-NIR con diferentes demoras de tiempo entre 1.1 y 500 ps. b) Espectro de absorción diferencial en  $D_2O$  y  $\lambda_{exc} = 387$  nm para 135/CoMoCAT-SWCNTs, con demoras entre 0 y 14 ps. c) Espectro de absorción diferencial de SWCNTs CoMoCAT/SDBS en  $D_2O$ , excitando a 387 nm, en la región NIR no presentada en (a), con las mismas demoras de tiempo anteriores. d) Espectro de absorción diferencial en  $D_2O$ , excitando a 387 nm, en la región NIR no presentada en (b), para 135/CoMoCAT-SWCNTs, con demoras entre 0 y 14 ps. e) Perfil de absorción temporal del espectro mostrado en (a), a 1140 nm (negro) y 1070 nm (rojo), monitorizando el decaimiento del estado excitado. f) Perfil de absorción temporal del espectro mostrado en (b), a 730 nm, monitorizando el proceso de transferencia electrónica.

En última instancia, para el caso del complejo supramolecular de **135** con MWCNTs, al excitar el sistema no se observan transiciones definidas, pero al cabo de 5 ps es posible detectar importantes similitudes con respecto a los agregados **135**/CoMoCAT-SWCNTs, como son la presencia de la absorción a 640 nm característica del catión-radical del exTTF y una absorción ancha con un mínimo alrededor de 1150 nm que podría corresponder a la reducción de MWCNTs.<sup>210</sup> Mediante el correspondiente ajuste es posible estimar un tiempo de vida media para el estado de separación de cargas de alrededor de 380 ps (figura 129), que parecería indicar que la presencia de CNTs concéntricos resulta efectiva en la estabilización del estado con separación de cargas.



**Figura 129.** a) Espectro de absorción diferencial en D<sub>2</sub>O y  $\lambda_{exc} = 387$  nm de **135**/MWCNTs con tiempos de demora entre 0 y 20.9 ps a temperatura ambiente. b) Perfil de absorción temporal del espectro mostrado en (a), a 655 nm (negro) y 352 m (rojo), monitorizando el proceso de transferencia electrónica.

### 2.3.1.2.2.- Solubilización en agua con un receptor derivado de TCAQ: explorando el carácter dador de los SWCNTs

El TCAQ es un buen aceptor de electrones,<sup>91</sup> que posee una geometría parecida a la del exTTF (esqueleto central cóncavo que tras un proceso redox, reducción en este caso, pasa a ser plano y aromático), lo que le convierte en candidato a la

<sup>210</sup> C. Ehli, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1498.

formación de receptores moleculares para SWCNTs, debido a las interacciones cóncavo-convexo. Más allá de la idoneidad de la geometría del TCAQ, resulta especialmente interesante la formación de híbridos entre estas dos especies porque permite investigar el carácter dador de electrones de los nanotubos, comparativamente menos explorado que su carácter aceptor.

*a) Síntesis del receptor molecular*

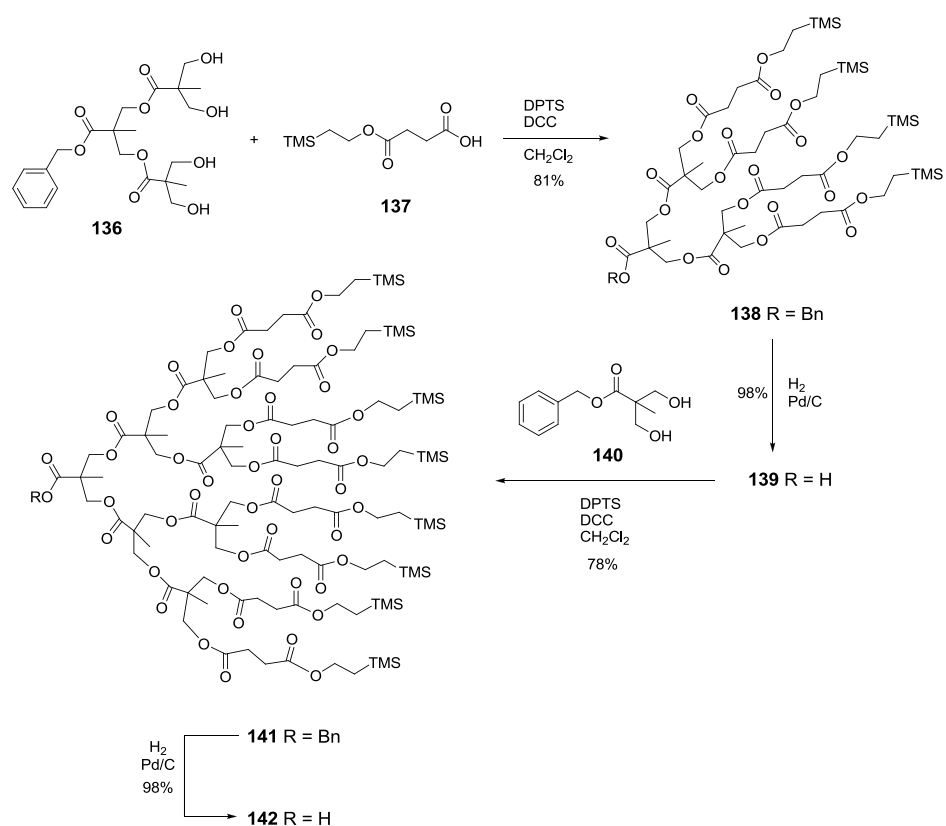
Considerando estas premisas, se modificó adecuadamente el esquema de síntesis de los receptores basados en exTTF previamente estudiados, para así llegar a un receptor derivado de TCAQ que contiene un dendrón con 8 grupos ácido carboxílico en sus extremos que serán los responsables de la solubilidad de los híbridos D-A formados en medio acuoso. Este dendrón no es comercial, por lo que es necesario sintetizarlo previamente, labor que se llevó a cabo en colaboración con el grupo del Prof. Javier Rojo del Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC-Universidad de Sevilla).

En el esquema 23 se muestra la síntesis del dendrón **142**, que posteriormente se unirá a una pinza molecular derivada de TCAQ adecuadamente funcionalizada. Esta síntesis parte de los compuestos **136** y **137**, preparados a su vez previamente según se describe en la literatura,<sup>211</sup> que forman el correspondiente producto de esterificación **138** en presencia de *p*-toluensulfonato de 4-(dimetilamino)piridina (DPTS) y diciclohexilcarbodiimida (DCC). A continuación, es necesario eliminar el grupo bencilo, mediante una hidrogenación con Pd sobre carbono, obteniendo el derivado **139**, que se debe esterificar con el compuesto **140**, sintetizado siguiendo el método propuesto por Gitsov y colaboradores,<sup>212</sup> en las mismas condiciones en que se formó **138**. De nuevo, una hidrogenación con Pd sobre carbono nos lleva, finalmente, al dendrón **142** con la funcionalización adecuada para unirlo al receptor derivado de TCAQ.

---

<sup>211</sup> G. T. Anderson, M. D. Alexander, S. D. Taylor, D. B. Smithrud, S. J. Benkovic, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 125.

<sup>212</sup> H. Ihre, A. Hult, J. M. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4061.

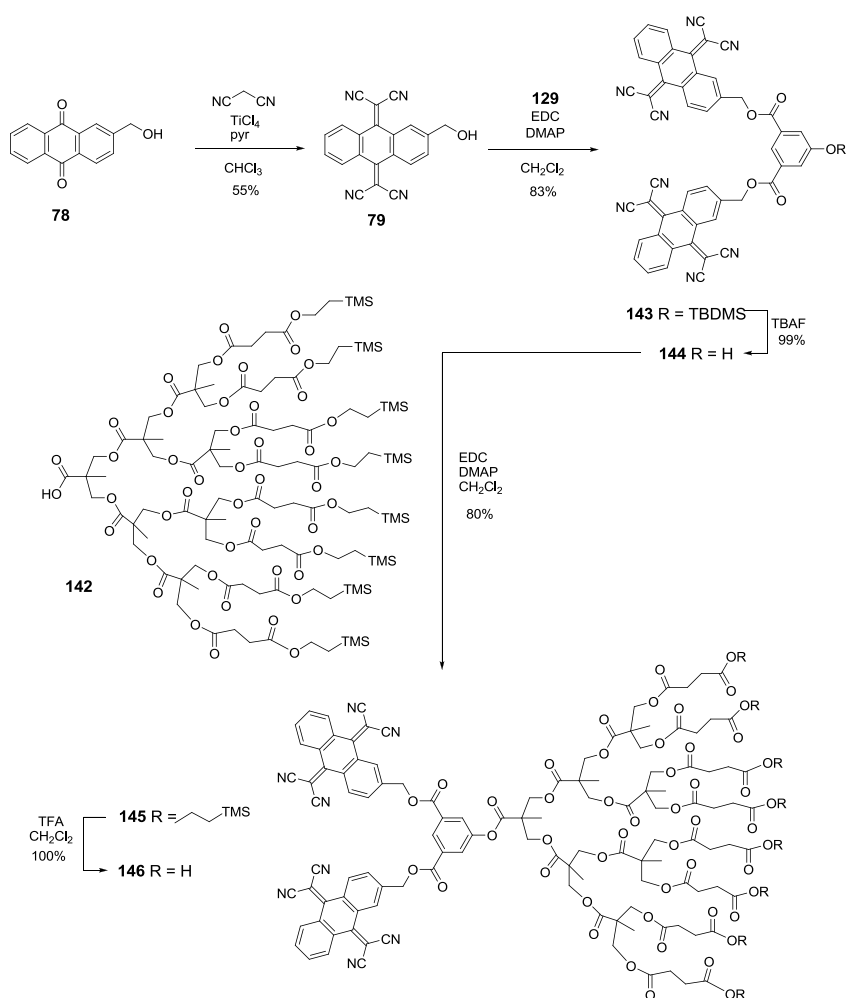


Esquema 23. Síntesis del dendrón **142**.

Una vez que se ha preparado el dendrón **142**, se procede con la síntesis mostrada en el esquema 24, con la que se obtiene el receptor molecular de TCAQ soluble en medio acuoso **146**. El producto de partida es de nuevo la 2-hidroximetilantraquinona (**78**), que reacciona con malononitrilo en una reacción de Knoevenagel con ayuda de los agentes  $\text{TiCl}_4$  y piridina (reactivo de Lehnert)<sup>92</sup> en medio  $\text{CHCl}_3$  anhidro a reflujo para dar el correspondiente 2-hidroximetil-TCAQ **79** tras la debida purificación, en un tiempo variable entre tres días y una semana y con un rendimiento también variable entre el 35% y el 60%.<sup>111</sup> Este 2-hidroximetil-TCAQ se esterifica con el producto **129** ya

empleado en el caso del receptor derivado de exTTF **135**, dando **143**,<sup>213</sup> para desproteger, al igual que entonces, el grupo hidroxilo con TBAF para obtener **144**<sup>213</sup> y, en este caso, unir directamente el dendrón **142** mediante otra reacción de esterificación asistida por DMAP y EDC.

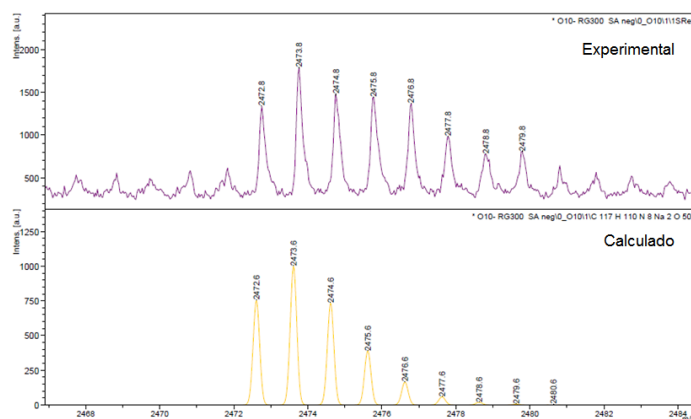
La desprotección de los extremos del dendrón con ácido trifluoroacético nos permite obtener finalmente el receptor molecular **146**, adecuadamente sustituido para la solubilización de SWCNTs en medio acuoso.



Esquema 24. Síntesis del receptor molecular **146**.

<sup>213</sup> J. Santos, E. M. Pérez, B. M. Illescas, N. Martín, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1848.

Los nuevos compuestos preparados se caracterizaron por las técnicas espectroscópicas habituales (IRTF, UV-Vis, MS,  $^1\text{H}$ -RMN y  $^{13}\text{C}$ -RMN). En el caso del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, hay un elevado número de protones que aparecen prácticamente a los mismos desplazamientos químicos, por lo que se observan fundamentalmente multipletes de elevadas integrales y los singletes esperados para los protones aislados que no se acoplan con otros (los metilos presentes en las ramificaciones del dendrón, que dan un singlete para cada tipo de ellos). En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa aproximadamente la mitad de señales que de átomos de carbono tiene la molécula, debido a que ésta presenta un eje de simetría. El espectro de masas de **146**, difícil de adquirir y en el que se aprecia un elevado número de picos debido a la gran variedad de fragmentaciones posibles en la molécula, se obtiene en concordancia con el cálculo teórico (figura 130).



**Figura 130.** Espectro de masas de **146** obtenido mediante la técnica MALDI-TOF; se obtiene el pico molecular esperado más dos unidades de Na provenientes de la matriz.

*b) Estudio de la complejación de SWCNTs*

Una vez más, cuando se hubo completado la síntesis del receptor molecular **146** en la cantidad necesaria, se procedió a estudiar su habilidad para dispersar SWCNTs en medio acuoso, mediante estudios espectroscópicos y fotofísicos.

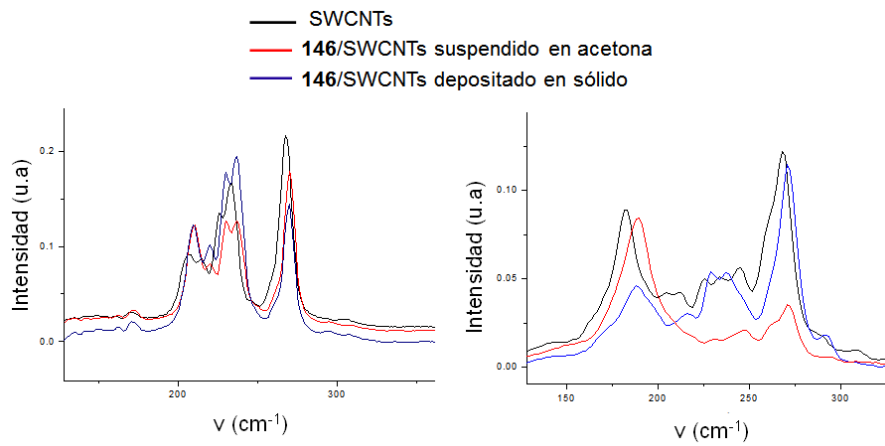
El procedimiento empleado para preparar los agregados supramoleculares consistió en ultrasonicar una disolución de 0.5 mg de receptor en 4 mL de DMF junto a 1 mg de SWCNTs (muestra comercial de nanotubos tipo HiPCO) durante 30 minutos, para a continuación filtrar la suspensión resultante, lavando abundantemente el residuo sólido con más DMF para asegurar que no queda nada de receptor libre. Entonces se resuspendió el filtrado sonicándolo, para por último centrifugar 15 minutos a 8000 rpm, guardando las aguas madres, que contienen los SWCNTs solubilizados con el receptor inmovilizado en su superficie sin nada de exceso, y eliminando el precipitado. Evaporando a presión reducida el disolvente de estas aguas madres se obtiene el complejo **146**/SWCNTs sobre el que se realizarán los sucesivos análisis.

#### *b.1) Caracterización espectroscópica*

Al igual que se hizo para el caso de los complejos supramoleculares **125**/SWCNTs y **135**/SWCNTs, se registraron espectros Raman con dos longitudes de onda de irradiación diferentes (785 y 532 nm), para obtener así la respuesta tanto de los SWCNTs de carácter semiconductor (con el láser de 785 nm) como de los metálicos (con el de 532 nm). Adicionalmente, se realizaron los experimentos de dos maneras diferentes, para extraer la mayor información posible: primero se tomó el espectro del sólido obtenido tras el proceso descrito anteriormente, y a continuación se registró el espectro de ese mismo sólido dispersado en acetona para depositarlo en el portamuestras sobre el que se irradia, dejando que el disolvente se evapore antes de realizar la medida.

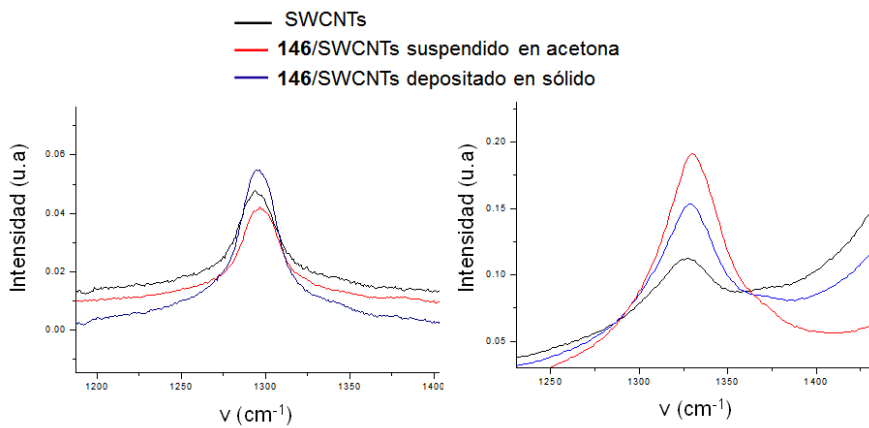
En todos los casos (con las dos longitudes de onda y los dos métodos distintos) se obtienen las bandas habituales: RBMs entre 150 y 300  $\text{cm}^{-1}$ , la banda D a 1300  $\text{cm}^{-1}$ , la G a 1600  $\text{cm}^{-1}$  y su sobretono G' a 2650  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, también se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de segundo orden, como los Modos de Frecuencia Intermedia (IFM, 700-1000  $\text{cm}^{-1}$ ) o las bandas a 1730 y 1890  $\text{cm}^{-1}$ , pero como no es posible extraer información de interés de ellas en la caracterización de SWCNTs, no se hará referencia a las mismas en los sucesivos.<sup>203</sup>

Al observar en detalle en la zona de las RBMs, observamos, como en los casos anteriores, un desplazamiento muy notable hacia frecuencias mayores, atribuible a la funcionalización supramolecular de los SWCNTs (figura 131).



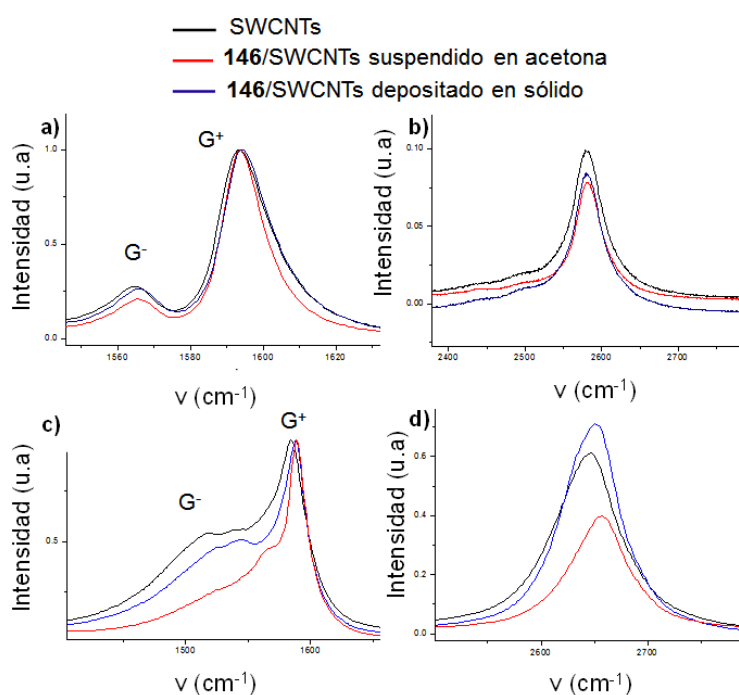
**Figura 131.** Región del espectro perteneciente a las bandas RBM, con el código de colores indicado. A la izquierda, irradiando a 785 nm; a la derecha, a 532 nm.

La banda D también sufre un desplazamiento hacia mayores frecuencias, muy parecido en las dos longitudes de onda de análisis y mediante las dos técnicas de deposición de la muestra (figura 132).



**Figura 132.** Banda D del espectro Raman, con el código de colores indicado. A la izquierda, irradiando a 785 nm; a la derecha, a 532 nm.

La banda G, con sus componentes  $G^+$  y  $G^-$ , que se puede ver en la figura 133, nos ofrece información valiosa, como se vio en el caso de la solubilización de SWCNTs en medio orgánico con el receptor **125**.



**Figura 133.** Bandas G y  $G'$  irradiado con el láser de 785 nm (a y b respectivamente); las mismas bandas irradiando a 532 nm se muestran en las figuras c y d. El código de colores es el mismo en todos los casos, indicado en la parte superior.

La componente  $G^+$ , sensible frente a fenómenos de transferencia de carga, se desplaza hacia frecuencias mayores, en concordancia con la inmovilización de un aceptor de electrones sobre su superficie, desplazamiento que es ligeramente más acusado en el caso de los SWCNTs de carácter metálico, como se puede ver irradiando a 532 nm. La componente  $G^-$ , asociada al carácter metálico o semiconductor de los SWCNTs, aumenta mucho su intensidad al irradiar a 532 nm, al entrar en resonancia los nanotubos metálicos, de tal manera que se modifica notablemente el perfil espectral. Se puede observar cómo,

análogamente a la componente  $G^+$ , experimenta un desplazamiento a frecuencias mayores, siguiendo los dos métodos de preparación de la muestra e irradiando a las dos frecuencias distintas, aunque en este caso no viene motivado por la transferencia electrónica sino por la funcionalización a través de fuerzas de empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$ .<sup>204</sup> Por último, el sobretono  $G'$ , que normalmente sufre variaciones de frecuencia en el mismo sentido que la banda  $G^+$ , no es una excepción en este caso, desplazándose notablemente a mayores frecuencias al irradiar a 532 nm y de una manera mucho más ligera a 785 nm.

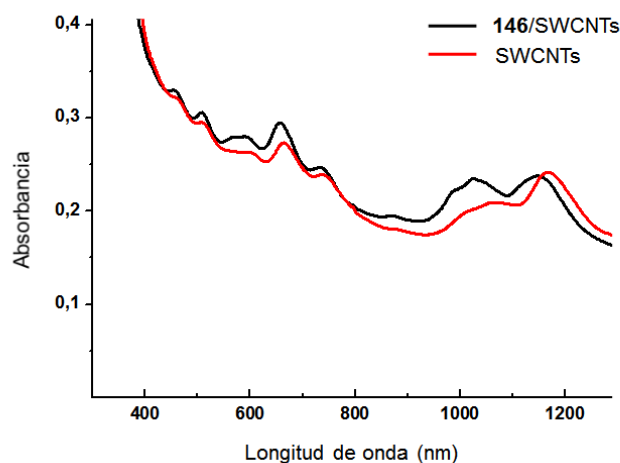
En la tabla 8 se pueden observar los valores de los máximos de cada una de estas bandas, menos las RBMs, a cada longitud de onda de irradiación y por cada uno de los métodos de preparación de la muestra.

**Tabla 8.** Posición del máximo de las principales bandas del espectro Raman, para los SWCNTs tipo HiPCO comerciales y su complejo con **146**: **146**/SWCNTs-1 corresponde a la muestra depositada en sólido; **146**/SWCNTs-2 corresponde a la muestra depositada en dispersión de acetona, que se deja evaporar antes de registrar el espectro.

	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), láser de 785 nm				$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ), láser de 532 nm			
	D	G <sup>-</sup>	G <sup>+</sup>	G'	D	G <sup>-</sup>	G <sup>+</sup>	G'
SWCNTs	1295	1564	1593	2581	1327	1540	1587	2647
<b>146</b> /SWCNT-1	1297	1566	1595	2581	1330	1545	1589	2651
<b>146</b> /SWCNT-2	1297	1566	15934	2581	1330	1562	1590	2657

Los desplazamientos sufridos por las bandas del espectro Raman indican la transferencia de carga desde los SWCNTs hacia las unidadesceptoras de TCAQ, mostrando así el carácter dador de los nanotubos de carbono.

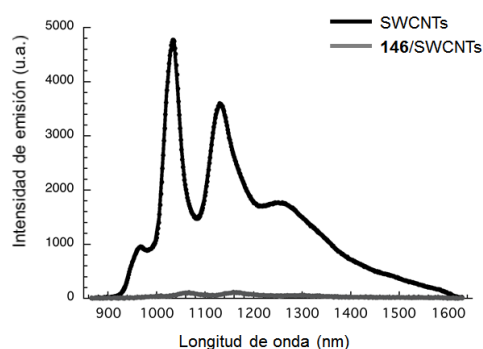
Con la espectroscopia UV-Vis-NIR se corroboran estos datos de comunicación electrónica entre los SWCNTs y las unidades de TCAQ del receptor. La transferencia de densidad electrónica desde los nanotubos a las unidadesceptoras de TCAQ provoca que las transiciones electrónicas requieran de más energía, al despoblarse los niveles más altos; de hecho, las singularidades de van Hove sufren un desplazamiento hacia el azul desde 465, 515, 575, 600, 660, 740, 860 1015, 1055, 1160 y 1295 nm hasta 450, 500 570 590, 650, 725, 980, 1025, 1155 y 1265 nm (figura 134).



**Figura 134.** Espectro UV-Vis-NIR de la muestra de nanotubos (rojo) y del complejo con **146** (negro), en el que se aprecia el desplazamiento hacia el azul.

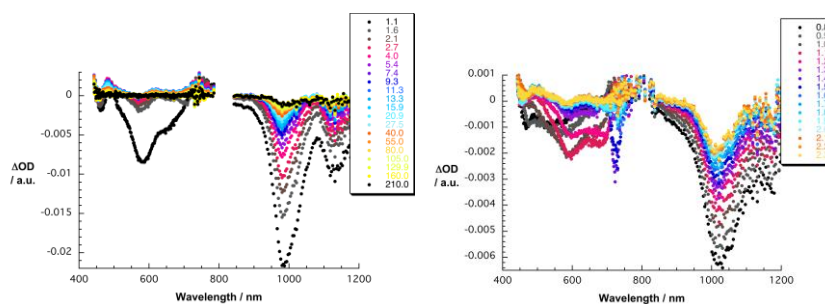
Además, la adición de SDBS a una disolución del complejo supramolecular, lleva a una recuperación solo parcial de las señales de los SWCNTs, lo que es indicativo de las fuertes interacciones entre el receptor y estos SWCNTs.

La comunicación electrónica entre estas unidades se demuestra también mediante la técnica de fluorescencia, utilizada por el grupo del Prof. Dirk M. Guldi en la Universidad de Erlangen para estudiar los agregados supramoleculares. En la región del infrarrojo cercano, se observan máximos de fluorescencia para los SWCNTs a 965, 1032, 1125 y 1250 nm, que son atribuibles a los SWCNTs de índices quirales (6,5), (7,5), (7,6) y (8,7). Estos máximos, a consecuencia de la redistribución electrónica que se produce al formarse la unión supramolecular, se desplazan a 1005, 1065, 1295 y 1445 nm, con una desactivación de la señal de fluorescencia del 90% como consecuencia de la desactivación no radiativa del estado excitado singlete (figura 135).



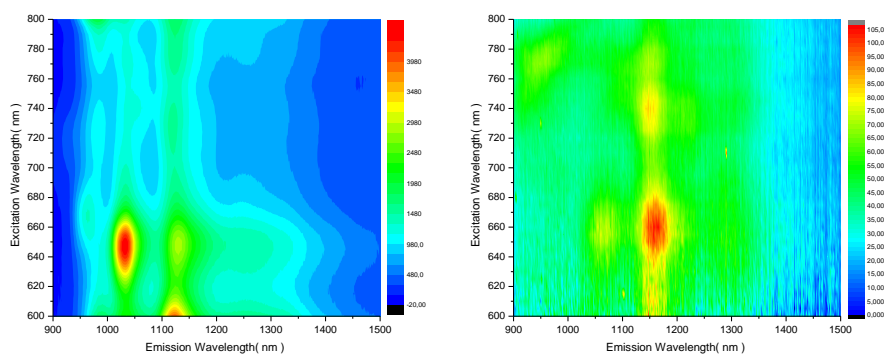
**Figura 135.** Espectro de fluorescencia en la región del NIR de los SWCNTs CoMoCAT comerciales (negro) y del híbrido **146**/SWCNTs (gris) a 650 nm, donde se aprecia el desplazamiento y la desactivación de la señal de fluorescencia al formarse el complejo.

Los espectros de absorción con resolución temporal revelaron el desplazamiento de los mínimos de absorción al inmovilizar el receptor de TCAQ, conjuntamente con la aparición de nuevos máximos y hombros, que indican la formación de especies transitorias con cortos tiempos de vida media. Además, se logra resolver la dinámica de la formación del par ión radical mediante diferentes análisis modificando la longitud de onda, llegando a unos tiempos de vida media de  $1.4 \pm 0.2$  y  $80 \pm 10$  ps para la separación y recombinación de cargas, respectivamente (figura 136).



**Figura 136.** Espectros de absorción con resolución temporal para (6,5)-SWCNTs/SDBS (izquierda) y **146**/(6,5)-SWCNTs (derecha), donde se aprecia la formación de nuevos máximos y el desplazamiento de los mínimos al unirse el receptor a los nanotubos.

Para complementar estos resultados, se llevaron a cabo experimentos preliminares de fluorescencia empleando para ello muestras de SWCNTs CoMoCAT enriquecidas en los tipos (7,6) y (6,5) (figura 137). A priori, las transiciones de energía media (7,6) parecen sufrir una desactivación de la fluorescencia mucho mayor que las de mayor energía (6,5)



**Figura 137.** Espectros tridimensionales de fluorescencia de los SWCNTs CoMoCAT enriquecidos: a la izquierda, el de la muestra enriquecida en el tipo (6,5); a la derecha, el de la muestra enriquecida en (7,6).

La espectroscopia de fluorescencia parece confirmar, así, el carácter dador de los SWCNTs al enfrentarlos al TCAQ, generándose un proceso de transferencia de carga desde los nanotubos hacia las unidadesceptoras.

En la actualidad, se están completando los estudios de absorción transitoria en las muestras de SWCNTs CoMoCAT enriquecidas con objeto de conocer si existe alguna preferencia por determinados índices quirales, a la vez que se está completando la caracterización microscópica de estos agregados mediante las técnicas de TEM y AFM.

### 2.3.2.- SOLUBILIZACIÓN DE SWCNTs A TRAVÉS DE FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE

El objetivo de la presente tesis doctoral de aumentar la procesabilidad y solubilidad de CNTs en disolventes orgánicos de uso común y/o medio acuoso, que se ha perseguido con buenos resultados siguiendo la estrategia de

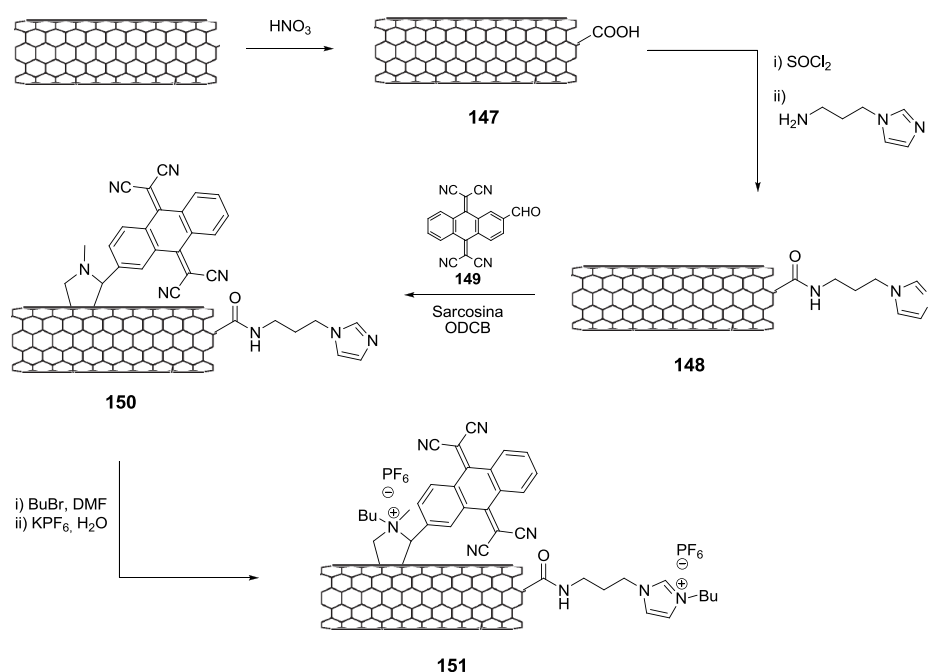
funcionalización supramolecular presentada en los epígrafes anteriores, también se ha abordado desde un punto de vista covalente. Así, se han logrado crear aductos funcionales de SWCNTs sustituidos con precursores de líquidos iónicos derivados de imidazol ([bmim][PF<sub>6</sub>]) e incorporando la unidad electroactiva de TCAQ. Las sales de imidazolio unidas covalentemente a los SWCNTs dotarán a estos de una solubilidad reversible entre el medio acuoso y orgánico, gracias al intercambio del contraión, mientras que el TCAQ introduce el control de las propiedades electrónicas, forzando a los SWCNTs a comportarse como electrodadores, carácter éste mucho menos explorado, como hemos visto anteriormente.

La funcionalización covalente se puede abordar de dos maneras diferentes: introduciendo los derivados de imidazol en los extremos de los SWCNTs y derivatizando las paredes con TCAQ, o al revés (TCAQ en los extremos y derivados de imidazol en las paredes).

### **2.3.2.1.- Sustitución covalente con sales de imidazolio en los extremos y TCAQ en las paredes**

La ruta sintética para llegar a SWCNTs funcionalizados covalentemente considerando esta primera estrategia se puede ver en el esquema 25. El primer paso consiste en un tratamiento ácido de la muestra comercial de SWCNTs (los empleados en este caso fueron de tipo HiPCO, con una pureza aproximada del 90%). Así, dicha muestra comercial se suspende en HNO<sub>3</sub> y se calienta a reflujo durante 24 h, para, a continuación, filtrar y lavar abundantemente con agua hasta que el pH es neutro. De esta forma, se logran introducir grupos funcionales en la estructura de los SWCNTs, fundamentalmente ácidos carboxílicos en los extremos de dichos SWCNTs (**147**). Adicionalmente, de esta forma se logra eliminar la mayoría de las trazas de catalizador de la muestra. A continuación, se derivatizan estos ácidos carboxílicos, por formación de un enlace amida con el 1-(3-aminopropil)imidazol agitando a 120° C durante 24 h previa conversión de los ácidos en cloruros de ácido por tratamiento con cloruro de tionilo. Los SWCNTs **148** resultantes se purifican mediante lavados sucesivos con THF, HCl, NaHCO<sub>3</sub> y agua hasta alcanzar pH neutro, y se derivatizan mediante una cicloadición 1,3-dipolar en una sonda de ultrasonidos

con 2-formil-TCAQ (**149**).<sup>214</sup> Este producto **149** se obtiene por oxidación de **79** con clorocromato de piridinio (PCC). La reacción de Prato<sup>162,215</sup> entre **149** y *N*-metilglicina en *o*DCB permite obtener los aductos **150**. Finalmente, estos se tratan con un exceso de *n*-BuBr en DMF, para obtener las especies cargadas, y con KPF<sub>6</sub> en agua, para provocar un intercambio del contraión, obteniendo así los SWCNTs funcionalizados covalentemente con sales de imidazolio y TCAQ (SWCNTS-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub>, **151**).



**Esquema 25.** Proceso sintético para llegar a los nanoconjugados SWCNTS-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> **151**.

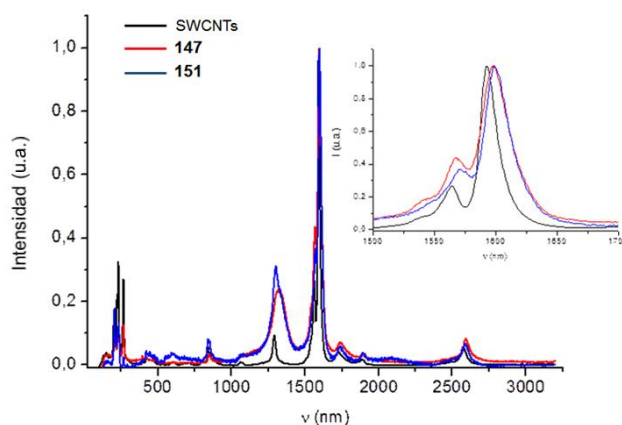
<sup>214</sup> M. A. Herranz, B. M. Illescas, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728.

<sup>215</sup> V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D. M. Guldi, D. Kukovec, H. Kuzmony, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14318.

Los derivados **151** obtenidos fueron estudiados por las técnicas analíticas habituales en este tipo de materiales: espectroscopia Raman, espectroscopia de absorción y emisión, microscopías de fuerza atómica y transmisión electrónica (AFM y TEM), análisis termogravimétrico (ATG) y espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS).

a) *Espectroscopia Raman*

Al registrar el espectro Raman de los SWCNTs-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> **151** y de sus precursores **147**, el aspecto más indicativo de la funcionalización covalente es un crecimiento en la intensidad de la banda D, al aumentar el número de defectos y de átomos de C que cambian su hibridación de  $sp^2$  a  $sp^3$  en estos SWCNTs con el tratamiento al que se someten. Además, de acuerdo con el dopaje de los SWCNTs al introducir una especie aceptora, la banda G sufre un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda (figura 138).



**Figura 138.** Espectro Raman de la muestra de SWCNTs comerciales (negro), tras el tratamiento ácido (**147**, rojo) y de los aductos SWCNTs-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> **151** (azul), irradiando a 785 nm.

Este incremento en la intensidad de la banda D provoca variaciones en la relación de intensidades entre ella y la banda G (coeficiente  $I_D/I_G$ ), habida cuenta de que ésta permanece casi inalterada, lo que supone una evidencia de la

sustitución covalente sobre las paredes de los SWCNTs, y una manera de cuantificarla: a mayor coeficiente  $I_D/I_G$ , mayor funcionalización covalente.<sup>216</sup> En la tabla 9 se pueden encontrar los valores de intensidad de estas bandas y del coeficiente  $I_D/I_G$  en cada caso.

**Tabla 9.** Valores de intensidad de las bandas D y G del espectro Raman de los SWCNTs comerciales, tras el tratamiento ácido (**147**) y de los aductos finales (SWCNTs-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub>, **151**), así como coeficiente de sus valores.

	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$
HiPCO SWCNTs	0.09	0.98	0.09
SWCNTs-COOH ( <b>147</b> )	0.32	1	0.32
SWCNTs-IL-TCAQ-PF <sub>6</sub> ( <b>151</b> )	0.37	1	0.37

Como se ve, el mayor aumento en el valor del coeficiente  $I_D/I_G$  se da tras el tratamiento ácido del primer paso de la ruta sintética; posteriormente, la reacción de cicloadición 1,3-dipolar sobre las paredes con 2-formil-TCAQ **149**<sup>214</sup> y sarcosina también provoca un incremento del coeficiente, pero en menor medida que el tratamiento anterior. Este hecho nos indica que la reacción de Prato se da en menor extensión que la introducción de grupos ácido carboxílico del primer paso, pues se introducen menos defectos en la estructura de los SWCNTs.

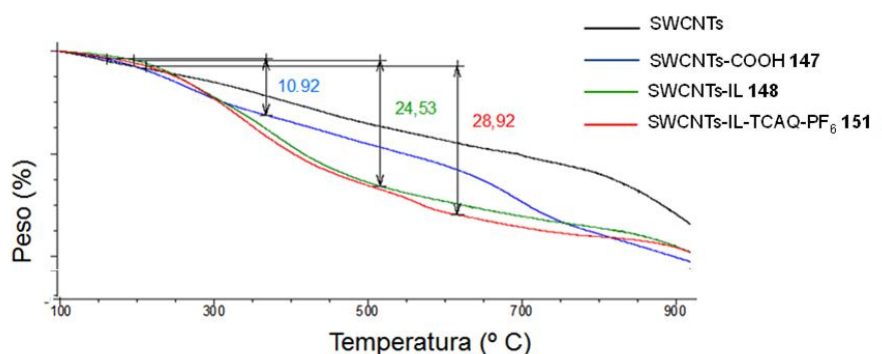
#### b) Análisis termogravimétrico (ATG)

El ATG consiste en someter a la muestra de análisis a un proceso de calentamiento controlado, al tiempo que se va midiendo la pérdida de masa asociada a ese calentamiento. De esta forma, se puede calcular el contenido de una muestra en un elemento determinado.<sup>217</sup>

<sup>216</sup> a) K. Bolasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, *1*, 180; b) F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. M. Muñoz, S. Giordani, A. Díaz-Ortiz, S. Filippone, G. Ruaro, M. Menegheti, M. Prato, E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14580.

<sup>217</sup> S. Campidelli, C. Soombar, E. Lozano-Díaz, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12544.

El ATG de las muestra de SWCNTs tipo HiPCO en ambiente oxidante ( $O_2$ ) reveló en ellos una pureza del 92.6%, con un 7.4% de impurezas de hierro (catalizador del proceso de síntesis de los nanotubos). Tras el tratamiento ácido al que se les sometió, esta pureza se incrementó al 96.7%, con un 3.3% de catalizador que no se pudo eliminar. La descomposición térmica de los grupos ácido, que contienen oxígeno en la estructura, se da a aproximadamente  $250^\circ C$ , con una pérdida de masa asociada del 12.5%. Llevando a cabo el ATG de los SWCNTs-IL-TCAQ- $PF_6$  **151** en atmósfera inerte, se aprecia una pérdida de masa del 28.9% a  $650^\circ C$  (figura 139). Esta pérdida de masa de los nanoconjugados **151** corresponde a una proporción de 188 átomos de carbono por cada grupo funcional (derivados de líquidos iónicos o TCAQ), en consonancia con SWCNTs covalentemente funcionalizados que se pueden encontrar en la bibliografía.<sup>169</sup>

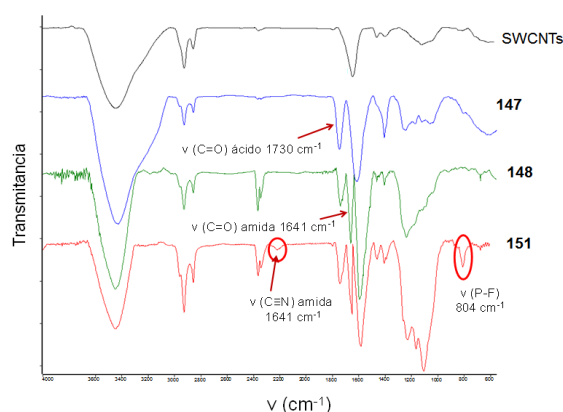


**Figura 139.** Análisis termogravimétrico de las muestras de SWCNTs comerciales, **147**, **148** y **151**.

### c) Espectroscopia IRTF

La espectroscopia IRTF también nos proporciona información relevante para el caso de la funcionalización covalente de SWCNTs. Al introducir los grupos carboxílicos (**147**), se aprecia fundamentalmente la aparición de las bandas correspondientes a estos grupos funcionales, esencialmente en torno a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (vibración C=O) y  $1200\text{ cm}^{-1}$  (elongación C-O). La banda a  $1570\text{ cm}^{-1}$ , provocada por la vibración en el plano del esqueleto C=C de los SWCNTs, permanece casi inalterada. La posterior introducción del líquido iónico (**148**) también altera sensiblemente el espectro IRTF, apareciendo la banda del grupo

amida a  $1641\text{ cm}^{-1}$ , sin desaparecer completamente la banda a  $1730\text{ cm}^{-1}$  de los grupos carboxílicos, lo que indica que la introducción de los derivados de imidazol formando ésteres no es completa. También aparecen nuevas bandas entre  $1500\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes a la torsión de los enlaces C-H de los derivados de imidazol. Al mismo tiempo, se observa que aparecen nuevas bandas entre  $2950\text{ y }2850\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la elongación de los enlaces C-H alifáticos, que en el material de partida viene dado por los defectos en la estructura de los SWCNTs. Finalmente, el producto final SWCNTs-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> **151** presenta una banda a  $2226\text{ cm}^{-1}$ , asignable a los grupos CN del TCAQ, y otra a  $804\text{ cm}^{-1}$ , de las tensiones P-F del contraión PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, que muestran indudablemente la formación de los nanoconjugados finales (figura 140).



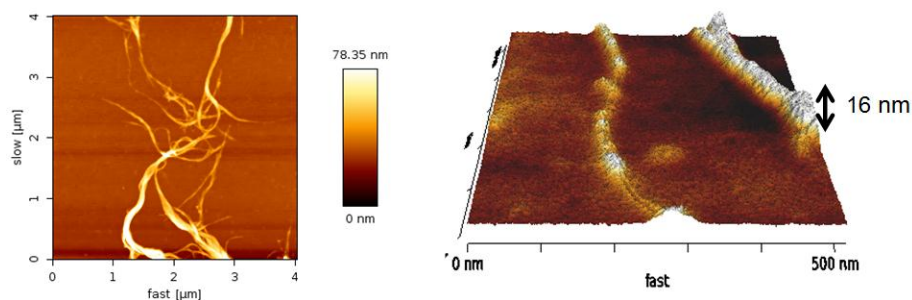
**Figura 140.** Espectro IRTF de los SWCNTs sin tratamiento (negro), tras la introducción de los grupos ácido (**147**, azul), con los derivados de imidazol (**148**, verde) y del producto final SWCNTs-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> (**151**, rojo).

Esta información acerca de la funcionalización se pudo cuantificar en cierta medida llevando a cabo un análisis elemental para estos mismos compuestos (SWCNTs, **147**, **148** y **151**), que proporciona datos numéricos del porcentaje de cada elemento en cada uno de los productos. Los valores más relevantes obtenidos mediante esta técnica son fundamentalmente el gran aumento del porcentaje de hidrógeno en la muestra al realizar el tratamiento con ácido nítrico (del 1% en la muestra comercial, proveniente de los defectos, al 2.85%), y la

aparición de nitrógeno al introducir los derivados de imidazol, que también experimenta un aumento desde el producto **148** hasta el producto final **151** (en **148** el nitrógeno representa un 5.76% de la masa total de la muestra, mientras que en **151** supone un 7.60%).

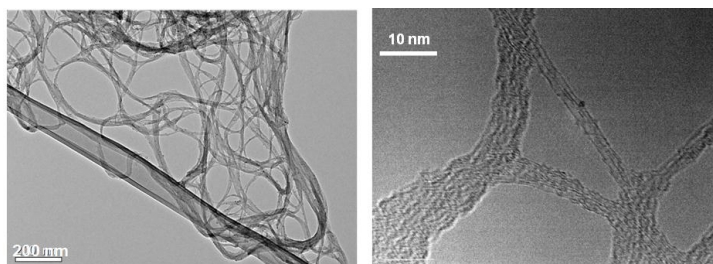
*d) Caracterización microscópica*

Gracias al empleo de las técnicas de AFM y TEM, se obtuvieron evidencias de la desagregación y dispersión de SWCNTs debido a la funcionalización covalente. Mediante AFM se caracterizó la muestra comercial de SWCNTs, obteniendo imágenes que revelan la presencia mayoritaria de agrupaciones de hasta 16 nm de altura (figura 141).



**Figura 141.** Imágenes de AFM de la muestra de SWCNTs comerciales sin funcionalización covalente.

Con la microscopía de transmisión electrónica se obtuvieron imágenes de los SWCNTs antes y después del proceso de síntesis del esquema 25, pudiendo así observar las diferencias estructurales que éste provoca. Antes de llevar a cabo ningún tratamiento sobre ellos, los SWCNTs comerciales muestran las características que ya hemos visto en el AFM, esto es, grandes agrupaciones de un gran número de SWCNTs apilados. Tras la funcionalización covalente, sin embargo, se observan agrupaciones más pequeñas, de 4 a 10 SWCNTs, junto a unidades aisladas (completamente individualizadas, figura 142).



**Figura 142.** Imágenes de TEM de la muestra comercial de SWCNTs (izquierda, barra de escala de 200 nm) y de los SWCNTS-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> **151** (derecha, barra de escala de 10 nm).

*e) Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)*

Mediante la espectroscopia XPS se puede obtener, de manera semicuantitativa, la estequiometría de la muestra.<sup>218</sup> A través de la comparación entre el producto final **151** con los SWCNTs funcionalizados con grupos ácido carboxílico **147**, se obtiene una medida del aumento en el porcentaje de diferentes elementos, como el N, que se va incorporando a la muestra en las sucesivas reacciones que permiten introducir el precursor del líquido iónico y la unidad de TCAQ, o el flúor, que aparece tras el intercambio iónico final.

El pico C 1s, que aparece a 284.9 eV, es indicativo de la estructura de los CNTs, deconvolucionándose en diferentes contribuciones pertenecientes a los C  $sp^2$  de las paredes de los nanotubos, sus transiciones  $\pi$ - $\pi$ , o los enlaces C-O y C=O de los grupos carbonilo.<sup>219</sup> A través de este pico se estima un porcentaje de C en **147** del 82.39%, y en **151**, del 67.41%.

Por su parte, el pico N 1s, a 399.5 eV y correspondiente a energías de enlaces que involucran átomos de N,<sup>220</sup> tal y como se espera no aparece en **147**, y en

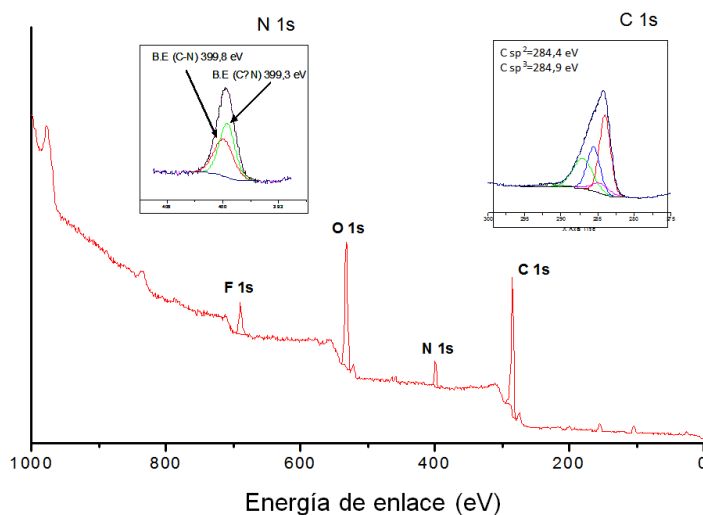
<sup>218</sup> a) M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, W. K. Maser, *Carbon* **2003**, *41*, 2246; b) S. Giordani, J. F. Colomer, F. Cattaruzza, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, D. Bonifazi, *Carbon* **2009**, *47*, 578.

<sup>219</sup> S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, K. Takahashi, H. Sakai, M. Abe, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5572.

<sup>220</sup> T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, *Carbon* **2005**, *43*, 153.

**151** se divide en dos contribuciones. La primera de ellas, a 399.8 eV, que supone el 45.8%, corresponde a los enlaces  $C\equiv N$  del TCAQ; la segunda, que suma el 54.2%, aparece a 399.3 eV, y proviene de las sales de imidazolio. Juntas dan un porcentaje del 5.35% de N en **151**.

Finalmente, los picos O 1s y F 1s nos proporcionan la cantidad relativa de O y F en las muestras.<sup>220</sup> El pico O 1s aparece en las dos muestras, a una energía de 532.3 eV, y de él se puede concluir un porcentaje de O del 17.61% en **147** y del 5.35% en **151**, y el F 1s, a 689.1 eV, arroja un porcentaje del 3.92% en **151**, que proviene del contraión (figura 143).

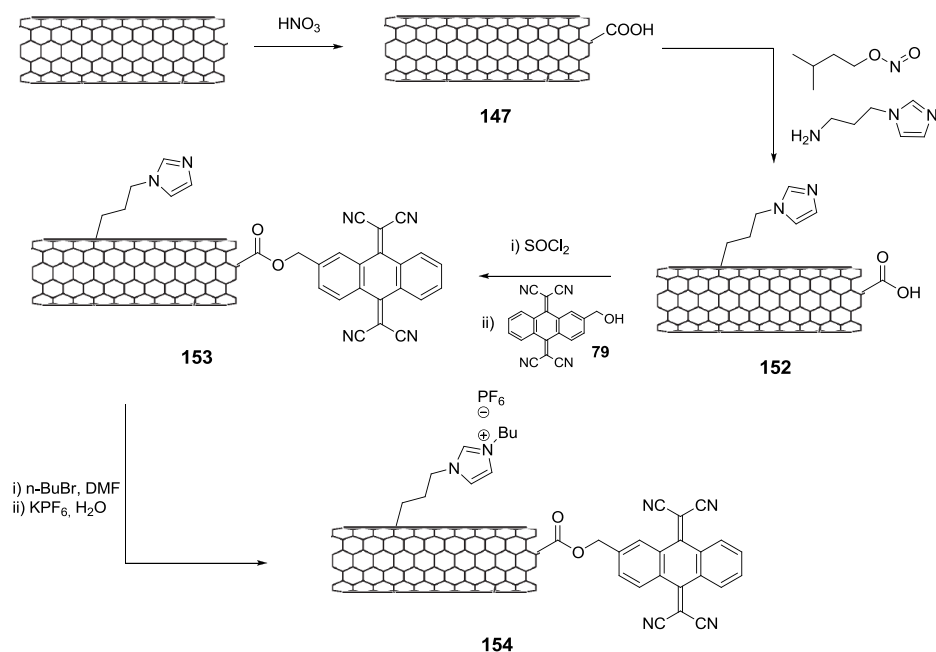


**Figura 143.** Espectro XPS de **151**, con los distintos picos señalados.

### 2.3.2.2.- Funcionalización covalente con sales de imidazolio en las paredes y derivados de TCAQ en los extremos

Con el fin de estudiar la influencia de la posición de las sales de imidazolio en la dispersión de sus agregados con SWCNTs, se llevó a cabo el intercambio de las posiciones de estos con la derivatización de TCAQ introducida en las paredes. Para ello, tras el tratamiento inicial de los SWCNTs con  $HNO_3$ , se llevó a cabo la reacción con 1-(3-aminopropil)imidazol en las condiciones de

Tour (nitrito de isoamilo, agua, atmósfera inerte),<sup>221</sup> que permitieron introducir este derivado de imidazol mayoritariamente en las paredes de los SWCNTs. Tras este primer paso, la conversión de los ácidos carboxílicos de los extremos en los correspondientes cloruros de ácido con  $\text{SOCl}_2$ , seguida de reacción con 2-hidroximetil-TCAQ **79**, condujo a la sustitución de los extremos de los SWCNTs con las unidades electroactivas. Por último, mediante tratamiento con exceso de *n*-BuBr en DMF seguido de intercambio iónico con  $\text{KPF}_6$  en agua, se obtiene el producto final con derivados de TCAQ en los extremos y sales de imidazolio sustituyendo las paredes (esquema 26).



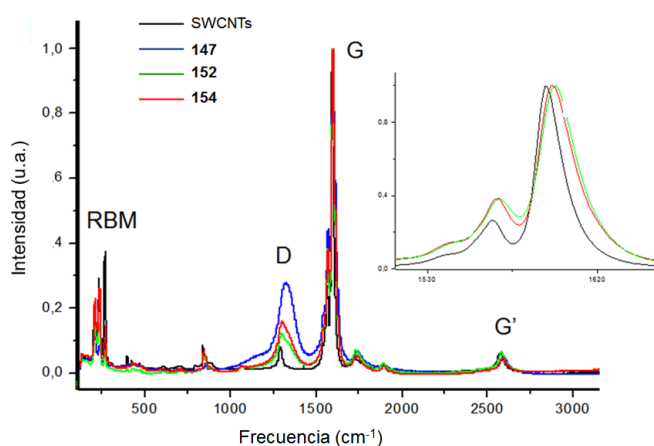
**Esquema 26.** Síntesis de SWCNTs derivatizados covalentemente con TCAQ en los extremos y sales de imidazolio en las paredes **154**.

<sup>221</sup> J. L. Bahr, J. Yong, D. V. Kosynkin, M. J. Branikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.

Estos nuevos aductos se estudiaron haciendo uso de las técnicas discutidas anteriormente.

a) Espectroscopia Raman

Al igual que en el caso anterior, la característica más importante del espectro Raman de estos aductos, que se registró irradiando con un láser rojo de 785 nm de longitud de onda, es el gran aumento de la intensidad de la banda D al introducir la funcionalización covalente, con el consiguiente aumento del valor del coeficiente  $I_D/I_G$ , al tiempo que se observa un desplazamiento de la banda G hacia mayores longitudes de onda al introducir la sustitución covalente de un aceptor de electrones, frente al que los SWCNTs exhiben un comportamiento dador de electrones (figura 144).

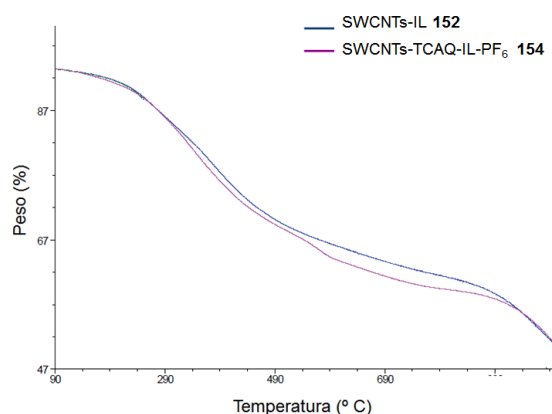


	$I_D$	$I_G$	$I_D/I_G$
HiPCO SWCNTs	0.09	0.98	0.09
SWCNTs-COOH ( <b>147</b> )	0.27	0.99	0.28
SWCNTs-COOH-IL ( <b>152</b> )	0.12	1	0.12
SWCNTs-IL-TCAQ-PF <sub>6</sub> ( <b>154</b> )	0.16	1	0.16

**Figura 144.** Espectro Raman a 785 nm de los SWCNTs tipo HiPCO empleados, **147**, **153** y **154**. Debajo, valores de  $I_D$  e  $I_G$  y su coeficiente para cada compuesto.

*b) Análisis termogravimétrico*

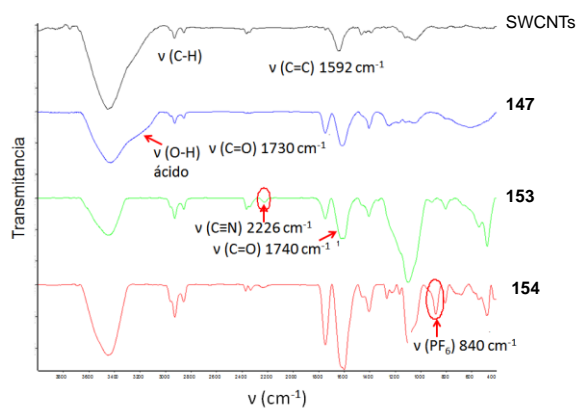
El ATG en atmósfera inerte permitió estimar, para el derivado **154**, una pérdida de masa del 19.3% a 650° C (figura 145), en comparación con el 28.9% que se obtuvo para el caso de **152**. Este valor, al igual que el menor coeficiente  $I_D/I_G$ , parece indicar un menor grado de funcionalización mediante este método (menor rendimiento en la reacción de Tour que en la de Prato).



**Figura 145.** ATG para **152** y **154** en atmósfera inerte.

*c) Espectroscopia IRTF*

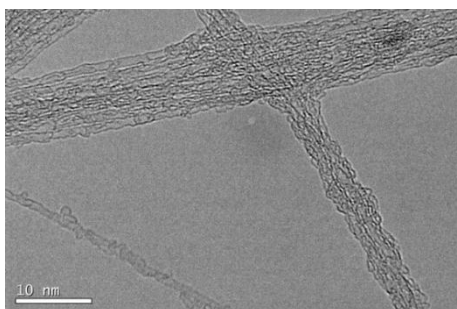
Como en el caso anterior, la aparición de nuevas bandas en el espectro IRTF nos demuestra inequívocamente la sucesiva funcionalización covalente sobre los SWCNTs. Así, en el espectro inicial se observan fundamentalmente las tensiones de los dobles enlaces C=C, junto con bandas pertenecientes a los enlaces C-H de los defectos. Estas bandas se harán proporcionalmente más importantes a medida que avanza la funcionalización. Al introducir los grupos ácido (**147**), aparecen sus bandas más características (3200, 1730  $\text{cm}^{-1}$ ), que desaparecen al transformar el producto en **153**, apareciendo entonces las bandas de los grupos CN del TCAQ (2226  $\text{cm}^{-1}$ ) y del grupo éster formado (1740  $\text{cm}^{-1}$ ). Con la introducción del contraíón para formar el producto final **154**, aparecen en el espectro las tensiones P-F a 840  $\text{cm}^{-1}$  (figura 146).



**Figura 146.** Espectro IRTF de los SWCNTs tipo HiPCO empleados y sus derivados **147**, **153** y **154**.

*d) Caracterización microscópica*

Las micrografías del derivado SWCNTs-TCAQ-IL-PF<sub>6</sub> **154** obtenidas por TEM revelaron las mismas propiedades morfológicas que para el caso de los aductos SWCNTs-IL-TCAQ-PF<sub>6</sub> **151**, esto es, pequeñas agrupaciones de hasta 10 unidades de SWCNTs coexistiendo con nanotubos completamente desagregados que se muestran individualizados (figura 147).



**Figura 147.** Imagen de TEM de los derivados **154**, con barra de escala de 10 nm.

La caracterización fotofísica de los agregados sintetizados permitirá establecer la influencia de las unidades de TCAQ en las propiedades electrónicas de los SWCNTs, a la vez que determinar si estas son afectadas en grado alguno por las diferentes estrategias empleadas para su preparación.

### **2.3.3.- SISTEMAS D-A DERIVADOS DE FULLERENOS ENDOÉDRICOS**

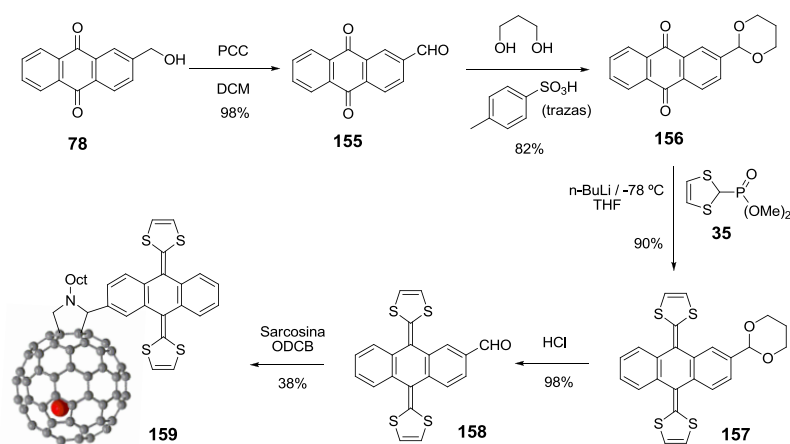
La formación de híbridos D-A con fullerenos endoédricos, como se ha visto en el apartado de antecedentes del presente capítulo, resulta muy interesante para explotar la aplicabilidad de estas nanoformas del carbono, que, aunque muy prometedoras, están todavía en un estadio bastante preliminar.

En la presente tesis doctoral se han preparado con éxito dos nuevos tipos de conjugados D-A derivados de endofullerenos y exTTF o TCAQ; en el primero de ellos, una unidad de La@C<sub>82</sub> se comporta como aceptor de electrones al ser conectada covalentemente al dador exTTF, mientras que en el segundo, el fullereno La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> cederá densidad electrónica al aceptor TCAQ, que se une a su superficie, al igual que en el primer caso, a través de una reacción de cicloadición 1,3-dipolar de iluros de azometino. Este trabajo ha sido llevado a cabo en colaboración con el Dr. Takano y el Prof. Akasaka en la Universidad de Tsukuba (Japón).

#### **2.3.3.1.- Síntesis y estudio de la díada La@C<sub>82</sub>-exTTF**

Para estudiar la capacidad aceptora de electrones del metalofullereno endoédrico La@C<sub>82</sub>, se diseñó una ruta de síntesis que permitiese unirlo covalentemente al dador electrónico exTTF, a través de una reacción de Prato de similares características a la empleada previamente en la funcionalización de La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>.<sup>190</sup> Este La@C<sub>82</sub> posee la particularidad de ser paramagnético;<sup>172b</sup> en general, los fullerenos endoédricos de capa abierta poseen unas propiedades electrónicas y magnéticas muy interesantes, y han sido menos estudiados que aquellos de estructura similar no paramagnéticos. A consecuencia de la transferencia electrónica desde el lantano a la caja, este endofullereno puede describirse como [La]<sup>3+</sup>[C<sub>82</sub>]<sup>3-</sup>, con un momento de spin electrónico que induce una reactividad comparable a la de un radical, además de magnetismo a nivel molecular y un aumento de la conductancia electrónica.

Para llevar a cabo la síntesis de la díada propuesta en el apartado de Objetivos, es necesario, en primer lugar, preparar el 2-formil-exTTF **158**, siguiendo el procedimiento descrito en nuestro grupo de investigación (oxidación de la 2-hidroximetilanttraquinona, protección del aldehído, condensación con el correspondiente fosfonato de 1,3-ditiol **35** y desprotección),<sup>222</sup> para a continuación llevar a cabo una cicloadición 1,3-dipolar (reacción de Prato) sobre el La@C<sub>82</sub>, en la que se obtienen varios regioisómeros que se separan por HPLC (esquema 27). El endofullereno de partida se preparó en el laboratorio del Prof. Akasaka en la Universidad de Tsukuba (Japón), siguiendo un método previamente descrito.<sup>223</sup>

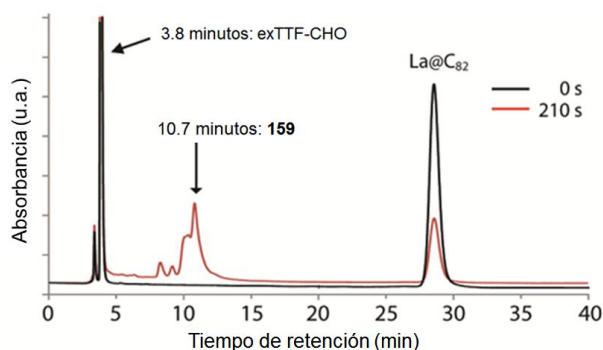


Esquema 27. Síntesis de la díada La@C<sub>82</sub>-exTTF **159**.

El cromatograma de HPLC obtenido en el transcurso de la reacción por la que se obtiene la díada **159** indica la presencia de varios productos (figura 148). Esta mezcla de productos se reduce únicamente a dos, que eluyen al mismo tiempo tras la adecuada purificación empleando un sistema de recirculación y una columna Buckyprep.

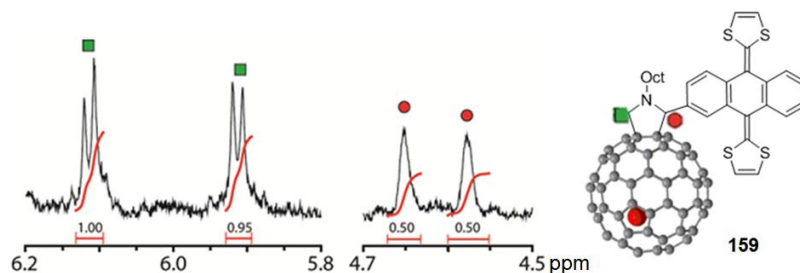
<sup>222</sup> N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 5690.

<sup>223</sup> K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 12831.



**Figura 148.** Cromatograma de HPLC para la reacción de Prato, a tiempo cero y tras 210 segundos. Condiciones: columna Buckyprep ( $\phi$  4.6  $\times$  250 mm); tolueno; 1.0 mL/min; longitud de onda de detección, 330 nm; temperatura, 40° C.

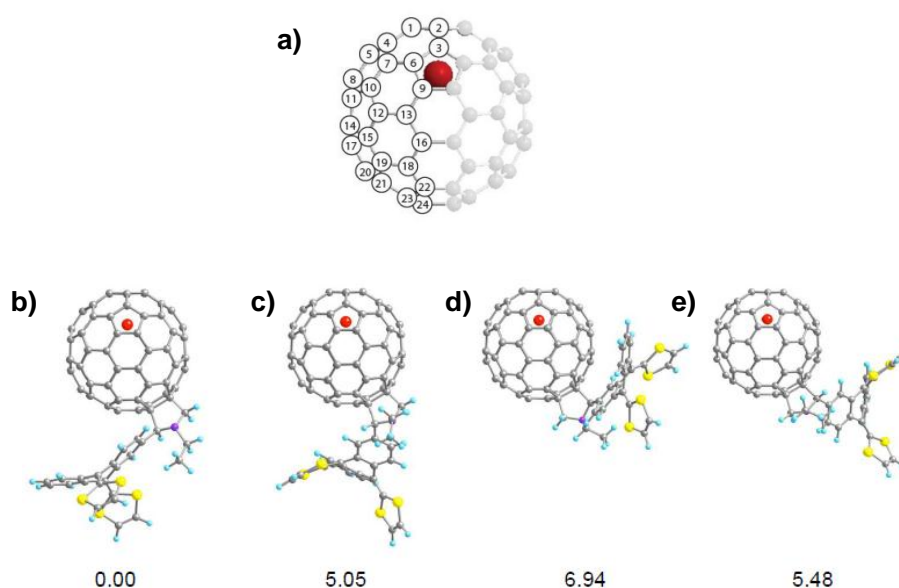
Las resonancias magnética nuclear (RMN) y de espín electrónico (ESR) confirman que los dos productos aislados en HPLC son dos isómeros de **159** en proporción 1:1. El espectro ESR de **159** muestra una señal correspondiente al octete esperado para este derivado pero ligeramente ensanchada y asimétrica.<sup>224</sup> Más claramente, la presencia de dos isómeros se puede ver en las señales pirrolidínicas del espectro de <sup>1</sup>H-RMN, puesto que aparecen dos señales de la misma intensidad e integral donde se esperaría encontrar una sola (figura 149).



**Figura 149.** Corte del espectro <sup>1</sup>H-RMN (500 MHz, CS<sub>2</sub>/acetona-*d*<sub>6</sub> 3:1) donde se ve la duplicidad de las señales del anillo de pirrolidina.

<sup>224</sup> Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Nasegousa, T. Akasaka, M. T. A. Liu, K. Kokura, E. Aorn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6858.

Cálculos teóricos a nivel DFT mostraron la posición más favorecida del endofullereno para la adición del iluro de azometino (los dos carbonos de mayor densidad de carga positiva de los 24 tipos de átomos de carbono no equivalentes en este endofullereno),<sup>172b</sup> revelando además que se podrían formar hasta cuatro diastereoisómeros termodinámicamente estables con una diferencia energética máxima de 6.94 kcal/mol (figura 150), a pesar del hecho de que solo se logró aislar dos de ellos.

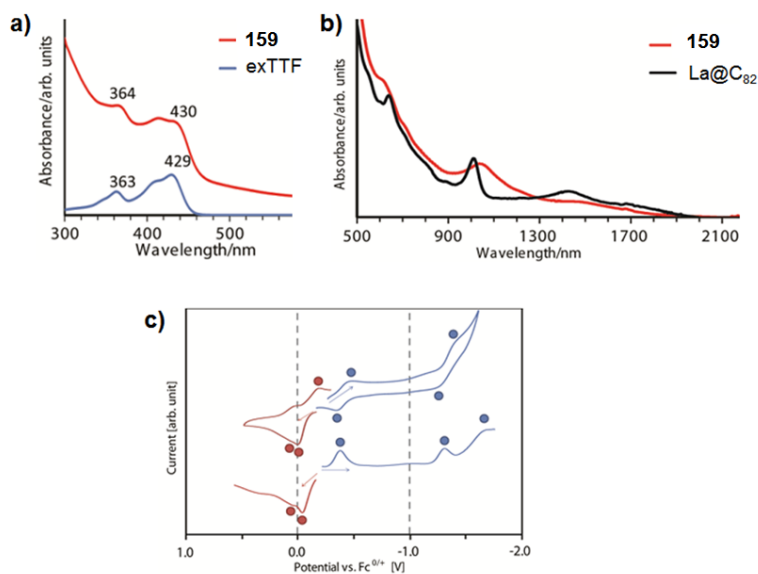


**Figura 150.** (a) Los 24 carbonos no equivalentes del La@C<sub>82</sub>; las posiciones preferentes de ataque son el C-21 y el C-23. (b-e) Representación de los cuatro diastereoisómeros posibles para **159**, con sus respectivas diferencias energéticas calculadas al nivel teórico M06-2X/6-31G(d)[H, C, N, S], LanL2DZ[La], con los grupos *n*-octilo sustituidos por etilo para mayor claridad. (b, d) El exTTF se sitúa hacia adelante. (c, e) El exTTF se sitúa hacia atrás.

El endofullereno La@C<sub>82</sub>, de simetría C<sub>2v</sub>, no es quiral cuando no se encuentra sustituido, debido al plano de reflexión que atraviesa la molécula por la mitad. Sin embargo, la asimetría del iluro de azometino y la posición no centrada del átomo de La en la jaula fullerénica, motivan la formación de los cuatro diastereoisómeros de la figura 150. La adición sobre los carbonos numerados como 21 y 23 del La@C<sub>82</sub> conduce a dos regioisómeros distintos, cada uno de los cuales está constituido por dos diastereómeros. Adicionalmente, cada uno de estos diastereoisómeros contiene, a su vez, dos enantiómeros, con lo que finalmente se obtiene un número teórico de ocho isómeros distintos.

Las propiedades electrónicas de la mezcla de diastereoisómeros obtenida **159** se analizaron mediante espectroscopia de absorción y voltamperometría cíclica (CV) y diferencial de pulso (DPV). En el espectro UV-Vis se puede observar que se mantienen las características de cada componente de la díada por separado (exTTF y La@C<sub>82</sub>, figura 154), de forma que, por ejemplo, la característica banda de absorción a 429 nm del exTTF no sufre desplazamiento reseñable. Además, los espectros simulados para los diastereómeros son muy similares, lo que indica que su estructura electrónica es esencialmente la misma.

Por su parte, los estudios electroquímicos muestran que la zona de oxidación está dominada por el exTTF, aunque el primer proceso (-0.04 V vs Fc/Fc<sup>+</sup>) está centrado en el endofullereno. Los cálculos teóricos mostraron que el HOMO se localiza sobre el La@C<sub>82</sub> y no sobre el exTTF, en concordancia con el dato de la primera oxidación. Las tres reducciones que se aprecian en los voltamperogramas (-0.38, -1.32, -1.66 vs Fc/Fc<sup>+</sup>) se relacionan bien con las del La@C<sub>82</sub>. Es importante también resaltar que todas las ondas de oxidación y reducción son señales bien definidas (figura 151), lo que demuestra la similar estructura electrónica de los diastereómeros de la mezcla predicha por los cálculos teóricos.



**Figura 151.** Espectros de absorción de la mezcla isomérica **159** y los productos de partida (a y b) y voltamperograma cíclico (c, arriba) y diferencial de pulso (c, abajo) de **159**, medidas en *o*-DCB, con las oxidaciones en rojo y las reducciones en azul.

En la tabla 10 se pueden encontrar los potenciales redox obtenidos mediante DPV, junto a los valores de referencia de los materiales de partida. La poca diferencia entre los potenciales obtenidos y los del 2-formil-exTTF **158** y el La@C<sub>82</sub> nos demuestran, una vez más, la escasa comunicación electrónica en el estado fundamental entre las unidades dadora y aceptora en la díada, de acuerdo con los resultados obtenidos por cálculos teóricos y por medio de la espectroscopia de absorción.

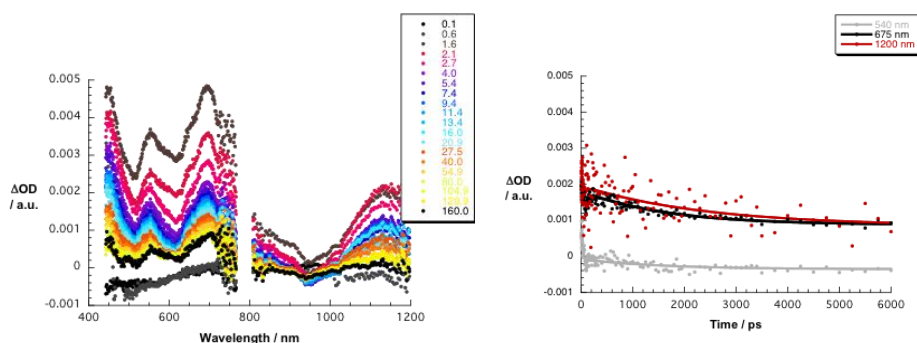
**Tabla 10.** Potenciales redox de los productos de partida y **159** (mezcla de diastereoisómeros), en las condiciones de trabajo indicadas.<sup>a,b</sup>

	$E_{ox}^2$	$E_{ox}^1$	$E_{red}^1$	$E_{red}^2$	$E_{red}^3$
<b>159</b>	0.05 <sup>c</sup>	-0.04 <sup>c</sup>	-0.38	-1.32	-1.66 <sup>c</sup>
exTTF-CHO	0.06 <sup>d</sup>				
La@C <sub>82</sub>		0.07	-0.42	-1.34	-1.53 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Valores en voltios frente al sistema Fc/Fc<sup>+</sup> obtenidos por DPV.

<sup>b</sup>Condiciones: electrodo de trabajo y contraelectrodo de Pt; electrodo de referencia, Ag<sup>0/+</sup>; electrolito soporte, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> en *o*-DCB. CV: velocidad de barrido, 50 mV s<sup>-1</sup>. DPV: amplitud de pulso, 50 mV; velocidad de barrido, 20 mV s<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Irreversible. <sup>d</sup> Quasi-reversible.

Para evaluar las interacciones electrónicas en el estado excitado, se llevaron a cabo estudios fotofísicos en el grupo del Prof. Guldi, bajo excitación a 387 nm. En ellos se aprecia la formación de un estado excitado de corto tiempo de vida media para el exTTF,<sup>190</sup> marcado por la aparición de especies transitorias a 465 y 615 nm, y de un estado excitado doblete para el La@C<sub>82</sub>, caracterizado por máximos de absorción a 405, 550, 695, 900 y 1140 nm y un mínimo a 950 nm.<sup>188</sup> Al estudiar la díada **159** (en forma de mezcla de dos diastereómeros), se observa la formación instantánea, tras la irradiación, de estados excitados centrados en el exTTF y el La@C<sub>82</sub>, a lo largo del visible e infrarrojo cercano. En un tiempo menor de 10 ps, estos estados excitados evolucionan a la formación del par ión radical (La@C<sub>82</sub>)<sup>-</sup>.(exTTF)<sup>+</sup>, que muestra una recombinación de cargas excepcionalmente lenta (2.4 ns en THF, figura 152).



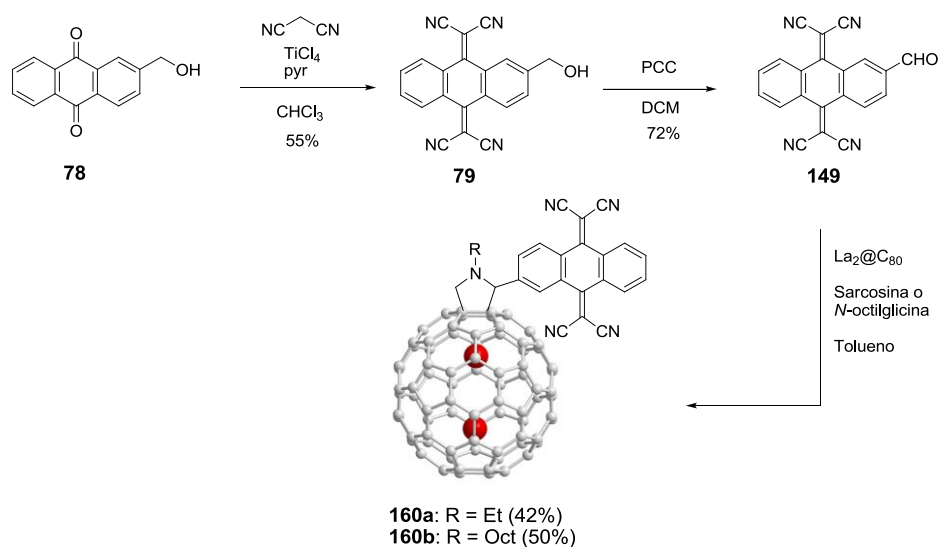
**Figura 152.** Espectro de absorción diferencial en el visible e infrarrojo cercano de **159** en THF obtenido por fotólisis irradiando a 387 nm con diferencias de tiempo de entre 0 y 200 ps (izquierda), y perfil de absorción temporal del espectro anterior en THF a 465 (rojo) y 915 nm (negro), monitorizando los procesos de separación y recombinación de cargas (derecha).

### 2.3.3.2.- Síntesis y estudio de díadas $\text{La}_2@C_{80}$ -TCAQ

La capacidad dadora de electrones del endofullereno  $\text{La}_2@C_{80}$  se evaluó uniéndolo covalentemente al aceptor electrónico TCAQ, a través de una cicloadición 1,3-dipolar. De esta forma se lograron sintetizar, aislar y caracterizar dos nuevos conjugados, **160a** y **160b**, según se emplee *N*-etilglicina o *N*-octilglicina. Además, los estudios electroquímicos permitieron comprobar el carácter redox anfótero de estas díadas, al tiempo que se observó una débil transferencia electrónica en el estado fundamental conjuntamente con la formación, sin precedentes hasta ahora, del par ión radical  $(\text{La}_2@C_{80})^{\cdot+}$ - $(\text{TCAQ})^{\cdot-}$  en el estado excitado.

La síntesis de estos nuevos productos comienza con la preparación de 2-formil-TCAQ **149** mediante una oxidación de 2-hidroximetil-TCAQ **79** con clorocromato de piridinio en medio diclorometano anhidro, obteniendo el producto con un 72% de rendimiento.<sup>214</sup> Éste se hace reaccionar con el endofullereno a reflujo de tolueno en presencia de *N*-etilglicina o *N*-octilglicina, según la conocida reacción de Prato (esquema 28), para obtener, tras la purificación adecuada, los productos respectivos **160a** ó **160b**, comparativamente en menos tiempo que empleando benzaldehído o 2-formil-

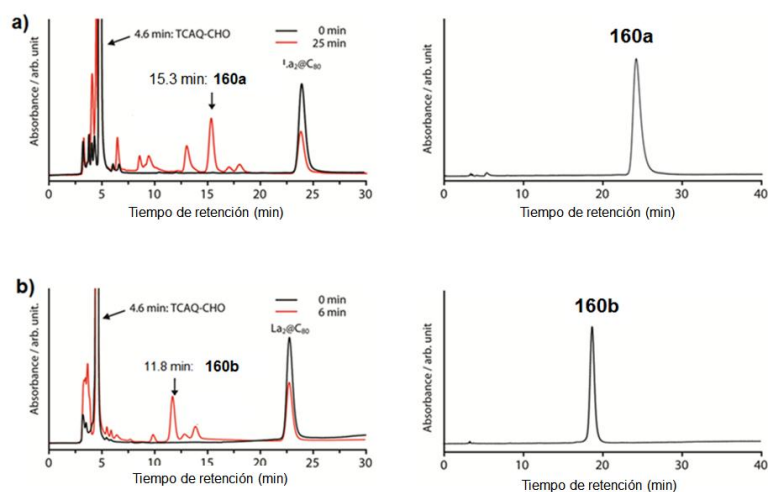
exTTF **158** (la reacción transcurre aproximadamente cinco veces más rápido). Este hecho se debe a la capacidad electroceptora del TCAQ, que aumenta la reactividad del iluro de azometino formado.<sup>225</sup>



Esquema 28. Síntesis de las díadas La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>-TCAQ **160a** y **160b**.

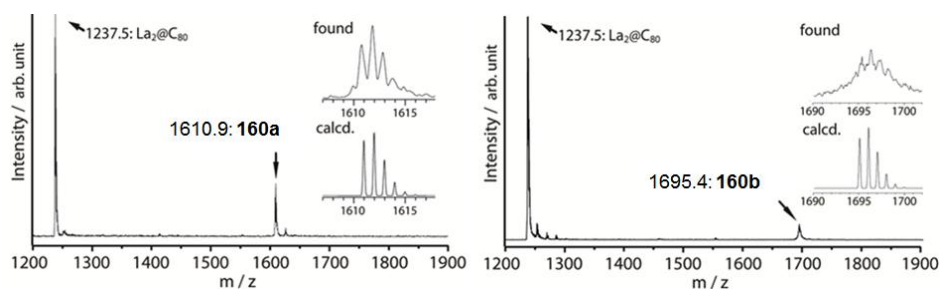
Las díadas **160a** y **160b** se purificaron por HPLC de recirculación empleando una columna de tipo Buckyprep, obteniendo purezas mayores del 98%. El tiempo de retención de **160b** es menor que el de **160a**, lo que sugiere que la cadena de *n*-octilo reduce las interacciones intermoleculares entre el compuesto y la columna de HPLC, reduciéndose el tiempo de elución (figura 153).

<sup>225</sup> S. Filippone, M. Izquierdo, A. Martín-Domenech, S. Osuna, M. Solá, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5938.



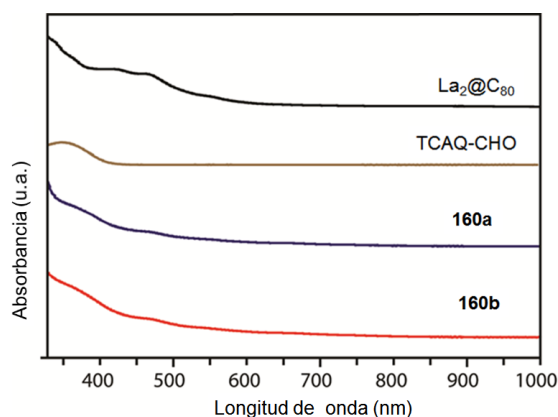
**Figura 153.** (a) Cromatograma del crudo de reacción a tiempo cero y tras 25 minutos para la formación de **160a** (izquierda) y del producto puro (derecha). (b) Cromatograma del crudo de reacción a tiempo cero y tras 6 minutos para la formación de **160b** (izquierda) y del producto puro (derecha). Condiciones: columna 5PYE ( $\varnothing$  4.6 x 250 mm) para el crudo, Buckyprep para los productos; tolueno 1.0 mL/min; 330 nm; 40° C.

Los espectros de MALDI-TOF evidenciaron la formación de los aductos. En estos espectros, el pico más intenso corresponde a  $\text{La}_2\text{@C}_{80}$ , generado por fragmentación de los productos (figura 154).



**Figura 154.** Espectro MALDI-TOF de **160a** y **160b**.

La espectroscopia UV-Vis-NIR indica la formación de los aductos de tipo [5,6]-cerrado, pues el perfil de los espectros se diferencia claramente de los de tipo [6,6]-cerrado que se pueden encontrar en la bibliografía (figura 155).<sup>226</sup>



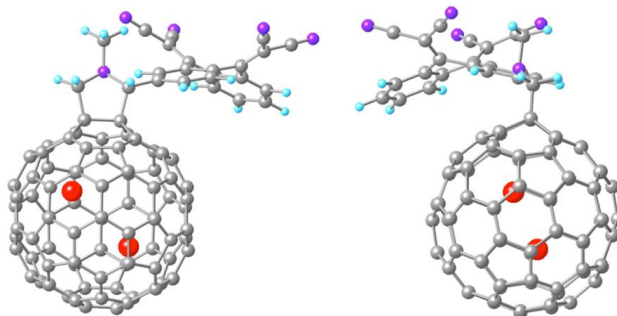
**Figura 155.** Espectro UV-Vis-NIR de los productos de partida (endofullereno  $\text{La}_2@C_{80}$  y 2-formil-TCAQ **149**) y de los aductos finales, registrados en tolueno.

El espectro de absorción de los derivados fullerénicos en general se relaciona, en la zona del visible-infrarrojo cercano, con la naturaleza del sistema  $\pi$  electrónico, que es muy diferente para el caso de los aductos [5,6] ó [6,6] cerrados, lo que permite identificar inequívocamente cada caso. Además, esta identificación se ve reforzada por los valores de desplazamiento químico en el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  para los protones pirrolidínicos, acorde con lo esperado para aductos de tipo [5,6]-cerrado.<sup>172</sup>

Cálculos teóricos llevados a cabo a nivel DFT confirman que para esta díada, el isómero [5,6] es termodinámicamente más estable que el [6,6] (figura 156). Los resultados obtenidos con estos cálculos concuerdan en gran medida con los

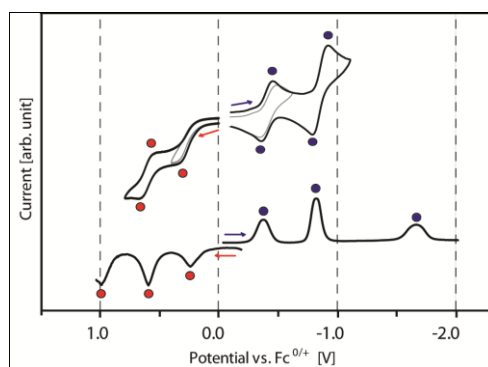
<sup>226</sup> a) M. Yamada, M. Omura, S. Sato, I. C. Someya, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Kato, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 10533; b) M. Yamada, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1402.

estudios previos de sistemas de tipo C<sub>60</sub>-TCAQ.<sup>227</sup> Estos mismos cálculos predicen la existencia de ocho distintos isómeros de tipo [5,6]-cerrado.



**Figura 156.** Dos vistas distintas de la estructura más estable (isómero [5,6] cerrado) calculada para **160a** a nivel DFT mediante la aproximación M06-2X/6-31G(d)[C, H, N], LanL2DZ[La].

En los espectros UV-Vis no se obtiene ninguna evidencia de que se dé algún proceso de transferencia de carga intramolecular en el estado fundamental, lo que indica que las interacciones electrónicas entre la caja fullerénica y el TCAQ en este estado deben ser débiles. Un análisis más exhaustivo de este hecho para el producto **160b** se llevó a cabo mediante las técnicas de CV y DPV (figura 157).



**Figura 157.** Voltamperograma cíclico (arriba) y diferencial de pulso (abajo) para **160b**, medidos en *o*-DCB frente a Fc/Fc<sup>+</sup>. En azul están marcadas las reducciones; en rojo, las oxidaciones.

<sup>227</sup> B. M. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5986.

La primera onda de reducción de los voltamperogramas corresponde a un proceso de un electrón en la jaula fullerénica. Por el contrario, la segunda reducción implica un proceso de dos electrones que involucra al TCAQ. La primera oxidación corresponde a la pérdida de un electrón por parte del nitrógeno pirrolidínico, proceso reversible quasi-reversible dependiendo del fullereno y de la estructura de la pirrolidina. Las siguientes dos ondas de oxidación corresponden a procesos de pérdidas de electrones en el endofullereno. Los valores de potencial redox de las distintas ondas (tabla 11) son muy parecidos a los que se pueden encontrar en la bibliografía para el sistema análogo sin incorporar la unidad TCAQ (tan solo la fulleropirrolidina),<sup>190</sup> lo que muestra una vez más la escasa comunicación electrónica entre el aceptor y el fullereno en el estado fundamental.

**Tabla 11.** Potenciales redox de los productos de partida, **160b** y el sistema de referencia sin TCAQ, en las condiciones de trabajo indicadas.<sup>a,b</sup>

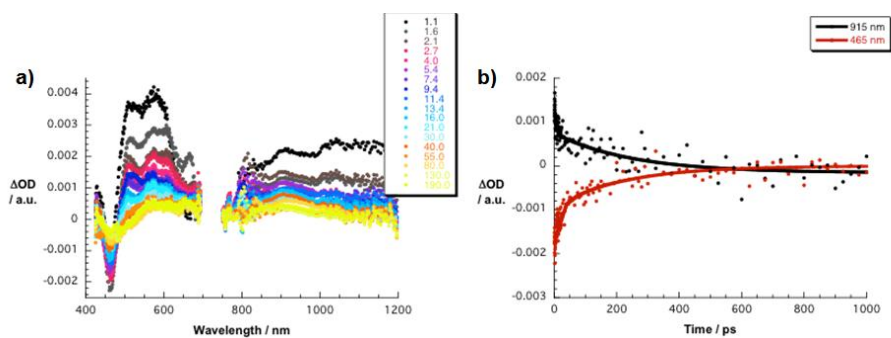
	$E_{ox}^3$	$E_{ox}^2$	$E_{ox}^1$	$E_{red}^1$	$E_{red}^2$	$E_{red}^3$
<b>160b</b>	0.98 <sup>c</sup>	0.59	0.24 <sup>c</sup>	-0.45	-0.91	-1.66 <sup>c</sup>
<b>149</b>				-0.72		
Fulleropirrolidina <sup>d</sup>	1.00 <sup>c</sup>	0.59	0.20	-0.44	-1.70	-2.22 <sup>c</sup>
La <sub>2</sub> @C <sub>80</sub> <sup>e</sup>		0.95 <sup>c</sup>	0.56	-0.31	-1.71	-2.13 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Valores en voltios con referencia Fc/Fc<sup>+</sup> obtenidos a partir del DPV.

<sup>b</sup> Condiciones: electrodo de trabajo y contraelectrodo de platino; electrodo de referencia, SCE; electrolito soporte, 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> en *o*-DCB. CV: velocidad de barrido, 50 mV s<sup>-1</sup>. DPV: amplitud de pulso, 50 mV; velocidad de barrido, 20 mV s<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> Irreversible. <sup>d</sup> Datos en la referencia bibliográfica n° 191.

Por último, también se llevaron a cabo medidas de absorción transitoria de **160b** en la escala de femtosegundos, en el laboratorio del Prof. Guldi (Universidad de Erlangen, Alemania), en las que se aprecia la formación del estado excitado singlete del La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>, a pesar de la presencia del TCAQ, pues se observa fuertes absorciones singlete-singlete de esta especie inmediatamente después de la excitación con el láser. Además, en la zona del visible se forma un mínimo muy

acusado a 470 nm y un máximo a 590 nm, que corresponden a la formación del anión-radical en el TCAQ.<sup>69c</sup> En la región del infrarrojo cercano se observan máximos anchos entre 900 y 1200 nm, correspondientes a la cesión de un electrón por parte del endofullereno, lo que evidencia la formación del par ión radical  $(La_2@C_{80})^{+\cdot}$ .  $(TCAQ)^{\cdot-}$ , especie metaestable para la que se calculan tiempos de vida media de hasta  $230 \pm 15$  ps en THF (figura 158).



**Figura 158.** a) Espectro de absorción diferencial en el visible e infrarrojo cercano de **160b** en THF obtenido por fotolisis irradiando a 387 nm con diferencias de tiempo de entre 0 y 200 ps. b) Perfil de absorción temporal del espectro anterior en THF a 465 (rojo) y 915 nm (negro), monitorizando los procesos de separación y recombinación de cargas.

## **2.4. PARTE EXPERIMENTAL**

### 2.4.1.- TÉCNICAS GENERALES UTILIZADAS

Las técnicas comunes con el capítulo anterior se llevaron a cabo en los mismos equipos con el mismo procedimiento y se encuentran recogidos en la parte experimental del capítulo 1.

- Los SWCNTs fueron comprados a Carbon Nanotechnologies (lote P0343, pureza > 93%, longitud 100-1000 nm, diámetro 0,8-1,2 nm).

- *Medidas fotofísicas*: el estudio fotofísico ha sido realizado en la Universidad de Erlangen (Alemania) en el grupo del Prof. D. M. Guldi. Los estudios de fotólisis de destello en la escala del picosegundo fueron llevados a cabo empleando un láser Nd:YAG pulsado (anchura del láser: 18 ps, 2-3 mJ/pulso), modelo YG-501DP de Quantel. Los estudios de fotólisis de destello en la escala del nanosegundo se realizaron empleando un láser Nd:YAG (532 nm, anchura de pulso 6 ns, 5-10 mJ/pulso) de Quanta-Ray CDR o un Moletron UV-400 (337.1 nm, anchura de pulso 8 ns, 1 mJ/pulso), en una geometría de excitación inversa. La respuesta fue digitalizada con un digitalizador programable Tektronix 7912 AD. Los experimentos de radiólisis de pulso se llevaron a cabo empleando un acelerador electrónico lineal, modelo TB-8/16-1S. Los espectros de absorción electrónica se registraron en un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic Array. Los espectros de emisión se realizaron en un espectrofluorímetro SLM 8100. Los espectros de fluorescencia en estado transitorio se registraron con un espectrofotómetro Horiba FluoroMax3 en la región del visible y Horiba FluoroLog3 con detector IGA Symphony (5121 1  $\mu$ m) en el NIR.

- *Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)*: los experimentos de AFM se han llevado a cabo en un microscopio SPN Nanoscope IIIa, operando en modo "tapping" y con una punta RTESPA (Veeco) a una frecuencia de 235 KHz. Para la adquisición de las imágenes, se depositó una gota de disolución de la muestra en el disolvente adecuado sobre una oblea de silicio. Esta oblea se observa directamente con el microscopio de fuerza atómica una vez se ha secado el disolvente.

- *Microscopía de transmisión electrónica (TEM)*: para llevar a cabo estos experimentos, los equipos empleados han sido un TEOL 2000-FX, con voltaje de aceleración de 200 kV y un Philips CM 300 UT High Resolution TEM (300 kV). Para registrar las imágenes, se depositó una gota de la muestra en

disolución sobre una película Formvar situada sobre una rejilla de cobre o de carbono, que se observa tras el secado del disolvente.

- *Espectroscopia Raman*: se empleó un equipo LabRAM HR-800, registrando los espectros a temperatura ambiente e irradiando con dos láseres distintos (785 y 532  $\text{cm}^{-1}$ ).

- *Análisis termogravimétrico (ATG)*: para estudiar la descomposición térmica de los productos se empleó un equipo TA TGA Q500 con  $\text{O}_2$  como atmósfera oxidante y  $\text{N}_2$  como atmósfera inerte. La muestra (aproximadamente 0.5 mg) se introdujo en un crucible de platino, y, tras estabilizar la temperatura a 90° C, se aumentó ésta con un gradiente de 10° C/min hasta los 1000° C.

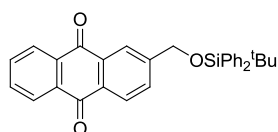
- *Cromatografía líquida de alta presión (HPLC)*: la separación de compuestos por HPLC se llevó a cabo en el laboratorio del grupo del Prof. Akasaka de la Universidad de Tsukuba (Japón), empleando en un equipo JASCO HPLC una columna preparativa Buckyprep ( $\varnothing$  4.6 x 250 mm) para separación y una 5PYE ( $\varnothing$  4.6 x 250 mm) para detección.

- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS): los análisis por XPS se realizaron en un espectrofotómetro SPECS 55004361 con fotones de aluminio no monocromáticos (200 W – 12 kV) como fuente de excitación. Los análisis semicuantitativos se calcularon en base a la señal C1s (284.3 eV). La muestra se introdujo en forma de lentes de 8 mm de diámetro.

## 2.4.2.- SOLUBILIZACIÓN DE CNTs MEDIANTE LA FORMACIÓN DE HÍBRIDOS SUPRAMOLECULARES D-A

### 2.4.2.1.- Solubilización de SWCNTs en disolventes orgánicos

#### 2-(*terc*-Butildifenilsililoximetil)antraquinona (119)<sup>197</sup>



A una disolución de 2-hidroximetilantraquinona **78** (1 g, 4.2 mmol) en 50 mL de THF anhidro se añade, bajo atmósfera de argón, cloruro de *terc*-butildifenilsilano (1.32 g, 5.03 mmol), y seguidamente se añade imidazol (1.43 g, 21 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura

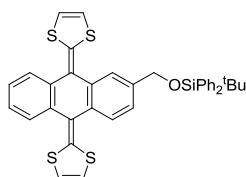
ambiente durante 16 h. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida, el residuo se disuelve en diclorometano y se lava con agua. La fase orgánica se lava sobre MgSO<sub>4</sub> anhidro y se evapora el disolvente, para purificar el crudo por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando hexano/diclorometano 2:1 como eluyente, obteniendo un sólido amarillo pálido con un 89% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.33-8.25 (m, 4H), 7.83-7.79 (m, 3H), 7.73-7.70 (m, 4H), 7.47-7.38 (m, 6H), 4.92 (s, 2H), 1.16 (s, 9H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 183.1, 182.9, 147.9, 135.4, 134.7, 134.0, 133.9, 133.4, 133.3, 132.8, 132.2, 131.2, 129.8, 129.5, 127.7, 127.6, 127.4, 127.0, 124.2, 64.8, 26.7, 26.4, 19.2.

MS (ESI) *m/z*: 476.2 [M]<sup>+</sup>.

**2-(*tert*-Butildifenilsililoximetil)-9,10-bis(1,3-ditiole-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (120)**<sup>198</sup>



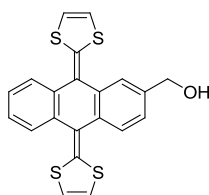
A una disolución de fosfonato de 1,3-ditiole **35** (212 mg, 1 mmol) en THF anhidro (100 mL) a -78° C y bajo atmósfera de Ar, se adiciona *n*-butillitio 1.6 M en hexano (0.7 mL, 1.1 mmol) y se agita durante 30 minutos. A continuación, manteniendo la temperatura a -78° C, se añade la 2-(*tert*-butildifenilsililoximetil)-9,10-antraquinona **119** (119 mg, 0.25 mmol) disuelta en THF anhidro (100 mL). Se mantiene la baja temperatura durante 1 h y se deja que la reacción evolucione a temperatura ambiente durante la noche. Tras evaporar el disolvente, se adiciona agua (100 mL) y se extrae con diclorometano (3 x 75 mL). Los extractos orgánicos se unen y se lavan secuencialmente con agua (2x75 mL) y disolución saturada de NaCl (1x75 mL), se secan sobre sulfato magnésico y se filtran. Se elimina el disolvente a vacío y el residuo se purifica por cromatografía en columna de gel de sílice (hexano/ diclorometano 2:1) para dar un sólido amarillo con un rendimiento del 82%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.25-8.14 (m, 7H), 8.03-7.72 (m, 10H), 6.79 (s, 4H), 4.83 (m, 2H), 1.16 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 138.9, 136.9, 135.6, 135.3, 135.0, 134.0, 133.4, 129.7, 125.9, 124.9, 124.8, 123.4, 122.4, 122.2, 117.3, 117.2, 117.1, 117.0, 65.4, 26.9, 19.3.

MS (MALDI)  $m/z$ : 648  $[\text{M}]^+$ .

### 2-Hidroximetil-9,10-bis(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (**121**)<sup>198</sup>



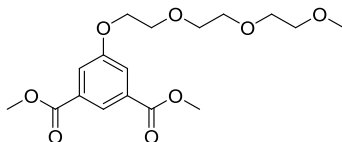
A una disolución de 2-(*terc*-Butildifenilsililoximetil)-exTTF **120** (1.12 g, 1.74 mmol) en 125 mL de DMF anhidra se añade, bajo atmósfera de Ar, fluoruro de tetrabutilamonio (820 mg, 2.61 mmol). La mezcla de reacción se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 16 h. Transcurrido ese tiempo, se añaden 200 mL de agua y se extrae con cloruro de metileno (3x100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo resultante se purifica mediante cromatografía en columna empleando cloroformo como eluyente. Se obtiene un sólido amarillo con un rendimiento del 97%.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 7.66-7.57 (m, 4H), 7.36-7.23 (m, 3H), 6.74-6.73 (m, 4H), 5.29 (t,  $J = 5.6$  Hz, 1H), 4.54 (d, 2H,  $J = 5.6$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 137.3, 134.8, 129.6, 127.7, 126.0, 125.2, 124.9, 124.5, 123.6, 117.2, 117.2, 65.4.

MS (MALDI)  $m/z$ : 410.0  $[\text{M}]^+$ .

**5(1,4,7,10-tetraoxoundecano)isofталato de dimetilo (123)<sup>199</sup>**



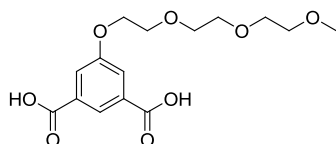
A una disolución de 5-hidroxiisofталato de dimetilo **122** (2 g, 9.52 mmol) en diclorometano anhidro (100 mL) se añaden trietilenglicol monometil éter (1.52 mL, 9.52 mmol) y trifenilfosfina (2.74 mg, 10.48 mmol). Se baja la temperatura a 0° C, y se añade el diisopropil azadicarboxilato (DIAD) (2.1 mL, 10.48 mmol). Se mantiene la agitación durante la noche, dejando que evolucione a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente y se purifica el residuo por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano), obteniendo el producto como un aceite blanquecino con un 89% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.26 (t, 1H, *J* = 1.2 Hz), 7.75 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 4.20 (t, 2H, *J* = 4.8 Hz), 3.92 (s, 6H), 3.87 (t, 2H, *J* = 4.8 Hz), 3.74-3.72 (m, 2H), 3.69-3.63 (m, 4H), 3.54-3.52 (m, 2H), 3.36 (s, 3H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 166.3, 159.0, 131.9, 123.3, 120.1, 72.1, 71.1, 70.8, 70.7, 69.7, 68.2, 59.2, 52.6.

MS (FAB) *m/z*: 357 (MH<sup>+</sup>).

**Ácido 5(1,4,7,10-tetraoxoundecano)isofталico (124)<sup>199</sup>**



Sobre una disolución de isofталato de 5-[2-(2-(metoxietoxi)etoxi)etoxi]dimetilo **123** (2 g, 5.6 mmol) en la mínima cantidad de metanol (30 mL) se adiciona el hidróxido potásico (673 mg, 12.0 mmol) disuelto en la mínima cantidad posible de metanol (15 mL). Se agita a temperatura ambiente durante la noche. Se elimina el disolvente a presión reducida, se disuelve el producto en agua y se filtran las posibles impurezas a través de un parche de zelita. Se acidula con ácido clorhídrico 1 N, precipitando el producto (sólido blanco), que se filtra

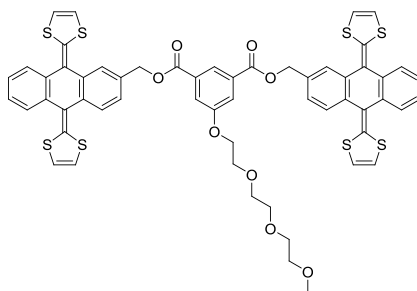
para obtenerlo sin necesidad de mayor purificación con un 100% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 10.98 (s, 2H), 8.05 (s, 1H), 7.52 (s, 2H), 4.14 (s, 2H), 3.91 (m, 2H), 3.81 (s, 4H), 3.75 (m, 2H), 3.63-3.61 (m, 2H), 3.41 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 170.2, 158.8, 131.2, 124.4, 120.6, 72.2, 71.1, 71.0, 70.9, 70.0, 68.2, 59.4.

HRMS (MALDI)  $m/z$  (%I): calculado para  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8 = 328,1158$ ; resultado = 351,1050 ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8\text{Na}$ ).

**5(1,4,7,10-tetraoxoundecano)isofalato de bis((9,10-di(1,3-ditioil-2-iliden)-9,10-dihidroantracen-2-il)metilo) (125)**



Se disuelve el 2-hidroximetil-exTTF **121** (210 mg, 0.51 mmol) en 10 mL de diclorometano anhidro, bajo atmósfera inerte. Se añaden ácido 5-[2-(2-(metoxietoxi)etoxi)etoxi]isofáltico **124** (187 mg, 0.26 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (70 mg, 0.57 mmol), y se enfría a 0° C. A continuación, se adiciona EDC (hidrocloruro de *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N*'-etilcarbodiimida) (109 mg, 0.57 mmol) en pequeñas porciones, manteniendo la temperatura a 0° C durante 1 hora. Se deja alcanzar temperatura ambiente agitando durante toda la noche. Se elimina el disolvente a presión reducida y el producto se purifica por cromatografía en columna, empleando una mezcla acetato de etilo: hexano 9: 1 como eluyente, para obtener el producto con un 63% de rendimiento como un sólido amarillo-anaranjado.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3062, 2924, 2853, 2361, 1723, 1628, 1547, 1512, 1452, 1383, 1308, 1225, 1108, 1061, 802, 755, 644.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.49 (s, 1H), 7.86 (s, 2H), 7.82 (s, 2H), 7.69 (m, 8H), 7.33-7.29 (m, 4H), 6.30-6.22 (m, 8H), 5.43 (s, 4H), 4.23 (m, 2H), 3.89 (m, 2H), 3.73 (m, 2H), 3.70-3.63 (m, 4H), 3.54 (m, 2H), 3.37 (s, 3H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMF-}d_6$ , 75 MHz),  $\delta$ : 165.4, 159.9, 137.8, 137.7, 136.1, 135.7, 135.6, 135.5, 134.7, 132.5, 126.7, 126.2, 125.6, 125.5, 125.0, 121.4, 120.3, 118.4, 118.3, 72.2, 70.8, 70.6, 69.7, 68.8, 67.1, 58.4.

UV-Vis (DMF)  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 431 (26780), 413 (24760), 366 (19567), 345 (23421), 314 (34568) nm.

HRMS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{57}\text{H}_{44}\text{O}_8\text{S}_8$  = 1112.0802; experimental = 1112.0809.

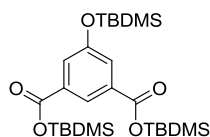
P.F. > 300° C.

### Complejo supramolecular **125**/SWCNTs

Se agita durante 12 h una mezcla de 0.5 mg de **125** y 1 mg de SWCNTs en 4 mL de disolvente (DMF, acetona, cloroformo o benceno), para a continuación sonicar durante 4 h manteniendo la temperatura a 20° C. Posteriormente, se centrifuga a 8000 rpm durante 15 minutos para separar los nanotubos no disueltos, decantando el sobrenadante. Finalmente, el disolvente se evapora a presión reducida para obtener el complejo supramolecular como un sólido oscuro.

### 2.4.2.2.- Solubilización de SWCNTs en agua con un receptor derivado de exTTF

#### 5-(*tert*-butildimetilsililo)isofталato de bis(*tert*-butildimetilsililo) (**128**)<sup>206</sup>



A una disolución de ácido 5-hidroxiisofталico **127** (1 g, 11 mmol) e imidazol (1.43 mg, 41.8 mmol) en DMF anhidro (50 mL) se añade cloruro de *tert*-butildimetilsililo (2.9 g, 38.5 mmol), y la mezcla se agita durante la noche. Se diluye con diclorometano y se lava con disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y agua, para a continuación secar la fase orgánica con  $\text{MgSO}_4$ , evaporar el disolvente y

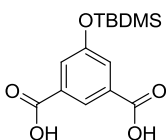
purificar el crudo por cromatografía en columna sobre gel de sílice empleando diclorometano como eluyente, obteniendo el producto como un aceite incoloro con un 96% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.21 (t, 1H,  $J = 1.3$  Hz), 7.63 (d, 2H,  $J = 1.2$  Hz), 0.97 (s, 27H), 0.48 (s, 12H), 0.25 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{THF-}d_8$ , 75 MHz),  $\delta$ : 167.4, 156.9, 133.2, 124.9, 121.2, 26.2, 19.1, 18.3, 0.2, -4.3.

EM (EI)  $m/z$ : 524.5  $[\text{M}]^+$ .

### Ácido 5-(*tert*-butildimetilsililo)isofáltico (**129**)<sup>206</sup>



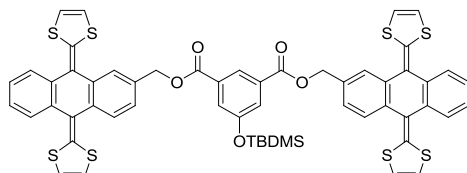
Se disuelve 5-(*tert*-butildimetilsililo)isofáltico de bis(*tert*-butildimetilsililo) **128** (2.9 g, 5.5 mmol) en 150 mL de una mezcla 1:3:1 de AcOH/THF/ $\text{H}_2\text{O}$  y la disolución se agita durante 24 h. A continuación, la mezcla se concentra a presión reducida y se precipita en 500 mL de etanol. El precipitado se lava repetidas veces con disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y agua y se recristaliza de hexano/diclorometano 30:70 para dar un sólido blanco con un 78% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.05 (t, 1H,  $J = 1.3$  Hz), 7.50 (d, 2H,  $J = 1.1$  Hz), 0.92 (s, 9H), 0.15 (s, 6H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{THF-}d_8$ , 75 MHz),  $\delta$ : 166.8, 155.8, 133.1, 124.9, 120.5, 26.1, 18.2, -4.4.

EM (EI)  $m/z$ : 296.4  $[\text{M}]^+$ .

**5-(*tert*-Butildimetilsililoxi)isofталato de bis((9,10-di(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracen-2-il)metilo) (130)**<sup>196</sup>



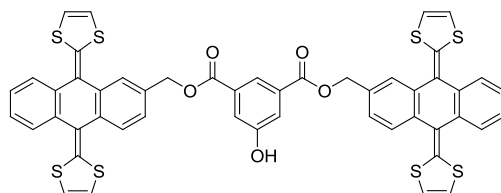
Sobre una disolución de 2-hidroximetil-exTTF **121** (580 mg, 1.41 mmol), ácido 5-(*tert*-butildimetilsililoxi)isofталico **129** (211 mg, 0.70 mmol) y DMAP (190 mg, 1.55 mmol) en diclorometano anhidro (20 mL) a 0° C y bajo atmósfera inerte, se añade EDC (0.298 g, 1.55 mmol) en pequeñas porciones durante un tiempo de 15 minutos. La mezcla se agita a 0° C hasta alcanzar progresivamente temperatura ambiente durante la noche. Posteriormente, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, diclorometano), obteniéndose el producto como un sólido amarillo con un 98% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.49 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 7.81 (s, 2H), 7.76-7.67 (m, 8H), 7.35-7.26 (m, 6H), 6.28-6.17 (m, 8H), 5.43 (s, 4H), 1.00 (s, 9H), 0.25 (s, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 165.9, 156.4, 137.1, 136.4, 136.2, 135.7, 135.6, 133.8, 132.3, 128.1, 126.4, 126.3, 126.0, 125.8, 125.5, 125.3, 124.9, 124.5, 122.2, 121.9, 117.8, 117.6, 117.4, 67.3, 26.1, 18.6, -3.9.

MS (ESI) *m/z*: calculada para C<sub>56</sub>H<sub>44</sub>O<sub>5</sub>S<sub>3</sub>Si *m/z* = 1080.07, encontrada [M+H]<sup>+</sup> = 1081.4.

**5-Hidroxiisofталato de bis((9,10-di(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantracen-2-il)metilo) (131)**<sup>196</sup>



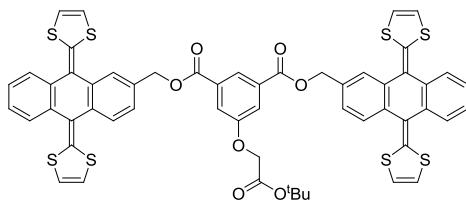
Sobre una disolución de **130** (701 mg, 0.65 mmol) en THF (20 mL) a temperatura ambiente se añade fluoruro de tetrabutilamonio (306 mg, 0.98 mmol). La mezcla resultante se agita toda la noche y posteriormente se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, cloroformo) obteniendo el producto como un sólido naranja con un 88% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , 300 MHz),  $\delta$ : 10.35 (s, 1H), 8.13 (s, 1H), 7.74 (s, 2H), 7.68-7.63 (m, 8H), 7.43-7.32 (m, 6H), 6.74-6.61 (m, 8H), 5.41 (s, 4H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 165.6, 158.8, 137.8, 137.7, 135.7, 135.5, 135.4, 135.3, 134.7, 132.3, 131.6, 129.7, 127.1, 126.6, 125.7, 125.5, 124.9, 121.5, 121.3, 121.2, 121.1, 119.0, 118.7, 67.1.

MS (ESI)  $m/z$ : calculada para  $\text{C}_{50}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{S}_8$   $m/z = 965.99$ , encontrada  $[\text{M}+\text{H}]^+ = 966.49$ .

**5-(*tert*-Butoxicarbonil)metoxiisofalato de bis((9,10-di(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantra-cen-2-il)metilo) (132)**



Se disuelven 94 mg (0.10 mmol) del receptor molecular **131** y 29  $\mu\text{L}$  (37 mg, 0.19 mmol) de bromoacetato de *tert*-butilo en 50 mL de acetona. Tras esto, se añaden 40 mg (0.29 mmol) de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y la suspensión se agita a reflujo durante 5 h. Entonces, se añade agua para disolver el exceso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y la mezcla se extrae tres veces con diclorometano. Las fases orgánicas se secan sobre sulfato magnésico anhidro, y el producto se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  95:5), obteniéndose un sólido amarillo con un 84% de rendimiento.

IRTF ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3077, 2924, 2852, 1725, 1675, 1595, 1554, 1295, 1228, 1157, 802.

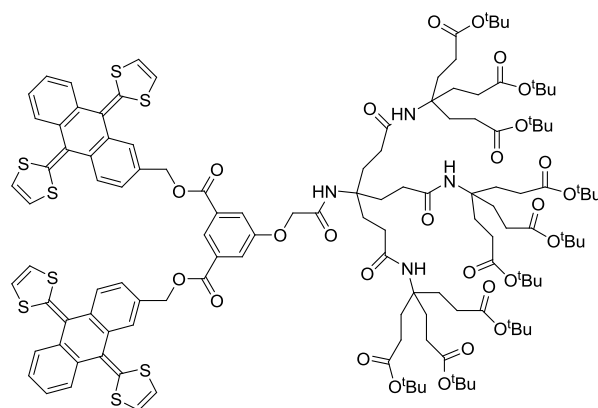
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz),  $\delta$ : 8.44 (s, 1H), 7.74 (m, 4H), 7.59 (m, 6H), 7.21 (m, 6H), 6.14 (m, 8H), 5.33 (s, 4H), 4.51 (s, 2H), 1.36 (s, 9H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 167.6, 165.7, 162.7, 158.4, 136.2, 135.8, 135.7, 133.6, 132.3, 126.4, 126.3, 125.9, 125.6, 125.3, 121.8, 120.6, 117.9, 117.6, 117.3, 83.3, 67.4, 66.3, 28.4.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 365, 432, 484 nm.

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1081  $[\text{M}]^+$ , 1025  $[\text{M}-t\text{Bu}]^+$ .

### Compuesto 134



Se disuelven 91 mg (0.09 mmol) del receptor **132** en 20 mL de ácido fórmico, y se agita a temperatura ambiente durante 12 h. Transcurrido ese tiempo, el ácido se elimina a vacío, y el residuo se disuelve en 50 mL de DMF y se enfría en un baño de hielo. Entonces, se añaden 35 mg (0.17 mmol) de DCC, 23 mg (0.17 mmol) de hidroxibenzotriazol (HOBt) y 1 mg (8.40  $\mu\text{mol}$ ) de DMAP, y la disolución se agita durante 30 minutos a 0° C. Tras esto, se adicionan 241 mg (0.17 mmol) del dendrón de tipo Newkome de segunda generación **133**<sup>207</sup> y la reacción se agita durante tres días a temperatura ambiente. Se elimina el disolvente a presión reducida y se purifica por cromatografía en columna ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EtOAc}$  1:1) para obtener un sólido amarillo con un 55% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3005, 2927, 2852, 2360, 1726, 1627, 1574, 1456, 1275, 1260, 1153, 763, 750.

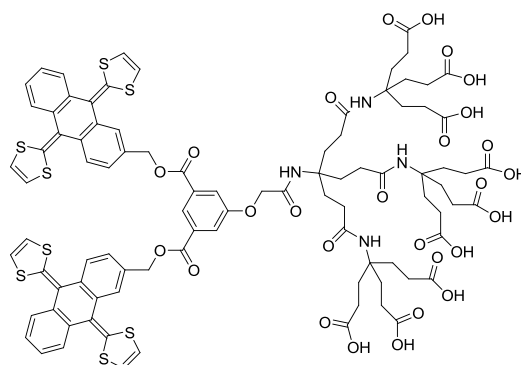
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 8.50 (m, 1 H), 7.82 (m, 4H), 7.67 (m, 6H), 7.32 (m, 7H), 7.82 (m, 8H), 7.64 (m, 7H), 6.26 (m, 8H), 6.17 (m, 3H), 5.39 (m, 4H), 4.73 (m, 2H), 2.15 (m, 24H), 1.91 (m, 24H), 1.37 (s, 81H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz),  $\delta$ : 172.6, 172.3, 166.7, 165.4, 165.3, 158.1, 156.7, 135.8, 135.4, 135.2, 133.2, 132.1, 132.0, 131.8, 127.9, 127.3, 126.5, 126.0, 125.9, 125.5, 125.1, 125.0, 124.6, 124.2, 121.8, 121.4, 120.5, 120.4, 120.2, 117.5, 117.1, 116.9, 80.5, 67.0, 57.9, 57.5, 55.7, 31.3, 29.7, 28.1.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 366, 433, 485 nm.

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 2445  $[\text{M}]^+$ .

### Compuesto 135



Se disuelven 115 mg (0.05 mmol) de **134** en 20 mL de ácido fórmico y se agita a temperatura ambiente durante tres días. Se evapora el disolvente y se seca el producto a vacío para obtener **135** como un sólido amarillo sin necesidad de mayor purificación con un 99% de rendimiento.

IRTF ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3006, 2989, 2928, 2851, 2360, 1625, 1573, 1458, 1275, 1260, 1026, 992, 764, 750.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_7/\text{D}_2\text{O}$  2:1, 400 MHz),  $\delta$ : 8.18-7.29 (m, 17 H), 5.50 (m, 4H), 4.53 (s, 2H), 1.95-1.70 (m, 48H).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_7/\text{D}_2\text{O}$  2:1, 100 MHz),  $\delta$ : 162.2, 133.5, 33.2, 31.0.

UV-Vis ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 373, 440, 507 nm.

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1966  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ , 1942  $[\text{M}]^+$ .

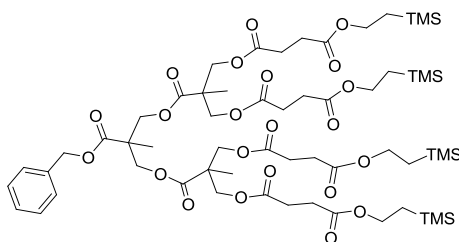
### Complejo supramolecular 135/SWCNTs

Se agita durante 12 h una mezcla de 0.5 mg de **135** y 1 mg de SWCNTs en 4 mL de agua, para a continuación sonicar durante 4 h manteniendo la temperatura a 20° C. Posteriormente, se centrifuga a 8000 rpm durante 15 minutos para separar los nanotubos no disueltos y se aísla el sobrenadante por decantación. Finalmente, la evaporación del disolvente a presión reducida permite obtener el complejo supramolecular como un sólido oscuro.

### 2.4.2.3.- Solubilización de SWCNTsen agua con un receptor derivado de TCAQ

Los compuestos **136**, **137** y **140** fueron preparados siguiendo metodologías previamente descritas en la literatura y mostraron idénticas características espectroscópicas.<sup>211, 212</sup>

### Compuesto 138



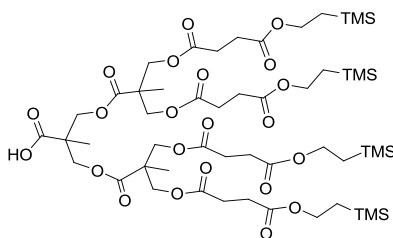
Se disuelven los compuestos **136** (0.5 g, 1.09 mmol), **137** (1.43 g, 6.57 mmol) y *p*-toluensulfonato de 4-(dimetilamino)piridina (DPTS, 0.65 g, 2.18 mmol) en diclorometano anhidro (10 mL), y, tras pasar una corriente de Ar, se añade dicitohexilcarbodiimida (DCC, 1.35 g, 6.57 mmol). Se agita a 40° C durante 15 h bajo atmósfera inerte, y una vez que la reacción se ha completado la urea formada se filtra y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El crudo se purifica por cromatografía líquida (Sephadex LH20, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH; 1:1) para dar el producto como un aceite viscoso incoloro con un 81% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz), δ: 7.20-7.02 (m, 5H), 4.92 (s, 2H), 4.08-3.90 (m, 20H), 2.49-2.19 (m, 16H), 1.03 (s, 3H), 0.93 (s, 6H), 0.75 (m, 8H), -0.22 (s, 36H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 172.2, 172.0, 171.9, 171.8, 135.4, 128.7, 128.5, 67.1, 65.7, 63.0, 65.3, 62.9, 46.7, 46.4, 29.1, 28.9, 17.6, 17.6, 17.3, -1.5.

HRMS (ESI)  $m/z$ : calculado para  $[\text{M}+\text{Na}]$  ( $\text{C}_{58}\text{H}_{96}\text{O}_{22}\text{Si}_4\text{Na}$ ): 1279.5368; encontrado: 1279.5328.

### Compuesto 139



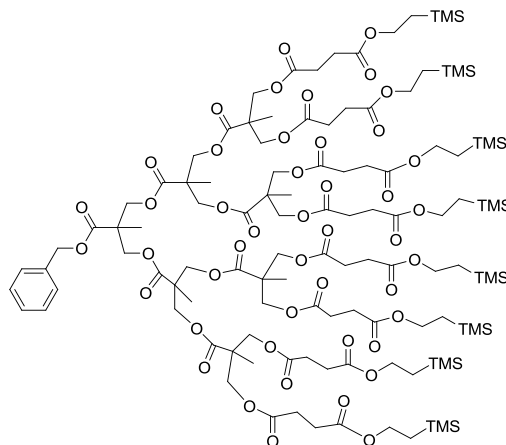
Se disuelve **138** (0.5 g, 0.2 mmol) en acetato de etilo (10 mL) y se añade Pd/C (10%) (0.05 g). Se hace pasar un corriente continua de  $\text{H}_2$ , agitando a temperatura ambiente durante 15 h. Entonces, el catalizador se filtra, se lava con acetato de etilo y se elimina el disolvente a vacío para dar el producto como un aceite incoloro con un 98% de rendimiento.

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 4.39-4.06 (m, 20H), 2.71-2.44 (m, 16 H), 1.26 (s, 6H), 1.22 (s, 6H), 0.98 (m, 8H), 0.01 (s, 36H).

$^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 172.9, 172.7, 172.0, 171.9, 65.7, 65.6, 63.3, 63.2, 46.3, 46.2, 29.1, 28.8, 28.7, 17.8, 17.6, 17.3, -1.5.

HRMS (ESI): calculado para  $[\text{M}+\text{Na}]$  ( $\text{C}_{51}\text{H}_{90}\text{O}_{22}\text{Si}_4\text{Na}$ ) ( $m/z$ ): 1189.4899; encontrado: 1189.4890.

**Compuesto 141**



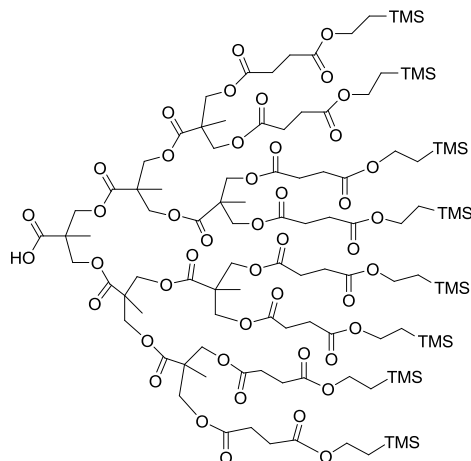
Se disuelven los compuestos **140** (12 mg, 0.054 mmol), **139** (252 mg, 0.216 mmol) y DPTS (32 mg, 0.108 mmol) en diclorometano anhidro (3 mL), y, tras pasar una corriente de Ar, se añade DCC (45 mg, 0.216 mmol). Se agita a 40° C durante 15 h bajo atmósfera inerte, y una vez que la reacción se ha completado la urea formada se filtra y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El crudo se purifica por cromatografía líquida (Sephadex LH20, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH; 1:1) para dar el producto como un aceite viscoso incoloro con un 78% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7.35 (s, 5H), 5.13 (s, 2H), 4.29-4.10 (m, 44H), 2.56 (m, 32 H), 1.21 (s, 21H), 0.97 (m, 16H), 0.00 (s, 72H).

<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 175.2, 174.9, 174.3, 174.2, 173.8, 173.5, 173.3, 172.6, 172.2, 130.1, 129.8, 129.6, 79.8, 68.5, 68.2, 67.8, 67.1, 66.8, 64.8, 64.7, 64.5, 60.3, 49.7, 48.2, 48.0, 48.0, 47.9, 47.8, 34.5, 31.2, 30.8, 30.7, 30.6, 30.4, 30.3, 30.5, 27.0, 26.6, 26.3, 19.2, 19.1, 18.9, 0.0.

MS (MALDI) (*m/z*): calculado para C<sub>114</sub>H<sub>192</sub>O<sub>46</sub>Si<sub>8</sub> = 2523.4; encontrado: 2523.7.

### Compuesto 142



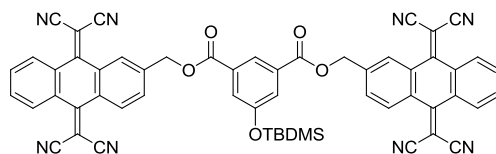
Se disuelve **141** (460 mg, 0.189 mmol) en acetato de etilo (10 mL) y se añade Pd/C (10%) (0.05 g). Se hace pasar un corriente continua de H<sub>2</sub>, agitando a temperatura ambiente durante 15 h. Entonces, el catalizador se filtra, se lava con acetato de etilo y se elimina el disolvente a vacío para dar el producto como un aceite incoloro con un 98% de rendimiento.

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 4.26-4.07 (m, 44H), 2.61-2.52 (m, 32 H), 1.34 (s, 3H), 1.24 (s, 6H), 1.19 (s, 12H), 0.95 (m, 16H), -0.01 (s, 72H).

<sup>13</sup>C RMN (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 177.7, 172.4, 172.3, 172.1, 172.0, 171.9, 65.7, 65.7, 65.4, 63.0, 46.6, 46.5, 29.7, 29.1, 28.9, 17.7, 17.6, 17.3, 13.1, -1.5.

MS (MALDI) calculado para [M+H] (C<sub>107</sub>H<sub>186</sub>O<sub>46</sub>Si<sub>8</sub>) (m/z): 2433.2; encontrado: 2432.9.

### 5-(*tert*-Butildimetilsililoxi)isofталato de bis((9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantracen-2-il)metilo) (**143**)<sup>213</sup>



A una disolución de 2-hidroximetil-TCAQ **79** (200 mg, 0.299 mmol), ácido 5-(*tert*-butildimetilsililoxi)isofталico **129** (80 mg, 0.136 mmol) y DMAP (80 mg,

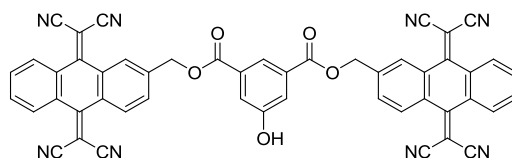
0.326 mmol) en diclorometano anhidro (20 mL) bajo atmósfera inerte y a 0° C, se adiciona lentamente EDC (124 mg, 0.326 mmol) y se mantiene con agitación durante 16 h. Transcurrido ese tiempo, se lava la mezcla de reacción con agua (3 x 20 mL), se seca con sulfato magnésico y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice usando como eluyente CHCl<sub>3</sub>. De esta manera se obtiene el producto como un sólido amarillo pálido con un 83% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.39 (t, 1H, *J* = 1.5 Hz), 8.33 (d, 2H, *J* = 1.2 Hz), 8.28 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 8.27-8.22 (m, 4H), 7.78 (dd, 2H, *J*<sub>1</sub> = 8.2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.6 Hz), 7.76-7.72 (m, 6H), 5.52 (s, 4H), 1.01 (s, 9H), 0.25 (s, 6H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 165.1, 159.8, 159.7, 156.2, 141.2, 132.5, 131.4, 131.2, 130.7, 130.2, 130.1, 129.9, 127.9, 127.6, 126.6, 126.2, 123.8, 113.1, 113.0, 112.9, 83.5, 83.3, 65.3, 25.6, 18.2, -4.4.

MS (MALDI-TOF) *m/z*: 951.238 [M<sup>+</sup>+Na].

**5-Hidroxiisofталato de bis((9,10-bis(dicianometilen)-9,10-dihidroantracén-2-il)metilo) (144)<sup>213</sup>**



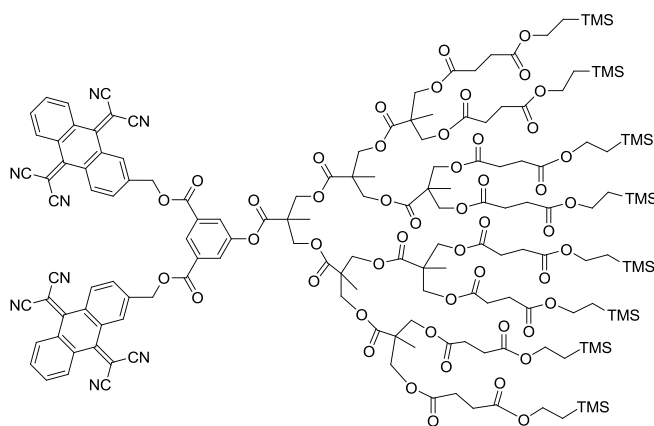
Se disuelve el precursor con el grupo alcohol protegido (235 mg, 0.253 mmol) en THF (20 mL) y se añade HF (48% de peso en agua) (6 mL, 70.4 mmol) y se agita durante 16 h. Transcurrido ese tiempo se añade diclorometano (40 mL) y se lava con agua (3 x 25 mL), se seca con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se filtra y se elimina el disolvente a vacío. El residuo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH 100:1) y se obtiene un sólido amarillo pálido con un 99% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.36 (d, 2H, *J* = 1.3 Hz), 8.33 (t, 1H, *J* = 1.5 Hz), 8.28 (d, 2H, *J* = 8.2 Hz), 8.28-8.23 (m, 4H), 7.87 (d, 2H, *J* = 1.5 Hz), 7.78-7.74 (m, 6H), 6.29 (s, 1H), 5.50 (s, 4H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz),  $\delta$ : 164.9, 160.1, 159.8, 156.6, 141.1, 132.7, 132.6, 131.3, 131.2, 130.7, 130.1, 131.1, 129.9, 128.0, 127.7, 127.6, 126.4, 123.0, 121.6, 113.1, 113.0, 112.9, 83.4, 83.3, 65.3.

MS (MALDI-TOF)  $m/z = 837.174$  [ $\text{M}^+ + \text{Na}$ ].

### Compuesto 145



A una disolución del compuesto **142** (84 mg, 0.035 mmol) en diclorometano anhidro (5 mL) se añaden, bajo atmósfera inerte, el receptor molecular de TCAQ **144** (28 mg, 0.035 mmol) y DMAP (5 mg, 0.039 mmol). Se baja la temperatura a  $0^\circ\text{C}$  y se añade EDC (7 mg, 0.039 mmol) en pequeñas porciones. Se agita durante 1 h a  $0^\circ\text{C}$  y entonces se deja que evolucione a temperatura ambiente durante la noche. Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida, y el crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, cloroformo), obteniendo un aceite amarillo muy pálido con un 80% de rendimiento.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2931, 2857, 2228, 1730, 1673, 1596, 1556, 1449, 1380, 1329, 1290, 1224, 1160, 1108, 1019, 927, 898, 833, 805, 759, 706, 637.

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz),  $\delta$ : 8.42-8.28 (m, 8H), 8.08 (s, 1H), 7.96-7.74 (m, 8H), 5.58 (d, 4H,  $J = 17.8$  Hz), 4.34-4.14 (m, 44H), 2.69-2.55 (m, 32H), 1.26 (s, 18H), 1.23 (s, 3H), 0.98 (t, 16H,  $J = 6.9$  Hz), 0.06 (s, 42H), 0.05 (s, 30H).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz),  $\delta$ : 172.7, 172.7, 172.6, 172.3, 172.3, 172.2, 134.7, 134.6, 134.6, 134.2, 133.9, 132.5, 131.7, 128.3, 127.7, 127.6, 115.3,

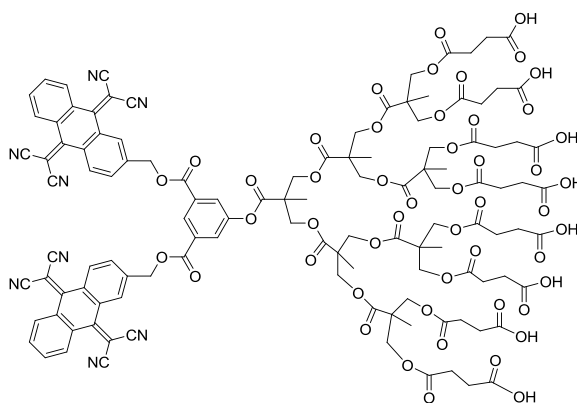
79.3, 65.7, 63.4, 53.8, 47.2, 46.8, 32.4, 31.4, 30.1, 29.8, 29.5, 29.3, 23.1, 18.1, 17.7, 14.6, -1.1.

UV-Vis (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) λ<sub>max</sub> (ε): 350 (15849), 311 (12882), 287 (25704).

MS (MALDI-TOF) *m/z*: calculado para C<sub>157</sub>H<sub>206</sub>N<sub>8</sub>O<sub>50</sub>Si<sub>8</sub> = 3228.201, experimental = 3252.194 (M<sup>+</sup>+Na).

P.F. = 250° C (descompone).

### Compuesto 146



Se disuelve el compuesto **145** (90 mg, 0.028 mmol) en diclorometano (5 mL) y se añade ácido trifluoroacético (3 mL). Se agita a temperatura ambiente durante 5 h para, tras evaporar el disolvente, obtener el producto desprotegido como un sólido amarillo pálido con un 100% de rendimiento.

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>), *v*: 3289, 2956, 2225, 2738, 1677, 1603, 1547, 1445, 1371, 1228, 1157, 931, 805, 755, 686.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 700 MHz), δ: 8.42-8.25 (m, 8H), 8.10 (s, 1H), 7.96-7.75 (m, 8H), 5.59 (d, 4H, *J* = 17.8 Hz), 4.56-4.16 (m, 28H), 2.63 (m, 32H), 1.30 (s, 3H), 1.28 (s, 6H), 1.23 (s, 12H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 175 MHz), δ: 172.7, 172.6, 172.6, 171.9, 171.8, 171.7, 164.3, 159.8, 150.6, 148.2, 142.2, 140.8, 134.5, 134.3, 133.8, 133.5, 133.4, 133.3, 132.6, 131.5, 130.8, 130.2, 130.1, 129.9, 128.0, 127.9, 127.7, 127.6, 127.6, 127.3, 113.8, 113.0, 83.6, 83.4, 66.3, 66.0, 65.9, 65.6, 65.3, 53.5, 51.9,

47.2, 46.8, 46.4, 31.9, 30.9, 30.3, 30.0, 29.7, 29.4, 29.1, 28.9, 28.7, 17.8, 17.7, 17.5, 17.3, 14.3, 14.2, 14.1.

UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 350 (16218), 309 (13490), 288 (25119).

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : calculado para  $\text{C}_{117}\text{H}_{110}\text{N}_8\text{O}_{50}$  = 2426.6, experimental = 2472.8 ( $\text{M}^+ + 2\text{Na}$ ).

P.F. = 240° C (descompone).

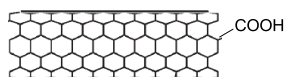
### Complejo supramolecular 146/SWCNTs

Se agita durante 12 h una mezcla de 0.5 mg de **146** y 1 mg de SWCNTs en 4 mL de agua, para a continuación sonicar durante 4 h manteniendo la temperatura a 20° C. Posteriormente, se centrifuga a 8000 rpm durante 15 minutos para separar los nanotubos no disueltos, recuperando el sobrenadante por decantación. Finalmente, la evaporación del disolvente a presión reducida permite obtener el complejo supramolecular como un sólido oscuro.

## 2.4.3.- SOLUBILIZACIÓN DE SWCNTs A TRAVÉS DE FUNCIONALIZACIÓN COVALENTE

### 2.4.3.1.- Sustitución covalente con líquidos iónicos en los extremos y TCAQ en las paredes

#### Nanoconjugado 147



Se dispersan 400 mg de SWCNTs en 100 mL de ácido nítrico 6N, empleando para ello un baño ultrasónicos. Esta dispersión se calienta a reflujo durante 24 h para posteriormente filtrarla a través de un filtro de policarbonato, que se lava con agua destilada hasta que se alcanza pH 6 aproximadamente.

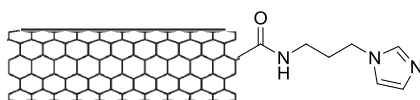
IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2900, 1730, 1592, 1200.

ATG: 10.92% de pérdida de masa a 250° C (descomposición térmica de los ácidos carboxílicos).

Espectroscopia Raman:  $I_D/I_G$  = 0.23.

XPS: porcentaje atómico: C (284.7 eV) = 82.39; O (532.3 eV) = 17.61.

### Nanoconjugado 148



400 mg de **147** se disuelven en cloruro de tionilo (40 mL) y se calienta a reflujo durante 24 h bajo atmósfera inerte. Se evapora el disolvente y se adiciona 1-(3-aminopropil)imidazol (40 mL), calentando a 120° C otras 24 h bajo atmósfera inerte. El sólido se separa por filtración a través de un filtro de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, lavando sucesivamente con THF, HCl 1 M, NaHCO<sub>3</sub> saturado en agua y finalmente agua hasta que el pH del filtrado es 7. El sólido resultante se lava con etanol y se seca a vacío sobre el filtro para obtener el producto.

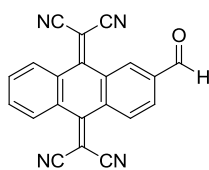
IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2900, 1730, 1668, 1592, 1200.

ATG: 24.53% de pérdida de masa a 385° C (descomposición térmica de los derivados de imidazol).

Espectroscopia Raman:  $I_D/I_G = 0.24$ .

XPS: porcentaje atómico: C (284.7 eV) = 81.22; O (532.3 eV) = 12.38; N (399.5eV) = 6.39.

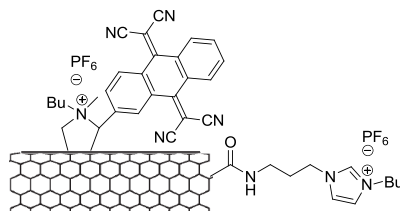
### 2-Formil-9,10-bis(dicianometil)-9,10-dihidroantraceno (**149**)<sup>214</sup>



A una suspensión de 2-hidroximetil-TCAQ **79** (8 mmol) en diclorometano anhidro (100 mL) se adiciona clorocromato de piridinio (12 mmol), manteniéndose la mezcla resultante a temperatura ambiente y bajo agitación durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se filtra la disolución y se elimina el disolvente a presión reducida; el crudo se purifica por cromatografía en



### Nanoconjugado 151



Se adicionan 5 mL de 1-bromobutano a una dispersión de 10 mg de **150** en 5 mL de DMF y se sónica durante 2 horas bajo atmósfera inerte. Tras esto, se calienta a 80° C durante 24 horas manteniendo la atmósfera de Ar. El sólido se filtra a través de un filtro de PTFE de 0.2 µm de diámetro de poro se lava con THF para eliminar los posibles restos de bromobutano. Este sólido se disuelve en una disolución de 300 mg de KPF<sub>6</sub> en 50 mL de agua y se agita durante 24 h. La disolución se filtra para eliminar impurezas y se seca, obteniéndose el producto.

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>), ν: 2900, 2226, 1730, 1668, 1592, 1200, 838.

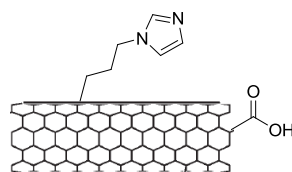
ATG: pérdida de masa: 28.92% a 650° C.

Espectroscopia Raman: I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0.31.

XPS: porcentaje atómico: C (284.7 eV) = 67.41; O (532.3 eV) = 23.31; N (399.5 eV) = 5.35; F (689.1 eV) = 3.92.

### 2.4.3.2.- Sustitución covalente con líquidos iónicos en las paredes y TCAQ en los extremos

#### Nanoconjugado 152



25 mg de **147** se dispersan en 30 mL de agua destilada en una sonda de ultrasonidos durante 15 minutos. La dispersión se desoxigena durante 15 minutos con una corriente de Ar, tras lo cual se adicionan 25 µL de 1-(3-aminopropil)imidazol y 50 µL de nitrito de isopentilo, calentando a 80° C bajo

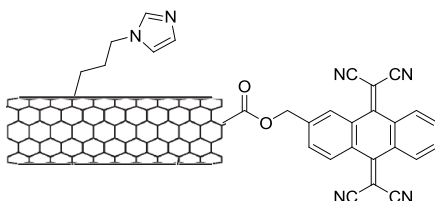
argón durante 12 horas. Se enfría a temperatura ambiente y se filtra a través de un filtro de PTFE de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, lavando repetidas veces con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y metanol hasta que el filtrado no arrastra precursores orgánicos, lo que se comprueba por TLC.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2900, 2226, 1730, 1592, 1200.

ATG: pérdida de masa: 25,53 % a 400° C.

Espectroscopia Raman:  $I_D/I_G = 0.15$ .

### Nanoconjugado 153



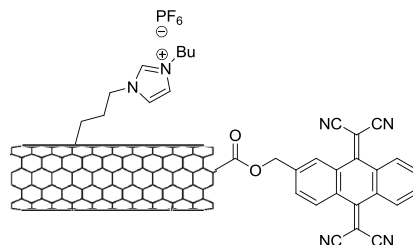
12 mg de los nanoconjugados **152** se disuelven en cloruro de tionilo (10 mL) a reflujo durante 24 h, bajo atmósfera inerte. Se evapora el disolvente, y se añaden 20 mL de THF anhidro y 12 mg de 2-hidroximetil-TCAQ **79**, calentando a reflujo bajo Ar durante otras 24 h. El sólido se separa por filtración a través de un filtro de poli(tetrafluoretileno) (PTFE) de 0.2  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, lavando sucesivamente con THF, HCl 1 M,  $\text{NaHCO}_3$  saturado en agua y finalmente agua hasta que el pH del filtrado es 7. El sólido resultante se lava con etanol y se seca a vacío sobre el filtro para obtener el producto.

IRTF (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2900, 2226, 1740, 1592, 1200.

ATG: pérdida de masa: 20.73% a 385° C.

RAMAN:  $I_D/I_G = 0.14$ .

### Nanoconjugado 154



Se adicionan 5 mL de 1-bromobutano a una dispersión de 10 mg de **153** en 5 mL de DMF y se sónica durante 2 horas bajo atmósfera inerte. Tras esto, se calienta a 80° C durante 24 horas manteniendo la atmósfera de Ar. El sólido se filtra a través de un filtro de PTFE de 0.2 µm de diámetro de poro t se lava con THF para eliminar el resto de bromobutano. Este sólido se disuelve en una disolución de 300 mg de KPF<sub>6</sub> en 50 mL de agua y se agita durante 24 h. La disolución se filtra para eliminar impurezas y se seca, obteniendo el producto.

IRTF (KBr, cm<sup>-1</sup>), ν: 2900, 2226, 1740, 1592, 1200, 840.

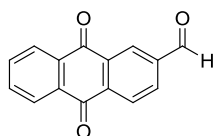
ATG: pérdida de masa: 19.32% a 650° C.

Espectroscopia Raman: I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> = 0.16.

## 2.4.4.- SISTEMAS D-A DERIVADOS DE FULLERENOS ENDOÉDRICOS

### 2.4.4.1.- Síntesis de la díada La@C<sub>82</sub>-exTTF 159

#### 2-Formilanttraquinona (**155**)<sup>222</sup>



Sobre una suspensión de 2-hidroximetilanttraquinona **78** (8 mmol, 1,9 g) en cloruro de metileno (100 mL) se adiciona clorocromato de piridinio (12 mmol, 2.6 g), manteniéndose la mezcla resultante a temperatura ambiente y bajo agitación durante 12 h. Transcurrido este tiempo, se filtra el exceso de agente oxidante y se elimina el disolvente a presión reducida; el crudo se purifica por cromatografía en columna sobre sílica gel, utilizando una mezcla

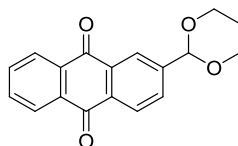
hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/5) como eluyente para obtener un sólido anaranjado con un 98% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 10.25 (s, 1H), 8.81 (d, 1H, *J* = 1.5 Hz), 8.49 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 8.38-8.33 (m, 2H), 8.31 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 7.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 1.5 Hz), 7.88-7.86 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 190.7, 171.7, 169.9, 139.7, 134.5, 134.4, 132.9, 129.4, 128.0, 127.3.

MS (ESI) *m/z* (%I): 236 (M<sup>+</sup>, 100).

### 2-(1,3-Dioxan-2-il)antraquinona (156)<sup>222</sup>

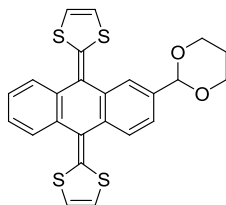


Una disolución de 2-formil-antraquinona (1.8 g, 7.5 mmol), propilenglicol (855 mg, 11.25 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (trazas) en tolueno, se mantiene a reflujo con separación azeotrópica de agua, mediante un Dean-Stark, durante 48 h. Transcurrido este tiempo, el disolvente se elimina a presión reducida, el residuo se lava con agua (100 mL) y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro y se elimina el disolvente a presión reducida, purificándose el producto por recristalización de acetato de etilo para obtener el producto con un 82% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 8.43 (s, 1H), 8.35-8.31 (m, 3H), 7.95 (d, 1H, *J* = 7.8 Hz), 7.87-7.86 (m, 2H), 5.65 (s, 1H), 4.33 (t, 2H, *J* = 10.5 Hz), 4.06 (t, 2H, *J* = 12.3 Hz), 2.29-2.25 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 183.0, 182.9, 144.8, 134.2, 133.7, 133.6, 133.5, 131.8, 127.5, 127.4, 127.3, 125.9, 100.3, 67.6, 25.7.

MS (ESI) *m/z* (%I): 299 (M<sup>+</sup>, 100).

**2-(1,3-Dioxan-2-il)-9,10-bis(1,3-ditiol-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (157)<sup>222</sup>**

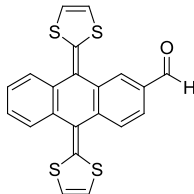
A una disolución del fosfonato de 1,3-ditiol **35** (212 mg, 1,0 mmol) en THF anhidro (10 mL) se le añade, gota a gota, *n*-butillitio (*n*-BuLi) (1,6 M en hexano, 1,5 mL, 1,1 mmol) observándose un cambio en la coloración de la disolución, debido a la formación del carbanión. La disolución resultante se mantiene a -78°C y bajo atmósfera inerte durante treinta minutos, transcurridos los cuales se inyecta una suspensión de 2-(1,3-dioxan-2-il)antraquinona **156** (74 mg, 0,25 mmol) en THF anhidro (10 mL). La mezcla resultante se mantiene en las condiciones anteriores una hora y, posteriormente, durante toda la noche a temperatura ambiente. El disolvente se elimina a presión reducida, el residuo se lava con agua (75 mL) y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 75 mL). La fase orgánica se seca sobre sulfato magnésico anhidro; tras secado del disolvente, el crudo se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice utilizando hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1/1) como eluyente. Se obtiene el producto como un sólido amarillo con un 90% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz), δ: 7.85 (s, 1H), 7.68-7.65(m, 3H), 7.39 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz), 7.27-7.25 (m, 2H), 6.28 (s, 4H), 5.54 (s, 1H), 4.29 (t, 2H, *J* = 10.5 Hz), 4.00 (t, 2H, *J* = 12.3 Hz), 2.27-2.23 (m, 2H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz), δ: 136.2, 135.2, 125.7, 124.8, 123.5, 122.6, 122.0, 117.3, 117.1, 116.9, 101.3, 67.3, 25.7.

MS (ESI) *m/z* (%I): 466 (M<sup>+</sup>, 100).

### 2-Formil-9,10-bis(1,3-ditio-2-iliden)-9,10-dihidroantraceno (**158**)<sup>222</sup>



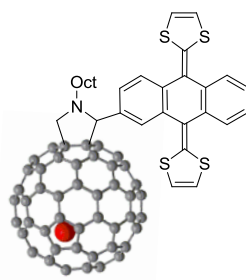
A una suspensión del derivado de exTTF protegido **157** (1.2 g, 2.5 mmol) en acetona (75 mL), se adiciona, lentamente y con agitación vigorosa, ácido clorhídrico (35%) (6 mL). El curso de la reacción se sigue mediante cromatografía en capa fina (hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1:2) y la adición de HCl finaliza una vez agotado el producto de partida. La mezcla de reacción se neutraliza por adición de bicarbonato sódico (5%). El disolvente se elimina a presión reducida y el residuo se lava con agua (50 mL) y se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 50 mL). La fase orgánica se seca sobre MgSO<sub>4</sub>, se elimina el disolvente a vacío y el producto se purifica por cromatografía en columna sobre gel de sílice, utilizando una mezcla hexano/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:2) como eluyente, para obtener finalmente un 98% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz),  $\delta$ : 10.01 (s, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.85 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 7.79 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 7.71-7.69 (m, 2H), 7.33-7.30 (m, 2H), 6.35 (m, 4H).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz),  $\delta$ : 191.4, 127.5, 126.3, 126.1, 126.0, 125.3, 124.9, 124.8, 117.3, 117.1, 116.9.

MS (ESI)  $m/z$  (%I): 408 (M<sup>+</sup>, 100).

### Díada La@C<sub>82</sub>-exTTF (Compuesto **159**)



Una disolución de 5.62 mg ( $5 \cdot 10^{-3}$  mmol) de La@C<sub>82</sub> en 50 mL de tolueno se calienta a reflujo bajo atmósfera inerte tras la adición de 5 equivalentes de de *N*-octilglicina (4.7 mg) y 2-formil-exTTF **159** (10.2 mg). Tras enfriar, la mezcla de reacción se inyecta en un sistema de HPLC (columna preparativa Buckyprep 20 mm × 250 mm i.d.; Cosmosil, Nacalai Tesque, Inc.) para separar el producto de los reactivos iniciales sin reaccionar y subproductos, obteniendo una mezcla de regioisómeros con un 38% de rendimiento.

<sup>1</sup>H-NMR (CS<sub>2</sub>/acetona-d<sub>6</sub> 3:1, 500 MHz), δ: 7.97 (s, 1H), 7.58-7.53 (m, 4H), 7.40-7.36 (m, 2H), 6.36 (d, 2H, *J* = 6.6 Hz), 6.29 (d, 2H, *J* = 6.6 Hz), 6.12 (d, 1H, *J* = 6.9 Hz), 5.92 (d, 1H, *J* = 6.9 Hz), 4.65 (s, 0.5H), 4.57 (s, 0.5H).

UV-Vis (tolueno) λ<sub>max</sub> (ε): 430, 414, 364.

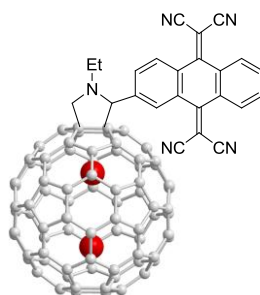
MS (MALDI-TOF) *m/z*: 1656.3 [M]<sup>+</sup>.

#### 2.4.4.2.- Síntesis de las díadas La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>-TCAQ **160**

##### Díadas La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>-TCAQ: procedimiento general

Se disuelve el La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub> en tolueno y se agita a reflujo tras la adición de 10 equivalentes de 2-formil-TCAQ **149** y otros 10 equivalentes del ácido α-aminoacético correspondiente. Tras un periodo de tiempo variable, se inyecta la disolución en una columna preparativa de HPLC tipo Buckyprep (20 x 250 mm, Cosmosil Nacalai Tesque Inc.) para separar los aductos **160a** y **160b** de subproductos y material de partida sin reaccionar.

##### Díada **160a**

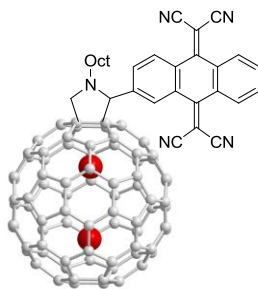


8 mg de  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  ( $6.10^{-3}$  mmol) fueron disueltos en 160 mL de tolueno, a los que se adicionaron 12.1 mg de *N*-etilglicina (0.06 mmol) y 21.5 mg de **149** (0.06 mmol). Tras un tiempo de 25 minutos a reflujo, se obtuvo el producto con un 42% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2/\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  3:1, 500 MHz),  $\delta$ : 8.70 (s, 1H), 8.30-8.28 (m, 2H), 8.25 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz), 7.92 (d, 1H,  $J = 7.3$  Hz), 7.76 (d, 2H,  $J = 7.0$  Hz), 4.57 (d, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 4.12 (s, 1H), 3.55 (m, 2H), 3.12 (d, 1H,  $J = 9.5$  Hz), 1.40 (t, 3H,  $J = 6.5$  Hz).

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1610.9  $[\text{M}]^+$ .

### Díada 160b



Se disolvieron 6.10 mg ( $5.10^{-3}$  mmol) de  $\text{La}_2@\text{C}_{80}$  en 122 mL de *o*-diclorobenceno, calentando a  $110^\circ\text{C}$  durante 11 minutos tras la adición de 9.2 mg (0.05 mmol) de *N*-octilglicina y 16.4 mg de **149** (0.05 mmol). El producto se obtiene con un 50% de rendimiento.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CS}_2/\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  3:1, 500 MHz),  $\delta$ : 8.76 (s, 1H), 8.32-8.28 (m, 2H), 8.23 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 7.90 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz), 7.76 (d, 2H,  $J = 6.5$  Hz), 4.55 (d, 1H,  $J = 9.3$  Hz), 4.10 (s, 1H), 3.11 (d, 1H,  $J = 9.3$  Hz).

MS (MALDI-TOF)  $m/z$ : 1695.4  $[\text{M}]^+$ .

## **CONCLUSIONES**

---

Los resultados obtenidos en los dos capítulos de la presente tesis doctoral pueden resumirse en las siguientes conclusiones:

## 1. Capítulo 1

### 1.1. Sistemas D-A no planares

Se ha llevado a cabo la síntesis de diversas estructuras de geometría no planar que presentan transferencia de carga intramolecular. En concreto, se ha preparado un sistema D-A derivado de TTF empleado como referencia, dos nuevos sistemas derivados de exTTF, y otros dos derivados de TCAQ.

Sobre los nuevos sistemas derivados de exTTF y TCAQ, se ha llevado a cabo el estudio de la transferencia de carga intramolecular, incluyendo un estudio teórico de la estructura molecular y electrónica, que confirma los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis y distintas técnicas electroquímicas. La geometría molecular calculada se ha contrastado con el resultado obtenido mediante difracción de rayos X de uno de los sistemas.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo un estudio de deposición sobre una superficie de Ag (111) de los precursores del primero de los sistemas D-A preparados (derivado de TTF), analizando las organizaciones formadas mediante STM. De esta manera, se pretende lograr una mayor comprensión de la interacción molécula-sustrato sólido a nivel molecular.

### 1.2. Cables moleculares para conductancia unimolecular

En este apartado del primer capítulo de tesis, se han sintetizado y estudiado diversas estructuras diseñadas para actuar como cables moleculares.

En primer lugar, se han sintetizado dos cables moleculares derivados de oPE con distintos grupos terminales (tioacetato o amina). De esta forma, se ha podido estudiar la conductancia unimolecular de estos sistemas, haciendo uso de una nueva técnica que permite la adquisición de datos con los cables en estado sólido y en condiciones ambiente. Mediante esta técnica de medida, se han obtenido valores de conductancia equivalentes a los que se pueden encontrar en la bibliografía (en torno a  $10^{-4} G_0$ ), demostrando así su interés, con la importante novedad de proporcionar información de los cables en condiciones ambiente y estado sólido, en lugar de en disolución y bajo atmósfera inerte.

En segundo lugar, se ha llevado a cabo la preparación de diversas series de nuevos cables moleculares derivados de TTF, exTTF y TCAQ, con las

unidades electroactivas mono- y disustituidas, para registrar su conductancia unimolecular mediante la misma técnica anterior (estado sólido, condiciones ambiente). También se ha llevado a cabo un estudio electroquímico mediante voltamperometría cíclica de todos los cables sintetizados, con objeto de conocer los distintos potenciales redox, que permitirían modular el transporte electrónico de estos cables unimoleculares. Los estudios de conductancia han permitido exponer la dificultad de trasladar estas estructuras a las aplicaciones prácticas reales, en las que las hipotéticas condiciones de trabajo serían equivalentes a las que se han empleado en la realización de las medidas.

## 2. Capítulo 2

### 2.1. Solubilización de CNTs mediante la formación de híbridos supramoleculares D-A

En el segundo capítulo de la presente tesis doctoral, se ha logrado solubilizar eficientemente CNTs tanto en medio orgánico como en medio acuoso.

Por un lado, se ha sintetizado un receptor molecular de SWCNTs derivado de exTTF soluble en medio orgánico, estudiando la estructura de los agregados entre dichos SWCNTs y el receptor mediante diversas técnicas microscópicas. La solubilización es motivada por la formación de un híbrido D-A entre el receptor sintetizado y los SWCNTs, en el que estos actúan como aceptores de carga frente a las unidades dadoras (exTTF); la transferencia de carga ha sido estudiada mediante diversas técnicas espectroscópicas y fotofísicas.

Por otro lado, se han sintetizado dos nuevos receptores moleculares de CNTs solubles en medio acuoso. Con el primero de ellos, derivado de exTTF, se ha logrado solubilizar en agua tanto SWCNTs como MWCNTs, formando híbridos D-A supramoleculares en los que los CNTs reciben carga de las unidades de exTTF. Estudios espectroscópicos y fotofísicos llevados a cabo sobre estos sistemas han profundizado en la naturaleza de los procesos de transferencia de carga desde el exTTF a los CNTs.

Con el segundo receptor diseñado, derivado de TCAQ, se ha explorado la menos conocida capacidad dadora de electrones de los SWCNTs, solubilizando éstos en medio acuoso mediante la formación de un nuevo híbrido D-A. El proceso de transferencia de carga, en este caso desde los SWCNTs a las unidades de TCAQ, también ha sido estudiado mediante diferentes técnicas espectroscópicas y fotofísicas.

Adicionalmente, los agregados formados entre los CNTs y los receptores solubles en medio acuoso derivados de exTTF y TCAQ, también han sido estudiados estructuralmente haciendo uso de técnicas microscópicas.

Con la formación de estos híbridos supramoleculares CNT/exTTF o CNT/TCNQ se ha comprobado cómo es posible modular el carácter electrónico de los CNTs en función del carácter dador o aceptor del receptor empleado. En todos los casos, se ha podido detectar una fuerte interacción en el estado excitado, detectándose la formación de pares ión-radical con tiempos de vida en la escala de picosegundos.

### *2.2. Solubilización de SWCNTs mediante funcionalización covalente*

Se ha logrado solubilizar SWCNTs en medio acuoso a través de su funcionalización covalente con líquidos iónicos y derivados de TCAQ, que, en principio, deberían promover la transferencia de carga desde los SWCNTs hacia las unidades aceptoras de TCAQ. En concreto, se han seguido dos estrategias sintéticas diferentes; la primera permite situar los precursores de líquidos iónicos mayoritariamente en los extremos y el TCAQ en las paredes de los SWCNTs, mientras que la segunda lo hace a la inversa (adición mayoritaria de derivados de imidazol en las paredes y TCAQ en los extremos). La funcionalización covalente de los SWCNTs ha sido investigada mediante ATG, IRTF, Raman, XPS y microscopias TEM y AFM. Estos análisis han permitido confirmar inequívocamente que las reacciones tienen lugar con éxito. El estudio fotofísico de la transferencia de carga se encuentra actualmente en curso.

### *2.3. Formación de sistemas D-A derivados de fullerenos endoédricos*

Dentro de la química de fullerenos endoédricos, se han funcionalizado dos de ellos con unidades electroactivas (exTTF o TCAQ), estudiando la comunicación electrónica entre el fragmento dador y el aceptor de cada díada mediante estudios fotofísicos. Los fullerenos endoédricos empleados han sido el La@C<sub>82</sub> y el La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>, que se han unido a exTTF y a TCAQ, respectivamente, a través de reacciones de cicloadición 1,3-dipolar de tipo Prato. De esta forma, se ha logrado estudiar el carácter aceptor de electrones del La@C<sub>82</sub> y el dador de electrones del La<sub>2</sub>@C<sub>80</sub>. En ambos casos se detecta la formación de los correspondientes pares ión-radical como consecuencia de la fotoexcitación. Adicionalmente, se han completado estudios teóricos sobre la geometría de las díadas sintetizadas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

---

**BIBLIOGRAFÍA**

1. E. D. Hondros, E. Bullock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1088.
2. a) T. J. Marks, *Science* **1985**, 227, 881; b) J. Simon, F. Tournilhac, J.-J. André, *New. J. Chem.* **1987**, 11, 383; c) J. Simon, P. Bassoul, S. Norvez, *New. J. Chem.* **1989**, 13, 13; d) T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 857; e) J. Simon, M.K. Engel, C. Soulié, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 287; f) H. Liu, J. Xu, Y. Li, Y. Li, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 1496.
3. a) J. S. Miller, *Adv. Mater.* **1990**, 2, 98; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A.B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 402.
4. a) *Chem. Rev.* **2007**, 107, 932. Número especial dedicado a *Organic Electronic and Optoelectronics*; b) Véase la página de *Hot Topics in Chemistry and Materials Science* de Wiley-VCH: <http://www.wiley-vch.de/util/hottopics/o-electronics/>.
5. G. E. Moore, *Electronics* **1965**, 38.
6. a) *Acc.Chem. Res.* **2009**, 42, 1689. Número especial dedicado a *Organic Photovoltaics*. J. L. Bredas, J. R. Durrant, Eds.; b) *Acc. Chem. Res.* **2009**, 42, 1859. Número especial dedicado a *Artificial Photosynthesis and Solar Fuels*, L. Hammarström, S. Hammes-schiffer, Eds.; c) *Energy. Environ. Sci.* **2011**, 4, 2339. Número especial dedicado a *Biomimetic Approaches to Artificial Photosynthesis*, L. Hammarström, M. R. Wasielewski, Eds.; d) *Energy. Environ. Sci.* **2011**, 4, 585. Número especial dedicado a *Carbon nanostructures for energy*. D. M. Guldi, N. Martín, Eds.
7. a) A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 29, 277; b) R. M. Metzger, D. L. Mattern, *Top. Curr. Chem.* **2012**, 313, 39.
8. a) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541; b) B. Xu, N. J. Tao, *Science* **2003**, 301, 1221.
9. a) A. Chakraborty, K. Kumar, K. L. Sebastian, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 85411; b) N. A. Pradhan, N. Liu, C. Silien, W. Ho, *Nano Lett.* **2005**, 5, 55; c) L. H. Yu, D. Natelson, *Nano Lett.* **2004**, 4, 79; d) M. T. González, S. Wu, R. Huber, S. J. van der Molen, C. Schönenberger, M. Calame, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2238.
10. T. Rueckes, K. Kim, E. Joselevich, G. Y. Tseng, C.-L. Cheung, C. M. Lieber, *Science* **2000**, 289, 94.

11. B. L. Feringa, *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
12. a) B. Ulgut, H. D. Abruña, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2721; b) F. Chen, N. J. Tao, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 429; c) R. J. Nichols, W. Haiss, S. J. Higgins, E. Leary, S. Martin, D. Bethell, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2801.
13. E. G. Emberly, G. Kirczenow, *Physical Review B* **1998**, *58*, 10911.
14. A. Nitzan, M. A. Ratner, *Science* **2003**, *300*, 1384.
15. W. B. Davis, W. A. Svec, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Nature* **1998**, *396*, 60.
16. J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4860.
17. R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta, Rev. Bioenerg.* **1985**, *811*, 265.
18. a) H. A. Kramers, *Physica* **1934**, *1*, 182; b) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, *79*, 350; c) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 2.
19. Y. A. Berlin, A. L. Burin, M. A. Ratner, *Chem. Phys.* **2002**, *275*, 61.
20. F. C. Grozema, Y. A. Berlin, L. D. A. Siebbeles, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10903.
21. J. Jortner, M. Bixon, T. Langenbacher, M. E. Michel-Beyerle, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1998**, *95*, 12759.
22. a) B. C. Thompson, J. M. Fréchet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 58; b) G. Dennler, M. Scharber, C. J. Brabec, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1323; c) J. L. Delgado, P. A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz, N. Martín, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4853.
23. a) K. Müllen, U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: synthesis, properties and applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; b) Y. Shirota, H. Kageyama, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
24. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
25. B. Q. Xu, N. J. J. Tao, *Science* **2003**, *301*, 1221.
26. X. D. Cui, A. Primak, X. Zarate, J. Tomfohr, O. F. Sankey, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, G. Harris, S. M. Lindsay, *Science* **2001**, *294*, 571.

- 
27. M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252.
28. G. Rubio Bollinger, N. Agraït, S. Vieira, *Investigación y ciencia* **2000**, 16.
29. S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*, Cambridge University Press, **1995**.
30. A. Mischenko, L. A. Zotti, D. Vonlanthen, M. Burkle, F. Pauly, J. C. Cuevas, M. Mayor, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 184.
31. W. Haiss, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, H. Hobenreich, D. J. Schiffrin, R. J. Nichols, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15294.
32. W. Haiss, R. J. Nichols, H. van Zalinge, S. J. Higgins, D. Bethell, D. J. Schiffrin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 4330.
33. B. Q. Xu, X. Y. Xiao, N. J. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 16164.
34. C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, L. J. Dejongh, *Physica C* **1992**, 191, 485.
35. a) N. Agraït, A. L. Yeyati, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rep.* **2003**, 377, 81; b) S. M. Wu, M. T. González, R. Huber, S. Grunder, M. Mayor, C. Schonenberger, M. Calame, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, 569.
36. J. Chen, M. A. Reed, A. M. Rawlett, J. M. Tour, *Science* **1999**, 286, 1550.
37. E. A. Osorio, T. Bjornholm, J. M. Lehn, M. Ruben, H. S. J. van der Zant, *J. Phys.: Condens. Matter* **2008**, 20, 374121.
38. T. Dadoosh, Y. Gordin, R. Krahne, I. Khivrich, D. Mahalu, V. Frydman, J. Sperling, A. Yacoby, I. Bar-Joseph, *Nature* **2005**, 436, 677.
39. S. Martin, F. Giustiniano, W. Haiss, S. J. Higgins, R. J. Whitby, R. J. Nichols, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 18884.
40. a) C. R. Arroyo, E. Leary, A. Castellanos-Gómez, G. Rubio-Bollinger, M. T. González, N. Agraït, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14313; b) W. Hong, D. Z. Manrique, P. Moreno-García, M. Gulcur, A. Mischenko, C. J. Lambert, M. R. Bryce, T. Wandlowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2292.
41. C. Li, I. Pobelov, T. Wandlowski, A. Bagrets, A. Arnold, F. Evers, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 318.

42. S. Y. Quek, L. Venkataraman, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 3477.
43. S. Y. Quek, M. Kamenetska, M. L. Steigerwald, H. J. Choi, S. G. Louie, M. S. Hybertsen, J. B. Neaton, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 230.
44. E. Loertscher, C. J. Cho, M. Mayor, M. Tschudy, C. Rettner, H. Riel, *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 1677.
45. F. Chen, X. Li, J. Hihath, Z. Huang, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15874.
46. L. A. Zotti, T. Kirchner, J. C. Cuevas, F. Pauly, T. Huhn, E. Scheer, A. Erbe, *Small* **2010**, *6*, 1529.
47. Z. L. Cheng, R. Skouta, H. Vázquez, J. R. Widawsky, S. Schneebeli, W. Chen, M. S. Hybertsen, R. Breslow, L. Venkataraman, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 353.
48. M. Kamenetska, M. Koentopp, A. C. Whalley, Y. S. Park, M. L. Steigerwald, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, L. Venkataraman, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 126803.
49. G. Schull, T. Frederiksen, A. Arnau, D. Sánchez-Portal, R. Berndt, *Nat. Nanotechnol.* **2011**, *6*, 23.
50. C. H. Ko, M. J. Huang, M. D. Fu, C. H. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 756.
51. a) J. Kong, N. R. Frankling, C. Zhou, M. C. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science* **2000**, *287*, 622; b) N. R. Frankling, Y. Li, R. J. Chen, A. Javey, H. Dai, *Chem. Phys.* **2001**, *79*, 4571.
52. J. R. Pinzón, A. Villalta-Cerdas, L. Echegoyen, *Top. Curr. Chem.* **2012**, *312*, 127.
53. a) A. R. Pease, J. O. Jeppessen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 433; b) Y. Chen, G. Y. Jung, D. A. A. Ohlbug, X. Li, D.R. Stewart, J. O. Jeppessen, K. A. Nielsen, J. F. Stoddart, S. R. Williams, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 462; c) J. R. Heath, M. A. Ratner, *Physics Today* **2003**, *56*, 43.

- 
54. R. S. Klausen, J. R. Widawsky, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4541.
55. J. S. Meisner, M. Kamenetska, M. Krikorian, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, C. Nuckolls, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1575.
56. L. Lafferentz, F. Ample, H. Yu, S. Hecht, C. Joachim, L. Grill, *Science* **2009**, *323*, 1193.
57. a) M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2297; b) S. Mohnani, D. Bonifazi, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2342.
58. M. L. Perrin, F. Prins, C. A. Martin, A. J. Shaikh, R. Eelkema, J. H. van Esch, T. Briza, R. Kaplanek, V. Kral, J. M. van Ruitenbeek, H. S. J. van der Zant, D. Dulić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11223.
59. Z. Li, E. Borguet, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 63.
60. D. K. James, J. M. Tour, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *257*, 33.
61. Q. Lu, K. Liu, H. Zhang, Z. Du, X. Wang, F. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 3861.
62. H. Valkenier, E. H. Huisman, P. A. van Hal, D. M. de Leeuw, R. C. Chiechi, J. C. Hummelen, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4930.
63. C. W. Bock, M. Trachtman, P. George, *Chem. Phys.* **1985**, *93*, 431.
64. a) C. Joachim, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 12505; b) J. Reichert, R. Ochs, D. Bechmann, H. B. Weber, M. Mayor, H. V. Lohneysen, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88*, 176804; c) R. Huber, M. T. González, S. Wu, M. Langer, S. Grunder, U. Horhoiu, M. Mayor, M. R. Bryce, C. Wang, R. Jitchati, C. Schönenberger, M. Calame, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1080.
65. a) C. A. Martín, D. Ding, J. K. Sørensen, T. Bjørnholm, J. M. von Ruitenbeek, H. S. J. van der Zant, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13198; b) G. Schull, T. Frederiksen, M. Brandbyge, R. Berndt, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 206803; c) D. M. Guldi, B. M. Illescas, C. M. Atienza, M. Wielopolski, N. Martín, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1587.
66. E. Leary, M. T. González, C. van der Pol, M. R. Bryce, S. Filippone, N. Martín, G. Rubio-Bollinger, N. Agrait, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2236.

67. a) F. Giacalone, M. A. Herranz, L. Grüter, M. T. González, M. Calame, C. Schönenberger, C. R. Arroyo, G. Rubio-Bollinger, M. Vélez, N. Agraït, N. Martín, *Chem. Commun.* **2007**, 4854; b) D. Fracasso, H. Valkenier, J. C. Hummelen, G. C. Solomon, R. C. Chiechi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9556.
68. N. Darwish, I. Díez-Pérez, P. Da Silva, N. Tao, J. J. Gooding, M. N. Paddon-Row, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3257.
69. a) M. R. Bryce, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*, 589; b) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, C. Pearson, M. C. Petty, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4635; c) D. F. Perepichka, M. R. Bryce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5370; d) E. Tsiperman, J. Y. Becker, V. Khodorkovsky, A. Shames, L. Shapiro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4015; e) J. Santos, B. Illescas, N. Martín, J. Adrio, J. C. Carretero, R. Viruela, E. Ortí, F. Spänig, D. M. Guldi, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2957.
70. F. Otón, V. Lloveras, M. Mas-Torrent, J. Vidal-Gancedo, J. Veciana, C. Rovira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10902.
71. a) U. Mayerhöffer, K. Deing, K. Größ, H. Braunschweig, K. Meerholz, F. Würthner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8776; b) B. Walker, A. B. Tamayo, X.-D. Dang, P. Zalar, J. H. Seo, A. Garcia, M. Tantiwiwat, T.-Q. Nguyen, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3063; c) X. Zhao, C. Piliego, B. Kim, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2325; d) R. Fitzner, E. Reinold, A. Mishra, E. Mena-Osteritz, H. Ziehlke, C. Körner, K. Leo, M. Riede, M. Weil, O. Tsaryova, A. Weiß, C. Urich, M. Pfeiffer, P. Bäuerle, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 897; e) J. Zhang, G. Wu, C. He, D. Deng, Y. Li, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3768.
72. a) N. Martín, L. Sánchez, M. A. Herranz, B. Illescas, D. M. Guldi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1015; b) A. Molina-Ontoria, M. Wielopolski, J. Gebhart, A. Gouloumis, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2370; c) M. Wielopolski, J. Santos, B. M. Illescas, A. Ortiz, B. Insuasty, T. Bauer, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 765; d) F. G. Brunetti, J. L. López, C. Atienza, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 4188.
73. a) J. Roncali, P. Leriche, A. Cravino, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *19*, 2045; b) T. M. Pappenfus, D. K. Schneiderman, J. Casado, J. T. López Navarrete, M.

- 
- C. Ruiz Delgado, G. Zotti, B. Vercelli, M. D. Lovander, L. M. Hinkle, J. N. Bohnsack, K. R. Mann, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 823-831.
74. a) P. Reutenauer, M. Kivala, P. D. Jarowski, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2007**, 4898; b) M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, B. Enko, P. Seiler, I. B. Müller, N. Langer, P. D. Jarowski, G. Gescheidt, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 4111; c) M. Yamada, P. Rivera-Fuentes, W. B. Schweizer, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3532; d) S.-I. Kato, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1994; e) M. Jordan, M. Kivala, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 396; f) B. Breiten, Y.-L. Wu, P. D. Jarowski, J.-P. Gisselbrecht, C. Boudon, M. Griesser, C. Onitsch, G. Gescheidt, W. B. Schweizer, N. Langer, C. Lennartz, F. Diederich, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 88.
75. F. Silvestri, M. Jordan, K. Howes, M. Kivala, P. Rivera-Fuentes, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, P. Seiler, M. Chiu, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6088.
76. a) T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* **2005**, 737; b) M. Jordan, M. Kivala, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, W. B. Schweizer, P. Seiler, F. Diederich, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 396.
77. T. Shoji, S. Ito, K. Toyota, M. Yasunami, N. Morita, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8398.
78. S. I. Kato, M. Kivala, W. B. Schweizer, C. Boudon, J. P. Gisselbrecht, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8687.
79. a) S. Barlow, S. R. Marder, *Chem. Commun.* **2000**, 1555; b) J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
80. J. L. Segura, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1372.
81. I. Fleming, *Molecular orbitals and organic chemical reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
82. a) T. Otsubo, Y. Kochi, A. Bitoh, F. Ogura, *Chem. Lett.* **1994**, 2047; b) R. Gomper, H. U. Wagner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 1437.
83. M. R. Bryce, A. J. Moore, *Synthesis* **1996**, 26.

84. W. Baik, W. Luan, H. J. Lee, C. H. Yoon, S. Koo, B. H. Kim, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 213.
85. M. C. Díaz, B. M. Illescas, C. Seoane, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4492.
86. B. M. Illescas, J. Santos, M. C. Díaz, N. Martín, C. M. Atienza, D. M. Guldi, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 5027.
87. D. M. Guldi, A. Gouloumis, P. Vázquez, T. Torres, *Chem. Commun.* **2002**, 2056.
88. a) s. G. Liu, I. Pérez, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9092; b) M. A. Herranz, L. Yu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379.
89. R. Otero, J. M. Gallego, A. L. V. de Parga, N. Martín, R. Miranda, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5148.
90. L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Cornelli, F. Esch, S. Hecht, L. Grill, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 215.
91. a) N. Martín, R. Behnish, M. Hanack, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2563; b) E. Ortí, R. Viruela, P. Viruela, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6138.
92. a) W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4723; b) W. Lehnert, *Synthesis* **1974**, 667.
93. B. M. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5986.
94. a) F. Bures, W. B. Schweizer, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, F. Diederich, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *6*, 994; b) F. Bures, O. Pytela, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2009**, *22*, 155; c) F. Bures, O. Pytela, M. Kivala, F. Diederich, *J. Phys. Org. Chem.* **2011**, *24*, 274.
95. D. González-Rodríguez, T. Torres, D. M. Guldi, J. Rivera, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 6301.
96. C. Zhou, T. Liu, J. Xu, Z. Chen, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1457.
97. H. Meier, D. Ickenroth, U. Stalmach, K. Koynov, A. Bahtiar, C. Bubeck, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4431.
98. D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1376.
99. K. Li, Q. Wang, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1172.

- 
100. Z. Huang, F. Chen, P. A. Bennett, N. Tao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13220.
101. M. Tsutsui, M. Taniguchi, T. Kawai, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2433.
102. M. Tsutsui, M. Taniguchi, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10556.
103. C. S. Wang, A. Ellern, V. Khodorkovsky, J. Bernstein, J. Y. Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *8*, 983.
104. T. Shimizu, T. A. Koizumi, I. Yamauchi, K. Osakada, T. Yamamoto, *Synthesis* **1998**, *3*, 259.
105. I. Fernández-Torrente, S. Maturé, K. J. Franke, J. Fraxedas, N. Lorente, J. I. Pascual, *Journal Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 176103.
106. W. R. T. Burden, S. Singh, P. Kurser, *Langmuir* **2008**, *24*, 2452.
107. M. Toniguchi, M. Tsutsui, K. Shoji, H. Fujiwara, T. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14146.
108. M. R. Bryce, G. Cooke, *Synthesis* **1991**, 263.
109. N. Martín, L. Sánchez, C. Seoane, E. Ortí, P. M. Viruela, R. M. Viruela, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 1268.
110. L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, M. L. Steigerwald, *Nature* **2006**, *442*, 904.
111. B. M. Illescas, N. Martín, C. Seoane, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *11*, 2015.
112. P. De Miguel, M. R. Bryce, L. M. Goldenberg, A. Beeby, V. Khodorkovsky, L. Saphiro, A. Niemz, A. O. Cuello, V. Rotello, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 71.
113. R. Glass, *Top. Curr. Chem.* **1999**, *205*, 1.
114. a) E. Block, M. Birringer, R. Deorazio, J. Fabian, R. S. Glass, Ch. Gue, Ch. He, E. Lorange, Q. Qian, T. B. Schroeder, Z. Shan, M. Thiruvazhi, G. S. Wilson, X. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *112*, 5052. b) M. A. Herranz, L. Yu, N. Martín, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8379.
115. D. D Perrin, I. F. Amarego, D. R. Perrin, *Purification of laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, **1980**.
116. A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.

117. a) A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183; b) J. L. Delgado, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1417; c) D. M. Guldi, N. Martín, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; d) N. Martín, J. F. Nierengarten, *Supramolecular Chemistry of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
118. C. R. Wang, T. Kai, T. Tomiyama, T. Yoshida, Y. Kobayashi, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, H. Shinohara, *Nature* **2001**, *408*, 426.
119. L. Dunsch, S. Yang, *Small* **2007**, *3*, 1298.
120. M. S. Syamala, R. J. Cross, M. Saunders, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6216.
121. S. Iijima, *Nature* **1991**, *356*, 56.
122. a) S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **1993**, *363*, 603; b) D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vázquez, *Nature* **1993**, *363*, 605.
123. L. V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn. Fisic. Chim.* **1952**, *26*, 88.
124. a) R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. de Heer, *Science* **2002**, *297*, 787; b) M. Prato, *Nature*, **2010**, *965*, 172.
125. a) X. Peng, S. S. Wang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 625; b) P. Singh, S. Campidelli, S. Giordani, D. Bonifazi, A. Bianco, M. Prato, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2214; c) Y. L. Zhao, S. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 116; d) A. Wong, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14*, 364; e) D. Eder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366; f) N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5366; g) A. Hirsch, *Nature Mater.* **2010**, *9*, 868; h) D. M. Guldi, V. Sgobba, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 606.
126. A. Hirsch, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **2005**, *245*, 193.
127. R. Martel, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2195.
128. Z. Wang, C. Liu, Z. Liu, H. Xiang, Z. Li, Q. Gong, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *407*, 35.
129. J. M. Lee, J. S. Park, S. H. Lee, H. Kim, S. Yoo, S. O. Kim, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 629.

- 
130. S. Wang, Q. S. Zang, L. J. Yang, Z. Y. Zhang, Z. X. Wang, T. Pei, L. Ding, X. L. Liang, M. Gao, Y. Li, L. M. Peng, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 23.
131. M. M. Shulaker, H. Wei, N. Patil, J. Provine, H. Y. Chen, H. S. Wong, S. Mitra, *Nano Lett.* **2011**, *11*, 1881.
132. a) F. Wang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11181; b) C. Shen, D. Ma, B. Meony, L. Isaacs, Y. H. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7254.
133. D. Brunel, A. Mayer, T. Melin, *ACS Nano* **2010**, *4*, 5978.
134. V. C. Tung, L. M. Chen, M. J. Allen, J. K. Wassei, K. Nelson, R. B. Kaner, Y. Yang, *Nano Lett.* **2009**, *9*, 1949.
135. S. D. Bergin, V. Nicolosi, P. V. Streich, S. Giordani, Z. Sun, A. H. Windle, P. Ryan, N. P. P. Niraj, Z. T. T. Wang, L. Carpenter, W. J. Blau, J. J. Boland, J. P. Hamilton, J. N. Coleman, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1876.
136. M. A. Herranz, C. Ehli, S. Campidelli, M. Gutiérrez, G. L. Hug, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, M. Prato, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 66.
137. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wong, H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3838.
138. J. Bartelmess, B. Ballesteros, G. de la Torre, D. Kiessling, S. Campidelli, M. Prato, T. Torres, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16202.
139. C. Backes, U. Mundloch, A. Ebel, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3314.
140. a) X. Peng, N. Komatsu, S. Bhattacharya, T. Shimawaki, s. Aonuma, T. Kimura, A. Osuka, *Nat. Nanotech.* **2007**, *2*, 361; b) F. Wang, K. Matsuda, A. F. M. Mustafizur-Rahman, X. Peng, T. Kimura, N. Komatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10876.
141. J. Bartelmess, A. R. M. Soares, M. V. Martínez-Díaz, M. G. P. M. S. Neves, A. C. Tomé, J. A. S. Cavaleiro, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3490.
142. a) C. Ehli, C. Oelsner, D. M. Guldi, A. Mateo-Alonso, M. Prato, C. Schmidt, C. Backes, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 243; b) C. Oelsner, C. Schmidt, F. Hauke, M. Prato, A. Hirsch, D. M. Guldi, *J. Am.*

- Chem. Soc.* **2011**, *133*, 4580; c) C. Backes, C. D. Schmidt, F. Hauke, A. Hirsch, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 438.
143. S. Y. Ju, J. Doll, I. Sharma, F. Papadimitrakopoulos, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *130*, 655.
144. X. M. Tu, S. Manohar, A. Jagota, M. Zheng, *Nature* **2009**, *460*, 250.
145. H. Ozawa, T. Fujigaya, Y. Niidome, N. Hotta, M. Fujiki, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2651.
146. F. A. Lemasson, T. Strunk, P. Gerstel, F. Hennrich, S. Lebedkin, C. Barner-Kowollik, W. Wenzel, M. M. Kappos, M. Mayor, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 652.
147. D. M. Guldi, G. M. A. Rahman, N. Jux, N. Tagmatarchis, M. Prato, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5526.
148. J. K. Sprafke, S. D. Stranks, J. H. Warner, R. J. Nicholas, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2313.
149. J. Bartelmess, C. Ehli, J. J. Cid, M. García-Iglesias, P. Vázquez, T. Torres, D. M. Guldi, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 652.
150. U. Hahn, S. Engmann, C. Oelsner, C. Ehli, D. M. Guldi, T. Torres, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *32*, 6392.
151. K. S. Chichak, A. Star, V. P. Altoó, J. F. Stoddart, *Small* **2005**, *1*, 452.
152. A. Llanes-Pallas, K. Yoosaf, H. Traboulsi, J. Mohanraj, T. Seldrum, J. Dumont, A. Minoia, R. Lazzaroni, N. Armaroli, D. Bonifazi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15412.
153. a) M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp, M. C. Hersam, *Nat. Nanotechnol.* **2006**, *1*, 60; b) T. Fukushima, T. Aida, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5048.
154. J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodríguez-Macias, Y. S. Shon, T.R. Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science* **1998**, *280*, 1253.
155. M. Álvaro, P. Atienzar, P. De la Cruz, J. L. Delgado, V. Troiani, H. García, F. Langa, A. Palkar, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6626.

- 
156. C. Aprile, R. Martín, M. Álvaro, J. C. Scaiano, H. García, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5030.
157. M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, G. Brehm, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4478.
158. J. Yu, J. G. Shapter, J. S. Quinton, M. R. Johnston, D. A. Beattie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 510.
159. L. Valentini, D. Puglia, I. Armentano, J. M. Kenny, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *109*, 6153.
160. a) D. Wunderlich, F. Hauke, A. Hirsch, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1493; b) G. P. Miller, J. Kintigh, E. Kim, P. F. Weck, S. Berber, D. Tomanek, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2296.
161. K. S. Coleman, S. R. Bailey, S. Fogden, M. L. H. Green, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8722.
162. V. Georgakilas, K. Kordatos, M. Prato, D. M. Guldi, M. Holzinger, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 760.
163. J. Li, H. Grennberg, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3869.
164. C. Ménard-Moyon, N. Izard, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6552.
165. L. Zhang, J. Yang, C. L. Edwards, L. B. Alemany, V. Khabashesku, A. R. Barron, *Chem. Commun.* **2005**, 3265.
166. C. Ménard-Moyon, F. Dumas, E. Doris, C. Mioskowski, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14764.
167. a) J. L. Bahr, J. Yang, D. V. Kosynkin, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536; b) J. L. Bahr, J. M. Tour, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3823; c) C. A. Dyke, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1156.
168. H. Qiu, Y. Maeda, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16529.
169. F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. D. Muñoz, A. Díaz-Ortiz, J. Alfonsi, M. Meneghetti, M. Prato, E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8094.
170. C. Bergeret, J. Cousseau, V. Fernández, J. Y. Mevellec, S. Lefrant, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16411.

171. T. Akasaka, F. Wudl, S. Nagase, *Chemistry of Nanocarbons*, Wiley-Blackwell, London, **2010**.
172. a) S. Yang, F. Liu, C. Chen, M. Jiao, T. Wei, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11822; b) X. Lu, T. Akasaka, S. Nagase, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 5942; c) A. Rodríguez-Forteza, A. L. Balch, J. M. Poblet, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3551.
173. a) M. Murata, Y. Murata, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **2008**, 6083; b) K. Kurotobi, Y. Murata, *Science* **2011**, 333, 613.
174. K. Kobayashi, S. Nagase, M. Yoshida, E. Osawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12693.
175. B. Q. Mercado, C. M. Beavers, M. M. Olmstead, M. N. Chaur, K. Walker, B. C. Holloway, L. Echegoyen, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 7854.
176. X. Lu, H. Nikawa, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, Y. Maeda, T. Akasaka, M. Toki, H. Sawa, Z. Slanina, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 9129.
177. M. N. Chaur, F. Melin, A. L. Ortiz, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 7514.
178. T. Akasaka, S. Nagase, *A new family of carbon clusters*, Kluwer Academic, Dordrecht, **2002**.
179. K. Kobayashi, S. Nagase, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 262, 227.
180. M. Yamada, T. Akasaka, S. Nagase, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 92.
181. T. Akasaka, T. Kato, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, *Nature* **1995**, 374, 600.
182. T. Cai, L. Xu, M. R. Anderson, Z. Ge, T. Zuo, X. Wang, M. M. Olmstead, A. L. Balch, H. W. Gibson, H. C. Dorn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8581.
183. C. M. Cardona, A. Kitaygorodskiy, A. Ortiz, M. A. Herranz, L. Echegoyen, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 5092.
184. O. Lukoyanova, C. M. Cardona, J. Rivera, L. Z. Lugo-Morales, C. J. Chancellor, M. M. Olmstead, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, A. L. Balch, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10423.

- 
185. T. Wakahara, Y. Liduka, O. Ikenaga, T. Nakahodo, A. Sakuraba, T. Tsuchiya, Y. Maeda, M. Kako, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9919.
186. M. Yamada, C. Someya, T. Wakahara, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, M. T. H. Liu, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1171.
187. Y. Takano, A. Yomogida, H. Nikawa, M. Yamada, T. Wakahara, T. Tsuchiya, T. Nakahodo, T. Akasaka, N. Mizorogi, K. Kobayashi, S. Nagase, T. Kato, N. Ban, H. Nakajima, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12190.
188. M. Rudolf, S. Wolfrum, D. M. Guldi, L. Feng, T. Tsuchiya, T. Akasaka, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5136.
189. J.R. Pinzón, M. E. Plonska-Brzezinska, C. M. Cardona, A. J. Athans, S. Shankara Gayathri, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, T. Torres, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4173.
190. Y. Takano, M. A. Herranz, N. Martín, S. G. Radhakrishnan, D. M. Guldi, T. Tsuchiya, S. Nagase, T. Akasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8049.
191. J. R. Pinzón, C. M. Cardona, M. A. Herranz, M. E. Plonska-Brzezinska, A. Palkar, A. J. Athans, N. Martín, A. Rodríguez-Forteza, J. M. Poblet, G. Bottari, T. Torres, S. S. Gayathri, D. M. Guldi, L. Echegoyen, *Chem. Eur. J.* **2009**, *4*, 865.
192. D. M. Guldi, L. Feng, S. G. Radhakrishnan, H. Nikawa, M. Yamada, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, M. A. Herranz, N. Martín, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9078.
193. L. Feng, Z. Slanina, S. Sato, K. Yoza, T. Tsuchiya, N. Mizorogi, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D. M. Guldi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5909.
194. L. Feng, S. G. Radhakrishnan, N. Mizorogi, Z. Slanina, H. Nikawa, T. Tsuchiya, T. Akasaka, S. Nagase, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 7608.
195. a) R. B. Ross, C. M. Cardona, D. M. Guldi, S. G. Sankaranarayanan, M. O. Reese, N. Kopidakis, J. Peet, B. Walker, G. C. Bazan, E. van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 208; b) R. B. Ross, C. M.

- Cardona, F. B. Swain, D. M. Guldi, S. G. Sankaranayanan, E. van Keuren, B. C. Holloway, M. Drees, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2332.
196. G. Fernández, E. M. Pérez, L. Sánchez, N. Martín, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *130*, 66.
197. G. J. Marshallsay, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6847.
198. S. González, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, *59*, 6847.
199. D. Felder, M. Carreón, J. L. Gallani, D. Guillon, J. F. Nierengarten, T. Chuard, R. Deschenaux, *Helv. Chim. Act.* **2001**, *84*, 1119.
200. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, D. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano Lett.* **2002**, *3*, 269.
201. Y. Lian, Y. Maeda, T. Wakahara, T. Akasaka, S. Kazaoui, N. Minami, N. Choi, H. Tokumoto, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12082.
202. a) R. B. Weisman, S. M. Bachilo, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1235; b) J. L. Bohr, E. T. Mickelson, M. J. Branikowski, R. E. Smalley, J. L. Tour, *Chem. Commun.* **2001**, 193.
203. C. Domingo, G. Santoro, *Opt. Pura Apl.* **2007**, *40*, 175.
204. R. Voggu, C. S. Rout, A. D. Franklin, T. S. Fisher, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 13053.
205. a) A. J. Shin, S. M. Kim, S. M. Yoon, A. Benayad, K. K. Kim, S. J. Kim, H. K. Park, J. I. Choi, Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2062; b) S. D. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, K. Kneipp, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 155414/1-8.
206. E. R. Zubarev, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5762.
207. a) G. R. Newkome, R. K. Behera, C. N. Moorefield, G. R. Baker, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7162; b) G. R. Newkome, C. D. Weis, *Org. Prep. Proced. Int.* **1996**, *28*, 495; c) M. Brettreich, A. Hirsch, *Synlett.* **1998**, *12*, 1396.
208. J. M. Simmons, I. In, V. E. Campbell, T. J. Mark, F. Léonard, P. M. Golapan, P. Erikson, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 086802.
209. a) D. M. Guldi, L. Sánchez, N. Martín, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7139; b) D. E. Jones, C. D. Christensen, D. F. Perepichka, D. S. Batsanov, D. Beeby, P. J. Low, M. R. Bryce, D. W. Parker, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 973.

- 
210. C. Ehli, D. M. Guldi, M. A. Herranz, N. Martín, S. Campidelli, M. Prato, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 1498.
211. G. T. Anderson, M. D. Alexander, S. D. Taylor, D. B. Smithrud, S. J. Benkovic, S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 125.
212. H. Ihre, A. Hult, J. M. Fréchet, I. Gitsov, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4061.
213. J. Santos, E. M. Pérez, B. M. Illescas, N. Martín, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1848.
214. M. A. Herranz, B. M. Illescas, N. Martín, C. Luo, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 5728.
215. V. Georgakilas, D. Voulgaris, E. Vázquez, M. Prato, D. M. Guldi, D. Kukovecz, H. Kuzmony, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14318.
216. a) K. Bolasubramanian, M. Burghard, *Small* **2005**, *1*, 180; b) F. G. Brunetti, M. A. Herrero, J. M. Muñoz, S. Giordani, A. Díaz-Ortiz, S. Filippone, G. Ruaro, M. Menegheti, M. Prato, E. Vázquez, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14580.
217. S. Campidelli, C. Soombar, E. Lozano-Díaz, C. Ehli, D. M. Guldi, M. Prato, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12544.
218. a) M. T. Martínez, M. A. Callejas, A. M. Benito, M. Cochet, T. Seeger, A. Anson, J. Schreiber, C. Gordon, C. Marhic, O. Chauvet, J. L. G. Fierro, W. K. Maser, *Carbon* **2003**, *41*, 2246; b) S. Giordani, J. F. Colomer, F. Cattaruzza, J. Alfonsi, M. Menegheti, M. Prato, D. Bonifazi, *Carbon* **2009**, *47*, 578.
219. S. Utsumi, H. Honda, Y. Hattori, H. Kanoh, K. Takahashi, H. Sakai, M. Abe, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5572.
220. T. I. T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. M. D. Brown, *Carbon* **2005**, *43*, 153.
221. J. L. Bahr, J. Yong, D. V. Kosynkin, M. J. Branikowski, R. E. Smalley, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6536.
222. N. Martín, I. Pérez, L. Sánchez, C. Seoane, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5690.

Bibliografía

---

223. K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 12831.
224. Y. Maeda, Y. Matsunaga, T. Wakahara, S. Takahashi, T. Tsuchiya, M. O. Ishitsuka, T. Nasegousa, T. Akasaka, M. T. A. Liu, K. Kokura, E. Aorn, K. Yoza, T. Kato, S. Okubo, K. Kobayashi, S. Nagase, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 6858.
225. S. Filippone, M. Izquierdo, A. Martín-Domenech, S. Osuna, M. Solá, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 5138.
226. a) M. Yamada, M. Omura, S. Sato, I. C. Someya, N. Mizorogi, T. Tsuchiya, T. Akasaka, T. Kato, S. Nagase, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10533;  
b) M. Yamada, T. Wakahara, T. Nakahodo, T. Tsuchiya, Y. Maeda, T. Akasaka, K. Yoza, E. Horn, N. Mizorogi, S. Nagase, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1402.
227. B. M. Illescas, N. Martín, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5986.